



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Mecanismos de Decomposição Pirolítica de
Resíduos com PVC com vista à sua Valorização

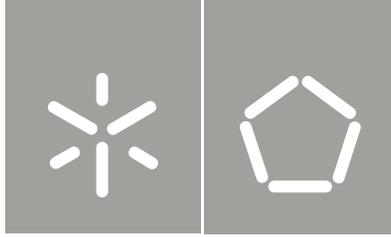
Alexandra Manuela Neves de Castro

UMinho | 2013

Alexandra Manuela Neves de Castro

Mecanismos de Decomposição Pirolítica de
Resíduos com PVC com vista à sua Valorização

Julho de 2013



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Alexandra Manuela Neves de Castro

Mecanismos de Decomposição Pirolítica de
Resíduos com PVC com vista à sua Valorização

Tese de Doutoramento
Engenharia Mecânica

Trabalho efectuado sob a orientação de
Professor Doutor Fernando António Portela de Sousa
Castro
Professor Doutor Paulo Joaquim Ferreira de Almeida

Julho de 2013

AGRADECIMENTOS

No findar de uma longa e determinante fase desta minha ainda jovem vida, o meu balanço não poderia ser mais positivo. É sempre importante ressaltar os que contribuem diariamente para o nosso sucesso, direta ou indiretamente, a nível académico e pessoal.

Nem sempre a ordem é representativa do grau de relevância e importância, o meu sincero agradecimento:

Aos meus Papis, por TUDO!!! Por fazerem de mim aquilo que com orgulho me vejo hoje, através da visibilidade dos seus sacrifícios, para que nunca nada me faltasse, e nunca o aconteceu. Por todo amor e compreensão, por serem vocês, que são a minha vida...

Ao meu Kikas, porque o simples facto de existir, me conforta e sei que a minha ausência de casa acabou por pesar na sua direção.

Ao senhor que dorme lá em casa, que é e sempre foi, o Homem que caminha ao meu lado. De longe o mais prejudicado pela falta de atenção sofrida, porém sem nunca reclamar. Porque te Amo...

À minha Beiota, a pessoa maravilhosa que me calhou na rifa durante esta jornada, mas que sei vai permanecer para sempre. Porque duas pessoas se podem completar apesar das diferenças, vivendo numa simbiose perfeita dentro da sua simples e arrebatadora imperfeição. “Eu sou o fogo e você é a gasolina”.

A toda a equipa CVR, destacando-se obviamente a Bree, o Carlinhos, o Bicho e o nosso Diretor, Jorge. Ao Carlinhos um especial, por trabalhar comigo e nesta fase de redação um pouco também “para” mim. ☺

À Professora Cândida e ao Professor Delfim, por toda a ajuda e revisão de artigos, que fizeram sempre sem “reclamar”, sem qualquer obrigação, apenas para me ajudar.

Aos meus orientadores, por todo o apoio e orientação durante estes 4 anos, de uma forma especial ao Professor Fernando por me ter proporcionado esta oportunidade e ter partilhado comigo os seus conhecimentos.

Agradeço às empresas W2V, S.A. e Endutex – Revestimentos têxteis, S.A., a contribuição para a realização deste trabalho.

RESUMO

Se considerarmos que o recurso a combustíveis fósseis e a sua previsibilidade de fim ser tão iminente quanto a necessidade de desenvolvimento de alternativas que os substituam, enveredamos num mundo de investigação e pesquisa, que envolve cada vez mais a valorização de resíduos, através do aproveitamento do seu potencial energético.

Neste sentido, surgem inúmeros estudos sobre técnicas de valorização térmica e energética de resíduos, visando a formação de produtos combustíveis. O facto de serem utilizados resíduos como matéria-prima é uma mais-valia para todo o processo, constituindo uma alternativa à sua eliminação em aterro sanitário através do seu reaproveitamento em processos para valorização energética.

Existem inúmeros processos de valorização que podem ser adaptados tanto a resíduos como a materiais virgens. Estes processos podem ser utilizados para valorização material ou energética sendo que neste último caso se pretende obter um gás com valor combustível através da degradação térmica do polímero.

Em processos de tratamento térmico, como a pirólise e a gasificação, a presença de PVC, um composto com 56,7 % de cloro na sua composição, pode comprometer a integridade ambiental, em consequência da formação de ácido clorídrico, gás de cloro e dioxinas, bem como provocar a corrosão dos materiais constituintes dos equipamentos utilizados. Assim, uma solução possível para o seu tratamento consiste na remoção do cloro contido na molécula de PVC, recorrendo a um processo de pirólise a baixa temperatura, a montante de um processo de valorização energética.

Nesta tese, desenvolveu-se um modelo cinético representativo da decomposição térmica do PVC, com base na sua descloração. Os ensaios de DTA/TGA, realizados a temperaturas entre 250 e 400 °C, indicaram uma reação de descloração de primeira ordem com uma energia de ativação de $133\,800 \pm 800$ J/mol.

A decomposição térmica do PVC foi validada em instalação de laboratório e em piloto. Nos ensaios efetuados em laboratório, à temperatura de 340 °C, registou-se uma taxa de descloração de 99,9 %, resultando no final do ensaio, um resíduo carbonoso com 89 % de carbono na sua constituição.

Na instalação piloto desenvolveu-se um processo constituído por duas fases, conjugando o tratamento e posterior valorização energética de resíduos com PVC, cujos produtos de reação são o ácido clorídrico e um resíduo rico em carbono, na fase de tratamento, e um gás de síntese rico em hidrogénio, com elevado valor combustível, no final da fase de valorização energética.

Palavras-chave: PVC, pirólise, valorização energética, resíduo carbonoso, gás de síntese.

ABSTRACT

If we consider that the use of fossil fuels and their predictable end be as imminent as the need for alternatives to replace them, we set in a world of investigation and research, which increasingly involves processes of energy recovery of waste by taking advantage of its heat content.

In this sense, there are numerous studies on the development of techniques for thermal and energetic valorization, in order to produce a combustible gas resulting from wastes. Using wastes instead of virgin products as a raw material, is an asset to the entire process, since in this way landfilling wastes (hazardous or non-hazardous) is replaced by their use in processes for energy recovery.

There are many recovery processes that can be adapted to both wastes and the virgin materials. These processes may be employed as thermal treatment or as a technique for its valorization, in which case the aim is to obtain a gas with fuel value by thermal degradation of the polymer.

In thermal treatment processes, such as pyrolysis and gasification, the presence of PVC, a compound of 56.7 % of chlorine in its composition, can compromise the environmental integrity, as a result of the formation of hydrochloric acid, chlorine gas and dioxins, as well as cause corrosion of the constituent materials of the equipment used. Thus, one possible solution consists in removing the chlorine contained in the molecule of PVC, using a pyrolysis process at low temperature, before the process for energy recovery.

In this work, a kinetic model representative of the thermal decomposition of PVC was developed, based on its dechlorination. DTA/TGA tests were performed at temperatures between 250 and 400 °C, indicating a first order dechlorination reaction, with an activation energy of $133\,800 \pm 800$ J / mol.

The thermal decomposition of PVC was validated in laboratory and pilot scale. In the tests conducted in the laboratory at 340 °C, dechlorination rate of 99.9 % was obtained, resulting a carbonaceous residue with 89 % of carbon in its constitution.

The overall process developed under the scope of this thesis, consisted in two phases, the treatment and subsequent energetic valorization of PVC-containing wastes, whose reaction products are, for the treatment step, hydrochloric acid and a residue rich in carbon and a hydrogen-rich synthesis gas, with high fuel potential in the late phase of energetic valorization.

Keywords: PVC, pyrolysis, energetic valorization, carbonaceous residue, syngas.

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo Estrutural</i>	<i>Símbolo Químico</i>	<i>Nome</i>
	Cl	Cloro
	H	Hidrogénio
	C	Carbono
	O	Oxigénio
	Ca	Cálcio
	F	Flúor
	N	Azoto

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>	<i>Nome</i>
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CCTEA	Comité Científico da Toxicidade, da Ecotoxicidade e do Ambiente
CVR	Centro para a Valorização de Resíduos
DEHP	Di(2-etil-hexil)ftalato
DIDP	Diisodecilftalato
DINP	Diidononilftalato
DTA/TGA	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica simultâneas
EDC	1,2-dicloroetano
FRX	Fluorescência de Raios-X
GEE	Gases com Efeito de Estufa
LER	Lista Europeia de Resíduos
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
MOR	Mercado Organizado de Resíduos
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas Policloradas
PCDF	Dibenzofuranos Policlorados
PCI	Poder Calorífico Inferior
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de Etileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de Vinilo
PVC4GAS	Valorização Material e Energética de Resíduos com PVC
QREN	Quadro de Referência Estratégico Nacional
RA	Resíduos Agrícolas

RH	Resíduos Hospitalares
RI	Resíduos Industriais
RSI	Resíduos Sólidos Industriais
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
TCDD	2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina
TCDF	2,3,7,8 - tetracloro-dibenzofurano
VCM	Monómero de Cloreto de Vinilo

ÍNDICE

<i>AGRADECIMENTOS</i>	<i>iii</i>
<i>RESUMO</i>	<i>v</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>vii</i>
<i>LISTA DE SÍMBOLOS</i>	<i>ix</i>
<i>LISTA DE ABREVIATURAS</i>	<i>xi</i>
<i>ÍNDICE</i>	<i>xiii</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>xvii</i>
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i>	<i>xxiii</i>
<i>ÍNDICE DE EQUAÇÕES</i>	<i>xxv</i>
 <i>CAPÍTULO 1</i>	
<i>Introdução</i>	<i>3</i>
1.1. Motivação e objetivos do trabalho	<i>7</i>
1.2. Organização da tese	<i>10</i>
 <i>CAPÍTULO 2</i>	
<i>Estado da Arte</i>	<i>15</i>
2.1. Resíduos	<i>16</i>
2.1.1. Tipologia de resíduos	<i>17</i>
2.1.1.1. Resíduos Poliméricos	<i>18</i>
2.1.2 Produção Nacional comparativamente com a Mundial.....	<i>25</i>
2.2. Gestão de Resíduos	<i>27</i>
2.2.1. Hierarquia de gestão de resíduos.....	<i>27</i>
2.3. Reciclagem de Resíduos Poliméricos	<i>30</i>
2.3.1. Reciclagem Química/Termoquímica.....	<i>31</i>
2.3.2. Reciclagem Mecânica	<i>45</i>
2.3.3. Reciclagem Energética.....	<i>46</i>

2.4. Pirólise e Gasificação.....	38
2.4.1. Reatores.....	48
2.4.2. Pirólise de Resíduos Poliméricos.....	53
2.4.3. Reciclagem de resíduos com PVC.....	53
2.4.4. Objetivo de reciclagem do PVC.....	55

CAPÍTULO 3

<i>Técnicas Experimentais.....</i>	<i>61</i>
3.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas - DTA/TGA.....	62
3.2 Espectrômetro de fluorescência de raios X - FRX.....	63
3.3 Análise Elementar.....	64
3.4 Calorimetria.....	64
3.5 Microscopia Eletrônica de Varrimento - MEV.....	65
3.6 Analisador de Gases.....	65
3.7 Cromatografia Gasosa.....	66

CAPÍTULO 4

<i>Valorização de Resíduos com PVC.....</i>	<i>69</i>
4.1. O PVC.....	70
4.1.1. Estabilizantes.....	76
4.1.2. Plastificantes.....	77
4.2. Destino final do PVC.....	80
4.2.1. Reciclagem mecânica do PVC.....	80
4.2.2. Reciclagem química do PVC.....	80
4.2.3. Incineração de resíduos com PVC.....	81
4.2.4. Deposição em aterro de resíduos com PVC.....	82
4.3. Estudo de degradação térmica do PVC.....	83
4.3.1. Desenvolvimento de um modelo cinético.....	85
4.3.2. Verificação do Modelo Cinético.....	91

CAPÍTULO 5

<i>Ensaios em Reator de Pirólise.....</i>	<i>109</i>
5.1. Projeto.....	110
Anexo.....	110

Reator	114
5.1.1. Materiais.....	116
Isolamentos.....	118
Colunas de Fixação	119
5.2. Instalação	120
5.3. Ensaio de pirólise/descloração	126
5.3.1. Caracterização do resíduo	127
Agente de Expansão	132
Óleo de Soja	132
Plastificante	133
5.3.2. Metodologia	135
Temperatura.....	136
Pressão.....	138
Tempo de residência.....	138
5.3.3. Resultados	139
5.4. Ensaio de valorização energética	144
5.4.1. Caracterização do resíduo	144
5.4.2. Metodologia	144
Temperatura.....	145
Pressão.....	145
Tempo de residência.....	146
5.4.3. Resultados	146
5.5. Ensaio completo de tratamento de resíduo com PVC.....	152
 <i>CAPÍTULO 6</i>	
<i>Conclusões.....</i>	<i>159</i>
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>165</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.** Distribuição da percentagem de recolha seletiva pelos componentes de resíduos sólidos urbanos relativo ao ano de 2010. FONTE: PORDATA. 6
- Figura 2.** Distribuição dos materiais poliméricos pós-consumo encontrados nos resíduos de embalagens. FONTE: PlasticsEurope. 6
- Figura 3.** Fotografia dos resíduos contemplados no âmbito do projeto “PVC4GAS”..... 9

CAPÍTULO 2

- Figura 4.** Organigrama de produção de resíduos no sector industrial. 17
- Figura 5.** Estrutura molecular tridimensional dos monómeros de PVC, PP, PE, PET e PS..... 19
- Figura 6.** Estrutura molecular tridimensional dos monómeros de PTFE e do ABS..... 23
- Figura 7.** Diagrama de separação de resíduos contendo misturas de termoplásticos (Adaptado de IPVC e Spinacé, M. *et al.* 2005). Onde F significa que o plástico flutua e NF significa que o mesmo se afunda..... 24
- Figura 8.** Produção de resíduos resultantes de atividades económicas em Portugal, comparativamente com a União Europeia, dados de 2008. FONTE: PORDATA..... 25
- Figura 9.** Tipologia de tratamento a que são submetidos os resíduos gerados em Portugal, dados de 2010. FONTE: PORDATA..... 26
- Figura 10.** Consumo de energia final por tipo de produto energético, dados de 2010, em TEP. FONTE: PORDATA 27
- Figura 11.** Pirâmide hierárquica invertida de gestão de resíduos (Keane, M. 2007, Jarunghammachote, S. *et al.* 2006 e Puna, J. *et al.* 2008) 28
- Figura 12.** Diagrama estrutural de um processo de pirólise de resíduos, evidenciando os produtos de reação e as suas aplicações (adaptado de Juniper, 2001)..... 32
- Figura 13.** Diagrama estrutural de um processo de gasificação de resíduos (adaptado de Juniper, 2001). 36
- Figura 14.** Influência da tipologia de agente oxidante no gás de síntese produzido (adaptado de Sánchez, 2004). 37
- Figura 15.** Tipologia do processo de valorização energética em função da presença de agente oxidante, desde a sua ausência no processo de pirólise, ao seu excesso no processo de incineração. 39
- Figura 16.** Combustíveis formados nos processos de incineração, gasificação e pirólise. 41
- Figura 17.** Estrutura de um zeólito. Os vértices representam os átomos Si ou Al e as arestas representam pontes de oxigénio (adaptado de Costa, 2009). 44
- Figura 18.** Processos de tratamento térmico aplicados em resíduos (adaptado de Sánchez, 2004). 45

Figura 19. Desenho demonstrativo de reator <i>updraft</i> , com as respetivas zonas de reação.....	49
Figura 20. Desenho demonstrativo de reator <i>downdraft</i> , com as respetivas zonas de reação.....	51
Figura 21. Desenho demonstrativo de reator <i>crossdraft</i> , com as respetivas zonas de reação.....	52
Figura 22. Toneladas de resíduos de PVC reciclados até 2011, englobando assim o <i>Vinyl 2010</i> e o <i>VinylPlus</i> (Relatório acompanhamento <i>VinylPlus</i>).	57

CAPÍTULO 3

Figura 23. Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios de comportamento térmico, DTA/TGA 2960 TA Instruments.	63
Figura 24. Fotografia do equipamento utilizado para a realização das análises de composição química, espectrómetro de fluorescência de raios X (FRX) da Philips, de modelo X'Unique II.	63
Figura 25. Fotografia do equipamento utilizado para a realização das análises elementares, TruSpec CHN da LECO.	64
Figura 26. Fotografia do calorímetro utilizado para as análises de PCI, AC500 da Leco.	64
Figura 27. Fotografia do Microscópio Eletrónico de Varrimento do Centro de Materiais da Universidade do Porto.	65
Figura 28. Fotografia do analisador de gases utilizado nos ensaios em escala laboratorial, 350XL da Testo.....	66

CAPÍTULO 4

Figura 29. Fórmula estrutural e tridimensional do monómero da molécula de PVC....	70
Figura 30. Processo produtivo de PVC (adaptado de Greenpeace, 1997).	72
Figura 31. Emissões para o ambiente de contaminantes durante o processo produtivo de PVC (adaptado de Greenpeace, 1997).....	73
Figura 32. Fórmula estrutural e tridimensional da molécula de 2,3,7,8-tetracloro-dibenzofurano.	74
Figura 33. Fórmula estrutural e tridimensional da molécula de 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina.	75
Figura 34. Fórmula tridimensional da molécula de di(2-etil-hexil) ftalato.	75
Figura 35. Processo de desidrocloração (adaptado de Braun, D. 2002, Rodolfo Jr., A. et al. 2006, Júnior, F. et al. 2011, Zaioncz, S. 2004 e Rodolfo, A. et al. 2007).....	76
Figura 36. Atração dipolo-dipolo entre cadeias poliméricas de PVC (Júnior, F. et al. 2011, Zaioncz, S. 2004 e Braskem, 2002).....	78
Figura 37. Fórmula tridimensional e estrutural das moléculas de di(2-etil-hexil)ftalato (DEHP), diisodecilftalato (DIDP) e o diisonilftalato (DINP).	79
Figura 38. Curvas de variação de peso, obtidas para as amostras de PVC aquecidas a (250, 275, 300, 325 e 400) °C. As curvas de peso foram deslocadas para evitar a sua sobreposição.	86

Figura 39. DTA/TGA à temperatura de 400 °C, com variação de peso (linha cheia) e fluxo de calor (linha a traço interrompido).....	87
Figura 40. Pormenor do DTA, em que, após atingida a temperatura pretendida, esta se manteve por um estágio de 360 min para verificar a continuidade da reação.....	90
Figura 41. Fotografia da instalação utilizada para os ensaios de pirólise à escala laboratorial.....	91
Figura 42. Fotografia da instalação de laboratório com solução de fixação comum e individual.....	92
Figura 43. Fotografia do PVC puro antes do ensaio e aquando do início da descloração.	92
Figura 44. A – Fotografia do sensor de metano; B – Fotografia do caudalímetro.	93
Figura 45. Temperatura do ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.....	93
Figura 46. Produção de metano, em percentagem (% em volume), durante o ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.....	94
Figura 47. Volume de gás libertado, em mL, durante o ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.....	94
Figura 48. Fotografia ilustrativa do PVC puro em pó (A) e do resíduo carbonoso obtido após pirólise a 340 °C (B).	96
Figura 49. Gráfico com os dados obtidos por DTA/TGA do resíduo carbonoso até à temperatura de 500 °C.....	97
Figura 50. Variação da temperatura ao longo do ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	98
Figura 51. Produção de metano, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	98
Figura 52. Diferencial da produção de metano, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	99
Figura 53. Volume de gás produzido, em mL, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	99
Figura 54. Gráfico apresentando a concentração de hidrogénio, em ppm, produzido durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	100
Figura 55. Gráfico apresentando a concentração de monóxido de carbono, em ppm, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	101
Figura 56. Gráfico apresentando a concentração de dióxido de carbono, em ppm, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.....	101
Figura 57. Programa de temperatura do ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.....	102
Figura 58. Produção de metano, em percentagem, durante um ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.....	103
Figura 59. Diferencial da produção de metano, durante um ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.....	104
Figura 60. Volume de gás libertado, em mL, durante um ensaio completo de pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.....	104

CAPÍTULO 5

Figura 61. Projeto para construção do anexo nas traseiras do edifício CVR.	110
Figura 62. Fotografias do anexo construído.	111
Figura 63. Pormenor da abertura dos painéis até um ângulo máximo de 45°.	111
Figura 64. Vista interior da instalação, com ênfase das bancadas rebatíveis.	112
Figura 65. Vista interior da instalação com reator, termopares e coluna de fixação... 113	113
Figura 66. Fotografias do interior do anexo onde é possível visualizar o reator (A), a coluna de fixação de gás (B) e os leitores de temperatura (C), instalados.	113
Figura 67. Esquema do interior do reator, com destaque da entrada e saída de resíduos.	114
Figura 68. Esquema do reator numa perspetiva de exterior para interior com visualização do isolamento e resistências elétricas em espiral.	115
Figura 69. Picagens na parte superior do reator e correspondentes tubagens em inox.	116
Figura 70. Fotografia da válvula de segurança.	117
Figura 71. Fotografia dos isolamentos, A – Manta cerâmica, B e C – junta de grafite com corpo em malha de aço inoxidável.	118
Figura 72. Fotografia das quatro colunas em acrílico existentes na instalação: três grandes para fixação do cloro libertado durante o processo de descloração e uma pequena para limpeza do gás de síntese produzido na fase de valorização. A – instalação parada e B – colunas de fixação durante o ensaio de pirólise, onde é nítido o borbulhar do gás.	119
Figura 73. Esquema da instalação piloto utilizada nos ensaios de pirólise e gasificação de resíduos contendo PVC, onde é possível a visualização do reator, da coluna de limpeza do gás produzido (mais pequena) e das três colunas de fixação do cloro.	120
Figura 74. Fotografias pormenorizadas das resistências colocadas em espiral em volta do reator, nesta sequência de imagens consegue visualizar-se também a entrada da sonda de temperatura que comanda o processo e na última imagem uma resistência em laboração.	121
Figura 75. Fotografia da sonda de temperatura que transmite informação ao quadro elétrico.	122
Figura 76. Fotografia que ilustra a posição dos termopares, por cima e por baixo da grelha que segura o resíduo durante o processo, cobrindo a zona de reação.	123
Figura 77. Fotografia do manómetro de pressão analógico situado no reator de forma a controlar as reações ou ausência delas, no seu interior.	123
Figura 78. Fotografias: A – recipiente utilizado como suporte do resíduo na fase de pirólise e B – grelha com resíduo carbonoso resultante da pirólise para ser submetido a valorização energética.	124
Figura 79. Fotografia a 360 ° da instalação piloto. A – Medidor de pressão no interior do reator, B – Medidor de pressão nas colunas, C – Medidor de pH no interior da coluna, D – Recetores de sinal dos medidores de pH, E – Caudalímetro da coluna de limpeza do gás de síntese, F – Controlador de dados e G – Caudalímetro da primeira coluna de fixação.	125

Figura 80. Fotografia do resíduo com PVC branco à superfície utilizado nos ensaios de descloração.	128
Figura 81. Resultado da análise de DTA/TGA da amostra de resíduos com PVC em atmosfera de ar.....	130
Figura 82. Resultado da análise de DTA/TGA da amostra de resíduo com PVC em atmosfera de argon.....	130
Figura 83. Fórmula estrutural e espacial tridimensional do agente de expansão, Azodicarbonamida.....	132
Figura 84. Fórmula estrutural do ácido linoleico.	132
Figura 85. Fórmula estrutural e tridimensional do plastificante DINP - Diisonil Ftalato.	133
Figura 86. Fórmula empírica geral do resíduo estudado.	135
Figura 87. Fotografia dos dois produtos de reação obtidos no final da fase de degradação térmica do PVC através de processo de pirólise a baixa temperatura. A – Resíduo rico em carbono e B – Solução aquosa contendo HCl.	139
Figura 88. Esquema do processo de lavagem do resíduo carbonoso.	142
Figura 89. Fotografia da coluna de limpeza do gás de síntese produzido durante a segunda fase do processo.....	146
Figura 90. Pormenor da queima do gás de síntese produzido nos ensaios da segunda fase, resultante do resíduo rico em carbono e isento de cloro.	148
Figura 91. Gráfico representativo da reação Boudouard. (Heiskanen, L. 2011).....	149
Figura 92. Imagem de microscópio eletrónico de varrimento do resíduo carbono resultante do ensaio de valorização energética, Z1:Cl, Z2: Ca, Z3: O e Z4: Cl – Ca – Ti – O.	151
Figura 93. Gráfico com o perfil de temperatura durante um ensaio completo de pirólise e valorização energética do resíduo com PVC.	152
Figura 94. Gráfico com o perfil de pH para a primeira coluna de fixação, durante a primeira fase do ensaio, descloração do resíduo com PVC.....	154
Figura 95. Diagrama resumo dos produtos de reação obtidos durante as duas fases do processo.	162

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Fórmula química e estrutura polimerizada dos polímeros constituintes dos resíduos poliméricos termoplásticos.....	20
Tabela 2. Símbolos que permitem a identificação da tipologia de plástico aquando da sua reciclagem, características e exemplos da sua atual utilização.	21
Tabela 3. Condições de operação em diferentes processos de pirólise (Sánchez, C. 2004).....	33
Tabela 4. Valores típicos de percentagem dos produtos de reação obtidos nos processos de pirólise (Bridgwater, A. 2004, Mohan, D. <i>et al.</i> 2006).....	34
Tabela 5. Síntese das principais características dos processos de pirólise, gasificação e incineração.....	40

CAPÍTULO 4

Tabela 6. Energia de dissociação necessária para promover a quebra de ligação entre os elementos de uma molécula de PVC.	84
Tabela 7. Temperatura inicial (T_i^*) para o início do processo de perda de peso (reação de descloração) e perda de peso da amostra até essa temperatura.....	87
Tabela 8. Comparação entre a composição química (% em massa) da amostra de PVC puro utilizada e do resíduo carbonoso obtido no final do ensaio de pirólise a 340 °C. .	95

CAPÍTULO 5

Tabela 9. Ficha técnica do reator construído.	126
Tabela 10. Caracterização química do resíduo com PVC utilizado nos ensaios.	128
Tabela 11. Caracterização da composição química das cinzas obtidas a 800 °C (obtida por FRX).....	129
Tabela 12. Composição do resíduo com o PVC utilizado.....	131
Tabela 13. Fórmulas químicas e respetivas massas molares dos componentes constituintes do resíduo com PVC utilizado.....	134
Tabela 14. Percentagem de cada elemento presente na amostra de resíduo com PVC.	134
Tabela 15. Comparação entre a temperatura registada nos dois termopares e na sonda.	137
Tabela 16. Valores mínimos de pressão no reator para que o gás borbulhe em cada uma das colunas.....	138
Tabela 17. Perda de massa durante o ensaio de pirólise e volume de gás produzido, média de 20 ensaios.....	139
Tabela 18. Valores de pH registados no final do ensaio de pirólise a 400 °C, após 80 min de ensaio.	140

Tabela 19. Caracterização do resíduo carbonoso resultante do ensaio de pirólise, que vai ser utilizado no ensaio de valorização energética.....	141
Tabela 20. Informação da distribuição das massas do filtro e dos cristais obtidos por evaporação.....	142
Tabela 21. Composição química e elementar da amostra retida no filtro e dos cristais.....	143
Tabela 22. Valores de pH obtido no final do estágio a 600 °C durante a fase de valorização energética.....	147
Tabela 23. Perda de massa durante o ensaio de valorização energética e volume de gás produzido, média de 15 ensaios.....	147
Tabela 24. Composição do gás produzido (% em volume) durante a etapa de valorização do resíduo carbonoso sem cloro, a 600 e a 800 °C.....	148
Tabela 25. Caracterização do resíduo obtido no final do ensaio de valorização energética.....	151
Tabela 26. Informação relativa das massas e perdas de massas durante os ensaios de pirólise e valorização energética da fração remanescente.....	153
Tabela 27. Valores de pH medidos nas 4 colunas antes e depois dos ensaios de pirólise e valorização energética.....	154
Tabela 28. Custo energético de operação da instalação bancada durante um ciclo total de ensaio (Castro, A. <i>et al.</i> 2012b).....	155

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1	35
Equação 2	35
Equação 3	35
Equação 4	35
Equação 5	35
Equação 6	35
Equação 7	37
Equação 8	84
Equação 9	84
Equação 10	88
Equação 11	88
Equação 12	88
Equação 13	88
Equação 14	90
Equação 15	150



1

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e objetivos do trabalho

1.2. Organização da tese



Capítulo 1

Introdução

Tendo em conta a sustentabilidade ambiental e o aumento exponencial do preço dos combustíveis derivados do petróleo, proliferam as pesquisas sobre novas tecnologias de produção de energia, baseadas em metodologias ambientalmente sustentáveis para produção de energia térmica e de combustíveis alternativos.

Numa tentativa de contribuir para a redução da atual dependência de combustíveis fósseis, a presente tese explora a valorização energética de resíduos poliméricos com PVC, com o objetivo primordial de produzir um gás de síntese, um biocombustível gasoso. Para tal, foi utilizada a técnica de pirólise. Esta técnica de valorização térmica pode ser aplicada aos resíduos em fim de linha, já sem valor comercial nem possibilidade de serem reintroduzidos nos processos industriais, reutilizando-os assim como matérias-primas para produção de combustíveis alternativos.

Vários são os resíduos industriais que apresentam um excelente potencial de valorização, muitos destes a serem desperdiçados com a solução mais comumente recorrida em Portugal, a deposição em aterro sanitário de resíduos. Esta é uma solução pouco eco eficiente, uma vez que, para além de haver um custo associado a esta deposição, perde-se também a oportunidade de valorizar os resíduos e a possibilidade de produzir biocombustíveis e/ou energia, solução mais ecológica, sustentável e economicamente atrativa.

É do senso comum que os plásticos são responsáveis por inúmeros problemas ambientais, correspondendo a uma grande percentagem dos resíduos que são depositados, diariamente, em aterro sanitário (Dias, S. *et al.* 2006). O facto de apresentarem baixa taxa de biodegradabilidade contribui para consequências nefastas na sua eliminação final (Mancini, S. *et al.* 1998). Se pensarmos na sua origem, a indústria petroquímica, não é apenas a sua deposição final que origina problemas no que concerne à proteção ambiental.

Dentro dos materiais poliméricos, destaca-se o PVC (Policloreto de vinilo), por ser o que apresenta maior risco para o ambiente, principalmente durante a sua reciclagem. Alguns dos contaminantes que mais preocupam na atualidade são libertados durante a produção e deposição final de PVC ou de resíduos com PVC na sua composição (Greenpeace, 1997).

A presença constante de PVC nos resíduos, industriais ou municipais, acaba por resultar em problemas aquando da sua reciclagem, principalmente quando esta contempla um tratamento térmico/energético para a sua valorização (Borgianni, C. *et al.* 2002). A presença de cloro origina a libertação, durante o processo térmico, de ácido clorídrico e eventualmente dioxinas, obrigando à remoção prévia do cloro dos resíduos com PVC, para possibilitar a posterior valorização energética do resíduo desclorado (Kamo *et al.* 1996, Borgianni, C. *et al.* 2002).

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

Posteriormente, o resíduo carbonoso resultante é submetido a um processo de valorização energética, produzindo-se um gás de elevado poder calorífico, com conseqüente potencial de aplicação. Com este processo, a aplicação desta metodologia pode constituir uma alternativa à deposição em aterro deste tipo de resíduos, solução de menor prioridade em termos de política ambiental. Paralelamente, poderá promover-se a redução dos custos inerentes à sua gestão, com vantagens económicas expectáveis.

O encaminhamento para a reciclagem dos resíduos de PVC passa primariamente pelo processo de triagem. Esta fase é mais dificultada nos resíduos municipais do que nos resíduos industriais, uma vez que as indústrias trabalham, geralmente, apenas com uma tipologia específica de resíduo, conhecendo perfeitamente os produtos, o que contribui para a sua triagem. Nos resíduos municipais, a primeira triagem e mais grosseira depende da população e da correta colocação dos resíduos separadamente pelos ecopontos, comumente constituídos por três grandes contentores distintos; ecoponto amarelo, para deposição de embalagens; ecoponto azul, para deposição de cartão; ecoponto verde, para deposição do vidro e um ecoponto substancialmente mais pequeno de cor vermelha onde podem ser depositadas as pilhas. Infelizmente, a maioria da população não procede à correta separação dos resíduos e por isso nas estações de triagem há um trabalho importante para conseguir separar os resíduos pelas diferentes categorias. Dentro da categoria dos plásticos a separação incide essencialmente sobre os plásticos de embalagem. Os resíduos desta categoria são encaminhados para empresas recicladoras, onde são tratados individualmente consoante as necessidades e principalmente de acordo com as tecnologias existentes.

Em Portugal, no ano de 2010, foram recolhidos seletivamente 15,3% de resíduos urbanos, significando que, dos cerca de 501,4 kg/hab de resíduos urbanos, apenas 76,5 kg/hab foram recolhidos de forma seletiva. Nesse ano foram recolhidas 5 316 998 toneladas de resíduos urbanos, 4 506 146 toneladas de indiferenciados e 810 853 toneladas de recolha seletiva, representando 84,7 e 15,3%, respetivamente. É nesta pequena percentagem de 15,3% que se encontram os plásticos que são encaminhados para reciclagem, englobados na categoria “Embalagens” na qual representam 18% do total de separação (Figura 1). Com a menor percentagem de separação obtida encontra-se a categoria das “Pilhas” com 0,02% (PORDATA).

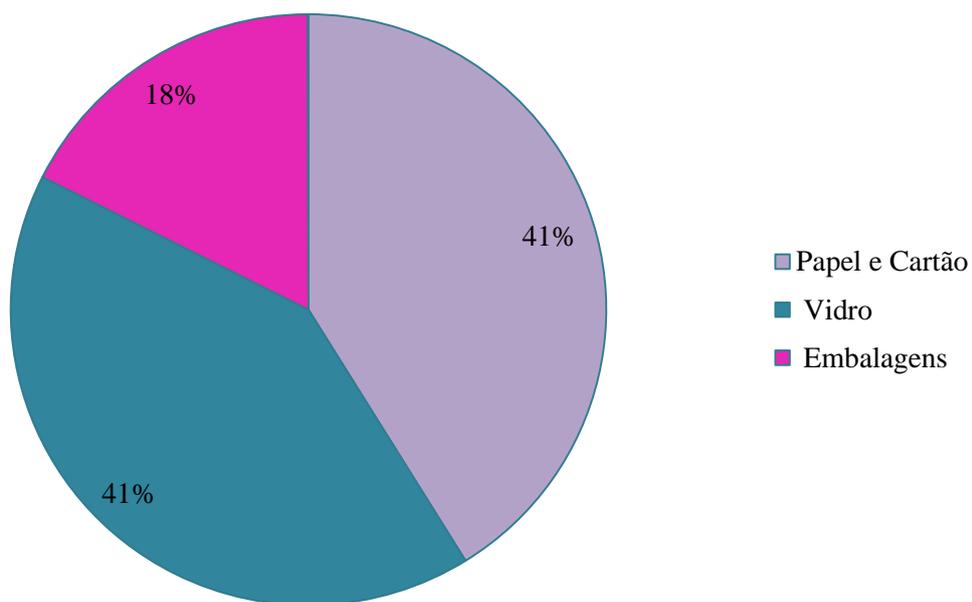


Figura 1. Distribuição da percentagem de recolha seletiva pelos componentes de resíduos sólidos urbanos relativo ao ano de 2010. FONTE: PORDATA.

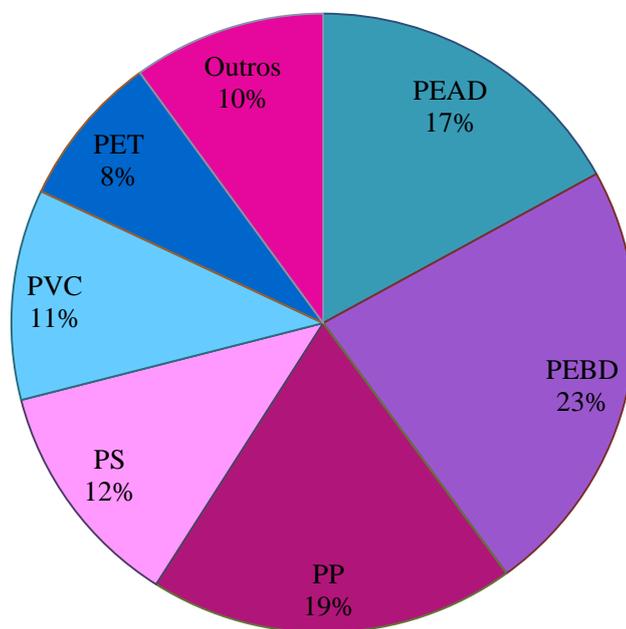


Figura 2. Distribuição dos materiais poliméricos pós-consumo encontrados nos resíduos de embalagens. FONTE: PlasticsEurope.

Os resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, também chamados de resíduos pós-consumo, são compostos por PEAD (Polietileno de Alta Densidade), PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), PP (Polipropileno), PS (Poliestireno), PVC e PET (Politereftalato de Etileno) (Matos, T. *et al.* 2007). O PVC, objeto de estudo desta tese, representa 11% dos plásticos encontrados nas embalagens, significando 2% no volume total de resíduos recolhidos seletivamente.

O recurso a biocombustíveis encontra-se na ordem do dia e assim vai permanecer de forma a contribuir para a redução da utilização de combustíveis com recurso a matérias-primas não renováveis, que são responsáveis pelo aumento da libertação de gases com efeito de estufa. Com a publicada diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu do Conselho, de 23 de Abril de 2009, foi imposta a redução da emissão de gases com efeito de estufa (GEE) nos transportes. O uso de combustíveis alternativos contribui diretamente para esta redução. Para a concretização deste objetivo foram impostas metas pela União Europeia com uma incorporação obrigatória de 10% de biocombustíveis líquidos no ano de 2012. Também é objetivo desta diretiva, o aumento da participação das fontes de energia renováveis no consumo final de energia. A estratégia da União Europeia obriga à utilização de recursos, preferencialmente locais ou importados, de forma a promover a inserção de cada vez maiores percentagens de biocombustíveis integrados nos combustíveis fósseis, com o objetivo de introdução de 20% em 2020 (Carvalho, J. *et al.* 2012).

1.1. Motivação e objetivos do trabalho

O presente trabalho surge da necessidade de aproveitamento dos milhares de toneladas de resíduos com potencial energético, que são desperdiçados em Portugal. Estes resíduos podem dar origem a combustíveis com capacidade de substituição dos atualmente utilizados, provenientes dos combustíveis fósseis.

Durante o trabalho, os processos térmicos foram intensivamente estudados, não só para produção de combustível (gasoso e sólido), mas também como forma de tratamento de resíduos perigosos, para que estes se tornem passíveis de reciclagem.

Com este trabalho pretendeu-se contribuir para a evolução dos conhecimentos existentes sobre as reações termoquímicas que ocorrem durante os processos de valorização

energética de resíduos, nomeadamente das reações que ocorrem durante o processo de pirólise. O estudo destas reações deverá permitir elucidar e registar os acontecimentos que ocorrem dentro de um reator durante este processo, dando lugar à oportunidade de afinação do processo de valorização em toda a sua extensão, e permitindo a sua adaptação para um funcionamento ótimo a nível industrial.

Estudou-se especificamente uma tipologia muito particular de resíduos, aqueles que contêm PVC na sua constituição. Quando se trabalha com PVC, principalmente quando se submete este material a tratamentos por processos térmicos, vários são os cuidados a ter. Não só ao nível da libertação de gases tóxicos para o ambiente e saúde pública, mas também na escolha adequada de todos os componentes que fazem parte da instalação.

Antes de ser submetido a qualquer tratamento térmico, o resíduo selecionado para o presente trabalho foi avaliado através de análise térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas (DTA/TGA), de forma a perceber quais as principais perdas de peso e a que temperaturas estas ocorrem. Assim, o posterior plano de ensaios foi mais assertivo relativamente às temperaturas de degradação polimérica a testar. O estudo térmico através de DTA/TGA permitiu ainda a avaliação da cinética da reação envolvida no processo.

Foi objetivo deste trabalho a construção de uma instalação à escala piloto para validação dos ensaios de comportamento térmico do PVC. Paralelamente aos estudos laboratoriais, e em consequência dos resultados obtidos, desenvolveu-se o projeto de um protótipo piloto e procedeu-se à sua construção, para posterior otimização e validação do processo. Foram realizados ensaios na instalação, na qual foram testados os resíduos com PVC na sua constituição, sob diferentes condições de temperatura e tempo de permanência no reator. Os resultados obtidos demonstram a eficiência do processo desenvolvido no tratamento desta tipologia de resíduos, perfilando-se com elevado interesse para o futuro, o desenvolvimento de uma instalação a nível industrial que reproduza o processo preconizado e que viabilize a utilização e valorização do gás de síntese resultante do tratamento dos resíduos com PVC.

Com este trabalho pretendeu-se melhorar o conhecimento sobre o comportamento dos resíduos com PVC na sua composição. Os produtos de reação foram obtidos e caracterizados e as condições de laboração adequadas à tipologia de produto que se pretendia obter.

O trabalho realizado no âmbito desta tese decorreu no CVR – Centro para a Valorização de Resíduos, um centro de transferência de tecnologia que promove a interface entre as empresas e a Universidade do Minho.



É uma instituição privada sem fins lucrativos que presta serviços de investigação, análise científica e aplicação de soluções reais na área da valorização de resíduos. Independentemente da área da atividade industrial, o CVR tem as competências necessárias para apoiar projetos e iniciativas relacionadas com uma ampla gama de resíduos industriais. Assim, vários são os projetos em curso e concluídos no CVR, o que dá à instituição um *know-how* inigualável, tal como uma posição privilegiada tanto no relacionamento empresarial como académico (www.cvresiduos.pt).

Esta tese foi realizada no âmbito de um projeto cofinanciado pelo Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN) intitulado “PVC4GAS – Valorização Material e Energética de Resíduos com PVC” que compreendeu um consórcio entre o CVR e mais duas empresas do Norte de Portugal (Castro, A, *et al.* 2012). Este projeto decorreu durante 24 meses, tendo terminado em Março de 2012. Foi objetivo deste projeto, o



desenvolvimento e otimização de um novo processo de valorização de resíduos que contêm PVC na sua composição, nomeadamente, resíduos provenientes do sector têxtil, materiais poliméricos utilizados na construção civil e ainda polímeros técnicos, como os apresentados na Figura 3.



Figura 3. Fotografia dos resíduos contemplados no âmbito do projeto “PVC4GAS”.

1.2. Organização da tese

A presente tese encontra-se organizada em 6 capítulos distintos intitulados:

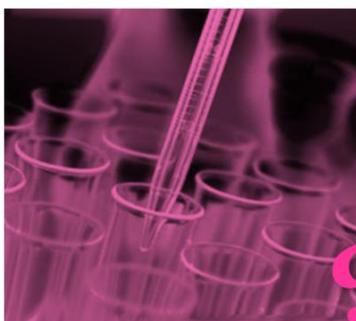
1. Introdução,
2. Estado da Arte,
3. Técnicas Experimentais,
4. Valorização de Resíduos com PVC,
5. Ensaio em Reator de Pirólise e
6. Conclusões.



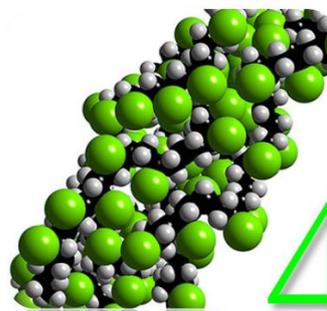
Capítulo 1



Capítulo 2



Capítulo 3



Capítulo 4



Capítulo 5



Capítulo 6

- ✓ No 1º capítulo, apresentam-se os objetivos da tese com a explicação da motivação e da problemática na base desta investigação. Também se encontra neste capítulo a estrutura da presente tese;
- ✓ No 2º capítulo, consta o levantamento do estado da arte onde são abordados de forma teórica todos os conceitos relacionados com a temática, desde a definição de resíduo até às tecnologias existentes para o seu tratamento dependendo da sua tipologia;
- ✓ No 3º capítulo, encontram-se indicadas as técnicas analíticas utilizadas assim como os equipamentos que permitiram a caracterização das amostras antes e após os ensaios de descloração e de valorização energética efetuados;
- ✓ No 4º capítulo, é abordada a valorização de resíduos com PVC na sua composição e são descritos e apresentados os ensaios laboratoriais efetuados, assim como os resultados obtidos;
- ✓ No 5º capítulo, é apresentada a instalação piloto, projetada e construída no âmbito deste trabalho, assim como os ensaios realizados;
- ✓ No 6º capítulo, são apresentadas as conclusões gerais e específicas, resultantes desta investigação;
- ✓ A tese termina com as referências bibliográficas consultadas e referidas ao longo do trabalho.



2

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE

2.1. Resíduos

2.2. Gestão de Resíduos

2.3. Reciclagem de Resíduos Poliméricos

2.4. Pirólise e Gasificação



Capítulo 2

Estado da Arte

A produção mundial de resíduos tem apresentado um crescimento exponencial, em quantidade e diversidade, incentivada pelo aumento do crescimento económico e poder de compra da população. Este facto fez com que a produção de resíduos aumentasse (López, A. *et al.* 2010, Kim, J. *et al.* 2011, Mancini, S. *et al.* 1998, Siddique, R. *et al.* 2008, Takuma, K. *et al.* 2000, Williams, E. *et al.* 1997, Angyal, A. *et al.* 2007, Miskolczi, N. *et al.* 2009, Jarunthammachote, S. *et al.* 2006, Bhaskar, T. *et al.* 2004b e He, M. *et al.* 2009), tanto de RSU (Resíduos Sólidos Urbanos) como de RI (Resíduos Industriais).

A reciclagem fornece inúmeras vantagens, económicas, sociais e ambientais (López, A. *et al.* 2010, Mancini, S. *et al.* 1998 e Dias, S. *et al.* 2006). Vantagens económicas, uma vez que os resíduos substituem matérias-primas e permitem a preservação de recursos naturais possibilitando a sua racionalização de modo mais eficiente. Vantagens sociais, através da criação de postos de trabalho e da melhoria da qualidade de vida das

populações. E também vantagens ambientais através da redução da deposição de resíduos em aterros sanitários, prolongando a sua vida útil e minimizando os impactes ambientais associados (Pinto, F. *et al.* 1999 e Instituto dos Resíduos).

As dificuldades de aplicação de técnicas de reciclagem prendem-se essencialmente na utilização de resíduos que tenham sido expostos a tóxicos ou que são contaminados durante o processo de fabrico e são assim considerados/classificados como resíduos perigosos (Day, M. *et al.* 1995). Estes resíduos têm proveniências de diferentes sectores, mas apresentam o ponto comum de necessitarem de um tratamento prévio antes de serem submetidos a reciclagem. Daí a reciclagem não ser meramente uma finalidade em si mesma, mas também uma forma de veicular o tratamento de resíduos, permitindo a sua valorização e até reutilização ou reintrodução em processo industrial.

2.1. Resíduos

“Resíduos’ quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”

Decreto-Lei n.º 73/2011, 17 de Junho.

Na sua definição mais simplista, resíduo é um objeto sem valor para o seu proprietário. Pode ser de origem doméstica, industrial, agrícola ou hospitalar variando a sua perigosidade e forma de tratamento associada. Um resíduo pode constituir e constitui uma fonte de rendimento, seja na sua recolha, armazenamento, tratamento, valorização ou destino final. Hoje em dia, é grande o mercado de resíduos, aliás foi criado pelo Ministério do Ambiente e pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) um mercado de compra e venda de resíduos recicláveis. O Mercado Organizado de Resíduos (MOR) é uma iniciativa que permite às empresas comprar materiais recicláveis de forma a utilizá-los como matérias-primas noutros processos industriais, minimizando o impacto sobre o ambiente, diminuindo a quantidade de resíduos a encaminhar para aterro sanitário.

2.1.1. Tipologia de resíduos

A tipologia dos resíduos está geralmente relacionada com a sua origem. Assim os resíduos produzidos podem ser hospitalares, urbanos, agrícolas e industriais.

Os *resíduo hospitalares (RH)* são resultantes de atividades de prestação de cuidados de saúde a seres humanos ou a animais, nas áreas da prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação ou investigação e ensino, bem como de outras atividades envolvendo procedimentos invasivos, tais como acupuntura, piercings e tatuagens (DL nº 73/11).

Nos *resíduos sólidos urbanos (RSU)* é incluído principalmente o resíduo doméstico de coleta pública, mas também resíduos produzidos em instalações públicas e comerciais.

Os *resíduos agrícolas (RA)* são gerados direta e indiretamente em processos produtivos da atividade agrícola. Estes resíduos na sua generalidade são abandonados, queimados a céu aberto ou misturados com RSU.

Resíduos sólidos industriais (RSI) são todos os resíduos sólidos e semissólidos resultantes de atividades industriais. É da tipologia de resíduos que mais contribui para as agressões ao ambiente, uma vez que neste se incluem produtos químicos, metais e solventes que ameaçam vários fatores do ambiente.

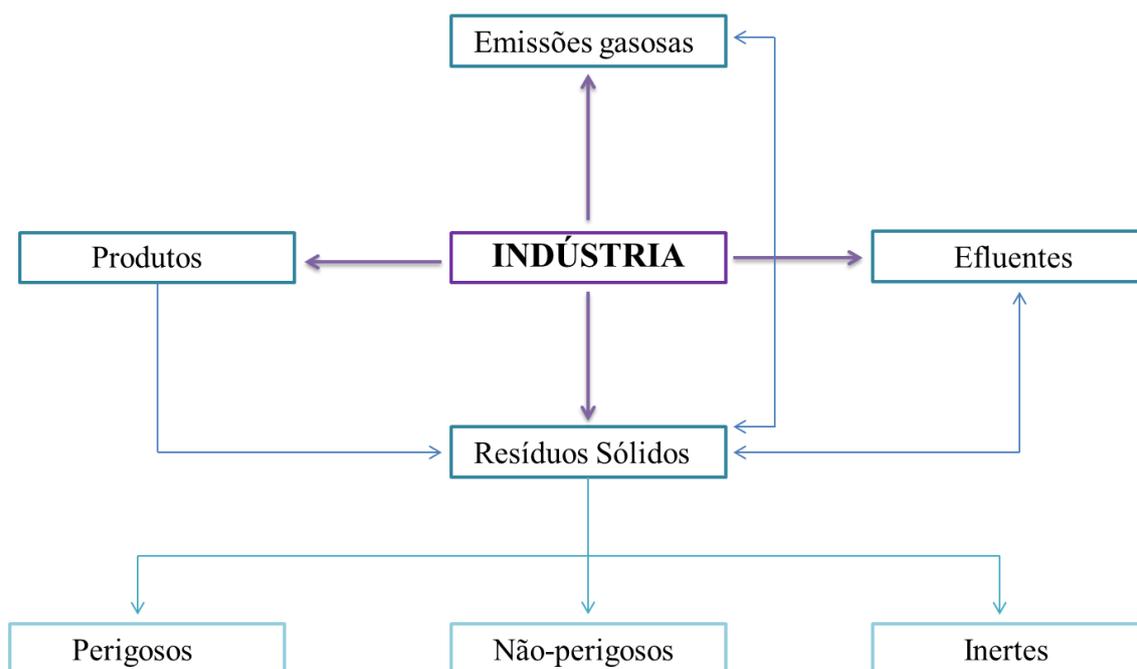


Figura 4. Organograma de produção de resíduos no sector industrial.

Nas atividades industriais, dependendo da tipologia, são gerados até três espécies de resíduos (Figura 4), sólidos, gasosos e líquidos, podendo estes dois últimos contribuir para a contaminação das frações sólidas. Os resíduos sólidos podem ser considerados como perigosos, não perigosos ou inertes.

- Resíduos Perigosos: Resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduo e constantes do anexo III do DL 73/2011 de 17 de Junho.
- Resíduos Não Perigosos: resíduos que não são perigosos, nos termos do definido no ponto anterior.
- Resíduo inerte: “Resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer outro tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma suscetível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cujos lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas” (DL 178/2006, de 5 de Setembro).

2.1.1.1. Resíduos Poliméricos

Na classe dos resíduos poliméricos está incluída uma vasta gama de substâncias orgânicas com uma constituição molecular própria, que lhes confere a propriedade de se deformarem plasticamente quando sujeitas a temperaturas suficientemente elevadas. Nas últimas décadas, a percentagem de resíduos poliméricos, essencialmente plásticos, tem aumentado exponencialmente na composição fundamental dos RSU (Matos, T. *et al.* 2007). O facto de apenas uma porção limitada dos resíduos plásticos presentes nos RSUs ser reciclada e a maioria deles não ser biodegradável, (Pinto, F. *et al.* 1999) ou nos que são, a sua degradabilidade se processar lentamente, estes comprometem a vida útil dos aterros, na medida em que permanecem com a sua forma original durante mais tempo (Pinto, F. *et al.* 1999).

Os polímeros dividem-se entre termofixos e termoplásticos, sendo estes últimos muitas vezes apelidados de apenas plásticos. Os termoplásticos têm a capacidade de reprocessamento diversas vezes, pelo mesmo ou por outro processo de transformação, podendo formar novamente a matéria-prima; quando aquecidos a temperaturas adequadas, amolecem, fundem e podem ser novamente moldados. Contrariamente aos termoplásticos, os termofixos, termorrígidos ou termoendurecidos são polímeros cuja rigidez não se altera com a temperatura. Esta perspetiva faz dos termoplásticos polímeros altamente recicláveis (Forlin, F. *et al.* 2002, Rodolfo Jr., A., 2006 e Spinacé, M. *et al.* 2005).

Os resíduos poliméricos termoplásticos são constituídos por PET, PE (de alta e de baixa densidade), PVC, PP e PS (Matos, T. *et al.* 2007 e Spinacé, M. *et al.* 2005). Na figura 5 estão representadas as estruturas dos monómeros que originam estes termoplásticos e na Tabela 1 a fórmula química e a estrutura polimerizada destes termoplásticos.

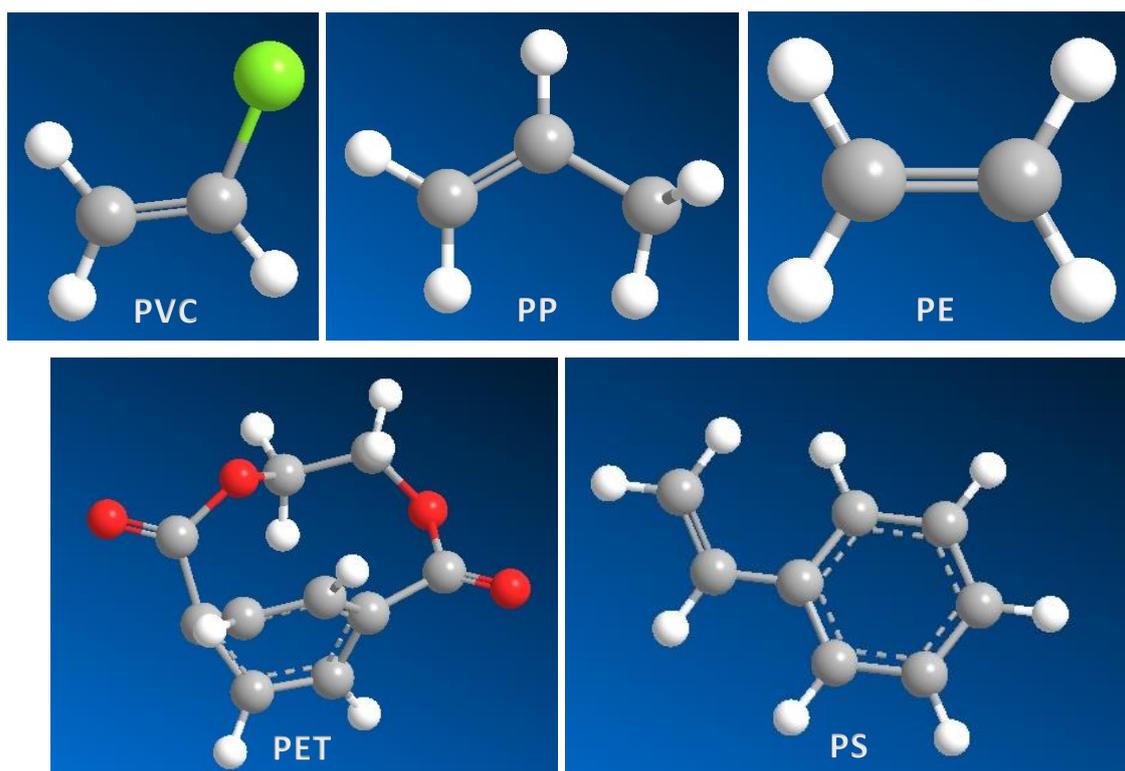
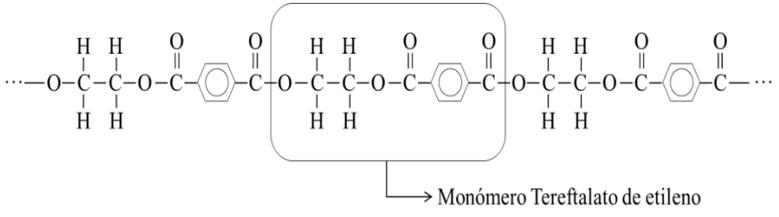
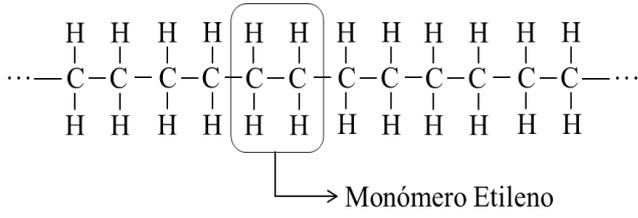
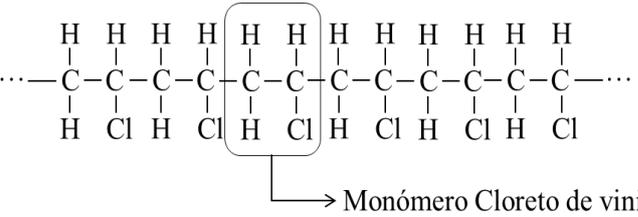
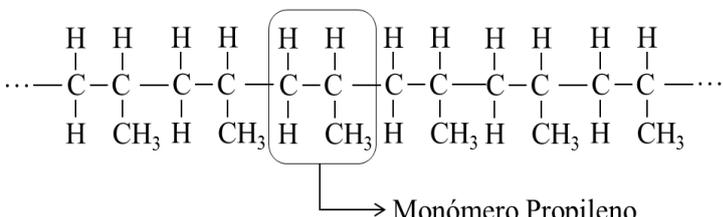
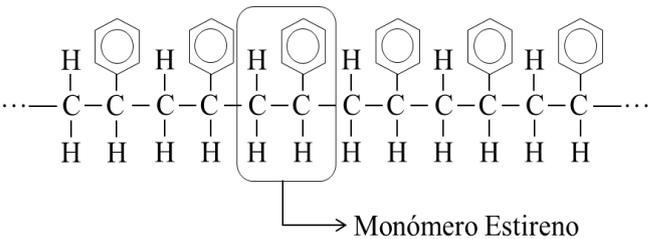


Figura 5. Estrutura molecular tridimensional dos monómeros de PVC, PP, PE, PET e PS.

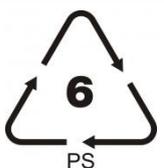
Tabela 1. Fórmula química e estrutura polymerizada dos polímeros constituintes dos resíduos poliméricos termoplásticos.

Nome	Fórmula química	Polímero
PET	$(C_{10}H_8O_4)_n$	 <p>Monómero Tereftalato de etileno</p>
PEAD PEBD	$(C_2H_4)_n$	 <p>Monómero Etileno</p>
PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	 <p>Monómero Cloreto de vinilo</p>
PP	$(C_3H_6)_n$	 <p>Monómero Propileno</p>
PS	$(C_8H_8)_n$	 <p>Monómero Estireno</p>

De forma a facilitar a separação dos resíduos plásticos para um correto encaminhamento de reciclagem, estes contêm um código de identificação. Este código, facilmente identificável, apresenta uma numeração de 1 a 7 dentro de um triângulo desenhado com três setas, cada número identificando uma tipologia de plástico distinta (Tabela 2) (Coltro, L. *et al.* 2008).

Tabela 2. Símbolos que permitem a identificação da tipologia de plástico aquando da sua reciclagem, características e exemplos da sua atual utilização.

	<p>O politereftalato de etileno é um polímero termoplástico transparente, inquebrável, impermeável e leve. O PET é utilizado, principalmente, na fabricação de embalagens como garrafas de água mineral e de refrigerantes, embalagens para produtos alimentares, de limpeza, cosméticos e farmacêuticos. Também pode ser aplicado na fabricação de bandejas para micro-ondas, filmes para áudio e vídeo ou fibras têxteis.</p>
	<p>O polietileno de alta densidade apresenta-se com baixo nível de ramificações e altas forças intermoleculares. É um polímero que apresenta resistência a altas temperaturas, à tensão, compressão e tração, é leve, impermeável, rígido e apresenta boa resistência aos produtos químicos. É utilizado na fabricação de embalagens para alimentos, produtos têxteis, cosméticos e embalagens descartáveis. É também usado na fabricação de tampas de refrigerante, garrafões de água mineral, além de brinquedos e eletrodomésticos, cerdas de vassoura e escovas.</p>
	<p>O poliuretano de vinilo apresenta boa rigidez, impermeabilidade e resistência térmica e elétrica. Devido a estas propriedades, é utilizado na fabricação de tubos, conexões, cabos elétricos e materiais como portas e janelas. O PVC também pode ser aplicado na fabricação de brinquedos, alguns tipos de tecido, chinelos, cartões de crédito, tubagens para máquinas e caixas de alimentos.</p> <p>Com a adição de plastificantes, o PVC torna-se mais maleável, sendo aplicado na fabricação de tubos flexíveis, luvas, sapatos, "couro-plástico" (usado no revestimento de estofos para automóveis por exemplo).</p>
	<p>O polietileno de baixa densidade é um polímero flexível, leve, transparente e impermeável. É utilizado na produção de filmes termocontroláveis, como caixas para garrafas de refrigerante, fios e cabos para televisão e telefone, mangueiras, embalagens flexíveis, impermeabilização de papel em embalagens ECAL.</p>

	<p>O polipropileno é um termoplástico com propriedades semelhantes ao polietileno. São plásticos que conservam bem o aroma e são resistentes a variações de temperatura, brilhantes, rígidos e inquebráveis. São utilizados na fabricação de embalagens para alimentos, produtos têxteis e cosméticos, tampas de refrigerante, acessórios para frigoríficos e garrações de água mineral. Também são utilizados em produtos hospitalares descartáveis, tubos para água quente, peças para a indústria automóvel, fibras para tapetes, fraldas e absorventes higiénicos.</p>
	<p>O poliestireno é um polímero transparente, bom isolante elétrico e resistente a ataque de produtos químicos, pode dar origem ao esferovite com a injeção de gases quentes aquando da sua formação. É utilizado na fabricação de copos descartáveis, pratos, eletrodomésticos, copos para iogurte, sorvete e doces, bandejas de supermercados, tampas, aparelhos de barbear descartáveis, produtos para construção civil e brinquedos.</p>
	<p>Outros tipos de resinas e plásticos, como exemplo os poliuretanos e poliamidas.</p>

Na categoria “outros” podem ser encontrados os plásticos:

- PTFE – politetrafluoretileno, com a fórmula química $(CF_2-CF_2)_n$ O PTFE é conhecido mundialmente por teflon®, marca registrada da empresa DuPont.
- Outro exemplo é o ABS – Acrilonitrilo butadieno estireno, com a fórmula química $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$ (Coltro, L. *et al.* 2008).

Qualquer destes apresenta boa resistência e são utilizados para produção de objetos endurecidos, revestimento de frigideiras e borrachas rijas no caso do PTFE e plásticos para a indústria automóvel e capacetes automobilistas no caso do ABS.

A estrutura destes dois plásticos, dos mais consumidos no dia-a-dia dentro da categoria “outros”, encontra-se na figura 6. O PTFE está representado através do seu monómero, o tetrafluoretileno e o ABS com o seu conjunto de três moléculas, acrilonitrilo, butadieno e estireno.

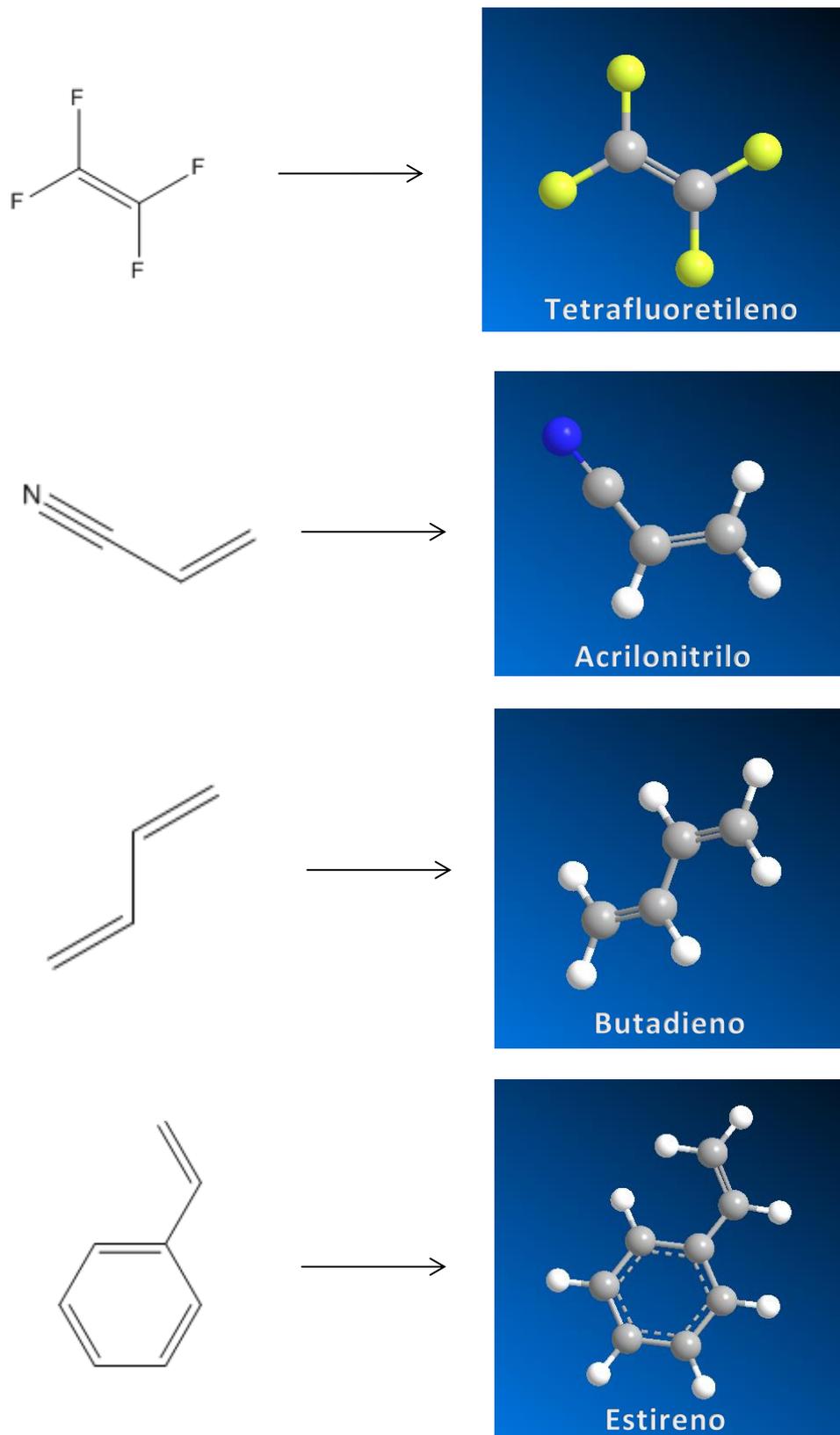


Figura 6. Estrutura molecular tridimensional dos monómeros de PTFE e do ABS.

Na Figura 7 encontra-se o diagrama de processo para a separação das várias tipologias de termoplásticos para quando estes se encontrem todos presentes em simultâneo num potencial resíduo passível de reciclagem. Assim, é necessário proceder à sua separação em frações por tipologia, embora seja de destacar que o PET presente sairá juntamente com o PVC na separação fina entre o PVC e o PS, o que se deve ao facto de possuírem uma densidade muito semelhante (Forlin, F. *et al.* 2002). A separação de ambos apenas será possível recorrendo a métodos visuais de identificação ou através de luz polarizada.

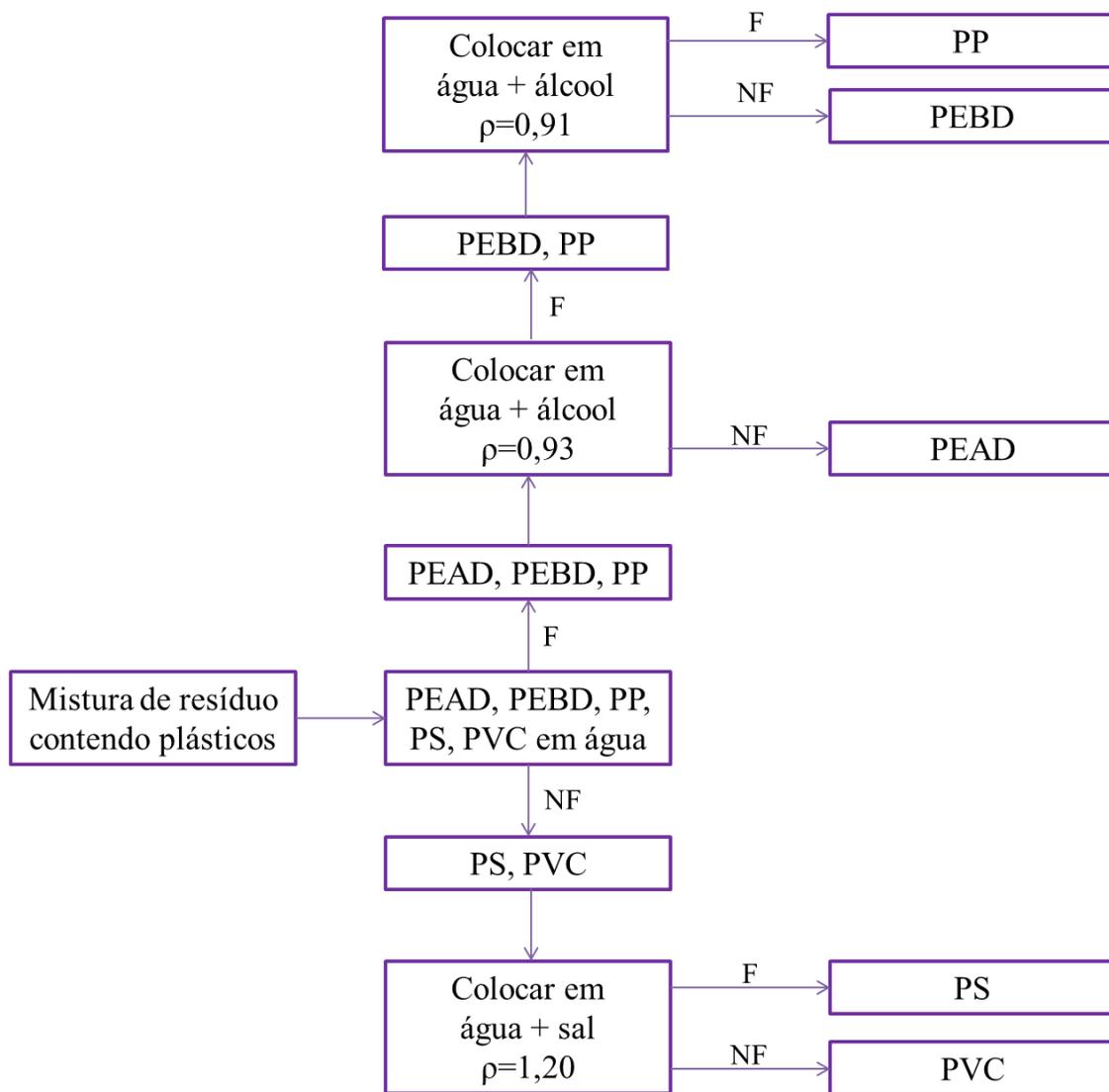


Figura 7. Diagrama de separação de resíduos contendo misturas de termoplásticos (Adaptado de IPVC e Spinacé, M. *et al.* 2005). Onde F significa que o plástico flutua e NF significa que o mesmo se afunda.

As poliolefinas (PEAD, PEBD, PP) são um tipo de termoplástico largamente utilizado em todo o mundo em aplicações tais como bolsas, brinquedos, reservatórios, tubos (PEBD), utilidades domésticas, industriais e materiais de embalagem de filme, tubos de gás

(PEAD), caixas de baterias, peças para automóveis e componentes elétricos (PP) (Achilias, D. *et al.* 2007).

2.1.2 Produção Nacional comparativamente com a Mundial

“Portugal anda por volta dos 470 quilos por habitante/ano. O que esperamos é chegar a 2016 com menos dez por cento do que temos hoje em termos de produção por habitante”

Humberto Rosa / Agência Lusa

Se estimarmos que a população Portuguesa em 2010 seria de 10 642 841 habitantes, uma redução de 10% por habitante na produção anual de resíduos urbanos, significa uma diminuição de 0,5 gigatoneladas de resíduos/ano (PORDATA).

Segundo dados obtidos no portal da PORDATA – Base de dados Portugal contemporâneo, Portugal apresenta uma produção de resíduos resultantes de atividades económicas, ou seja, não contabilizando os agregados domésticos, correspondente a 1% do total da produção da União Europeia (Figura 8). Dentro do 1% destaca-se que 35% correspondem a resíduos provenientes da atividade industrial, dividindo-se entre 6% da indústria extrativa e 29% da indústria transformadora. Os dados utilizados são datados de 2008. As restantes grandes percentagens de produção de resíduos de atividades económicas correspondem a construção e serviços com 26 e 33%, respetivamente.

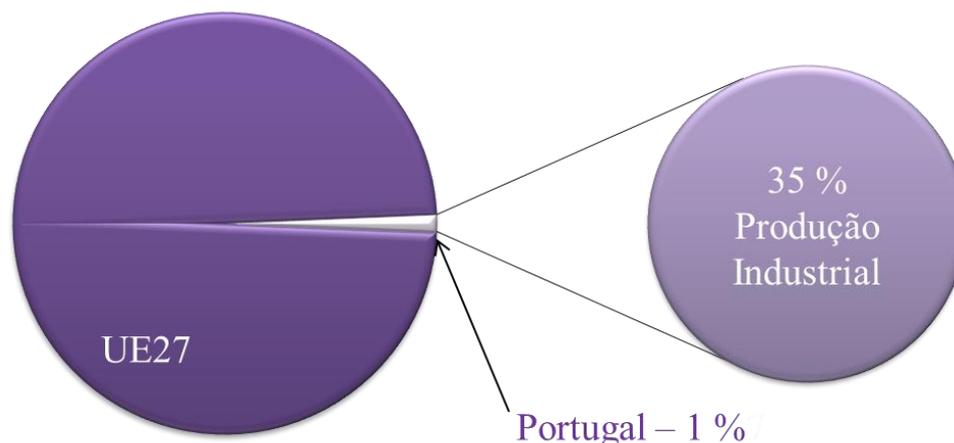


Figura 8. Produção de resíduos resultantes de atividades económicas em Portugal, comparativamente com a União Europeia, dados de 2008. FONTE: PORDATA

A metodologia de gestão mais utilizada na maioria dos resíduos urbanos gerados em Portugal passa pela sua eliminação através da deposição em aterro sanitário de resíduos, correspondendo aproximadamente a 52 % (ver Figura 9). E na vanguarda das tecnologias, começa a utilizar-se cada vez mais a valorização do potencial energético presente nos resíduos.

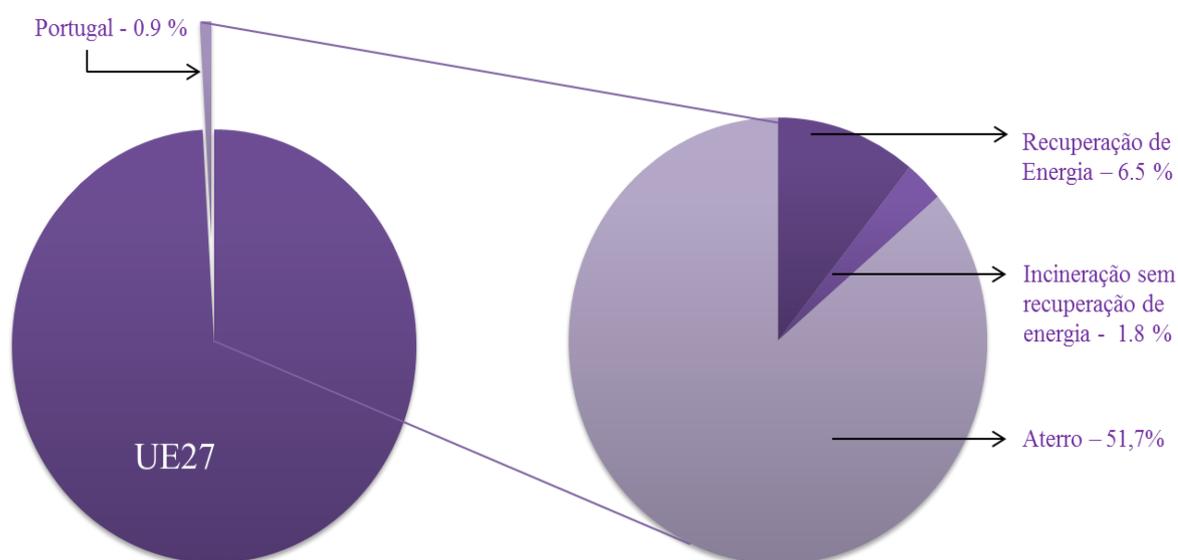


Figura 9. Tipologia de tratamento a que são submetidos os resíduos gerados em Portugal, dados de 2010.
FONTE: PORDATA

O consumo energético Português corresponde, a 1,6% do consumo total da União Europeia. Esse consumo nacional deriva maioritariamente do petróleo bruto e dos recursos petrolíferos, especificamente 52,5%. Estes não são recursos inesgotáveis, podendo o seu fim ser eminente. Como se consegue ver na figura 10, apenas 14,3% corresponde a consumo de energia que provem de fontes renováveis, sendo que, em Portugal esta está associada principalmente a energia eólica.

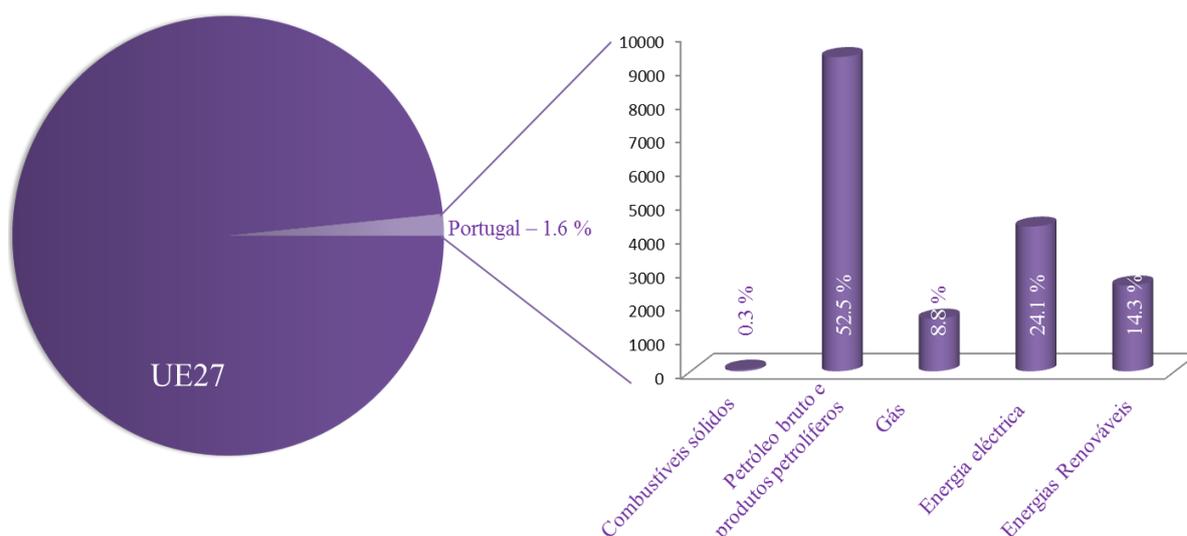


Figura 10. Consumo de energia final por tipo de produto energético, dados de 2010, em TEP. FONTE: PORDATA

Considerando os dados apresentados, qualquer solução de aproveitamento de potencial energético presente nos resíduos afigura-se como interessante numa perspetiva de sustentabilidade energética.

2.2. Gestão de Resíduos

São apresentadas várias metodologias e operações com vista ao tratamento de resíduos, por forma a cumprir a legislação aplicável e diminuir a perigosidade e impactos negativos associados aos resíduos, quer para a saúde humana, quer para o ambiente.

2.2.1. Hierarquia de gestão de resíduos

Os objetivos da gestão de resíduos estão enunciados em estratos de uma pirâmide hierárquica invertida, como demonstrado na Figura 11. Por ordem decrescente de interesse ambiental encontram-se a prevenção e redução de resíduos, assim como a sua reutilização, reciclagem e valorização energética, minimizando a quantidade necessária de matérias-primas, reduzindo a exploração de recursos naturais e a formação de resíduos intermédios, por vezes com algum grau de toxicidade associado, conseguindo-se também

a minimização de resíduos enviados para deposição em aterro sanitário de resíduos (Nunesmaia, M. 2002).



Figura 11. Pirâmide hierárquica invertida de gestão de resíduos (Keane, M. 2007, Jarunghammachote, S. *et al.* 2006 e Puna, J. *et al.* 2008)

Segundo a hierarquia de gestão de resíduos, a prevenção e redução são as operações prioritárias segundo a política ambiental, enquanto a deposição em aterro sanitário aparece como medida a considerar apenas em último recurso.

● **Prevenção e Redução**

Nesta categoria estão englobadas as medidas capazes de suprimir a produção de resíduos. É a política que apresenta maior sustentabilidade ambiental e por essa razão tem a maior prioridade. Porém é a de maior complexidade de implementação, uma vez que nem sempre é possível evitar a formação de resíduos. Quando não for possível evitar, introduzem-se medidas para minimizar a formação de resíduos, tentando-se assim incentivar a sua redução. Estas medidas visam alterações na conceção, transformação e utilização de produtos ou substâncias, com o intuito de reduzir o consumo de matérias-primas e a perigosidade.

● **Reutilização**

A reutilização de resíduos faz todo o sentido em resíduos que possam ser utilizados e não desperdiçados depois da primeira utilização.

● **Reciclagem**

Quando a formação de resíduos não pode ser evitada nem reduzida, pretende-se o aproveitamento dos materiais dos resíduos como matéria-prima.

● **Valorização energética**

Nesta categoria estão incluídas todas as tecnologias de valorização energética para o aproveitamento do potencial energético dos resíduos, através de processos energéticos.

● **Deposição em aterro sanitário de resíduos**

A deposição em aterro, assim como as restantes operações de eliminação, está no último estrato da pirâmide hierárquica, uma vez que deverá ser a última opção a ser considerada quanto ao fim a dar aos resíduos. Infelizmente, em Portugal, é a política mais adotada pelas empresas e autarquias.

Com esta pirâmide de prioridades quanto à gestão de resíduos, pretende-se reduzir a deposição de resíduos em aterro, fazendo com que os resíduos sejam considerados um recurso e não um desperdício, estimulando o máximo aproveitamento de todo o seu potencial (Puna, J. *et al.* 2008).

Com a lotação dos aterros sanitários existentes e a escassez dos locais livres e com capacidades técnicas para a sua construção (Pinto, F. *et al.* 1999), esta política é cada vez mais dispendiosa para quem a pretende utilizar. As maiores desvantagens dos aterros prendem-se com o prazo de degradação dos resíduos, a possibilidade de contaminação das águas de aquíferos, assim como dos solos que os rodeiam (Pinto, F. *et al.* 1999) e a emissão de CO₂ (dióxido de carbono) e CH₄ (metano), gases com potencial efeito de estufa. Conclui-se assim que a deposição de resíduos em aterro impede que estes sejam valorizados, havendo tecnologias para aproveitar o seu potencial e utilizar os resíduos como matéria-prima que possa ser valorizada ou reintroduzida nos próprios ciclos produtivos. Assim, a deposição deveria ser a última das alternativas a considerar, dando sempre preferência à valorização (Wu, C. *et al.* 2010), quer material, quer energética.

Com base na hierarquia de gestão de resíduos, foram fixadas as seguintes metas a alcançar até 2020 (DL n° 73/11):

- a) Um aumento mínimo global para 50% em peso relativamente à preparação para a reutilização e a reciclagem de resíduos urbanos, incluindo o papel, o cartão, o plástico, o vidro, o metal, a madeira e os resíduos urbanos biodegradáveis;
- b) Um aumento mínimo para 70% em peso relativamente à preparação para a reutilização, a reciclagem e outras formas de valorização material, incluindo operações de enchimento que utilizem resíduos como substituto de outros materiais, resíduos de construção e demolição não perigosos, com exclusão dos materiais naturais definidos na categoria 17 05 04 da Lista Europeia de Resíduos (LER).

2.3. Reciclagem de Resíduos Poliméricos

Atendendo à sua lenta ou até mesmo inexistente degradabilidade, os resíduos poliméricos resultam num problema devido ao espaço físico e temporal que ocupam nos aterros sanitários, interferindo negativamente nos processos de estabilização biológica (Spinacé *et al.*, 2005). Assim, a sua colocação em aterro sanitário deveria ser repensada, uma vez que para além do elevado volume ocupado, apenas uma minoria dos plásticos é biodegradável (Pinto, F. *et al.* 1999).

No caso específico dos resíduos plásticos, a incineração também não é o processo que faz mais sentido, pois o conteúdo orgânico é totalmente destruído e convertido apenas em CO₂ e H₂O, produtos sem valor comercial. Além disso, dependendo da natureza dos plásticos, a combustão pode produzir poluentes como hidrocarbonetos leves, óxidos nitrosos e de enxofre, poeiras e dioxinas, que têm um impacto extremamente negativo no meio ambiente (Pinto, F. *et al.* 1999, Oh, S. *et al.* 2009, Ali, M. *et al.* 2005 e Braun, D. 2002).

Quando as técnicas prioritárias como a prevenção, redução e reutilização dos resíduos poliméricos não podem ser aplicadas, tanto a nível municipal, mas principalmente a nível industrial, a solução mais viável é a reciclagem e a valorização energética desta tipologia tão abrangente de resíduos.

2.3.1. Reciclagem Química/Termoquímica

A reciclagem química/termoquímica, também chamada de reciclagem terciária, consiste em processos tecnológicos de conversão do polímero em matérias-primas básicas para produção de outros polímeros com as mesmas propriedades das resinas originais (Romão, W. *et al.* 2009, He, M. *et al.* 2009, Murata A., *et al.* 2002, Spinacé *et al.* 2005 e Ali, M. *et al.* 2005). Ocorre através de processos de despolimerização por solvente, por processos térmicos (pirólise e gasificação) ou por processos térmicos/catalíticos (pirólise com utilização de catalisadores seletivos e despolimerização catalítica) (Ali, M. *et al.* 2005 e Spinacé *et al.* 2005).

Neste contexto, a degradação de polímeros não significa necessariamente desqualificação, pelo contrário, permite a transformação dos polímeros, conferindo uma nova qualificação, ou um novo destino. Desta forma, a degradação de polímeros pode ser encarada como uma acumulação lenta e irreversível de um conjunto de alterações da sua estrutura molecular, responsáveis pela modificação das propriedades físicas e químicas do material polimérico.

A principal vantagem da reciclagem química é a possibilidade de tratamento de polímeros heterogêneos contaminados quase sem necessidade de recorrer a um pré-tratamento (Al-Salem, S., *et al.* 2009).

Pirólise

A palavra pirólise deriva dos termos gregos *piro* que significa “fogo” e *lise* que significa “quebra”, definindo-se assim como quebra através do fogo. A pirólise pode ser descrita como o processo de decomposição por ação do calor. Durante este processo dá-se a rotura da estrutura molecular de um material, por ação de calor, e em ambiente anóxico, sem oxigénio (Martins, A. *et al.* 2007).

Os processos de pirólise têm sido bastante aplicados para a valorização e tratamento de resíduos orgânicos, como resíduos agrícolas, pneus inservíveis, lamas de águas residuais e resíduos plásticos (Mishra, N. *et al.* 2012, Adrados, A. *et al.* 2012, Sørum, L., *et al.* 2001, López, A. *et al.* 2012, Seo, D. *et al.* 2010, Martín-Gullón, I. *et al.* 2001, Laresgoiti, M. *et al.* 2004, Lee, K. *et al.* 2007, López, A. *et al.* 2010, López, A. *et al.* 2010b, Martins, A. *et al.*

al. 2007, Wu, C. *et al.* 1998, Marco, I, *et al.* 2008, Garcia, A., *et al.* 1995, Khaghanikavkani1, E. *et al.* 2011 e Ciliz, N. *et al.* 2004). No processo de pirólise, o material orgânico é aquecido em atmosfera inerte. Os produtos resultantes deste processo são óleo, gás e um resíduo rico em carbono, estando as suas percentagens e características dependentes, principalmente, da tipologia de resíduo, da temperatura e do tempo de permanência no reator (Cheung, K. *et al.* 2011 e Slapak, M. *et al.* 2000b). Os processos que ocorrem a baixa temperatura, geralmente, intensificam a produção de produtos líquidos e os processos a alta temperatura aumentam a geração de produtos gasosos (Ciliz, N. *et al.* 2004). O óleo pode ser usado como combustível ou como matéria-prima para a produção de produtos químicos diferentes; o gás pode ser utilizado como combustível e/ou para manutenção do próprio reator de pirólise, e, por último, o resíduo carbonoso pode ser queimado como combustível ou eliminado de modo seguro, uma vez que os metais pesados se encontram na matriz carbonosa (Bhaskar, T. *et al.* 2005, López, A. *et al.* 2010, López, A. *et al.* 2012, Lee, K. *et al.* 2007, Day, M. *et al.* 1995 e Korkmaz, *et al.* 2009).

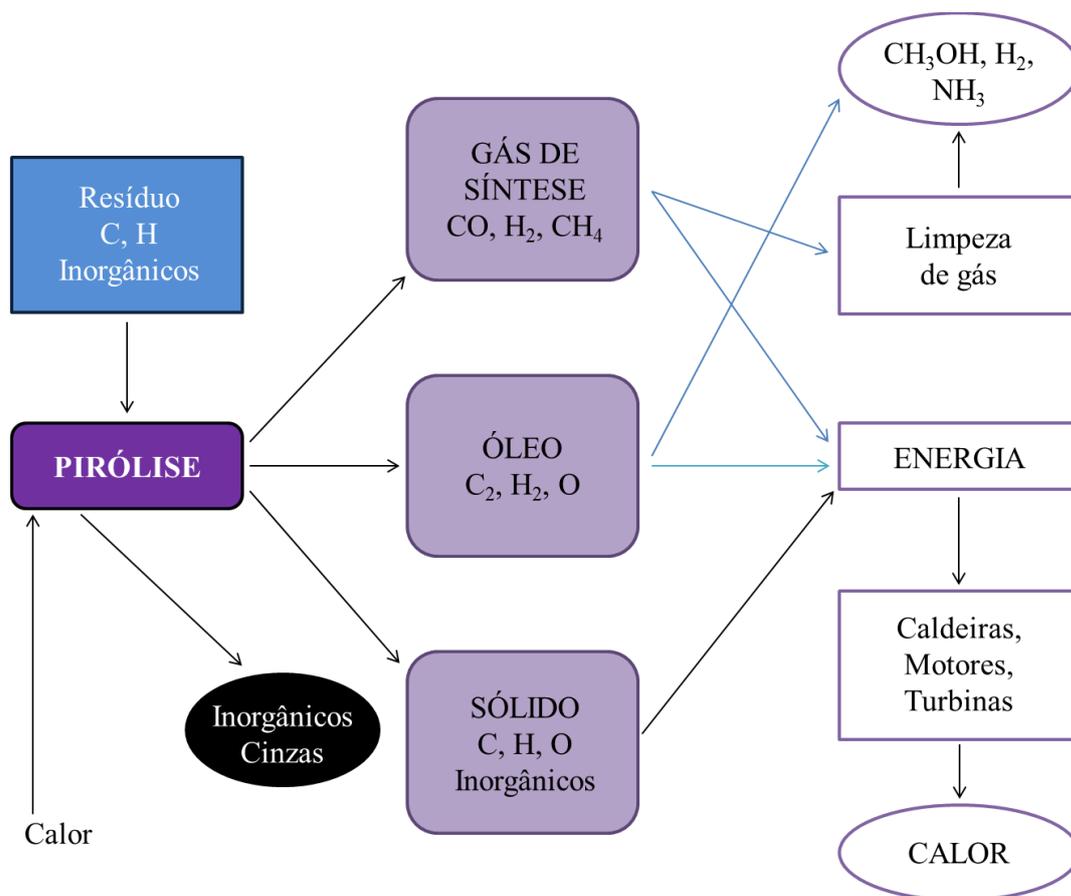


Figura 12. Diagrama estrutural de um processo de pirólise de resíduos, evidenciando os produtos de reação e as suas aplicações (adaptado de Juniper, 2001).

No final de um processo de pirólise, podem ser obtidos produtos gasosos, líquidos e sólidos (Figura 12), em que as proporções de cada um dependem diretamente do método e de parâmetros operacionais como a temperatura e a pressão.

São conhecidos distintos processos de pirólise (Tabela 3), independentemente da matéria utilizada. Na pirólise lenta ou convencional, termólise lenta, ou também denominada carbonização, pretende-se a maximização da produção de carvão, minimizando os produtos líquidos e gasosos (Juniper, 2001 e Phan, A. *et al.* 2008). Realiza-se a pressão atmosférica, com temperaturas que rondam os 500 °C, baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de permanência no interior do reator. Na pirólise rápida e na *flash*, nas quais se obtém principalmente produtos gasosos e líquidos, as condições de pressão são variadas e as temperaturas de operação mais elevadas, os tempos de residência no reator são muito baixos e o tamanho das partículas tratadas são de tamanho pequeno a pó na pirólise *flash* (Sánchez, C. 2004).

Tabela 3. Condições de operação em diferentes processos de pirólise (Sánchez, C. 2004).

	<i>Carbonização</i>	<i>Rápida</i>	<i>Flash</i>
<i>Temperatura de operação (°C)</i>	300 - 700	600 - 1000	800 - 1000
<i>Taxa de Aquecimento (°C/s)</i>	0,1 - 1	10 - 200	≥ 1000
<i>Tempo de permanência (s)</i>	600 - 6000	0,5 - 5	< 0,5
<i>Tamanho (mm)</i>	5 - 50	< 1	< 0,5

As diferentes condições de operação dos processos de pirólise descritos influenciam de forma direta as percentagens dos produtos de reação que são obtidos, como ilustrado na Tabela 4. A fração líquida resultante de um processo de pirólise é normalmente referida com várias designações diferentes, como óleo de pirólise, bio óleo, biocombustível, ácido pirolenhoso, entre outros.

Tabela 4. Valores típicos de percentagem dos produtos de reação obtidos nos processos de pirólise (Bridgwater, A. 2004, Mohan, D. *et al.* 2006).

	<i>Carbonização</i>	<i>Rápida</i>
<i>Sólido (%)</i>	35	12
<i>Líquido (%)</i>	30	75
<i>Gasoso (%)</i>	35	13

A composição e a percentagem das frações líquidas condensadas variam também consoante a tecnologia utilizada (Cortez, L. *et al.* 2004). A pirólise rápida e *flash* maximizam a produção da fração líquida (Pokorna, E. *et al.* 2009). São misturas muito complexas de hidrocarbonetos, que podem ser adaptadas para a sua conversão em energia ou produtos químicos (Cheung, K. *et al.* 2011, Juniper, 2001).

É esperado um decréscimo no consumo de combustíveis petrolíferos no decénio 2010-2020, que será compensado pelo aumento do consumo de carvão e gás natural que pode ser obtido através de processos térmicos, como é o caso da pirólise. Esta permite a obtenção de carvão na forma de um resíduo rico em carbono após despolimerização do resíduo, assim como a obtenção de um gás de síntese que, dependendo da temperatura pode ser rico em metano e hidrogénio, após tratamento, e poderá substituir o gás natural (Castro, A. *et al.* 2012b).

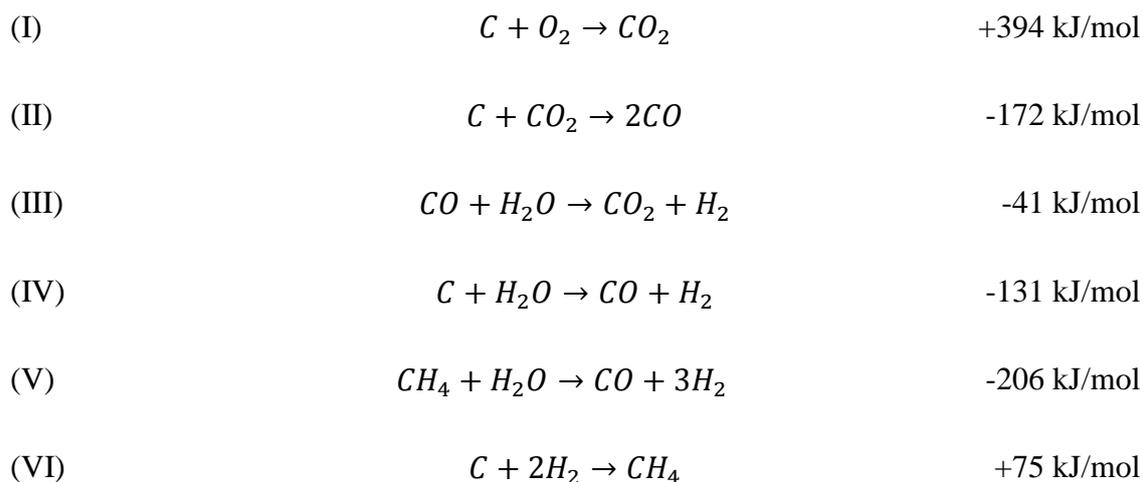
Gasificação

A gasificação é um processo de oxidação parcial em que os materiais orgânicos são convertidos numa mistura de compostos energéticos em fase gasosa, tipicamente formada por monóxido de carbono, hidrogénio e metano (Juniper, 2001). Neste processo de conversão termoquímica, o carbono é oxidado através da presença de oxigénio em quantidades inferiores ao estequiometricamente necessário à sua combustão completa (Castro, A. *et al.* 2010).

A gasificação pode ser definida como a conversão termoquímica em que a grande maioria do carbono presente é convertido num gás combustível (gás de síntese) por combustão

parcial do resíduo, através do fornecimento de um agente oxidante ao processo (Belgiorno, V. *et al.* 2003, Ahmed, I. *et al.* 2009, Filippis, P. *et al.* 2004, Jarunghammachote, S. *et al.* 2006 e Juniper, 2001). Os agentes oxidantes mais utilizados são oxigénio puro, vapor de água, ar ou ar enriquecido com oxigénio. O agente oxidante é escolhido consoante a composição do gás de síntese que se deseja obter (Ahmed, I. *et al.* 2009).

No processo de gasificação, as reações principais são de produção de monóxido de carbono (I e II) e para a produção de hidrogénio é adicionado vapor de água como agente oxidante (III a V) podendo originar, consecutivamente, a produção de metano (VI) (Heiskanen, L. 2011, Smith, B. *et al.* 2010).



As reações I e VI são exotérmicas e as reações II, III, IV e V endotérmicas, sendo conhecidas por reação de combustão (I), reação de *Boudouard* (II), reação de *water-gas shift* (III), reação de *Water gas* (IV), reação de *steam methane reforming* (V) e reação de hidrogasificação (VI) (Juniper, 2001).

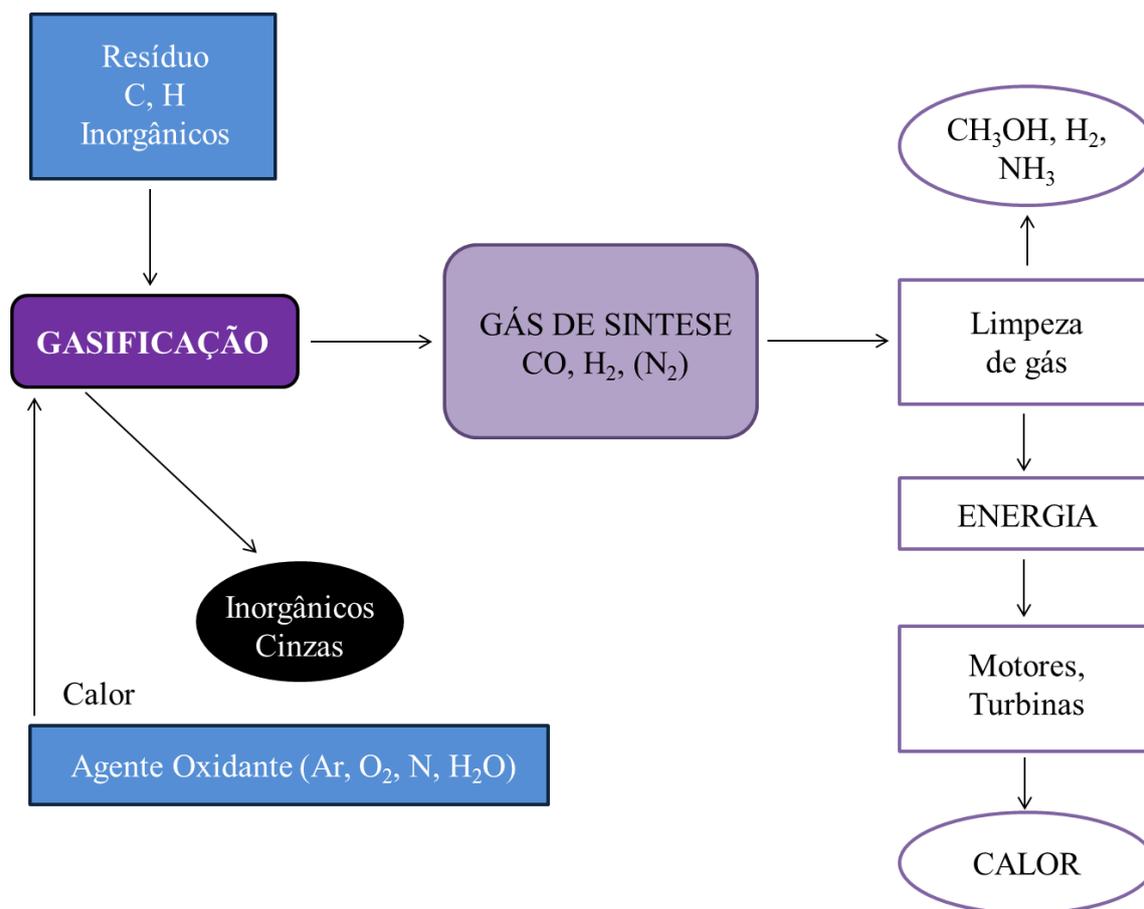


Figura 13. Diagrama estrutural de um processo de gasificação de resíduos (adaptado de Juniper, 2001).

No processo de gasificação, a grande maioria do carbono presente é convertido em fase gasosa (gás de síntese) através de reação de combustão parcial, enriquecida com agente oxidante (Figura 13). As temperaturas de operação alteram-se face ao agente oxidante utilizado, 900-1100 °C e 1000-1400 °C, quando se utiliza ar e oxigénio, respetivamente (Juniper, 2001). Devido ao fator económico, a gasificação com ar é a mais utilizada, embora deste processo resulte um gás com baixo poder calorífico, 4-6 MJ/Nm³, que contém até 60% de azoto na sua composição, comparativamente com a utilização de oxigénio puro no qual se obtém um gás com maior poder calorífico, 10-18 MJ/Nm³ (Juniper, 2001). O produto de reação obtido com maior relevância é um gás de síntese. Este pode ser utilizado por queima produzindo energia na forma de calor, permitindo equilibrar as necessidades térmicas do processo.

Na gasificação, o conteúdo energético dos resíduos é transferido para o gás produzido na forma de energia química, que pode ser aplicada diretamente em motores ou turbinas para a produção de eletricidade. O gás de síntese produzido pode também ser convertido em produtos químicos, recorrendo ao processo de Fischer-Tropsch, que utiliza catalisadores

para produzir hidrocarbonetos de cadeia linear utilizando como reagentes o monóxido de carbono e o hidrogénio, provenientes do gás de síntese produzido durante a gasificação (através da reação VII) (Srinivas, S. *et al.* 2007).



onde $-[CH_2] -$ é a base representativa da molécula de hidrocarbonetos produzida.

Na Figura 14 está representada esquematicamente, a relação direta entre o tipo de agente oxidante adicionado ao processo de gasificação e as propriedades e aplicações do gás de síntese que se obtém. O tipo de agente oxidante influencia o poder calorífico do gás produzido e conseqüentemente as suas aplicações.

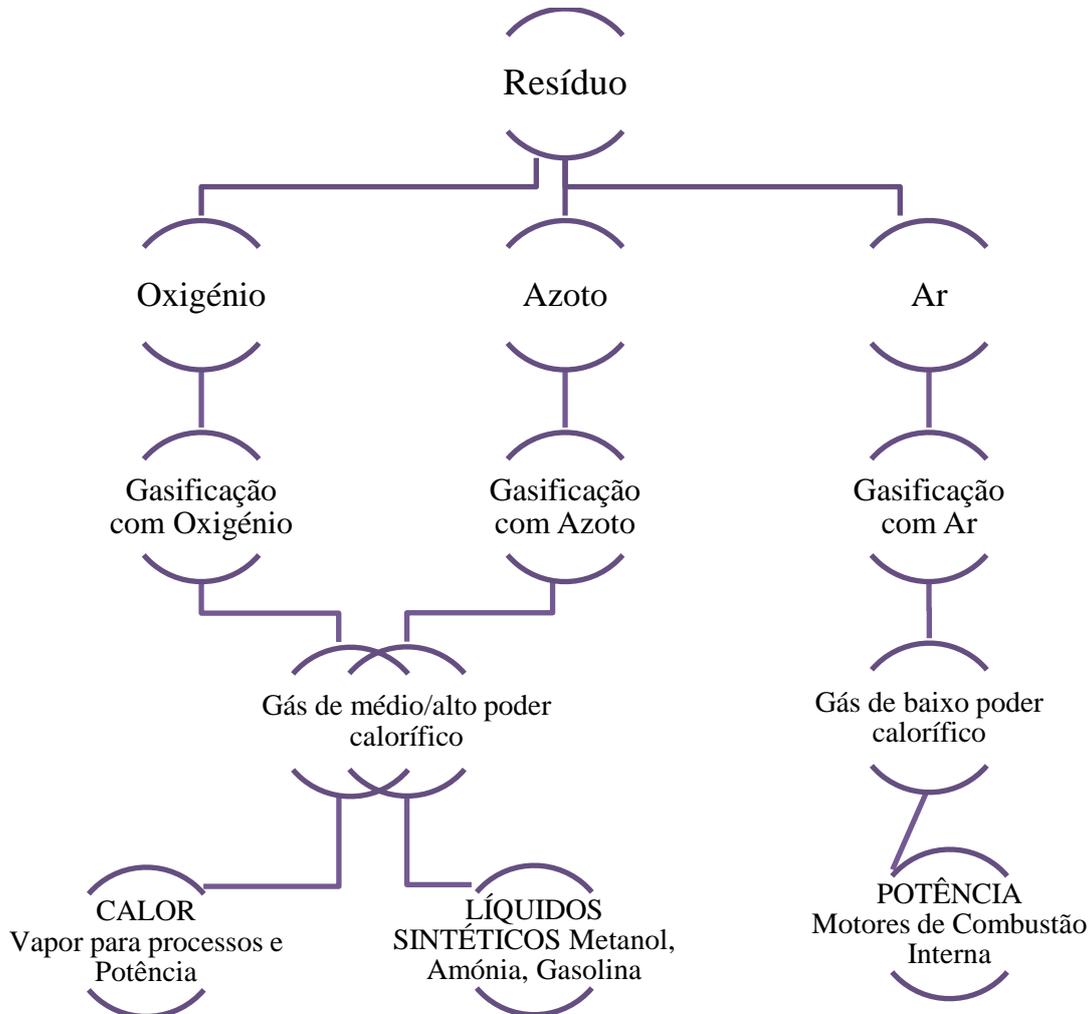


Figura 14. Influência da tipologia de agente oxidante no gás de síntese produzido (adaptado de Sánchez, 2004).

Pirólise e Gasificação

Os resíduos, tanto industriais como municipais, apresentam um elevado potencial energético, que pode ser aproveitado com recurso a técnicas de valorização, eventualmente culminando com a produção de energia e/ou de combustíveis alternativos (He, M. *et al.* 2009, Consonni, S. *et al.* 2012, Micco, G. *et al.* 2010 e Faravelli, T. *et al.* 2001). Dentro destas técnicas, destacam-se os processos de gasificação e de pirólise, alternativas com elevado potencial no que concerne à produção de combustíveis alternativos de energia (Grieco, E. *et al.* 2012, Zhao, X. *et al.* 2010, Marongiu, A. *et al.* 2003, Micco, G. *et al.* 2010, Consonni, S. *et al.* 2012 e Lee, K. *et al.* 2007). Apesar de ocuparem um lugar de destaque, por introduzirem a possibilidade de produção de combustíveis alternativos, para além da óbvia vantagem ambiental, o conhecimento acerca destes processos e das reações que lhes são subjacentes continua a ser algo insuficiente, o que, associado à menor experiência prática, tem limitado, de alguma forma, a introdução destas tecnologias no mercado.

A pirólise é uma das tecnologias mais aplicadas na valorização energética, sendo definida como um processo de degradação térmica, que provoca modificações químicas irreversíveis, de tipo endotérmico, sob ação do calor e em total ausência de oxigénio ou qualquer outro agente oxidante (Lewis, F. *et al.* 1976 e Lee, K. *et al.* 2007). Por seu lado, a gasificação ocorre na presença de um agente oxidante (ar, vapor de água, dióxido de carbono, etc.) de forma controlada e normalmente sem excesso em relação à estequiometria da reação de combustão. Em ambas as tecnologias, as características dos produtos de reação obtidos são totalmente influenciadas pela tipologia e constituição do resíduo, assim como pelas condições em que é realizado o ensaio, como a temperatura, a pressão e o tempo de residência no reator.

Estas são as principais diferenças relativamente ao processo de incineração/combustão que ocorre em meio oxidante, e normalmente com excesso de agente oxidante, como ilustrado na Figura 15.



Figura 15. Tipologia do processo de valorização energética em função da presença de agente oxidante, desde a sua ausência no processo de pirólise, ao seu excesso no processo de incineração.

Dada a grande experiência existente no que toca aos processos de incineração, muito superior à disponível para os processos de pirólise/gasificação, aquele processo apresenta-se, apesar de vários inconvenientes nas perspetivas de rendimento e ambiental, como sendo ainda o principal processo de valorização energética implementado em Portugal.

A natureza dos produtos obtidos nos processos de valorização energética de resíduos é influenciada por vários fatores, tais como a composição do resíduo a degradar, a temperatura, a pressão e o tempo de permanência no reator.

No caso da temperatura, quando esta é elevada, promove-se a formação de gases. A baixa temperatura, é favorecida a formação de óleos. Outro fator importante é a dimensão do resíduo, uma vez que esta irá influenciar diretamente o tempo de reação, já que, quanto menores forem as partículas do resíduo, mais fácil será a transferência de calor e maior a área reativa, e por conseguinte, mais rápido o processo. O teor de humidade também influencia estes processos, pois a evaporação da água consome parte da energia disponível e retarda as reações.

A Tabela 5 apresenta uma síntese das principais características e respetivas diferenças entre as três tecnologias.

Tabela 5. Síntese das principais características dos processos de pirólise, gasificação e incineração. (BREEF, 2006).

	<i>Pirólise</i>	<i>Gasificação</i>	<i>Incineração</i>
<i>Temperatura de Reação (°C)</i>	250 – 700	500 - 1600	800 - 1450
<i>Pressão (bar)</i>	1	1 - 45	1
<i>Atmosfera</i>	Inerte	O ₂ , H ₂ O	Ar
<i>Rácio Estequiométrico</i>	0	<1	>1
<i>Meio</i>	Não oxidante	Oxidação parcial	Combustão completa oxidativa
<i>Produtos formados:</i>			
<i>Gases</i>	H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂ , H _x C _y	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂
<i>Líquidos</i>	Óleo de pirólise e água	--	--
<i>Sólidos</i>	Cinzas, coque	Cinzas, escória	Cinzas, escória

Os produtos de reação obtidos nos processos de incineração, gasificação e pirólise encontram-se representados na Figura 16 e Tabela 5, sendo indicados os combustíveis potencialmente resultantes destes três processos. As reações de gasificação originam, principalmente, combustíveis gasosos que podem ser utilizados para queima em caldeiras ou turbinas em substituição de outros gases. Por sua vez, do processo de pirólise, resultam fundamentalmente combustíveis líquidos que podem ser utilizados em motores e ainda um resíduo carbonoso, com elevado valor energético.

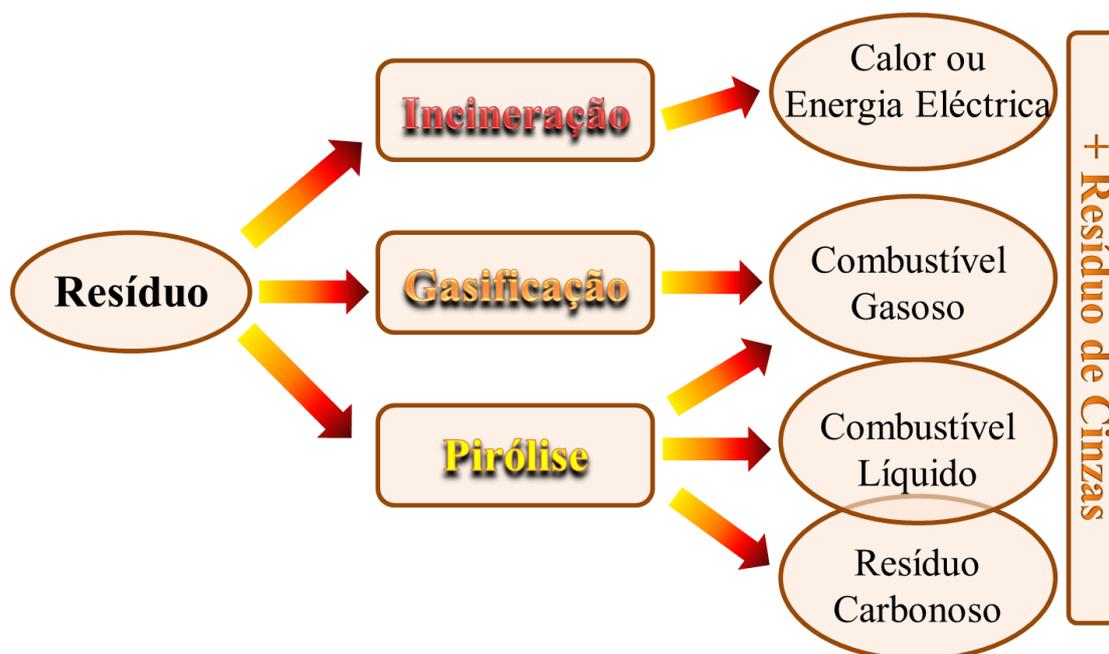


Figura 16. Combustíveis formados nos processos de incineração, gasificação e pirólise.

No processo de pirólise, a reação é endotérmica, pelo que é requerida uma fonte externa de calor para que se inicie e se mantenha a reação. Assim, um reator de pirólise é aquecido de forma indireta, ou seja, não lhe é fornecido qualquer agente oxidante.

Na gasificação, ao contrário do que ocorre num reator de pirólise, os compostos são direta e parcialmente queimados no interior do reator, através da introdução de um agente oxidante. A presença de um oxidante no interior do reator permite que ocorra uma combustão parcial, sendo o processo autotérmico, ou seja, não requer normalmente fonte externa de calor.

A gasificação pode ocorrer com a ajuda de diversos tipos de agentes oxidantes: o oxigénio (ou o ar que o contém), o vapor de água e o dióxido de carbono. Em todas as situações, o gás de síntese produzido é fundamentalmente constituído por monóxido de carbono e hidrogénio, sendo estes os componentes com interesse, do ponto de vista energético. Quando a gasificação ocorre com vapor de água, o teor de hidrogénio é mais elevado, decorrente da decomposição daquele óxido. No caso de a gasificação ser obtida com dióxido de carbono, o teor de monóxido de carbono é preponderante. Quando se utiliza o ar como agente oxidante, o gás de síntese tem menor poder calorífico, devido à presença de uma elevada quantidade de azoto.

Em qualquer dos processos, pirólise ou gasificação, os produtos finais, sejam óleo ou gás de síntese, são importantes, pois podem ser utilizados como fonte de energia. A produção preferencial do óleo de pirólise pode apresentar vantagens, não obstante possuir um poder calorífico inferior ao do gás de síntese, que contém elevada energia por unidade de volume e por isso requer menor espaço de armazenamento e é mais fácil de transportar. De notar que o óleo de pirólise pode conter carácter ácido elevado, o que o torna corrosivo. Esta acidez deriva da presença de ácidos carboxílicos formados durante o processo de pirólise e eventualmente do HCl que provém de compostos orgânicos clorados que se podem encontrar em alguns resíduos. Os gases produzidos no processo são usados para a produção de energia elétrica, embora, em alguns casos, não seja possível a sua utilização direta em caldeiras ou motores elétricos (é necessário proceder previamente à sua limpeza e tratamento). Dos sólidos formados, o resíduo carbonoso pode ser aproveitado, enquanto as cinzas dos processos são geralmente depositadas em aterro sanitário, embora apresentem um forte potencial técnico de aproveitamento como material para construção civil (incorporação em cimentos, misturas betuminosas ou em enchimentos de aterros sanitários).

Despolimerização catalítica

Os processos de degradação de plásticos, na maioria dos casos, decorrem por combinação de efeitos catalíticos e térmicos, que não podem ser isolados ou dissociados.

Diversos autores estudaram a influência de diferentes catalisadores nos mecanismos de degradação térmica de vários materiais plásticos. De acordo com Agualdo e Serrano (1999), em comparação com a clivagem simples do polímero por efeitos térmicos, a degradação catalítica apresenta uma série de vantagens significativas:

- ✓ Ao contrário do que acontece na decomposição térmica, as moléculas do polímero quebram na presença de catalisadores a temperaturas muito baixas;
- ✓ Quando comparado à mesma temperatura, o processo de *cracking* catalítico de polímeros apresenta melhores rendimentos do que a degradação térmica, resultando numa maior energia de ativação;

- ✓ Os produtos derivados do *cracking* catalítico de plásticos são de melhor qualidade do que aqueles obtidos por decomposição térmica, aumentando a possibilidade de obter certos produtos de forma seletiva.

Segundo Muñoz (2008) existem dois métodos para a realização de degradação catalítica de polímeros:

- O *cracking* catalítico de polímeros, mediante o contacto direto do polímero com o catalisador;
- O *cracking* térmico do polímero e posterior *cracking* catalítico dos compostos de pirólise.

O mecanismo de *cracking* catalítico de hidrocarbonetos ocorre através da formação de carbocatiões, como intermediários reacionais, que reagem em contacto com catalisadores possuindo ácidos de Brønsted (centros dadores de prótons) ou de Lewis (centros recetores de eletrões).

Os catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de uma reação química sem que estas sofram qualquer tipo de alteração. Geralmente é necessário uma pequena quantidade para que atuem, mas permitem a transformação de quantidades apreciáveis de reagentes.

Vários tipos de catalisadores são utilizados no *cracking* catalítico de polímeros, sendo enfatizado o efeito dos catalisadores sólidos ácidos, tais como catalisadores zeolíticos. A força ácida do catalisador utilizado é responsável pelo produto obtido no processo pirolítico dos materiais plásticos. Os catalisadores com centros ácidos fortes catalisam o *cracking* de hidrocarbonetos mais leves e os catalisadores com centros ácidos mais fracos conduzem à obtenção de maior quantidade de produtos líquidos (Sakata *et al.*, 1999).

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta constituída por tetraedros de SiO₄ e AlO₄, ligados entre si através de um átomo de oxigénio comum, para formar unidades básicas de construção, e com cavidades ocupadas por iões e moléculas de água com grande liberdade de movimento, que permitem a troca iónica.

A fórmula empírica dos zeólitos é a seguinte:



onde, M é um catião pertencente ao grupo IA ou IIA ou um catião inorgânico, n é o eletrão de valência e w representa a água contida nos espaços vazios do zeólito.

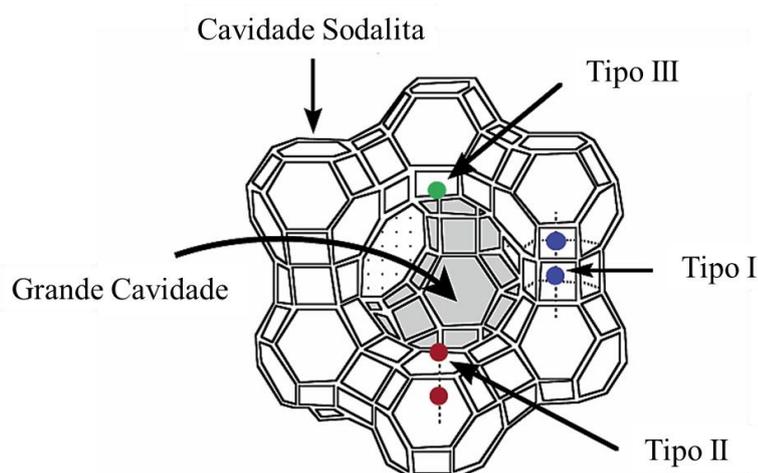


Figura 17. Estrutura de um zeólito. Os vértices representam os átomos Si ou Al e as arestas representam pontes de oxigénio (adaptado de Costa, 2009).

As propriedades destes materiais podem variar consoante a aplicação desejada, ou seja, é possível controlar o tamanho dos poros, a força e a concentração dos centros ácidos, durante a sua síntese.

A acidez e a restrição espacial dos zeólitos são responsáveis pelas suas propriedades catalíticas. Nos zeólitos, o controlo da acidez é muito importante para a eficiência do processo de catálise.

Várias são as técnicas disponíveis e que podem ser utilizadas para o tratamento de resíduos independentemente da sua tipologia e composição. Para cada um dos processos térmicos são obtidos diferentes produtos de reação (sólidos, líquidos ou gasosos) com diferentes composições, estando intrinsecamente relacionados com o tipo de agente oxidante, e com a gama de temperaturas de operação. Assim, consoante a aplicação pretendida do produto de reação, também este preferencial, uma das tecnologias pode ser aplicada (Figura 18).

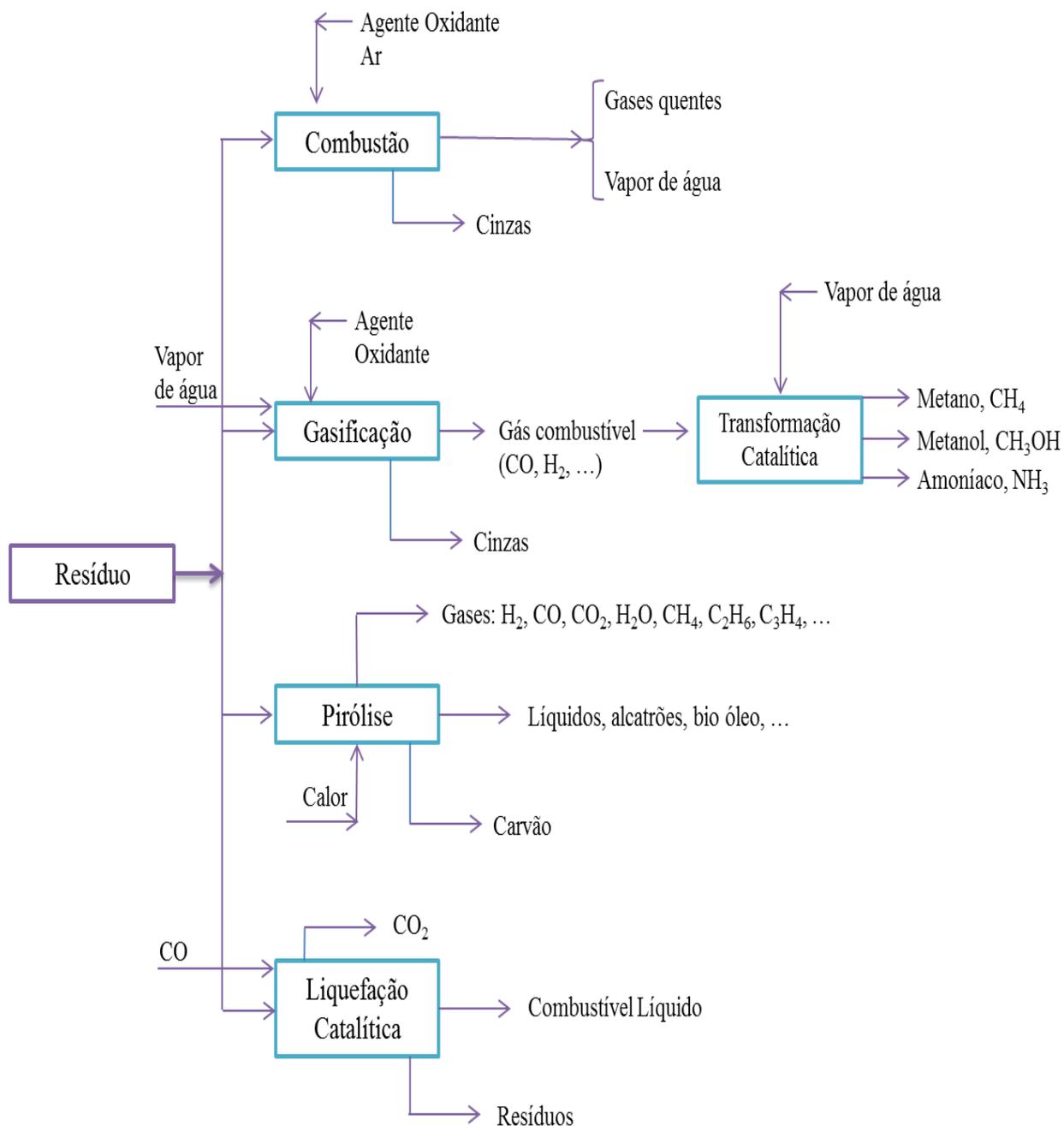


Figura 18. Processos de tratamento térmico aplicados em resíduos (adaptado de Sánchez, 2004).

2.3.2. Reciclagem Mecânica

Consiste na combinação de um ou mais processos (extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão entre outros) para a conversão dos resíduos poliméricos em

produtos com características semelhantes às do produto original que foi produzido por matérias virgens. (Piva, A. et al. 1999, Spinacé *et al.* 2005 e Romão, W. *et al.* 2009).

Dentro da reciclagem mecânica, a separação entre o que pode ser considerado reciclagem primária e secundária é a origem do resíduo polimérico. Quando o resíduo a ser reciclado provém do sector industrial denomina-se reciclagem primária; no caso de resíduos pós-consumo, provenientes dos resíduos sólidos urbanos, o processo é denominado reciclagem secundária (Spinacé *et al.* 2005 e Romão, W. *et al.* 2009).

Para a sua concretização é necessário proceder a algumas etapas processuais como a separação do resíduo, moagem, lavagem, secagem e transformação do resíduo no produto acabado (Spinacé *et al.* 2005). Assim, após separação, os diferentes tipos de plásticos são fragmentados em pequenas partes. Posteriormente, o plástico é submetido a uma etapa de lavagem com água para retirar eventuais contaminantes, caso existam, sendo necessário que a água utilizada na lavagem seja tratada para reutilização ou descarga. Segue-se a etapa de aglutinação, que para além de completar a secagem, imprime a compactação do material, reduzindo assim o seu volume. Este segue para a extrusora, onde é fundido e a sua massa plástica tornada homogénea. Pode ou não ser submetido a processo de granulação, dependendo do destino final do produto acabado (*Reciclagem de plástico, Jornal Ambiente Brasil*).

2.3.3. Reciclagem Energética

Quando as tipologias de reciclagem definidas anteriormente não forem processual ou economicamente viáveis, é possível a compactação e subsequente incineração dos resíduos poliméricos, convertendo a energia química contida nos mesmos em energia calorífica ou eléctrica (Spinacé *et al.* 2005, Porteous, A. 2001, Puna, J. *et al.* 2008 e Coltro, L. *et al.* 2008). Os gases produzidos durante o processo são tratados para reduzir o impacto ambiental sobre a atmosfera e as cinzas resultantes do processo de incineração são dispostas em aterros sanitários (Zaioncz, S. 2004).

Incineração

A incineração é um processo com estágios múltiplos que ocorrem num único reator ou forno, ou seja (Juniper, 2001 e DL 85/2005 de 28 de Abril):

$$\text{Incineração} = \text{Pirólise} + \text{Gasificação} + \text{Oxidação Térmica}$$

A incineração é amplamente utilizada não só para promover a destruição da fração orgânica do resíduo como também para a diminuição do seu volume (Morris, M. *et al.* 1998 e Jarungthammachote, S. *et al.* 2006), recorrendo à oxidação térmica a altas temperaturas (≈ 900 °C). Esta é aplicada principalmente em resíduos perigosos sejam eles sólidos, líquidos, gasosos ou até mesmo pastosos (Júnior, N. *et al.* 2011), uma vez que tem a capacidade de eliminar a sua perigosidade e toxicidade (Mazzer, C. *et al.* 2004). No final da incineração obtém-se, como produto de reação, cinzas, que representam uma pequena parte do volume do resíduo inicial, contribuindo assim para minimizar o problema da sua ocupação espacial e lotação de aterros sanitários. O produto gasoso obtido, pode conter poeiras e componentes tóxicos, o que obriga a tratamentos de filtragem e de purificação, onerando o processo de incineração. A formação de produtos indesejáveis, como é o caso das dioxinas e furanos, ocorre frequentemente quando se incinera resíduos sólidos urbanos (Kim, J. *et al.* 2011, Miskolczi, N. *et al.* 2009, Porteous, A. 2001, Porteous, A. 2005, Ali, M. *et al.* 2005, Braun, D. 2002 e Júnior, N. *et al.* 2011). Por fim, a energia calorífica libertada durante o processo de queima, pode ser aproveitada na forma de calor ou conduzida para a produção de eletricidade (Williams, E. *et al.* 1997).

Uma variante da incineração que se apresenta como mais vantajosa, atendendo aos custos associados, é a co-incineração. Esta visa o aproveitamento dos fornos das cimenteiras ou das cerâmicas para simultaneamente ao processo de produção queimar os resíduos perigosos, aproveitando energeticamente os mesmos. A grande desvantagem prende-se com a grande variação de temperaturas durante o seu funcionamento, e o desgaste dos filtros, podendo este contribuir para a libertação de gases tóxicos sem tratamento para a atmosfera (STC, 2008).

2.4. Reatores

Qualquer processo térmico para o tratamento ou valorização de resíduos necessita de um reator onde as reações térmicas possam ocorrer. Os reatores podem ser de vários tipos, dependendo da tecnologia a aplicar, da temperatura e pressão de operação, da tipologia de resíduo e essencialmente das entradas e saídas de gás, gás de oxidação e produzido, respetivamente.

Os reatores podem ser contínuos, descontínuos ou semicontínuos. O reator dimensionado no presente trabalho é descontínuo, uma vez que nem entra nem sai material durante a reação, apenas é abastecido antes do ensaio se iniciar seguindo o plano de temperaturas estipulado, deixando-se reagir durante o tempo pré-determinado ou adequando consoante necessidade de pressão. Após o término da reação é removido o resíduo na forma de cinzas, que permanece armazenado no interior do reator, funcionando assim como *batch*. Um reator contínuo é constantemente alimentado com resíduo e removido também de forma contínua a cinza resultante da reação; enquanto um reator semicontínuo é alimentado com resíduo e removidas as cinzas, mas não de forma contínua, apenas consoante a necessidade da reação.

O reator dimensionado não tem leito, embora haja vários reatores usados com os mesmos propósitos que apresentam leito, fixo ou fluidizado. Um reator de leito fixo é constituído por tubos com partículas catalisadoras que operam verticalmente. Estas partículas podem variar na sua forma (granular, cilíndrica ou esférica) ou serem em forma de malha de arame. O leito fluidizado geralmente é utilizado em reações entre um sólido e um fluído, geralmente gasoso. Neste caso, o gás é feito passar entre as partículas sólidas a um fluxo suficiente para o manter em suspensão. Com o rápido movimento de partículas é obtido um elevado grau de uniformidade de temperatura, evitando a formação de pontos quentes.

Neste trabalho, foi dimensionado e construído um reator vertical sem leito, estando dimensionado de forma versátil para funcionar tanto como *updraft* (também chamado de contracorrente) como *downdraft* (também intitulado de concorrente). Os reatores verticais de leito fixo podem ser divididos entre *updraft*, *downdraft* ou *crossdraft* (ou de fluxo cruzado), dependendo da localização da entrada de agente oxidante e da saída do gás de síntese produzido ao longo do ensaio.

O reator dimensionado, tem uma abertura superior para a entrada do resíduo e funciona por *batch* tendo de ser reabastecido no final de cada ensaio. As cinzas geradas durante o processo são recolhidas num recipiente na parte inferior do reator.

Um reator *updraft* caracteriza-se por ter a saída de gás de síntese localizada no topo do reator, daí o seu nome. Nesta tipologia de reator, o agente oxidante é introduzido na parte inferior do reator, fazendo com que a zona de oxidação seja a primeira, seguida das zonas de redução, pirólise e secagem, onde o gás formado é recolhido. A movimentação do gás dá-se no sentido ascendente. A zona de secagem serve para evaporação da humidade contida na amostra de resíduo.

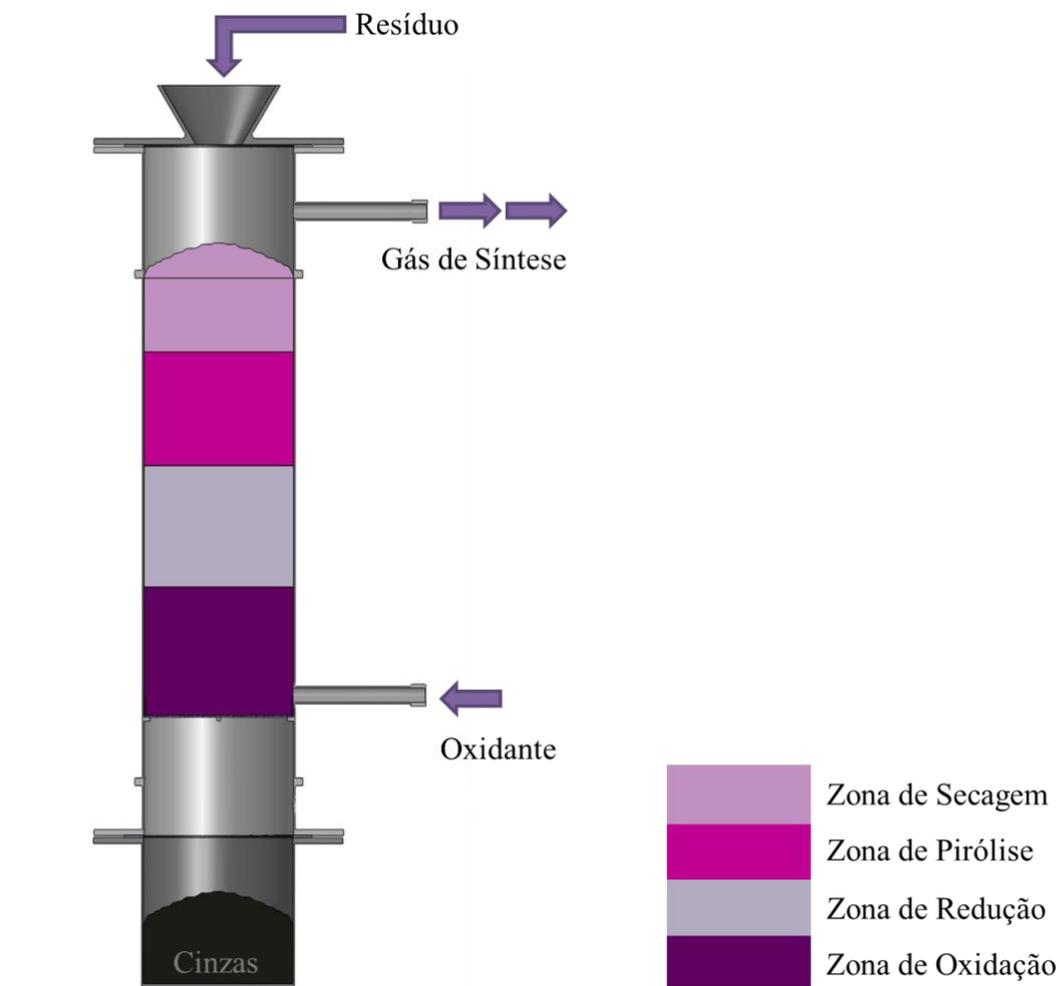


Figura 19. Desenho demonstrativo de reator *updraft*, com as respetivas zonas de reação.

Os reatores *updraft* apresentam boa eficiência térmica, uma vez que os gases quentes provenientes da zona de oxidação aquecem o resíduo na passagem. A simplicidade da sua construção é uma grande vantagem, no entanto, o gás produzido é bastante impuro. O facto dos produtos da zona de pirólise serem arrastados pelo fluxo ascendente de gás faz com que estes não sofram *cracking* na zona de combustão, podendo resultar no entupimento das tubagens de saída do gás (Sánchez, C. 2004).

As reações que ocorrem nas zonas de redução e de oxidação de um reator *updraft* são:

- Zona de redução:



- Zona de oxidação:



O reator *downdraft* difere do *updraft* na localização da saída do gás de síntese formado no processo, que, tal como o nome sugere, é feita na parte inferior do reator. A entrada de agente oxidante no reator também é distinta, sendo feita através de duas entradas situadas na parte central do reator. Estas entradas de agente oxidante alteram a disposição das zonas de reação, sendo a zona de oxidação na parte central (onde se localiza a entrada do agente oxidante), acima desta as zonas de pirólise e secagem e abaixo a zona de redução.

Os reatores *downdraft* são os mais comercializados e por sua vez os mais utilizados, tanto em investigação como em plataformas industriais. Nos reatores *downdraft*, as zonas de oxidação e de redução estão posicionadas de forma oposta aos reatores *updraft*, uma vez que o fluxo de agente oxidante é o mesmo que o de entrada de resíduo, fluxo ascendente, o que justifica que a zona de oxidação seja seguida da zona de redução. (Sánchez, C. 2004)

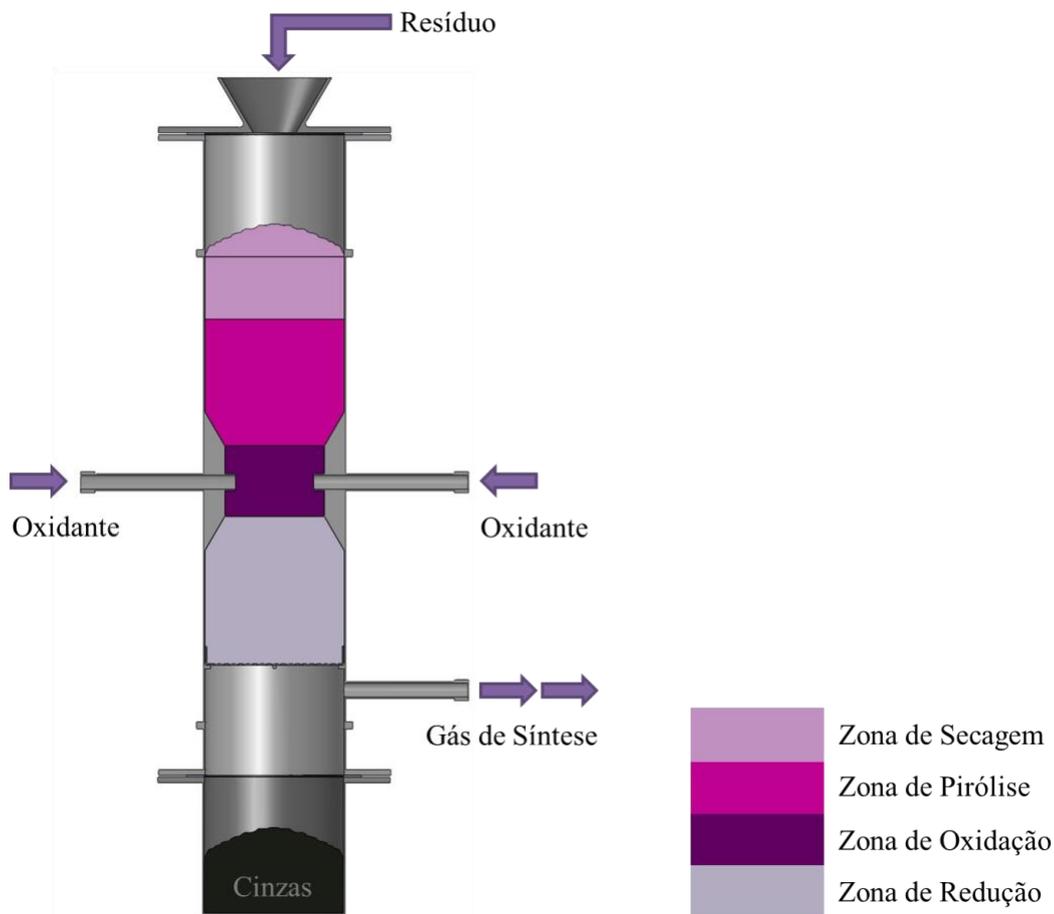


Figura 20. Desenho demonstrativo de reator *downdraft*, com as respetivas zonas de reação.

Ao contrário do que acontece no reator *updraft*, no reator *downdraft* há *cracking* em condições controladas, uma vez que os produtos da zona de pirólise (alcatrões e voláteis) são obrigados a atravessar a zona de oxidação. Assim, os alcatrões são convertidos numa fase mais leve – coque - e o gás de síntese fica assim livre destes compostos. Considerando este facto, é compreensível que a forma como os reatores *downdraft* estão organizados seja a sua principal vantagem. Para evitar que as temperaturas baixem na zona de oxidação, o que levaria a não haver condições de *cracking* contaminando o gás de síntese, o diâmetro interno do reator apresenta um estrangulamento nesta zona. É precisamente na zona onde o diâmetro interno diminui, que se encontram as entradas de agente oxidante, de forma a garantir uma distribuição mais eficiente e uniforme do oxidante (Sánchez, C. 2004).

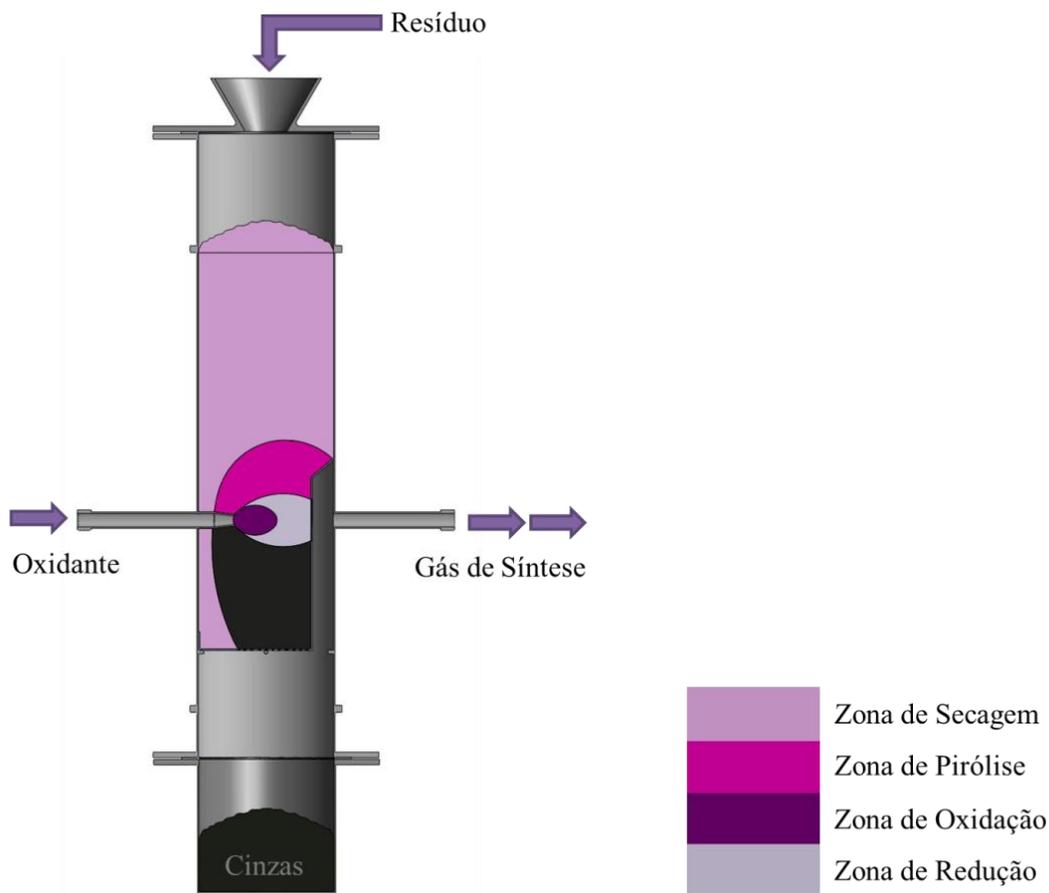


Figura 21. Desenho demonstrativo de reator *crossdraft*, com as respetivas zonas de reação.

Por fim, o reator *crossdraft* apresenta tanto a entrada de agente oxidante como a saída do gás de síntese formado pela zona central do reator (Figura 21). Assim, a zona de oxidação ocorre com a entrada do agente oxidante e a zona de redução antes da saída do gás de síntese formado. A zona de pirólise acontece acima destas e a zona de secagem entre a entrada do resíduo e a zona de pirólise. No reator *crossdraft* a saída do gás de síntese produzido situa-se à mesma altura da entrada de agente oxidante (Sánchez, C. 2004).

Um reator perfeito deveria ter a capacidade de produzir um gás de síntese limpo e com grande potencial, independentemente da tipologia do resíduo. Deveria ser eficiente em funcionamento e manutenção, economicamente acessível, resistente e de longa duração.

Antes da escolha sobre o tipo de reator a construir, é necessário fazer um levantamento da tipologia e constituição do resíduo a trabalhar e uma sucessiva avaliação das características mais importantes no processo.

2.4.2. Pirólise de Resíduos Poliméricos

A pirólise de resíduos poliméricos, especialmente plásticos, apresenta um papel importante na medida que os converte em hidrocarbonetos com valor económico, que podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria petroquímica (Costa, P. *et al.* 2007). É uma técnica especial que também pode ser vista como etapa de tratamento ou separação seletiva de compostos aproveitando a diferente força de ligação que os une.

A pirólise de resíduos plásticos ocorre sob condições relativamente moderadas de pressão e temperatura. Durante este processo, a estrutura polimérica do resíduo é quebrada, produzindo espécies intermediárias de menor dimensão (radicais ou iões). Estes fragmentos podem ainda reagir e produzir uma mistura de moléculas mais pequenas de hidrocarbonetos, independentemente de estas se apresentarem na natureza, no estado gasoso, líquido ou sólido. Para além das reações de despolimerização, várias outras reações secundárias podem ocorrer (Costa, P. *et al.* 2007).

2.4.3. Reciclagem de resíduos com PVC

A presença de teores significativos de PVC na composição dos resíduos plásticos, provenientes do setor municipal e do industrial, causa problemas de poluição, nomeadamente a formação de ácido clorídrico, a libertação de gás cloro e dioxinas (Kamo, T. *et al.* 1996, Ali, M. *et al.* 2005 e Braun, D. 2002). O facto de ser libertado ácido clorídrico durante a degradação térmica do PVC promove fenómenos de corrosão dos equipamentos, desincentivando a implementação de processos térmicos de valorização nesta tipologia de resíduos e a consequente produção de gás de síntese (Kakuta, Y. *et al.* 2008, Zevenhoven, R. *et al.* 2002 e Kim, S., 2001).

Na perspetiva de valorização energética dos resíduos que contêm PVC, a pirólise é considerada por vários autores (Zevenhoven, R. *et al.* 2002, Kim, S. 2001, Ma, S. *et al.* 2002, Jaksland, C. *et al.* 2000, Qiao, W. *et al.* 2006, Qing-lei, S. *et al.* 2007, Saeed, L. *et al.* 2004) como a técnica mais promissora para promover a degradação térmica da molécula de PVC (C_2H_3Cl), isto porque, através da quebra das ligações de cloro por degradação térmica, o cloro é libertado e pode assim ser recuperado na forma de ácido clorídrico ou cloreto (Tanaka, Y. *et al.* 2007), com potencial valor económico. Por esta

via, no final do processo de pirólise, serão formados como produtos de reação estruturas poliaromáticas (compostos clorados) e um resíduo rico em carbono (Blazevska-Gilev *et al.* 2010). Este resíduo pode ser valorizado energeticamente ou aproveitado para fins de adsorção, através da ativação das suas propriedades adsorptivas.

Para esta tipologia de resíduos com PVC na sua composição, a abordagem de gestão normalmente considerada é a sua deposição em aterro sanitário, que é uma solução a evitar não só em termos de política ambiental, como na perspetiva económica (Kim 2001 e Ma *et al.* 2002).

O processo de degradação térmica do PVC ocorre através de uma série de reações químicas em cadeia, catalisada pelo HCl, que é formado durante o processo (Rodolfo e Mei 2007).

O processo de valorização energética, partindo de resíduos poliméricos com teores significativos de PVC, implica a remoção prévia do cloro, antes de ser produzida qualquer energia proveniente destes resíduos (Castro, A. *et al.* 2012b). Desta forma, é possível a valorização da fração desclorada, por meio de um processo energético.

O interesse no desenvolvimento deste processo resulta do facto desta tipologia de resíduos apresentar grande potencial para valorização energética, através de um processo de valorização aplicado ao material obtido após a remoção do cloro nele contido.

Neste contexto, este estudo apresenta uma solução para a completa valorização de resíduos com PVC na sua composição, que se realiza em duas fases distintas. A primeira fase corresponde à remoção de cloro presente nos resíduos que contêm PVC, através de processo de pirólise a baixa temperatura, e a segunda fase promove a valorização energética, por pirólise a temperatura mais elevada da fração desclorada para a produção de um gás de síntese com elevado poder combustível. O cloro poderá ser fixado na forma de solução aquosa de ácido clorídrico ou, alternativamente, na forma de cloreto de cálcio ou sódio, dependendo da solução na qual é recolhido, água, óxido de cálcio ou hidróxido de sódio, respetivamente. Tanto da aplicação de um processo desta natureza, como do tratamento de resíduos poliméricos com PVC resultarão, pelo menos, três grandes benefícios ambientais:

- ✓ Alternativa à deposição em aterro sanitário;
- ✓ Vantagens económicas, por redução dos custos inerentes à sua gestão;
- ✓ Criação de três produtos de reação com valor associado, ácido clorídrico concentrado, resíduo carbonoso rico em carbono e gás de síntese rico em hidrogénio.

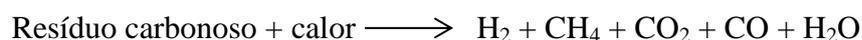
As reações do tratamento em duas fases podem ser esquematizadas da seguinte forma (Zevenhoven, *et al.* 2001):

➤ **1ª Fase:**



Recorrendo ao processo de pirólise a baixa temperatura para remoção do cloro.

➤ **2ª Fase:**



Através da valorização energética da fração remanescente, previamente desclorada.

2.4.4. Objetivo de reciclagem do PVC

No âmbito da temática da reciclagem de resíduos com PVC, a indústria europeia de PVC impôs uma ambiciosa meta de reciclagem de 800 000 toneladas de PVC até 2020. Um compromisso assumido pelo setor industrial europeu de PVC, visando a promoção da melhoria dos processos de produção e dos produtos desenvolvidos com vista à diminuição das emissões geradas, do investimento em tecnologias de reciclagem e o incentivo à recolha seletiva e reciclagem dos resíduos. Esta prevê também a diminuição do impacto ambiental relativo à produção de PVC, promover o uso de aditivos de forma responsável, o apoio aos programas de reciclagem e recolha, assim como a promoção de diálogo social entre todas as partes interessadas na reciclagem.

Vinyl 2010 é o nome da organização que foi fundada no âmbito do compromisso voluntário assumido pela indústria europeia de PVC, para ajudar no cumprimento dos objetivos a que se propuseram, nos primeiros 10 anos.

Os primeiros resultados foram divulgados no ano de 2010 com a apresentação da *Vinyl 2010*:

“Foram reciclados em toda a Europa, na rede de recicladores de PVC do Vinyl 2010, só em 2010, resíduos de PVC pós-consumo não regulamentados, no montante de 260 842 toneladas, um valor que se encontra muito acima do objetivo inicial de reciclar 200 000 toneladas anuais por volta de 2010.”

www.vinylplus.eu

Dentro da iniciativa *Vinyl 2010* foi criada em Junho de 2003 o projeto *Recovinyl*, que apoia empresas de reciclagem de resíduos promovendo a reciclagem de fluxos de PVC não regulamentados. Desta forma, o *Recovinyl* atribui incentivos financeiros para apoiar a reciclagem de resíduos de PVC, assegurando um fornecimento regular de resíduos de PVC pós consumo para reciclagem. Reconhecem-se fluxos não regulamentados, aqueles que não se enquadram no abrigo de nenhuma legislação. O *Recovinyl* tem como parceiros empresas consumidoras, municipais, de gestão de resíduos, recicladoras e também os governos locais e nacionais, assim como a Comissão Europeia. O *Recovinyl* foi criado para incentivar a reciclagem de resíduos de PVC, na medida em que compensa os elevados custos da sua reciclagem comparativamente com outras soluções de fim de vida dos resíduos, bem mais económicas, como o caso da deposição em aterro.

Em 2007 foi criado um fundo sem fins lucrativos – *Vinyl Foundation* – com o objetivo de melhorar a eficiência de recolhas dos fundos destinados ao financiamento da potenciação da técnica de reciclagem dos resíduos pós-consumo junto das empresas transformadoras de resíduos de PVC. No ano de 2010, foram angariados 780 000 € pela *Vinyl Foundation*.

Finda a *Vinyl 2010*, foi criada a *VinylPlus*, o novo compromisso voluntário para a década seguinte, e última, até 2020 por parte da indústria europeia do PVC. Durante este tempo, estão propostos desafios sobre a sustentabilidade colocados no PVC e estabelecer um enquadramento a longo prazo para o desenvolvimento sustentável de toda a cadeia de valor da indústria do PVC. Como principal meta a atingir surge a reciclagem de 800 000

toneladas/ano em 2020, das quais 100 000 toneladas correspondem a resíduos de PVC de difícil reciclagem.

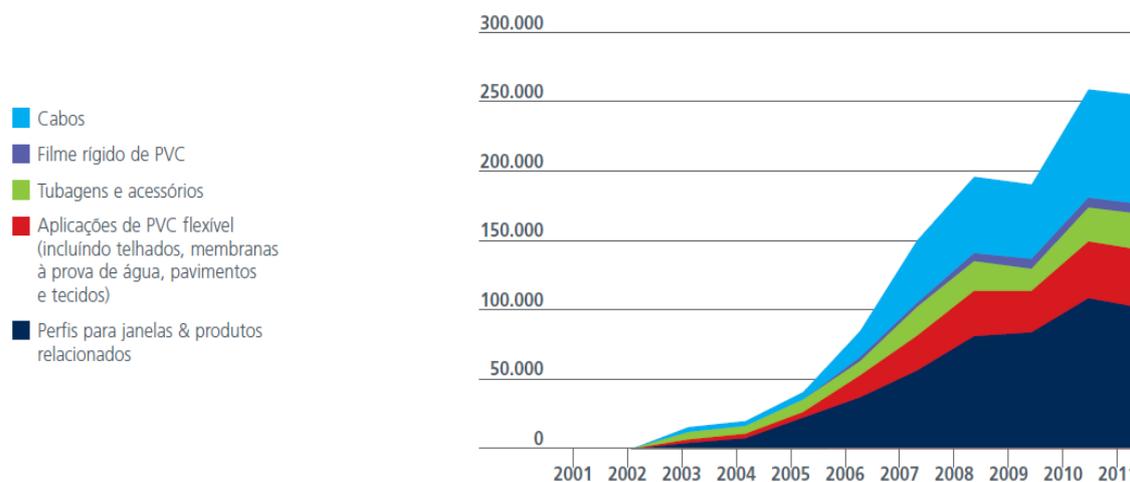


Figura 22. Toneladas de resíduos de PVC reciclados até 2011, englobando assim o *Vinyl 2010* e o *VinylPlus* (Relatório acompanhamento *VinylPlus*).

Alcançar os objetivos propostos pela indústria europeia de PVC, implica um apoio ativo na cadeia de valor do PVC assim como um ambiente político em toda a Europa que continue a incentivar por um lado a não deposição de resíduos com potencial de reciclagem dos aterros e por outro, a compra de produtos reciclados para serem utilizados como matéria-prima.



3

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 DTA/TGA

3.2 FRX

3.3 Análise Elementar

3.4 Calorimetria

3.5 MEV

3.6 Analisador de Gases

3.7 Cromatografia Gasosa



Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Para obter o total conhecimento das amostras antes e depois de serem submetidas aos ensaios de pirólise a baixa temperatura e aos de valorização energética, recorreu-se a várias técnicas que permitiram a sua caracterização.

Uma das técnicas mais amplamente utilizadas no estudo de reações de decomposição de polímeros é a análise termogravimétrica (TGA) (Marcilla e Beltrán, 1996). Esta foi a técnica usada no presente trabalho, a fim de estudar o comportamento térmico e determinar a relação entre a taxa de descloração do PVC e a temperatura ideal em que deveria ocorrer o tratamento térmico, sob uma atmosfera inerte. Todas as amostras de PVC puro, pesadas rigorosamente, foram submetidas a ciclos de aquecimento, sendo registada a sua perda de peso ao longo de um ciclo térmico programado (Slapak *et al.*, 2000b).

Foi efetuada a análise química por espectrometria de fluorescência de Raios-X (FRX), para determinação dos teores dos vários elementos presentes nas amostras antes e após os ensaios. A composição elementar por recurso à análise dos elementos carbono, hidrogénio e azoto para se conseguir fechar o balanço com os elementos obtidos na análise por FRX, foi efetuada através de análise elementar. A quantidade de carbono em adição à análise do poder calorífico, analisado através de calorimetria, são análises fundamentais para avaliar o potencial da amostra para valorização energética. As análises aos gases de síntese obtidos foram subcontratadas externamente, não sendo descritas neste capítulo, apenas apresentados posteriormente os resultados obtidos.

3.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas - DTA/TGA

Os ensaios foram realizados em equipamento DTA/TGA 2960 TA Instruments (Figura 23), sob atmosfera inerte controlada, obtida por um fluxo constante de hélio sobre as amostras de PVC puro. As curvas de DTA e TGA resultantes são simultaneamente inseridas num gráfico de eixo Y duplo para a impressão digital do DTA e a perda ou ganho de peso da TGA sejam diretamente comparados com o aquecimento ou arrefecimento das amostras. A DTA identifica as regiões de temperatura e a magnitude dos eventos críticos durante um processo de secagem ou queima. A TGA mede a perda ou ganho de peso de um material a partir de secagem ou a partir de reações químicas.

Os ensaios foram conduzidos partindo da temperatura ambiente até cinco diferentes temperaturas máximas: 250, 275, 300, 325, e 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para verificar a degradação do PVC, tal como mencionado na literatura. Depois de atingidas as temperaturas de ensaio, foi mantida a temperatura máxima atingida durante 360 min, a fim de verificar se a reação prossegue à temperatura selecionada. O fluxo de calor (fluxo de calor por peso corrigido em W/g) e o peso da amostra foram registados continuamente. A quantidade de amostra utilizada nos ensaios de DTA/TGA variou entre 29,8 e 44,9 mg.



Figura 23. Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios de comportamento térmico, DTA/TGA 2960 TA Instruments.

3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X - FRX

Para caracterizar as quantidades dos elementos químicos presentes nas amostras de PVC puro utilizado nos ensaios de DTA/TGA e do resíduo carbonoso produzido como resultado da sua descloração, sob condições de pirólise, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) da Philips, modelo X'Unique II. A técnica de FRX é muito utilizada e determina a presença e teor de elementos químicos com número atômico superior a 10. Os ensaios foram realizados em atmosfera composta por 90% árgon e 10% metano a pressão atmosférica.



Figura 24. Fotografia do equipamento utilizado para a realização das análises de composição química, espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) da Philips, de modelo X'Unique II.

3.3 Análise Elementar

Para a realização das análises elementares das amostras originais de resíduo carbonoso, teor em carbono, hidrogénio e enxofre, foi utilizado um analisador elementar TruSpec Elemental Determinador, modelo TruSpec CHN, da Leco.



Figura 25. Fotografia do equipamento utilizado para a realização das análises elementares, TruSpec CHN da LECO.

3.4 Calorimetria

A análise do poder calorífico das amostras originais e de resíduo carbonoso foi realizada com recurso a um Calorímetro Isoperibol AC500 que possui um sistema de medição de água e uma estação de enchimento da bomba integrada. Um microprocessador mede a temperatura da água com uma precisão de 0,0001 °C, a cada seis segundos, com um termómetro eletrónico.



Figura 26. Fotografia do calorímetro utilizado para as análises de PCI, AC500 da Leco.

3.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento - MEV

Na análise de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) determinou-se a evolução microestrutural, fez-se uma caracterização morfológica e avaliou-se a presença de alguns elementos químicos na amostra de resíduo carbonoso. As análises foram realizadas no CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto, com recurso a um Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (*Schottky*) com Microanálise por Raios-X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodifundidos: FEG-E SEM / EDS / EBSD: FEI Quanta 400FEG E SEM /EDAX Genesis X4M.



Figura 27. Fotografia do Microscópio Eletrónico de Varrimento do Centro de Materiais da Universidade do Porto.

Imagem retirada do site do CEMUP: www.cemup.up.pt

3.6 Analisador de Gases

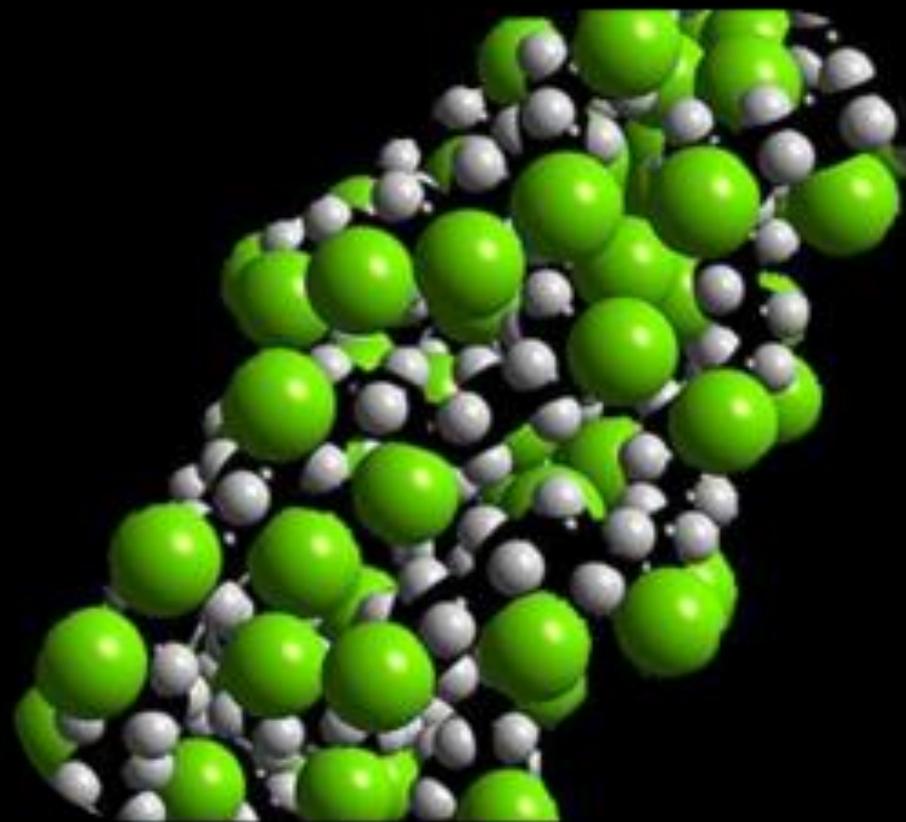
Para caracterizar em contínuo alguns parâmetros dos gases que se geraram durante os estudos de pirólise em instalação laboratorial, foi utilizado um analisador de gases 350XL da Testo. Este é um equipamento utilizado para medições em chaminés, mas foi utilizado principalmente pelos seus parâmetros de medição, CO, O₂, NO, NO₂ e SO₂ com as gamas de medição de 1-10000 ppm, 0-25%, 1-3000 ppm, 0,1-500 ppm e 1-5000 ppm, respetivamente.



Figura 28. Fotografia do analisador de gases utilizado nos ensaios em escala laboratorial, 350XL da Testo.

3.7 Cromatografia Gasosa

Foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa para a caracterização do gás produzido no final do ensaio de valorização energética. Foram analisados os parâmetros: H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Cromatografia do DEB – Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho com recurso a Cromatógrafo gasoso Chrompack CP 9001 com deteção TCD e coluna Porapack Q & Molsieve 5Å (2 m x 1/8” x 2 mm SS, 80 – 100 mesh da marca Varian.



4

CAPÍTULO 4 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS COM PVC

4.1. O PVC

4.2. Estudo de degradação térmica do
PVC



Capítulo 4

Valorização de Resíduos com PVC

Com a crescente presença de compostos orgânicos, essencialmente nos plásticos, os resíduos sólidos que estes geram no seu fim do ciclo de vida, são considerados uma importante fonte de energia, sendo materiais de fácil acesso com reduzido custo na sua aquisição. No entanto, estes resíduos incluem PVC, facto que pode resultar num entrave à reciclagem, especialmente quando está envolvido um tratamento térmico (Borgianni *et al.* 2002). Estes resíduos com PVC na sua composição tornam-se assim desinteressantes do ponto de vista da valorização energética (Kamo *et al.* 1996 e Zevenhoven, R. *et al.* 2002).

A grande maioria dos resíduos que contêm PVC na sua composição, cujo potencial energético é elevado, é prontamente excluída de um processo térmico de reciclagem. Isto porque esses resíduos necessitam de um pré-tratamento para evitar libertações de cloro

durante o processo de reciclagem. Este pré-tratamento nem sempre é viável economicamente.

Nos processos de tratamento térmico, como é o caso da pirólise, a presença do PVC, com elevado teor em cloro, determina alguns problemas ambientais, principalmente relacionados com o ácido clorídrico, o gás cloro e as dioxinas que são libertados durante o processo (Borgianni *et al.* 2002, Veronelli, M. *et al.* 1999 e Tongamp, W. *et al.* 2007). Assim, torna-se obrigatório retirar o cloro da molécula de PVC antes dos resíduos serem submetidos a um processo de tratamento térmico ou isolar o cloro contido no gás (Ragazzi, M. *et al.* 2010).

Atualmente as técnicas mais utilizadas para a reciclagem química dos resíduos de PVC são a hidrogenação, a pirólise, a gasificação e a incineração (Zevenhoven, R. *et al.* 2002 e Ali, M. *et al.* 2005).

Desta forma, e uma vez que o PVC é um composto presente em vários resíduos municipais e industriais, a sua reciclagem por processos térmicos de decomposição em condições pirolíticas foi objeto de estudo desta tese, perspetivando o aproveitamento do seu potencial energético.

4.1. O PVC

O PVC – policloreto de vinilo – com fórmula química $(C_2H_3Cl)_n$, e com a estrutura molecular representada na figura 29, é um plástico com total origem petrolífera, com 57% de peso em cloro e 43% de peso em etileno, proveniente de recursos petrolíferos (Rodolfo, A. *et al.* 2007).

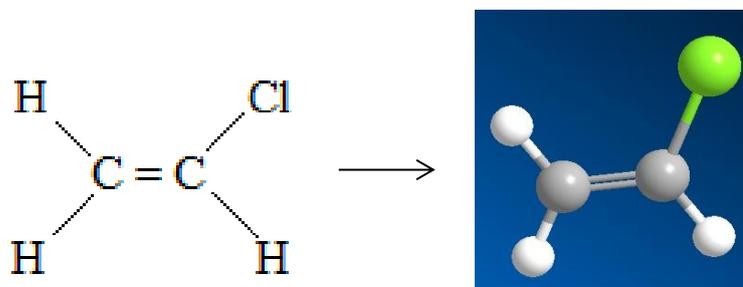


Figura 29. Fórmula estrutural e tridimensional do monómero da molécula de PVC.

De entre as tipologias de plásticos, o cloreto de polivinilo (PVC) representa um importante fluxo de resíduos (Aracil, I. *et al.* 2005, Martins, G. *et al.* 2004, Silva, A. *et al.* 2012, Marongiu, A. *et al.* 2003 e Slapak, M. *et al.* 2000b), uma vez que o PVC é amplamente utilizado no transporte, na construção (tubagens e caixilharia de portas e janelas), nas embalagens, aplicações elétricas e eletrônicas e na área de saúde, devido às suas inigualáveis características químicas e mecânicas (Madaleno, E. *et al.* 2009, Tawfik, S. *et al.* 2006, Rodolfo Jr., A., 2006 e Huggett, C. *et al.* 1987). A produção mundial anual de PVC ronda aproximadamente os 19 milhões de toneladas (Qing-lei, S. *et al.* 2007, CCE, 2000), correspondendo a 1/5 da produção total de plásticos. O PVC é, por conseguinte, um dos materiais sintéticos mais importantes e comercializados atualmente (Aracil, I. *et al.* 2005, Starnes Jr., W. 2002, Bidoki, S. *et al.* 2010, CCE, 2000 e Huggett, C. *et al.* 1987).

Comparativamente com outros materiais como a madeira, os cerâmicos ou o metal, o PVC apresenta largas vantagens, tais como a resistência aos químicos e ao fogo, a aplicabilidade como isolante térmico, e, acima de tudo, a dispensa de manutenção. Assim, o PVC apresenta uma excecional relação custo-benefício (Júnior, F. *et al.* 2011 e Tongamp, W. *et al.* 2007).

O PVC é instável sob a ação da luz e do calor, pois, nestas condições, ocorre a quebra das ligações da molécula de PVC, libertando-se cloro na forma de ácido clorídrico (Kakuta, Y. *et al.* 2008, Grisa, A. *et al.* 2011, Starnes Jr., W. 2002 e Godoi, A. *et al.* 2003). Esta quebra pode ser evitada através da adição de estabilizantes à molécula (Braun, D. 2002, Júnior, F. *et al.* 2011, Rodolfo, A. *et al.* 2007, e CCE, 2000). Os plastificantes são compostos com baixo peso molecular, que quando adicionados ao PVC puro, em diferentes quantidades, originam novos materiais, com maior versatilidade no que respeita às suas propriedades, alargando assim a gama de aplicações do PVC (CCE, 2000 e Vinhas, G. *et al.* 2005).

Na natureza não é possível encontrar o cloro no seu estado livre, mas sim na forma de cloreto (Santamarta, J. 2001). O cloreto de sódio (NaCl), encontra-se presente na água do mar em 3,5%, sendo esta uma fonte quase inesgotável de matéria-prima (Rodolfo, A. *et al.* 2007).

Para a produção de PVC (Figura 30), é feita passar eletricidade através de uma solução de NaCl, enquanto o óleo ou o gás é submetido a um processo de *cracking* para produzir

etileno. Promove-se a reação entre os dois gases para formar 1,2-dicloroetano (EDC), que é submetido a *cracking* para produção do monómero de cloreto de vinilo (VCM). Este é polimerizado para que se unam as suas moléculas, produzindo uma lama que após centrifugação e secagem dá origem ao PVC sob a forma de um pó branco (Rodolfo Jr., A., 2006, Bidoki, S. *et al.* 2010 e Greenpeace, 1997).

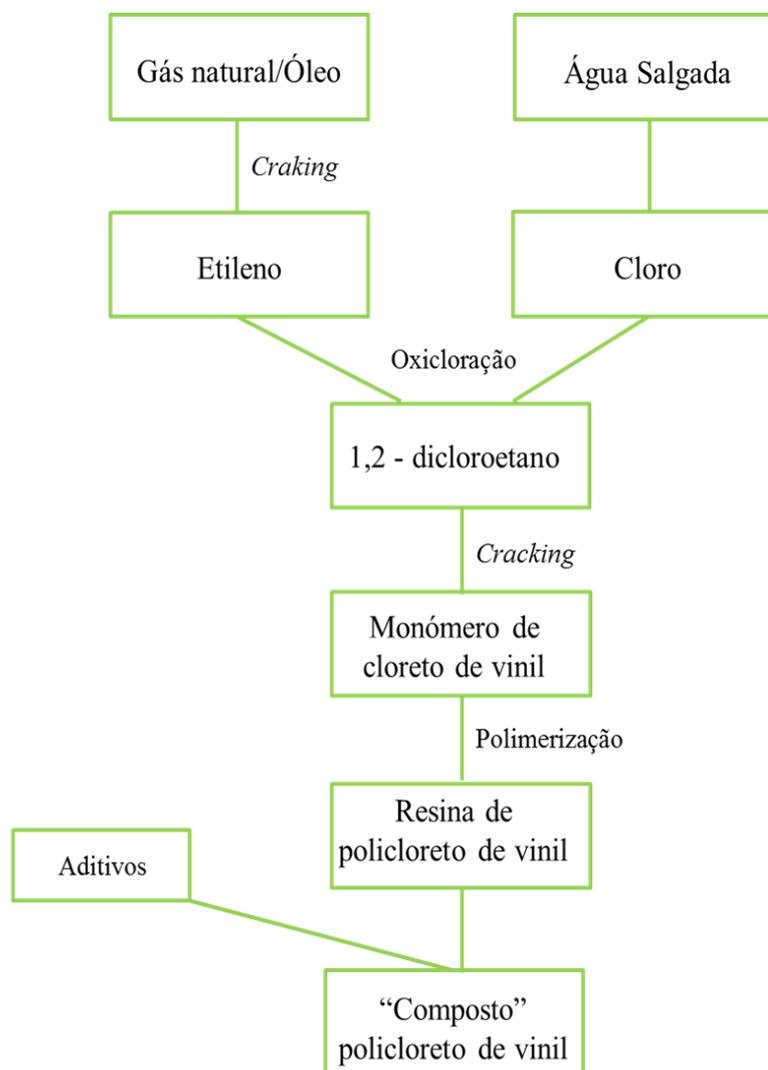


Figura 30. Processo produtivo de PVC (adaptado de Greenpeace, 1997).

A Europa é líder na produção de cloro, detendo 43,4% da produção mundial, seguida pelos Estados Unidos da América, com 29,2%. A percentagem de cloro produzida na Europa destina-se à indústria de fabrico de PVC, estando dividido entre a produção de agrotóxicos - 26% - a produção de solventes (tetracloroetileno, cloreto de metilo e percloroetileno, etc.) - 10% - a indústria de branqueamento têxtil e de papel - 6%. O restante é aplicado no tratamento de águas e como matéria-prima da indústria química (Santamarta, J. 2001).

O PVC não é biodegradável e a possibilidade de reciclagem é descartada frequentemente devido à diversidade de aditivos, tóxicos na sua maioria, e que podem representar até 50% da constituição do PVC. A única vantagem da reciclagem do PVC, executada a preços proibitivos, está associada ao rótulo ecológico que as empresas querem imprimir no produto (Santamarta, J. 2001).

Os riscos ambientais do PVC não se relacionam apenas com o destino final, mas também com os vários contaminantes, libertados durante a produção de PVC (Figura 31). Alguns destes contaminantes apresentam igual ou maior importância que aqueles que são libertados aquando do seu tratamento final (Greenpeace, 1997).

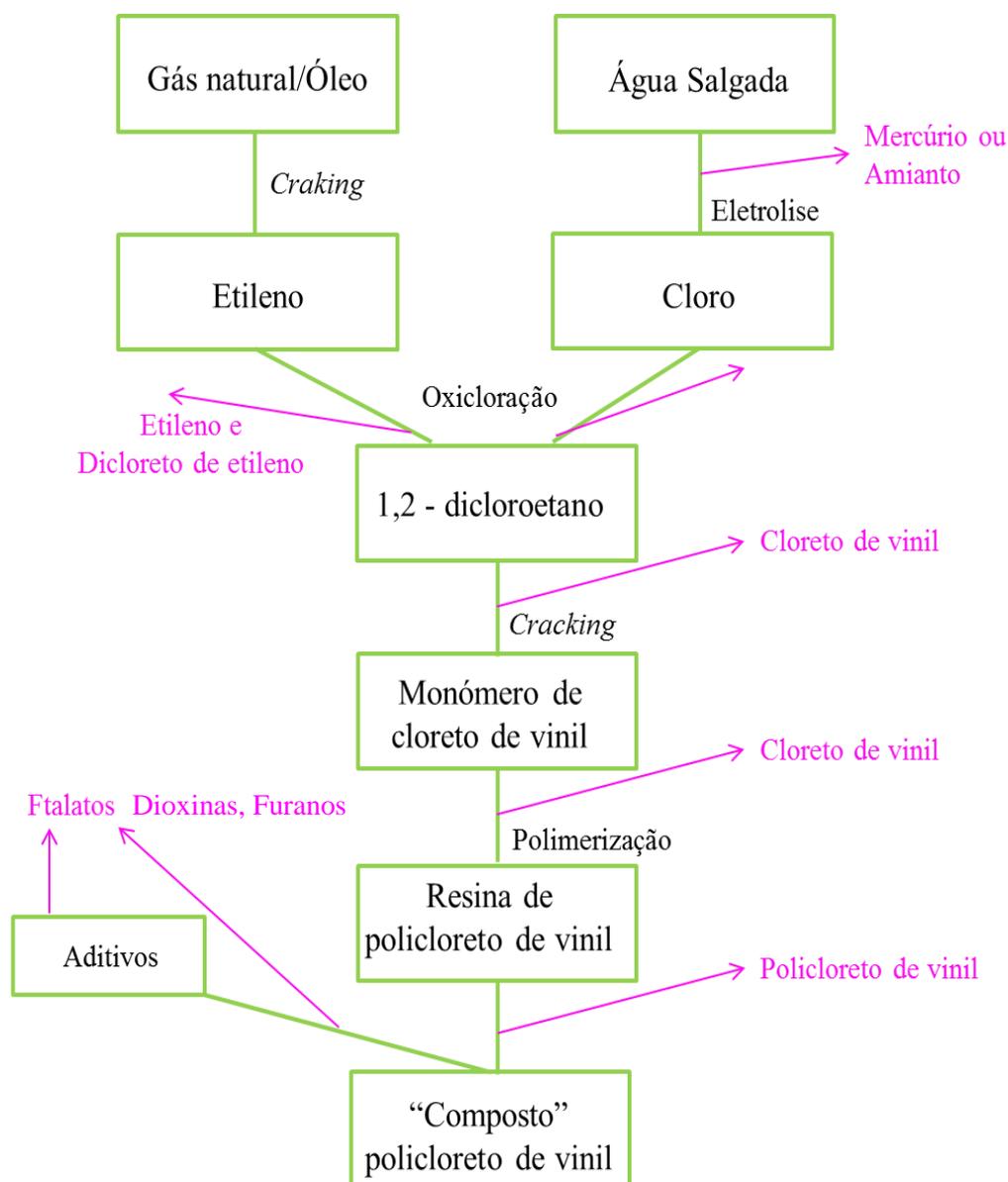


Figura 31. Emissões para o ambiente de contaminantes durante o processo produtivo de PVC (adaptado de Greenpeace, 1997).

Durante este processo, ocorrem libertações de diferentes contaminantes em diferentes fases do processo de produção. Entre os mais significativos, devido à sua qualidade ou quantidade em que são libertados, encontram-se os furanos, as dioxinas e os ftalatos.

✓ **Furanos**

Todos os furanos apresentam uma configuração semelhante entre si pertencendo a uma família de 135 dibenzofuranos policlorados (PCDF). Destacando-se pela sua perigosidade, o furano mais comum é o TCDF (2,3,7,8-tetracloro-dibenzofurano), cujas fórmulas estruturais básica e tridimensional são as seguintes:

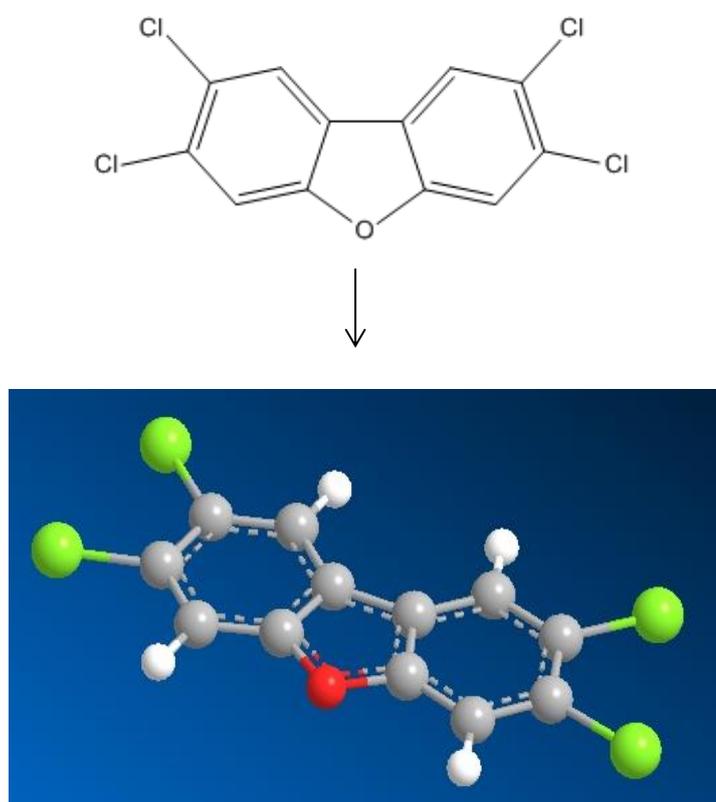


Figura 32. Fórmula estrutural e tridimensional da molécula de 2,3,7,8-tetracloro-dibenzofurano.

✓ **Dioxinas**

As dioxinas são membros de uma família de 75 compostos conhecidos quimicamente como dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD). A sua toxicidade varia de grupo para grupo, sendo o mais potente o TCDD (2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina), cujas fórmulas estruturais básica e tridimensional são as seguintes:

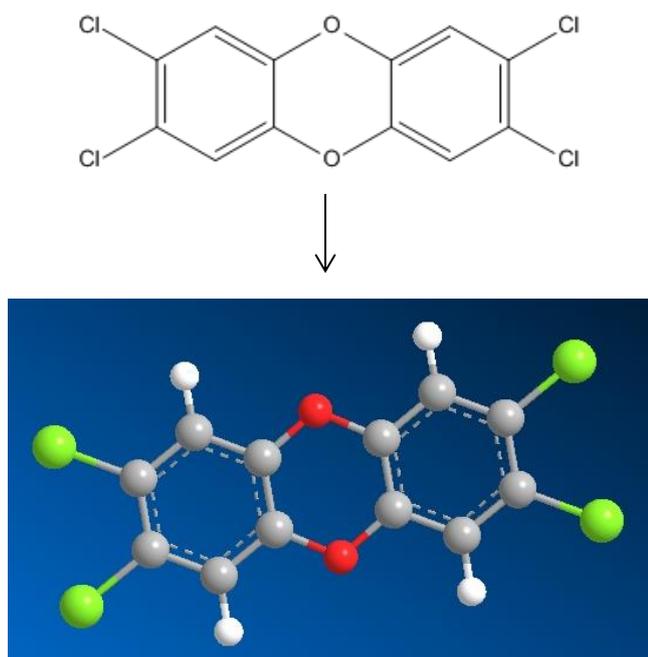


Figura 33. Fórmula estrutural e tridimensional da molécula de 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-dioxina.

✓ Ftalatos

Os ftalatos são um grupo de compostos químicos que são adicionados ao PVC, como amaciadores. O mais vulgarmente utilizado é o di(2-etil-hexil) ftalato (DEHP), que representa 50% de toda a produção de ftalato (Heudorf, U. *et al.* 2007).



Figura 34. Fórmula tridimensional da molécula de di(2-etil-hexil) ftalato.

4.1.1. Estabilizantes

O PVC, quando puro, apresenta propriedades mecânicas como a rigidez, resistência à água e a produtos químicos; é um bom isolante térmico, no entanto, é instável sob a ação de luz e calor, uma vez que estes promovem a quebra da molécula de PVC, originando libertação de cloro na forma de ácido clorídrico. Esta quebra pode ser evitada através da adição de estabilizantes à molécula (Júnior, F. *et al.* 2011, CCE, 2000 e Rodolfo, A. *et al.* 2007 e Braun, D. 2002).

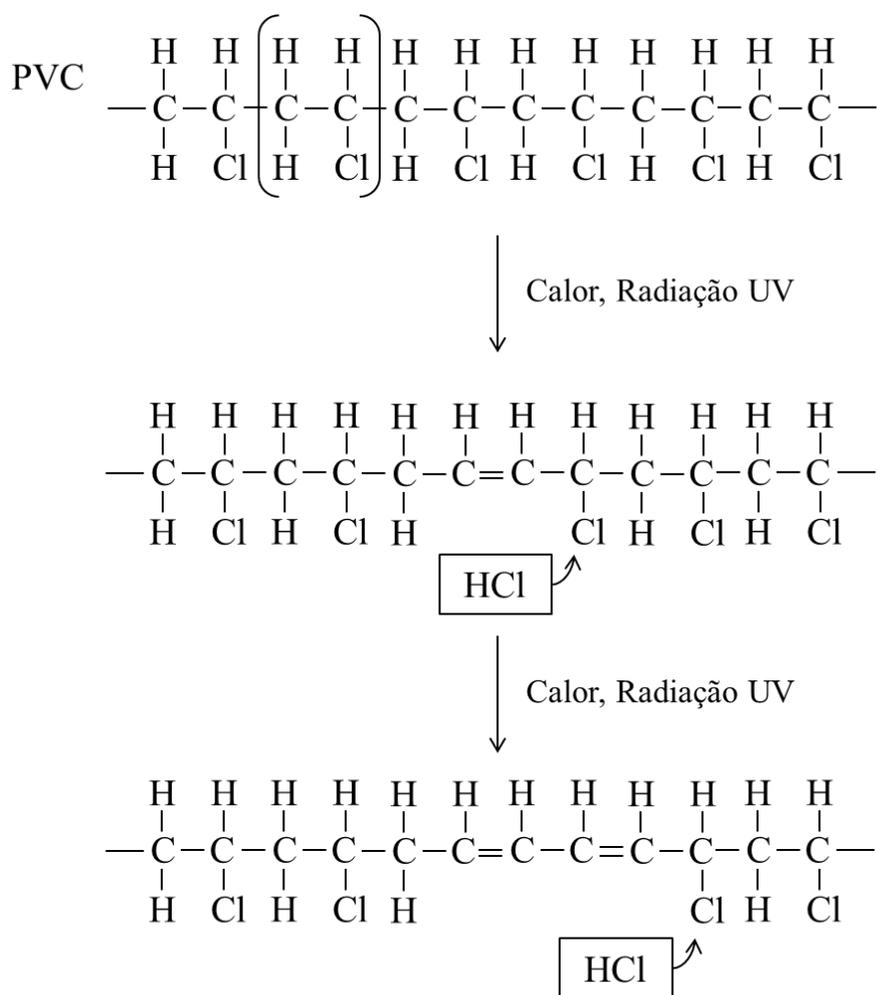


Figura 35. Processo de desidrocloração (adaptado de Braun, D. 2002, Rodolfo Jr., A. et al. 2006, Júnior, F. et al. 2011, Zaioncz, S. 2004 e Rodolfo, A. et al. 2007).

Dependendo da especificidade do produto final e da sua aplicação, podem ser utilizados diferentes tipologias de estabilizantes em diferentes percentagens (Greenpeace, 1997). Mas, de uma forma geral, o intuito da sua utilização relaciona-se com a prevenção da degradação do polímero quando exposto ao calor, radiação gama ou ultravioleta

(Rodolfo, A. *et al.* 2007). Esta exposição, dependendo da intensidade e do intervalo de tempo, promove a libertação de HCl juntamente com a formação de sequências poliénicas e ligações cruzadas em cadeia, originando um processo de degradação rápida do PVC. Esta degradação verifica-se visualmente através da alteração da coloração que passa de amarelo para o castanho-escuro. (Rodolfo, A. *et al.* 2007, CCE, 2000 e Júnior, F. *et al.* 2011.) Este processo é conhecido por desidrocloração (Figura 35).

De forma a evitar o processo de degradação, os estabilizantes atuam no polímero capturando e estabilizando os iões cloreto que se vão formando, impedindo assim a evolução da reação (Braun, D. 2002). Os estabilizantes térmicos não atuam no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim de controlar a formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja estágios que possam comprometer o desempenho do produto final (Júnior, F. *et al.* 2011 e Rodolfo, A. *et al.* 2007).

Os estabilizantes constituídos à base de chumbo são os mais antigos, e os mais utilizados. Estes conferem ao composto vinílico uma estabilidade duradoura, boa relação custo-benefício e boas propriedades dielétricas (Rodolfo Jr., A. *et al.* 2006 e Júnior, F. *et al.* 2011).

Atualmente estão a ser amplamente utilizados potenciais substitutos do chumbo. Os principais substitutos são os estabilizantes à base de cálcio-zinco e os estabilizantes orgânicos com estanho, que já se utilizam em brinquedos, vedantes de embalagens, embalagens sopradas de água mineral e laminados flexíveis para bolsas de soro, sangue e derivados (Júnior, F. *et al.* 2011 e CCE, 2000).

4.1.2. Plastificantes

Os produtos de PVC podem ser divididos em dois grandes grupos: rígidos e flexíveis (Martins, G. *et al.* 2004). Os plastificantes atuam na formação de produtos de PVC flexível (Piva, A. *et al.* 1999, Madaleno, E. *et al.* 2009, Tickner, J. *et al.* 2001, Huggett, C. *et al.* 1987, Grisa, A. *et al.* 2011 e Vinhas, G. *et al.* 2005).

A Figura 36 ilustra a interação entre as moléculas de PVC sem plastificante. Devido à presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, na molécula de PVC, que possui carga química fortemente negativa nos átomos de cloro e positiva nos átomos de

hidrogénio, ligados ao mesmo átomo de carbono. Devido à existência desses dipolos ao longo das cadeias, através do mecanismo de atração intermolecular de *Van der Waals* do tipo dipolo-dipolo, as moléculas de PVC sofrem uma forte atração eletrostática entre elas, resultando assim um polímero rígido. (Júnior, F. *et al.* 2011).

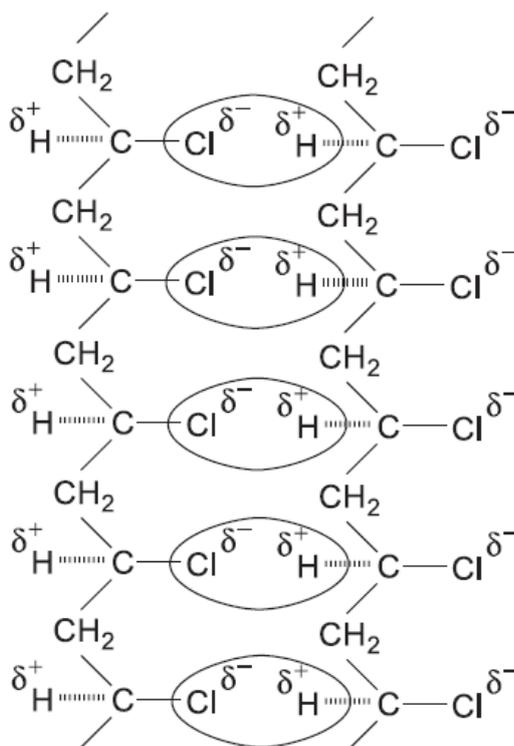


Figura 36. Atração dipolo-dipolo entre cadeias poliméricas de PVC (Júnior, F. *et al.* 2011, Zaioncz, S. 2004 e Braskem, 2002).

Os símbolos δ^+ e δ^- representam cargas electrostáticas formadas através da rotura do balanço de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogénio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica (dipolo elétrico).

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define plastificantes como “substâncias incorporadas em plásticos ou elastómeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, possessibilidade ou capacidade de alongamento”. Assim, é possível definir plastificante como toda e qualquer substância que, incorporada no PVC, reduz a sua dureza e aumenta a sua flexibilidade (Júnior, F. *et al.* 2011, Madaleno, E. *et al.* 2009, Rodolfo Jr., A., 2006 e Pita, V. *et al.* 1996).

Os plastificantes mais comercializados são líquidos incolores, inodoros, insolúveis em água e com baixa volatilidade. São ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimelíticos ou azeláticos (Rodolfo Jr., A., 2006 e

Júnior, F. *et al.* 2011). Dependendo do tipo e quantidade de plastificante incorporado no composto de PVC são obtidas distintas propriedades finais do produto (Júnior, F. *et al.* 2011). Dependendo da utilização final, o teor de plastificantes varia entre 15% e 60%, rondando, nas aplicações mais flexíveis, os 35% a 40% (CCE, 2000).

Na Europa Ocidental produz-se cerca de um milhão de toneladas de ftalatos por ano e aproximadamente 900 000 toneladas são utilizadas como plastificante do PVC. Os plastificantes mais utilizados são: o di(2-etil-hexil)ftalato (DEHP), diisodecilftalato (DIDP) e o diisonilftalato (DINP) (Huggett, C. *et al.* 1987, Heudorf, U. *et al.* 2007, CCE, 2000 e Tickner, J. *et al.* 2001). Nos últimos anos, a utilização do DEHP diminuiu, enquanto a do DIDP e do DINP aumentou (CCE, 2000).

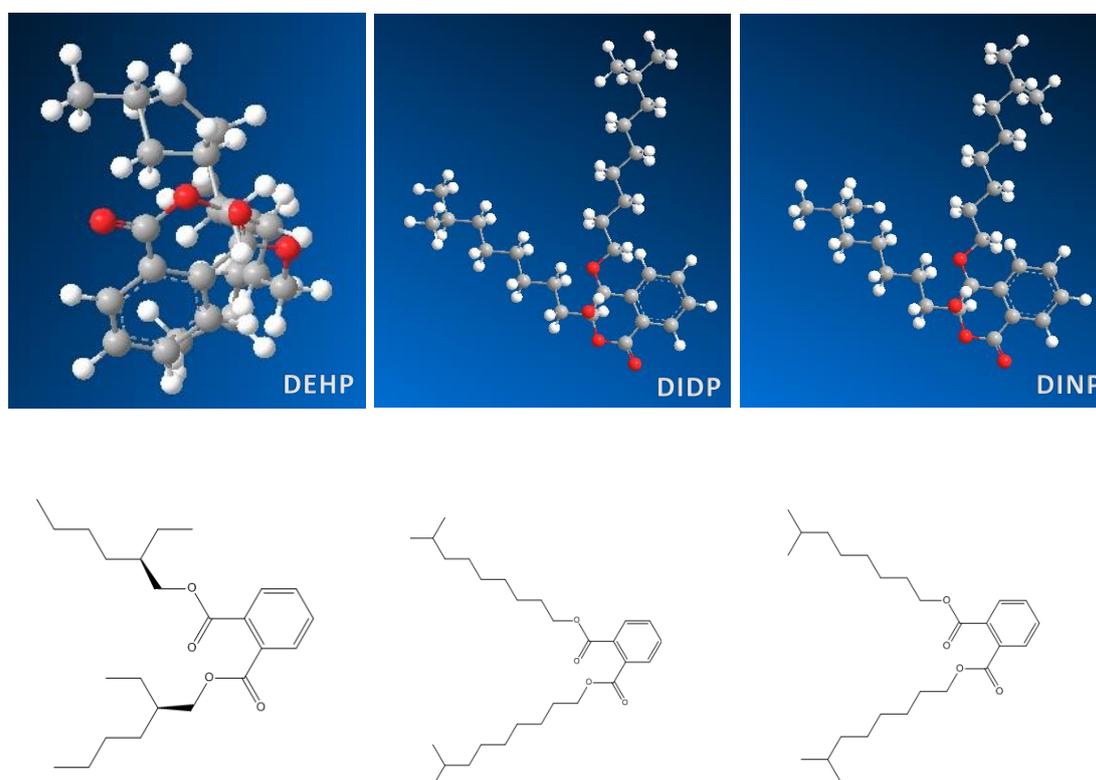


Figura 37. Fórmula tridimensional e estrutural das moléculas de di(2-etil-hexil)ftalato (DEHP), diisodecilftalato (DIDP) e o diisonilftalato (DINP).

O Comité Científico da Toxicidade, da Ecotoxicidade e do Ambiente (CCTEA) debruçou-se sobre os riscos inerentes à utilização de ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura (Heudorf, U. *et al.* 2007). Esta preocupação surge da possibilidade de transferência dos ftalatos dos brinquedos e dos artigos de puericultura para a boca das

crianças. Os ftalatos mais usados nestes produtos são o DINP e o DEHP, que podem ser prejudiciais para órgãos como os rins e o fígado (CCE, 2000 e Madaleno, E. *et al.* 2009).

4.2. Destino final do PVC

4.2.1. Reciclagem mecânica do PVC

Como reciclagem mecânica entende-se qualquer processo de reciclagem que recorra exclusivamente a métodos mecânicos de tratamento. No final do processo, os produtos reciclados podem ser transformados em novos produtos (Yoshiga, A. *et al.* 2004).

No caso específico do PVC, dependendo da pureza do material reciclado este pode ser inserido no processo em substituição do PVC virgem. Há assim dois tipos de reciclados de PVC, os de alta qualidade, que provêm de resíduos de PVC e podem ser utilizados como matéria-prima e os de baixa qualidade que provêm de resíduos mistos e como tal não originam um PVC puro. No caso dos resíduos mistos, coloca-se outro problema: o PVC e o PET apresentam densidades semelhantes, logo são duas tipologias de resíduos difíceis de separar (CCE, 2000, Kulesza, K. *et al.* 2003 e Braun, D. 2002).

Na União Europeia, são recicladas aproximadamente 100 000 ton/ano de resíduos. Neste caso particular, a reciclagem de resíduo pós-consumo com PVC na sua constituição, corresponde na sua maioria ($\approx 70\%$) a uma reciclagem para produção de novos produtos, mais pequenos, principalmente na área de resíduos de embalagens ($\approx 19\ 000$ ton) e resíduos de cabos elétricos ($\approx 38\ 000$ ton) (CCE, 2000).

Na reciclagem mecânica, como em qualquer outro processo industrial, há dois fatores a ter em consideração, a viabilidade económica do processo e a garantia do fornecimento contínuo do material a reciclar. A reciclagem dos produtos tem de ser suportada por tecnologias adequadas às diferentes tipologias do produto e o investimento terá de ser rentabilizado com a venda dos novos produtos (Forlin, F. *et al.* 2002 e Braun, D. 2002).

4.2.2. Reciclagem química do PVC

A reciclagem química engloba a decomposição dos polímeros em moléculas mais pequenas, que podem ser monómeros passíveis de serem reutilizados para a produção de

novos produtos, ou então, outras substâncias que podem ser utilizadas como matéria-prima na indústria química.

Especificamente no polímero de PVC, ocorre não só a decomposição da cadeia polimérica principal, como as ligações do ião cloro que é libertado na forma de HCl (Keane, M. 2007, López, A. *et al.* Miranda, R. *et al.* 2001b, 2010, Kulesza, K. *et al.* 2003, Slapak, M. *et al.* 2000 e Kakuta, Y. *et al.* 2008). O HCl libertado durante o processo pode ser utilizado na sua forma pura ou então neutralizado, formando cloretos que podem ser reintroduzidos num processo industrial. Os estabilizantes contêm metais pesados e ficam retidos no resíduo que tem de ser posteriormente depositado em aterro. Já os plastificantes podem ser transformados novamente em matéria-prima (CCE, 2000).

4.2.3. Incineração de resíduos com PVC

A incineração tem um peso significativo uma vez que, durante anos foi a única técnica de valorização energética aplicada. Existem dois casos principais em que os resíduos com PVC seguem para incineração: nos resíduos sólidos urbanos, que é a tipologia com maior percentagem de incineração e nos resíduos hospitalares.

Só na Comunidade Europeia são incinerados aproximadamente 600 000 ton/ano de PVC, contribuindo com 38 a 66 % para o teor de cloro presente nos resíduos incinerados. O restante teor de cloro provém das matérias putrescíveis e do papel (CCE, 2000).

Durante a incineração, os resíduos que contêm PVC, principalmente os RSU, produzem gases ácidos, principalmente HCl e óxidos de enxofre, que têm de ser neutralizados antes da emissão dos gases remanescentes para a atmosfera (CCE, 2000). Considerando que os valores-limite de emissão de HCl são relativamente baixos, podem ser injetados agentes de neutralização, como a cal, que atuam diretamente no gás de combustão que está a ser produzido.

A recuperação do cloro através de agentes de expansão traduz-se na recuperação de cloreto de cálcio e de sódio, quando utilizado CaCO_3 ou NaOH, respetivamente. Existem alguns protótipos desenvolvidos com estas aplicações, porém com reduzida expressão comercial.

Apesar da problemática da eventual corrosão dos equipamentos durante a incineração de resíduos com PVC, a recuperação de energia dos resíduos de PVC gera mais energia do que a incineração dos resíduos sólidos urbanos gerais, tornando esta opção aliciante. De facto o poder calorífico dos resíduos de PVC é mais elevado. O poder calorífico médio do PVC flexível é cerca de 20 GJ/ton, apresentando valores de 16 GJ/ton para o PVC rígido e de 10 GJ/ton para os resíduos sólidos urbanos (CCE, 2000).

A incineração do PVC, na presença de oxigénio produz dióxido de carbono e promove a libertação do cloro contido no PVC, ocorrendo também a libertação de dioxinas, formadas quando os compostos orgânicos clorados, ou uma mistura de cloretos inorgânicos com matéria orgânica, são queimados (Braun, D. 2002, Greenpeace, 1997 e Ali, M. *et al.* 2005). O PVC, com o seu elevado teor em cloro, é a principal fonte de cloro no fluxo de resíduos urbanos e, conseqüentemente, é o principal contribuinte para a formação de dioxinas em incineradores.

As dioxinas formadas durante o processo de incineração podem ser emitidas para a atmosfera, contaminando também solos e águas residuais (Greenpeace, 1997). Para a sua minimização deverá ser assegurado um controlo efetivo das condições de permanência dos gases às temperaturas a que estes compostos se podem formar.

4.2.4. Deposição em aterro de resíduos com PVC

A deposição em aterro sanitário é a opção usualmente aplicada na gestão de resíduos. No caso específico de resíduos com PVC na sua composição, dada a instabilidade térmica destes, é também a opção vulgarmente aceite e implementada. Não estão estimadas oficialmente as quantidades destes resíduos depositados em aterro, existindo grandes diferenças entre as várias estimativas, que chegam a apontar para uma deposição em aterro de 2,9 milhões de toneladas de resíduos de PVC por ano. Estima-se que já tenham sido depositadas várias dezenas de milhões de toneladas de resíduos de PVC em aterro, nos últimos 30 anos (CCE, 2000).

Especificamente, nos aterros sanitários, os filmes de PVC são um dos plásticos mais encontrados, devido à sua ampla utilização em produtos domésticos.

Os incêndios acidentais em aterro são alvo de grande preocupação, uma vez que os resíduos com PVC, quando expostos a altas temperaturas, libertam HCl, produtos organoclorados, dioxinas e furanos (CCE, 2000 e Santamarta, J. 2001).

Tanto as dioxinas como os furanos fazem parte do grupo de Contaminantes Orgânicos Persistentes (COP), que são substâncias químicas constituídas à base de carbono, extremamente tóxicas e persistentes, logo de difícil degradação (Santamarta, J. 2001 e Gon, H. *et al.* 2007).

4.3. Estudo de degradação térmica do PVC

Considerando a análise termogravimétrica, pode-se assumir que a degradação do PVC ocorre entre 200 e 400 °C (Zevenhoven, R. *et al.* 2002, McNeil, I. *et al.* 1995 e Karayildirim, T. *et al.* 2006). No final do processo de descloração, existe sempre uma quantidade residual de cloro que permanece na amostra final (Tanaka, Y. *et al.* 2007).

Neste intervalo de temperaturas, Zevenhoven, R. *et al.* (2002) defende que a decomposição do PVC se inicia a 250 °C, atingindo um máximo em torno de 300 °C. Para a temperatura de 350 °C, a quantidade de cloro presente no resíduo de PVC é inferior a 0,1%, o que significa que, a esta temperatura, 99,9% de todo o cloro contido já se terá libertado.

As ligações C-Cl na estrutura de PVC têm uma energia de ligação relativamente mais baixa do que a energia das ligações C-C e C-H (Tabela 6), determinando que as ligações de cloro sejam as primeiras a serem quebradas, marcando o início da degradação térmica do PVC. A descloração de PVC é uma reação em cadeia de radicais livres, que, como tal, exige uma energia de ativação relativamente baixa para se iniciar, ocorrendo por isso a baixas temperaturas (Ma, S. *et al.* 2002, Bockhorn, H. *et al.* 1999, Ali, M. *et al.* 2005, Costa, P. *et al.* 2007 e Qing-lei, S. *et al.* 2007).

Tabela 6. Energia de dissociação necessária para promover a quebra de ligação entre os elementos de uma molécula de PVC.

<i>Ligação química</i>	<i>Energia de dissociação (kJ/mol)</i>
C – Cl	339
C – H	414
C = C	611

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



Vários estudos referem que são detetados dois estágios na reação de degradação pirolítica do PVC (Kim, S. 2001, Wu, C. *et al.* 1994, Wu, C. *et al.* 1994, Miranda, R. *et al.* 1999 e Marcilla, A. *et al.* 1995). O primeiro estágio (até 360 °C) corresponde à descloração e formação de hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, naftaleno e antraceno. No segundo estágio ocorre a degradação das cadeias de polienos (Miranda, R. *et al.* 1999 e Sánchez-Jiménez, P. *et al.* 2010).

Assume-se assim que, para qualquer processo de valorização energética que envolva resíduos com PVC, o passo chave é o processo de remoção de cloro, assim como a extensão da sua reação. Uma vez que para a implementação de um processo energético, o teor de cloro presente deverá ser tão baixo quanto possível, os esforços e a dificuldade deste processo estão associadas à fase de descloração.

Na presente tese estudou-se o comportamento de degradação do PVC em condições pirolíticas. Para tal, foi estudada a degradação térmica da molécula de PVC, recorrendo à técnica de DTA/TGA.

Para o estudo foi utilizada uma amostra de PVC comercial puro em pó, com a fórmula química $(C_2H_3Cl)_n$, com 56,7%, em % de peso, de cloro. A referência do material é 950

VICIR S e é um homopolímero de cloreto de vinilo produzido por um processo de polimerização em suspensão. Tem densidade a granel elevada e uma distribuição de tamanho de partícula muito estreita.

À temperatura ambiente, apresenta-se como um pó branco, inodoro e quimicamente estável, sem causar a decomposição ou reação com outros produtos, em condições normais e por isso é classificado como um produto não-corrosivo, não explosivo e não inflamável. É insolúvel em água, e é considerado um produto não tóxico e inócuo, quando em contacto com a pele.

4.3.1. Desenvolvimento de um modelo cinético

Uma das técnicas amplamente utilizadas no estudo de reações de decomposição de polímeros é a análise termogravimétrica (TGA) (Marcilla, A. *et al.* 1996). Esta foi também a técnica utilizada no presente trabalho, a fim de determinar a relação entre a taxa de descloração do PVC e da temperatura de tratamento térmico, sob uma atmosfera inerte.

Para a realização dos testes, as amostras de PVC puro, pesadas rigorosamente, foram submetidas a ciclos de aquecimento, e a perda de peso foi registada ao longo de um ciclo térmico programado (Slapak, M. *et al.* 2000b). Os testes foram realizados em DTA/TGA (análise térmica diferencial e termogravimétrica simultânea), sob atmosfera inerte controlada, obtida através de um fluxo constante de argon sobre as amostras de PVC puro. O resultado das curvas de DTA e TGA foram simultaneamente registados em gráficos com eixo das ordenadas duplicado, o primeiro para a impressão digital do DTA e o segundo para a variação de peso do TGA de forma a compará-los, à medida que a temperatura da amostra sobe ou desce, consoante o programado. A DTA identifica as regiões de temperatura e a magnitude de eventos críticos durante um processo de secagem ou queima. A TGA mede a perda ou o ganho de peso de um material a partir de secagem ou a partir de reações químicas.

De forma a verificar a degradação da molécula de PVC, tal como mencionado na literatura, os ensaios foram conduzidos desde a temperatura ambiente até cinco temperaturas máximas diferentes 250, 275, 300, 325 e 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Depois de atingida a temperatura máxima de ensaio, foi

efetuado um estágio de 360 min a essa temperatura, com a finalidade de verificar a progressão da reação à temperatura selecionada. O fluxo de calor (Q / Wg^{-1}) e o peso da amostra (m / mg) foram registados continuamente. A quantidade de amostra utilizada nos testes de DTA/TGA variou entre 29,8 e 44,9 mg.

As curvas da variação do peso das amostras em função do tempo, obtidas nos ensaios realizados às cinco temperaturas testadas, encontram-se na Figura 38. Com base nestes resultados foi desenvolvido um modelo cinético, considerando-se apenas os dados obtidos, quando a temperatura foi estabilizada.

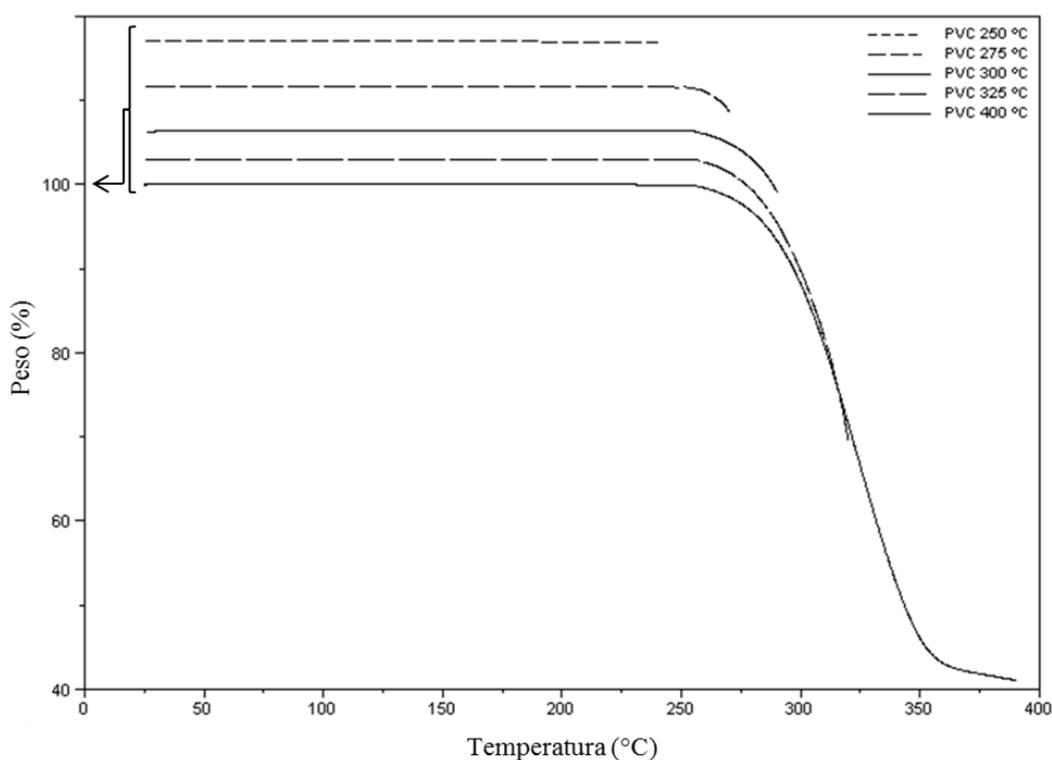


Figura 38. Curvas de variação de peso, obtidas para as amostras de PVC aquecidas a (250, 275, 300, 325 e 400) °C. As curvas de peso foram deslocadas para evitar a sua sobreposição.

Através da análise de todos os resultados de DTA/TGA, (Figura 38), é possível concluir que a libertação de cloro se inicia à temperatura média de 252 ± 2 °C, correspondente à média da temperatura obtida nos cinco ciclos térmicos de DTA/TGA estudados. Até esta temperatura, não se verifica qualquer outra libertação nem perda de peso significativa, apenas foram detetados um máximo de 0,2 mg de variação máxima da massa, tal como detalhado na Tabela 7. Pressupõe-se que esta libertação se deve à libertação de água ou de alguma contaminação biológica existente na amostra. Assim, concluiu-se que nenhuma reação ocorreu a temperaturas inferiores a 252 °C.

Tabela 7. Temperatura inicial (T_i^*) para o início do processo de perda de peso (reação de descloração) e perda de peso da amostra até essa temperatura.

DTA/TGA Temperatura máxima (°C)	Perda de peso até T_i^* (%)	Temperatura (°C) em que se inicia a perda de peso T_i^*
250	0,1	250,0
275	0,1	251,7
300	0,0	254,1
325	0,2	253,8
400	0,2	254,3

Na Figura 39 encontram-se representados o fluxo de calor e a variação da massa da amostra, em função da temperatura, quando o PVC foi aquecido até 400 °C. Tal como registado, verificou-se uma remoção de aproximadamente 58% da massa que se supõe ser de ácido clorídrico, entre 252 e 374 °C. Neste intervalo de temperaturas ocorrem dois tipos de reações, expressas na variação da curva de fluxo de calor a 250 e 270 °C. Estes resultados podem ser explicados pelas duas reações de descloração descritas por Wu, C. *et al.* (1994). Ambas as reações correspondem à descloração de dois componentes com diferentes conjugações, originando no entanto a produção do mesmo composto intermédio rico em carbono.

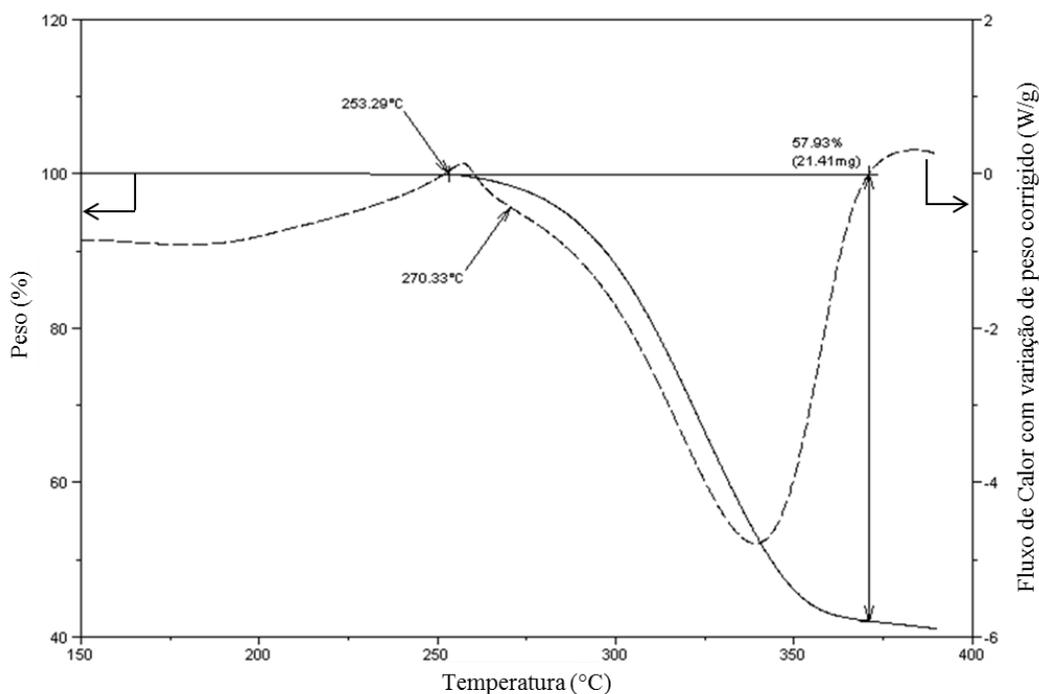


Figura 39. DTA/TGA à temperatura de 400 °C, com variação de peso (linha cheia) e fluxo de calor (linha a traço interrompido).

A velocidade da perda de massa foi determinada através da pesagem da amostra de PVC, em função do tempo. Adicionalmente a temperatura foi registada em contínuo, permitindo a obtenção de um conjunto de valores informativos (temperatura e taxa de variação de massa) posteriormente utilizados na modelação cinética.

Considerando a equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{IX})$$

ou

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{X})$$

e

$$k = r \cdot |HCl| \cdot n \quad (\text{XI})$$

$$\ln(r) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} - n \cdot \ln(|HCl|) \quad (\text{XII})$$

$$r = \frac{[w_i - (w_{i-1})]}{[t_i - (t_{i-1})]} \quad (\text{XIII})$$

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
<i>A</i>	Constante cinética
<i>E_a</i>	Energia de ativação (J/mol)
<i>R</i>	Constante dos gases perfeitos (J/mol.K)
<i>T</i>	Temperatura absoluta (K)
<i>n</i>	Ordem da reação
<i> HCl </i>	Concentração de HCl na amostra de PVC, por percentagem de peso.
<i>r</i>	Velocidade de decomposição (% massa/min)
<i>w</i>	w/mg: massa da amostra
<i>t</i>	t/min: tempo de reação

A concentração de HCl ao longo do tempo foi determinada assumindo que todo o produto de decomposição libertado é HCl, tal como previsto na reação (VIII).

De cada ensaio realizado foram extraídos largas centenas de valores (peso da amostra e tempo após início do ensaio), os quais foram tratados de acordo com as expressões anteriores, nomeadamente para o cálculo de *r* em cada momento. Igualmente com base nas taxas de decomposição foi calculado a percentagem de HCl presente no PVC, ou seja, ainda não decomposto. Conjugando os resultados obtidos às várias temperaturas, foi possível realizar-se uma regressão multivariada de $\ln(r)$ em função de $\frac{1}{T}$ e $\ln(|HCl|)$ recorrendo ao programa informático estatístico, NCSS. Foi obtido um bom ajuste do modelo aos dados experimentais após atingida a temperatura desejada, exceto para os ensaios acima de 400 °C. Nestes ensaios, registou-se uma taxa de decomposição muito maior do que o esperado, resultando um pior ajuste do modelo. No entanto, os pontos obtidos durante o ciclo de aquecimento, até à temperatura de 340 °C estão bem enquadrados no modelo proposto. Por esta razão, o modelo cinético foi ajustado apenas para os pontos onde a temperatura é inferior a 340 °C. Supõe-se que, para temperaturas mais elevadas, a decomposição do PVC não siga a reação (VIII) ou, como mostrado nas curvas de perda de massa apresentados na Figura 38, outras reações possam ter lugar, tal como a volatilização de compostos com cadeias curtas de C_nH_n . Um segundo estado de

degradação que promove a quebra dos hidrocarbonetos produzidos depois da descloração ocorrerá (Saeed, L. 2004).

Na Figura 40, é claramente perceptível que efetivamente se inicia uma reação diferente após as reações de remoção de cloro, como se verifica pela diferença de variação de peso existente entre as curvas obtidas às temperaturas de estágio de 325 e 400 °C.

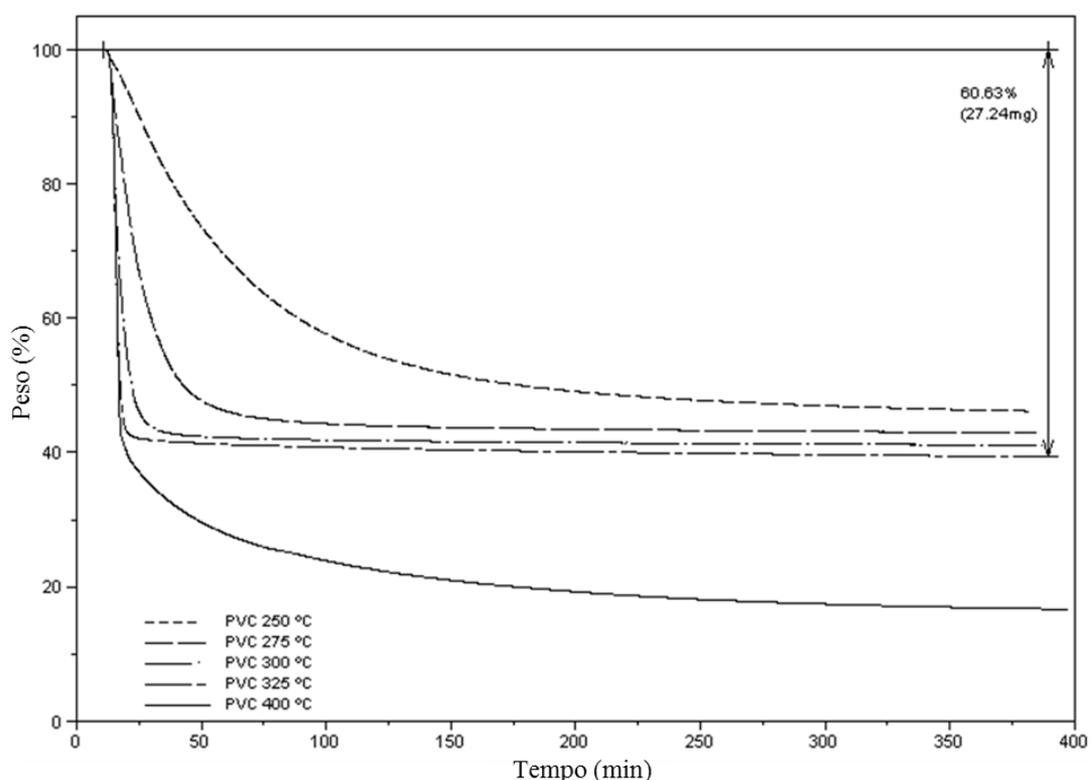


Figura 40. Pormenor do DTA, em que, após atingida a temperatura pretendida, esta se manteve por um estágio de 360 min para verificar a continuidade da reação.

O modelo cinético obtido foi traduzido pela seguinte expressão [Castro, A. *et al.* 2012c]:

$$\ln(r) = 31,3 - \frac{16100}{T} + 1,020 \cdot \ln(|HCl|)$$

$$r^2 = 0,9912 \quad (\text{XIV})$$

Assumindo que a reação (VIII) é uma reação de primeira ordem com uma energia de ativação igual a $133\,800 \pm 800$ J/mol, valores em concordância com os resultados obtidos por outros investigadores (Ma, S. *et al.* 2002). Embora a primeira etapa de decomposição do PVC apresente dois mecanismos de reação, a análise da perda de massa não evidencia

o mecanismo ocorrente no intervalo de temperatura do modelo cinético proposto entre 252 e 340 °C. Este comportamento foi mencionado também por Miranda, R. *et al.* (1999) que propôs um modelo cinético semelhante para ambas as reações.

4.3.2. Verificação do Modelo Cinético

A decomposição térmica do PVC foi testada através de ensaios experimentais à escala de laboratório, visando a validação das condições ótimas de operação determinada nos ensaios de DTA/TGA.

Os testes foram realizados num reator de laboratório, constituído por seis tubos de vidro que são aquecidos por resistência elétrica. Os tubos de vidro foram selados e ligados a tubos de poliuretano cuja extremidade oposta estava submersa em água para fixação do HCl libertado (Figura 41). Durante o ensaio, o pH foi medido em contínuo, permitindo o controlo da formação de ácido clorídrico, decorrente dos gases ricos neste ácido que borbulhavam na solução aquosa.



Figura 41. Fotografia da instalação utilizada para os ensaios de pirólise à escala laboratorial.

A instalação foi adaptada consoante a tipologia e objetivo dos ensaios realizados, utilizando seletivamente os 6 tubos a borbulharem num só gobelé com água, ou cada um dos tubos a borbulhar individualmente numa solução aquosa (Figura 42). Estes últimos ensaios foram realizados para testar a repetibilidade, tanto ao nível da perda de massa como da concentração de ácido clorídrico recolhido.

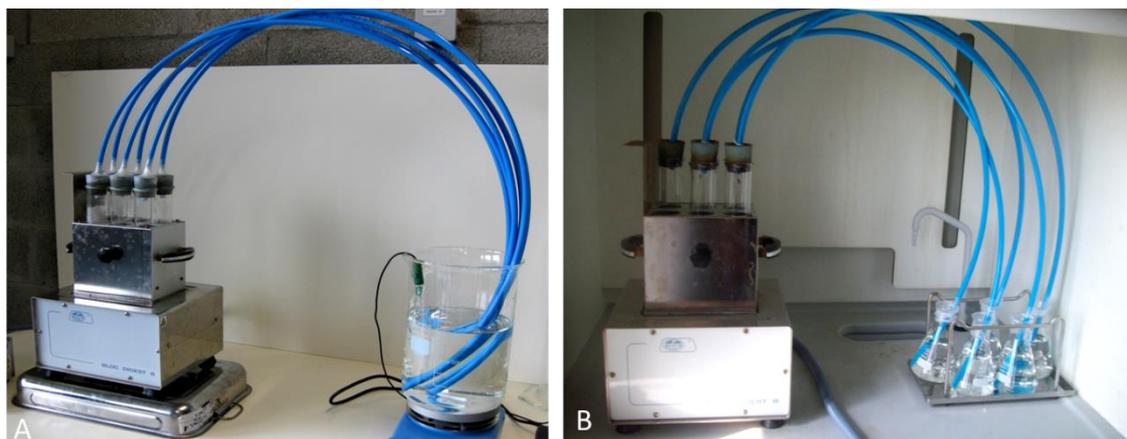


Figura 42. Fotografia da instalação de laboratório com solução de fixação comum e individual.

No teste ilustrado na Figura 42 A foi possível o controlo do pH em contínuo; na situação B este foi apenas medido no início e no final da reação de descloração.

Na Figura 43 são apresentadas duas fotografias que permitem a visualização do PVC puro em pó, antes de se iniciar o ensaio, e no momento em que a reação de descloração tem início e começa a ser libertado gás cloro.



Figura 43. Fotografia do PVC puro antes do ensaio e aquando do início da descloração.

Na Figura 44 consegue visualizar-se alguns instrumentos de medição, como o sensor de metano (Figura 44 A), cuja medição era efetuada após o gás mergulhar em solução aquosa para descloração.

Na figura 44 B, apresenta-se a fotografia do medidor de caudal, onde o gás passava diretamente, para evitar perdas e assim conseguir visualizar o cumulativo de toda a produção de gás durante os ensaios.

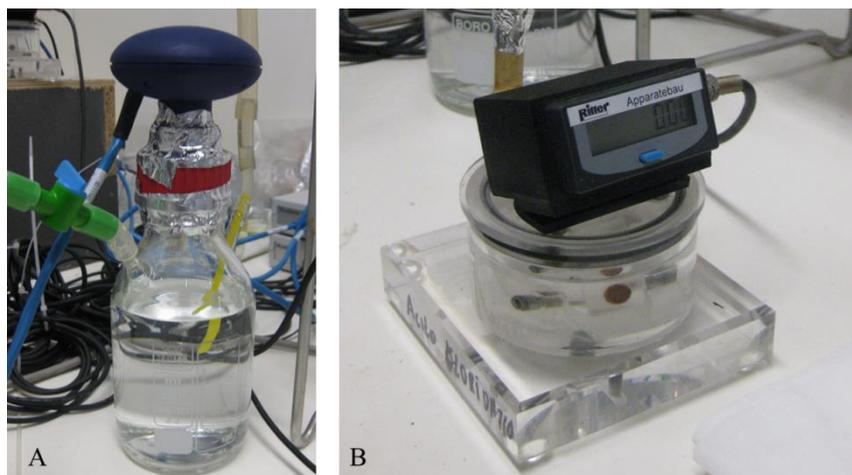


Figura 44. A – Fotografia do sensor de metano; B – Fotografia do caudalímetro.

Estágio 1: Ensaio até 340 °C

Para os testes de validação experimental, foram colocados 15,0 g de PVC puro, em cada um dos tubos de vidro. A formação de ácido clorídrico foi identificada visualmente com a libertação de ácido clorídrico em solução aquosa. O ensaio laboratorial decorreu durante 40 min, demorando 25 min até atingir a temperatura de 340 ± 1 °C, a qual foi mantida até ao fim do teste (Figura 45).

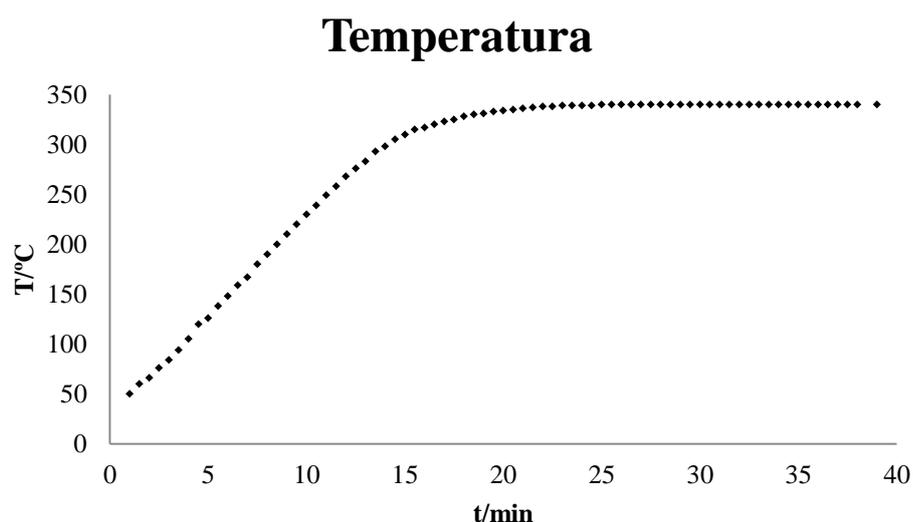


Figura 45. Temperatura do ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.

Segundo Zevenhoven, *et al.* 2001, tal como referido no capítulo 2, durante a 2ª fase do processo é exetável a libertação de $H_2 + CH_4 + CO_2 + CO + H_2O$; assim, nos ensaios conduzidos estes foram os gases analisados. A libertação de metano foi registada ao longo do ensaio (Figura 46), assim como o caudal de gás produzido (Figura 47).

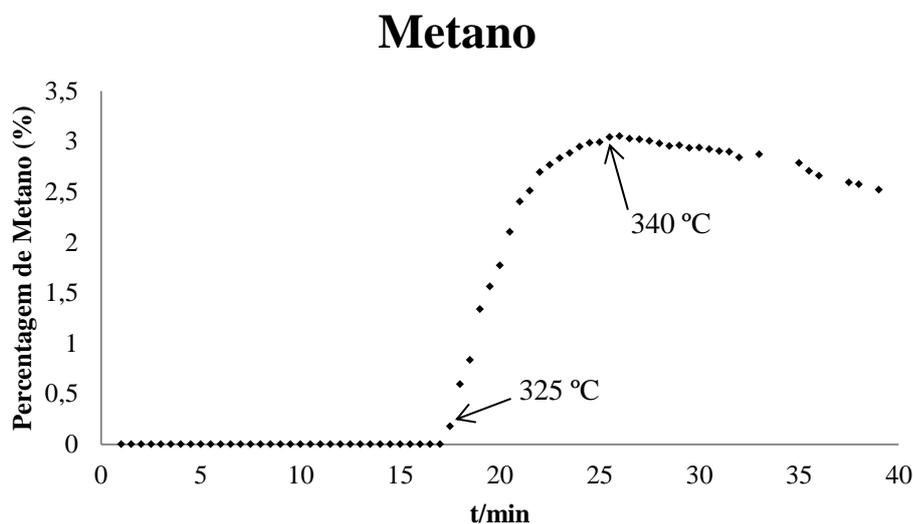


Figura 46. Produção de metano, em percentagem (% em volume), durante o ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.

A percentagem de metano que se liberta durante o ensaio de pirólise é mínima, atingindo um máximo de 3% aos 26 min de reação. A sua libertação inicia-se à temperatura de 325 °C, aos 18 min, e atinge o valor máximo quando a temperatura estabiliza em 340 °C.

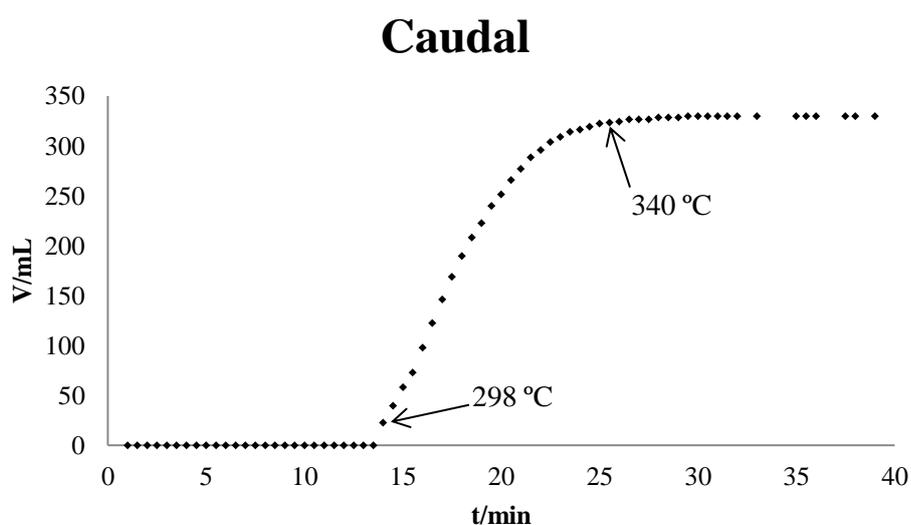


Figura 47. Volume de gás libertado, em mL, durante o ensaio de pirólise para descloração da amostra de PVC puro a 340 °C.

O gráfico do volume de gás libertado indica o início da reação de descloração da molécula de PVC, aos 298 °C. Quando é atingida a temperatura de 340 °C, aos 25 min de ensaio, já havia sido libertado 98% do gás.

No final do ensaio, permaneceram 6,9 g de resíduo carbonoso no interior de cada tubo de vidro, que corresponde a 46,0% da amostra inicial de PVC. Estes resultados estão em conformidade com a perda de peso total de 47,8%, até à temperatura de 340 °C, obtida nos ensaios de DTA/TGA e, conseqüentemente, confirmam o modelo cinético proposto.

A composição química do resíduo carbonoso obtido após a pirólise a 340 °C foi avaliada por espectrometria de fluorescência de raios-X e análise elementar. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8. A caracterização da amostra inicial de PVC puro foi igualmente realizada, evidenciando a redução significativa de cloro e o aumento da percentagem de carbono no resíduo final após ensaio de pirólise. A composição química do resíduo carbonoso é consistente com um polímero composto por hidrocarbonetos, do tipo C_nH_n , mostrando por isso, potencial para posterior valorização energética.

Tabela 8. Comparação entre a composição química (% em massa) da amostra de PVC puro utilizada e do resíduo carbonoso obtido no final do ensaio de pirólise a 340 °C.

	<i>PVC</i> <i>(amostra)</i>	<i>PVC</i> <i>(resíduo carbonoso)</i>
<i>Carbono</i>	38,4	89,0
<i>Hidrogénio</i>	4,9	7,0
<i>Cloro</i>	56,7	0,07

A Figura 48 revela o aspeto da amostra de PVC puro em pó, utilizado nos ensaios laboratoriais e nos DTA/TGA, e do resíduo carbonoso, obtido após descloração do PVC.

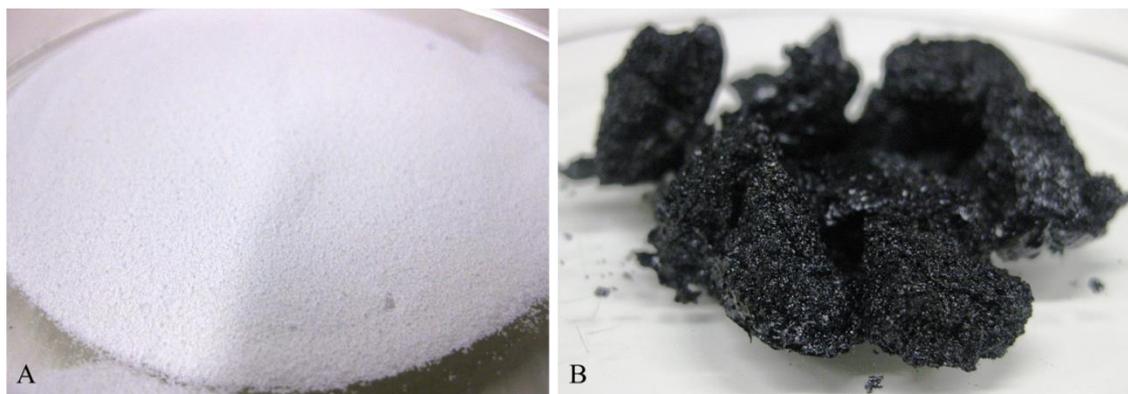


Figura 48. Fotografia ilustrativa do PVC puro em pó (A) e do resíduo carbonoso obtido após pirólise a 340 °C (B).

Através da análise do resíduo carbonoso, foi possível concluir que, para a temperatura de 340 °C, o teor de cloro é inferior a 0,1% da amostra original. Ou seja, registou-se uma taxa de remoção do cloro de 99,9%, remanescendo uma quantidade residual no resíduo carbonoso. Este resíduo carbonoso, resultante dos ensaios de degradação térmica, pode ser considerado como matéria-prima para introdução em novos processos, uma vez que é isento de cloro e apresenta uma percentagem significativa de carbono.

Também o resíduo carbonoso foi submetido à análise por DTA/TGA até à temperatura de 500 °C (Figura 49), tendo-se verificado uma importante perda de massa que ocorreu em torno dos 491 °C, devido a uma reação instantânea que promoveu a combustão completa da amostra (ensaio em atmosfera de ar seco). Este facto, associado com a elevada percentagem em carbono, destaca o interesse da utilização desta fração desclorada em processos de valorização energética.

Assim, a reciclagem de resíduos que contenham PVC na sua composição, deverá passar obrigatoriamente por um tratamento constituído por duas fases: a primeira fase, correspondente à descloração, através da quebra de ligação entre o átomo de cloro e o de carbono da molécula de PVC; a segunda fase, correspondente à valorização energética da fração remanescente, produzindo um gás de síntese com valor.

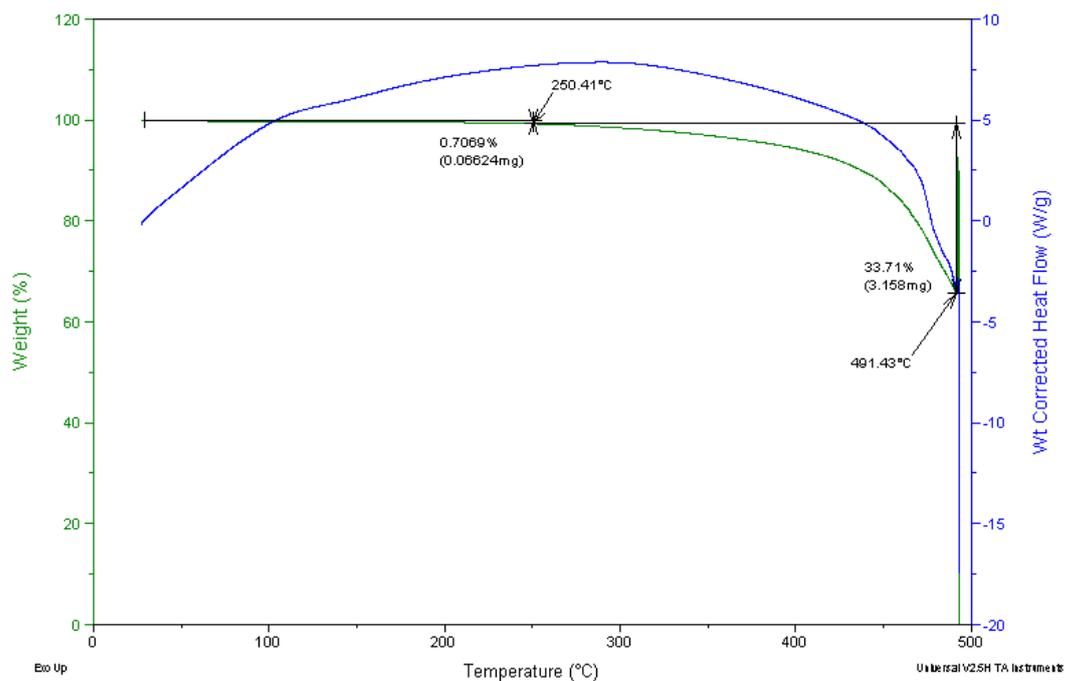


Figura 49. Gráfico com os dados obtidos por DTA/TGA do resíduo carbonoso até à temperatura de 500 °C.

Estágio 2: Ensaio até 500 °C

Uma vez que a temperatura de operação da instalação laboratorial está limitada a 500 °C, esta corresponde à temperatura máxima à qual os ensaios foram realizados em laboratório.

O ensaio com o resíduo carbonoso desclorado, resultante da pirólise a 340 °C, foi realizado a temperaturas crescentes até 500 °C (Figura 50), visando a avaliação do gás de síntese formado.

Também neste ensaio, foi registada a libertação de metano, em percentagem (Figura 51).

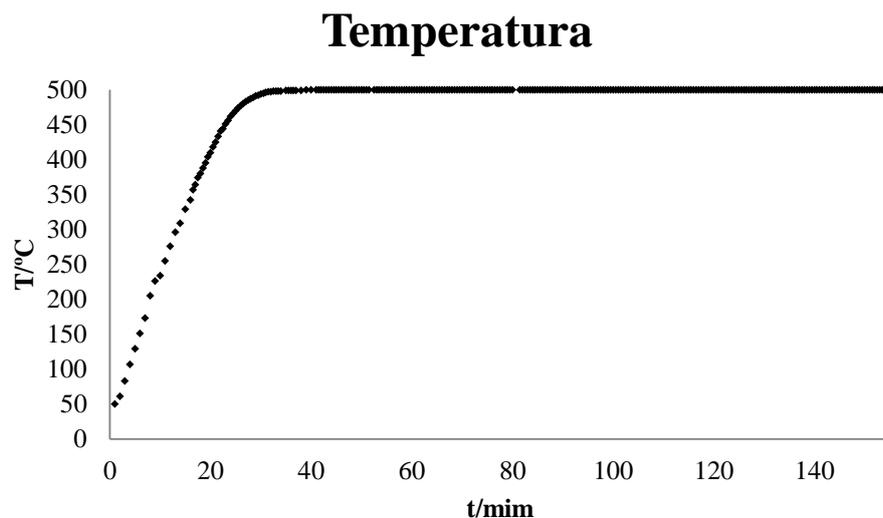


Figura 50. Variação da temperatura ao longo do ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

Para se atingirem os 500 °C, foram necessários 39 min tendo o ensaio de valorização a duração total de 157 min.

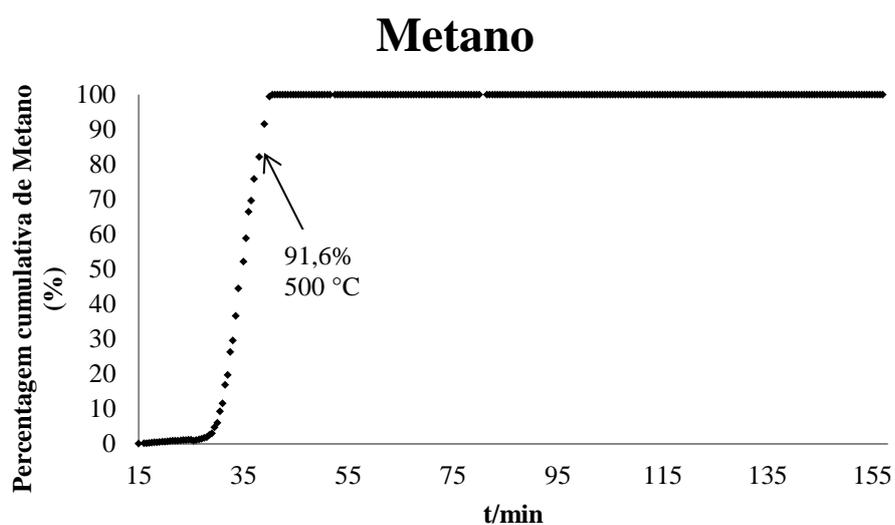


Figura 51. Produção de metano, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

Uma vez que os valores obtidos são cumulativos, produziu-se um gráfico de diferencial, para melhor compreensão da libertação de metano durante o ensaio (Figura 52).

Metano

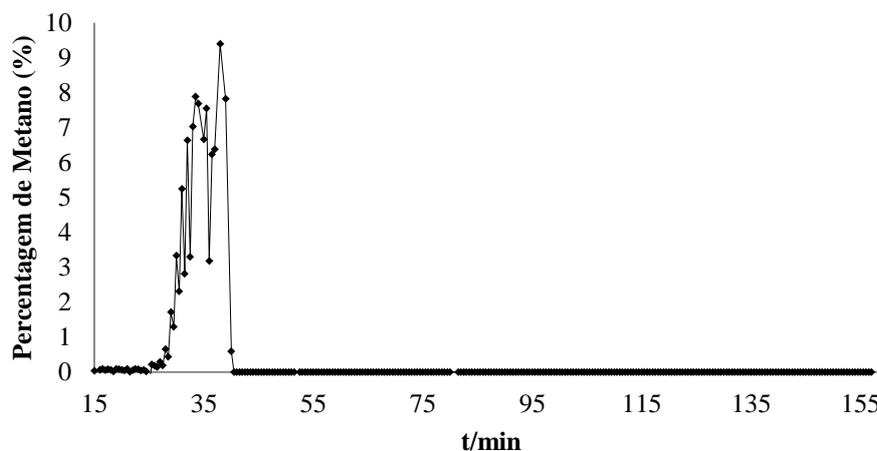


Figura 52. Diferencial da produção de metano, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

Através do gráfico de diferencial duplo, é possível visualizar que a maior incidência de libertação de metano ocorreu no intervalo de tempo [23 – 41] min, com maior produção aos 38 min. Compilando os dois gráficos (Figura 51 e 52), os 38 min representam uma libertação de 82% no valor cumulativo, sendo atingida a percentagem de 91,6%, aos 39 min, altura em que é atingida a temperatura de 500 °C. O volume de gás produzido foi registado em simultâneo e encontra-se na Figura 53.

Caudal

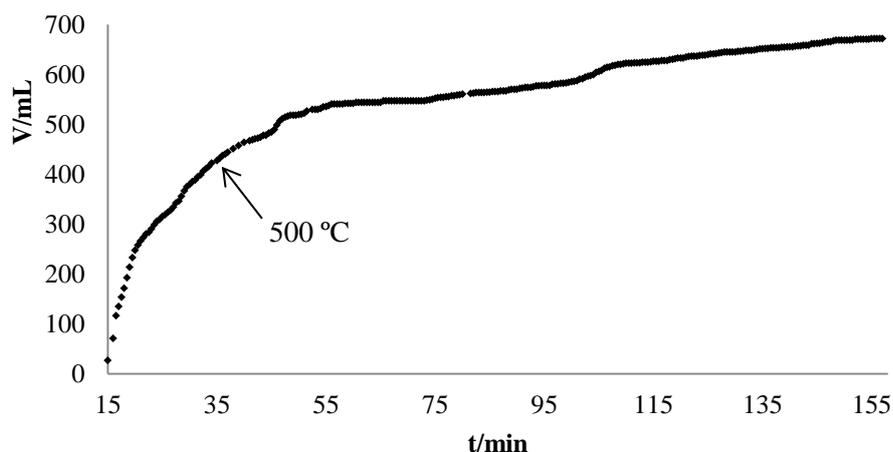


Figura 53. Volume de gás produzido, em mL, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

O volume de gás produzido foi medido através da colocação de caudalímetros que embora forneçam um valor cumulativo, disponibilizaram resultados importantes, na medida em que se verificou que 60% do gás é libertado até se atingir a temperatura de 500 °C.

Com a finalidade de analisar alguns dos gases libertados, e na impossibilidade de recolher uma amostra para análise por cromatografia gasosa, dada a insuficiente quantidade de gás produzida, a medição dos gases libertados durante o ensaio foi efetuada em contínuo, recorrendo a equipamento TESTO 350 XL. Assim, foram detetados três tipos de gases, hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, para um limite máximo de deteção de 3200, 5000 e 10000 ppm, respetivamente. As medições iniciaram-se quando atingida a temperatura de 340 °C, ou seja, aos 16 min de reação. Os valores registados nas medições de hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, encontram-se nas Figuras 54, 55 e 56, respetivamente.

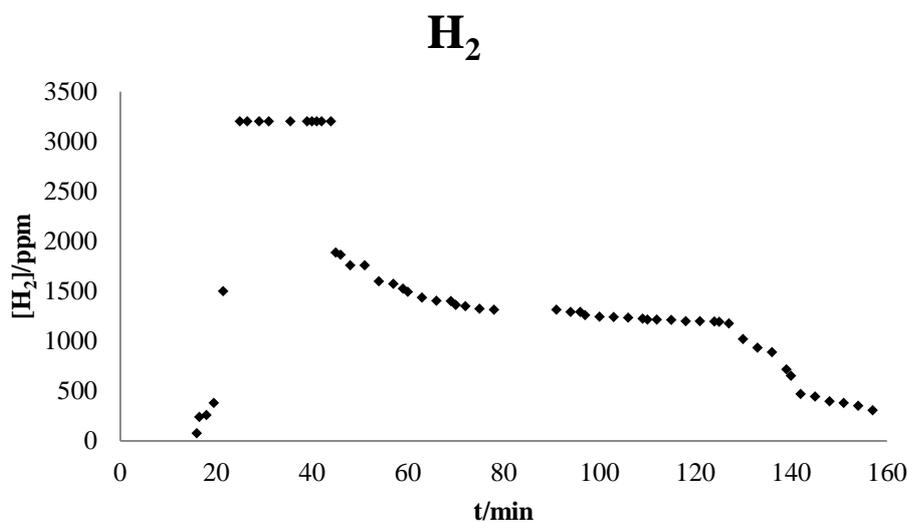


Figura 54. Gráfico apresentando a concentração de hidrogénio, em ppm, produzido durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

Através do gráfico da Figura 54 pode verificar-se que a maior libertação de hidrogénio (3200 ppm) ocorre no intervalo de tempo [25 – 44] min, que corresponde ao intervalo de tempo onde se verificou a maior taxa de metano formado.

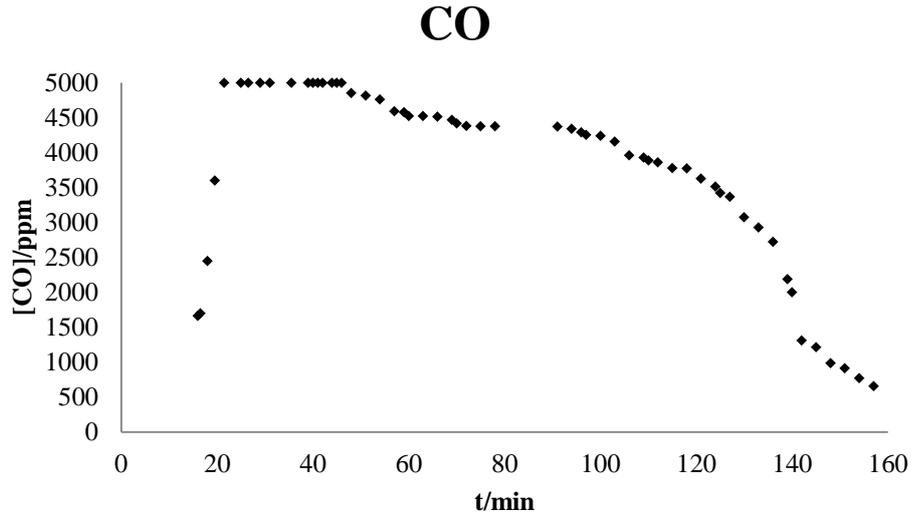


Figura 55. Gráfico apresentando a concentração de monóxido de carbono, em ppm, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

A libertação de monóxido de carbono (Figura 55), à semelhança da libertação de hidrogénio e de metano, ocorreu com maior incidência no intervalo de tempo [22 – 46] min, registando-se uma concentração de 5000 ppm.

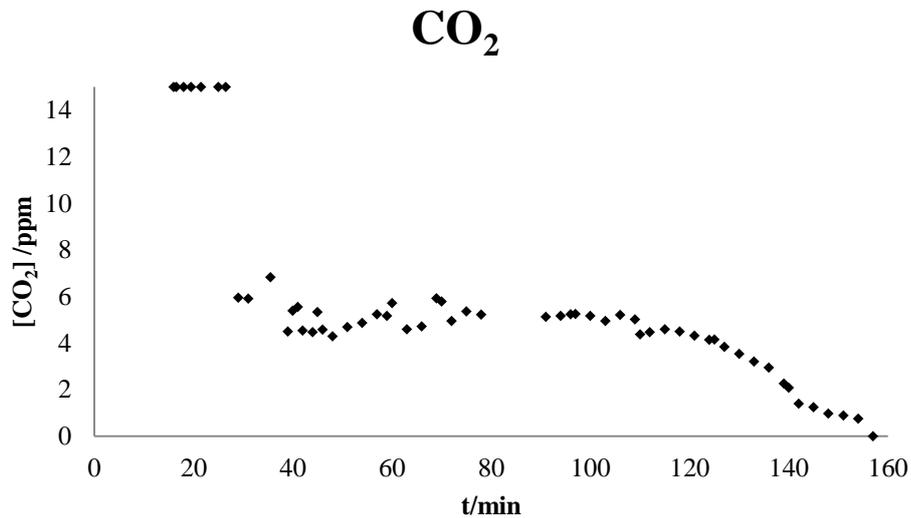


Figura 56. Gráfico apresentando a concentração de dióxido de carbono, em ppm, durante o ensaio de valorização da fração desclorada, a 500 °C.

No que concerne à libertação de dióxido de carbono, registou-se, em regra, uma menor concentração de gás que atingiu o máximo de 15 ppm, no intervalo de tempo [16 – 27] min.

Com este estudo preliminar dos gases obtidos na fase de valorização do resíduo carbonoso, pode-se concluir que as concentrações máximas de CO e H₂ ocorrem às temperaturas de 441 e 470 °C, respetivamente. Não há libertação de gases que mereça destaque na fase de descloração, tal como esperado (Zevenhoven, *et al.* 2001).

Ensaio Completo

Após a realização dos ensaios individuais de pirólise (340 °C) e de valorização (500 °C), foram efetuados ensaios completos integrando ambos os processos (Figura 57).

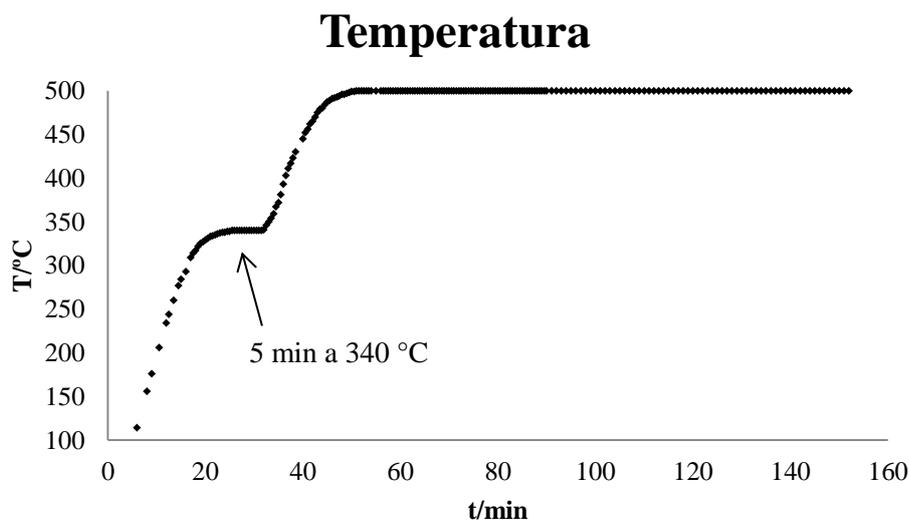


Figura 57. Programa de temperatura do ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.

A reação a 340 °C finalizou aos 30 minutos, ou seja, 5 minutos após a temperatura de 340 °C ser atingida. Assim, o ensaio foi realizado com dois estágios de temperatura, um primeiro a 340 °C, permanecendo a esta temperatura durante 5 minutos, e um segundo estágio a 500 °C até o final da reação.

No final do 1º estágio, a temperatura foi aumentada até 500 °C, durante 20 min, correspondendo a 51 min da totalidade do ensaio.

Considerando a Figura 58, verifica-se que o início da libertação de metano ocorreu a temperaturas muito próximas da registada aquando da variação brusca de massa durante o DTA/TGA (491 °C).

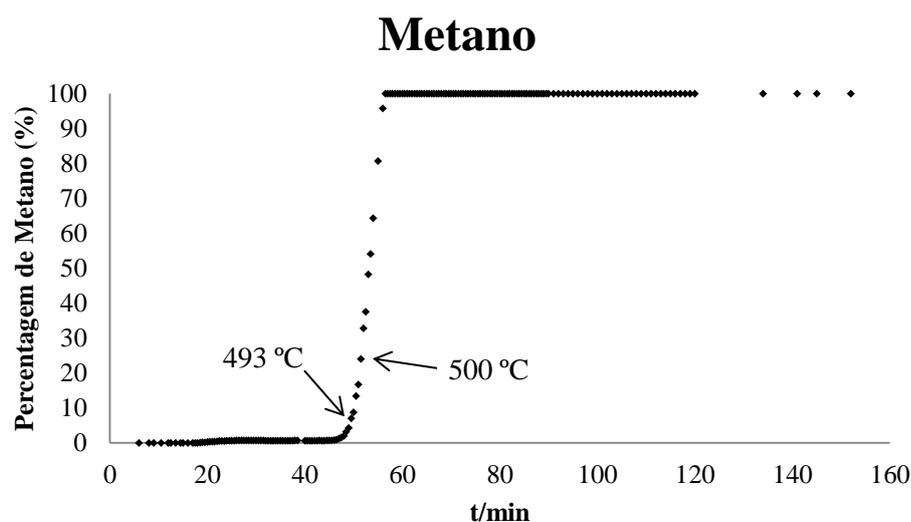


Figura 58. Produção de metano, em percentagem, durante um ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.

O diferencial da libertação de metano registado (Figura 59) foi muito semelhante ao do ensaio de valorização, verificando-se apenas que a libertação ocorre em alturas diferentes das registadas nos gráficos anteriores, uma vez que este ensaio contempla as duas fases do processo e o anterior (Figura 52) apenas a segunda.

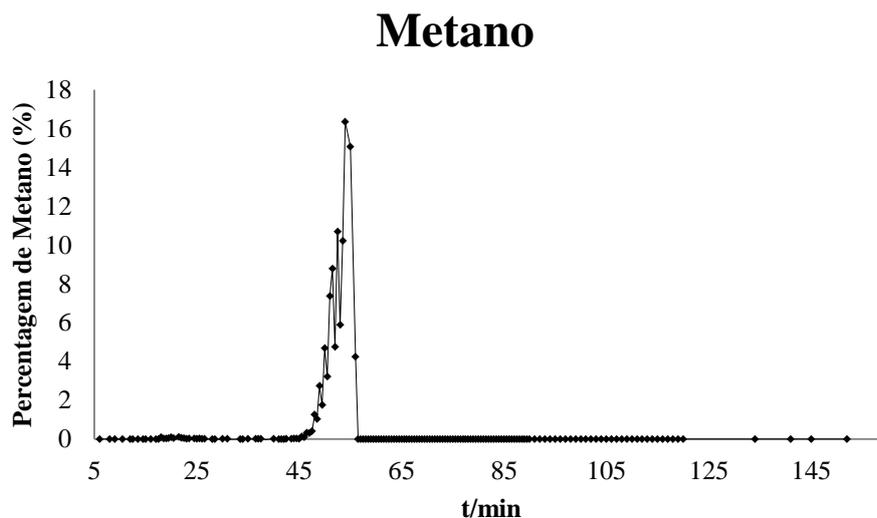


Figura 59. Diferencial da produção de metano, durante um ensaio completo, pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.

A libertação máxima de metano atingiu-se aos 3 min, após registar-se a temperatura de 500 °C (54 min de reação). Subsequentemente, verifica-se uma libertação residual de metano (< 1%) até aos 493 °C, e de 10, 50 e 80% aos 50, 53 e 55 min de reação, respetivamente. Neste ensaio completo, foi também registado o volume de produzido de forma contínua e cumulativa à semelhança dos ensaios anteriores (Figura 60).

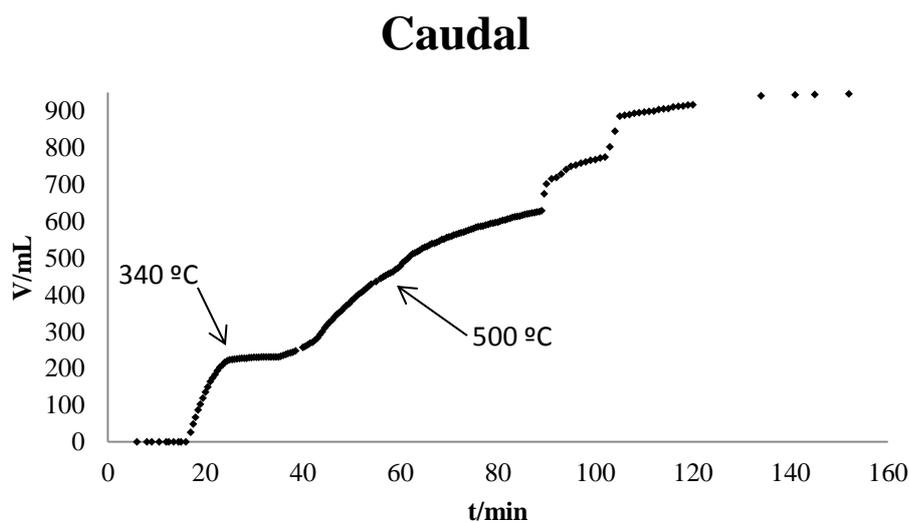


Figura 60. Volume de gás libertado, em mL, durante um ensaio completo de pirólise para descloração a 340 °C e valorização da fração remanescente a 500 °C.

Durante o primeiro estágio de temperatura, correspondente à reação de descloração, foram libertados 24% (em volume) de gás, até ao final do estágio a 340 °C. Aumentando a temperatura até 500 °C, promoveu-se a libertação de mais 17%, sendo os restantes 59% libertados até ao final da reação.

Pode concluir-se que a libertação de gás durante a primeira fase do processo corresponde à descloração do PVC. Esta reação inicia-se aos 298 °C, sendo libertados 98% de gás até à temperatura de 340 °C. No final deste ensaio, resulta um resíduo carbonoso composto maioritariamente por carbono (89%) que corresponde a 46,0% da amostra inicial de PVC utilizada. Na segunda fase do processo, durante a valorização energética do resíduo carbonoso resultante da primeira fase, é expectável a libertação de H₂, CH₄, CO₂, CO e H₂O (Zevenhoven, *et al.* 2001). Verificou-se que 60% do gás é libertado até ser atingida a temperatura de 500 °C, altura em que ocorre a maior libertação de metano. Foi constante o intervalo de temperaturas em que ocorreu a maior libertação de todos os gases, entre 441 e 500 °C, onde se verificou a produção de 3200, 5000 e 15 ppm de H₂, CO e CO₂, respetivamente.



5

CAPÍTULO 5

ENSAIOS EM REATOR DE PIRÓLISE

- 5.1. Projeto
- 5.2. Instalação
- 5.3. Ensaios de pirólise/descloração
- 5.4. Ensaios de valorização energética
- 5.5. Ensaio completo de tratamento de resíduo com PVC



Capítulo 5

Ensaio em Reator de Pirólise

Para validar os ensaios laboratoriais recorrendo a um reator de pirólise foi necessário proceder à construção da instalação piloto. A instalação piloto foi projetada e construída com os materiais selecionados. Construiu-se também um anexo onde foi montada a instalação piloto, numa área adjacente à garagem do edifício CVR – Centro para a Valorização de Resíduos, no Campus de Azurém da Universidade do Minho. Foi projetado e construído tendo em atenção o enquadramento no *design* do edifício, e as questões de segurança e de arejamento pertinentes.

Tanto os ensaios de pirólise a baixa temperatura, para descloração do resíduo com PVC, como os de valorização energética da fração desclorada, foram realizados na instalação piloto, de forma a validar os resultados obtidos laboratorialmente.

5.1. Projeto

Foi projetada uma instalação de pirólise e um anexo na qual esta foi instalada. Nas imagens da Figura 61 e 62, é possível visualizar o projeto e a subsequente construção do anexo.

Anexo

O anexo, com 18 m² de área útil, foi projetado em chapa ondulada, tal como a existente no exterior do edifício CVR, sendo que dois dos painéis integram cortes que permitem a sua abertura até 45°, aproximadamente (Figura 61, 62, 63), permitindo assim o arejamento e iluminação do interior do anexo. Estando o arejamento inteiramente ligado ao que concerne à segurança de trabalho no interior do anexo, as extremidades superior e inferior do mesmo são em rede de forma a promover a circulação de ar no seu interior.

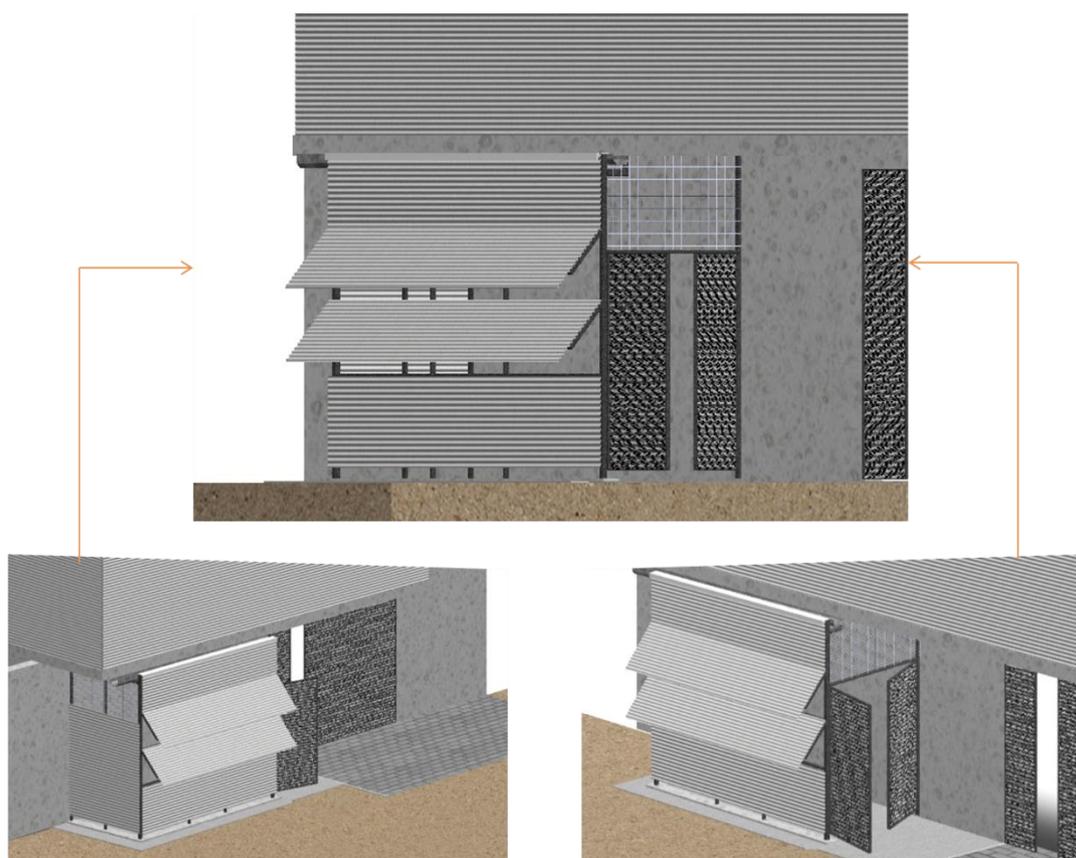


Figura 61. Projeto para construção do anexo nas traseiras do edifício CVR.



Figura 62. Fotografias do anexo construído.

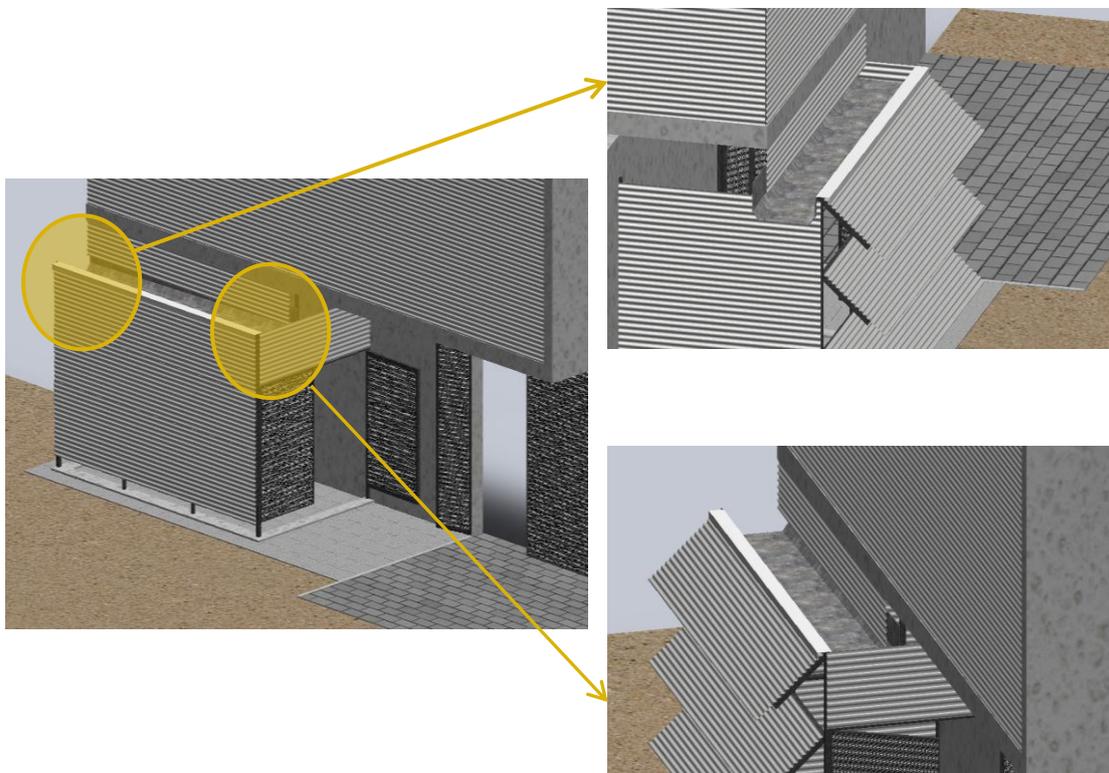


Figura 63. Pormenor da abertura dos painéis até um ângulo máximo de 45°.

Para o interior foram contempladas duas bancadas necessárias à execução de trabalhos na instalação e também para apoio de computadores. Estas bancadas projetaram-se rebatíveis, prevendo a necessidade da entrada do empilhador no interior do anexo. Existem duas mesas de apoio, uma para o reator e outra para os leitores dos termopares (Figura 64).

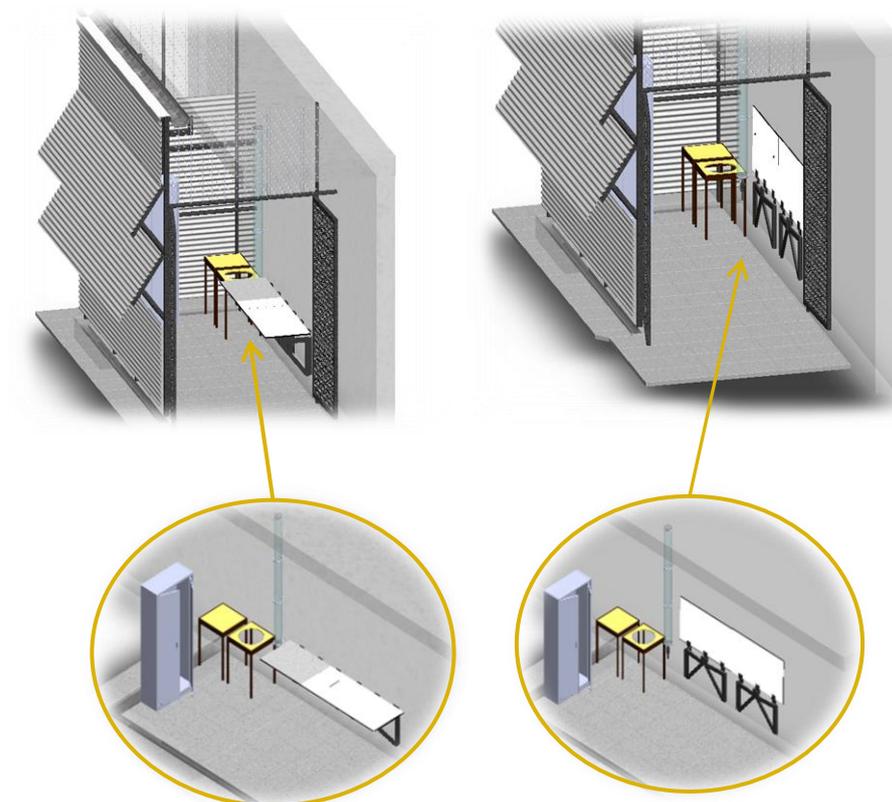


Figura 64. Vista interior da instalação, com ênfase das bancadas rebatíveis.

Na Figura 65 pode consultar-se o projeto da instalação, que já contempla o reator e os leitores dos termopares colocados nas mesas de apoio, assim como um computador instalado numa das bancadas. Também é possível visualizar um armário para arrumação e uma das colunas destinadas à fixação do cloro libertado, durante a primeira fase do processo.

Enquanto na Figura 65 se encontram os desenhos do projeto, na Figura 66 encontram-se imagens do interior do anexo construído.

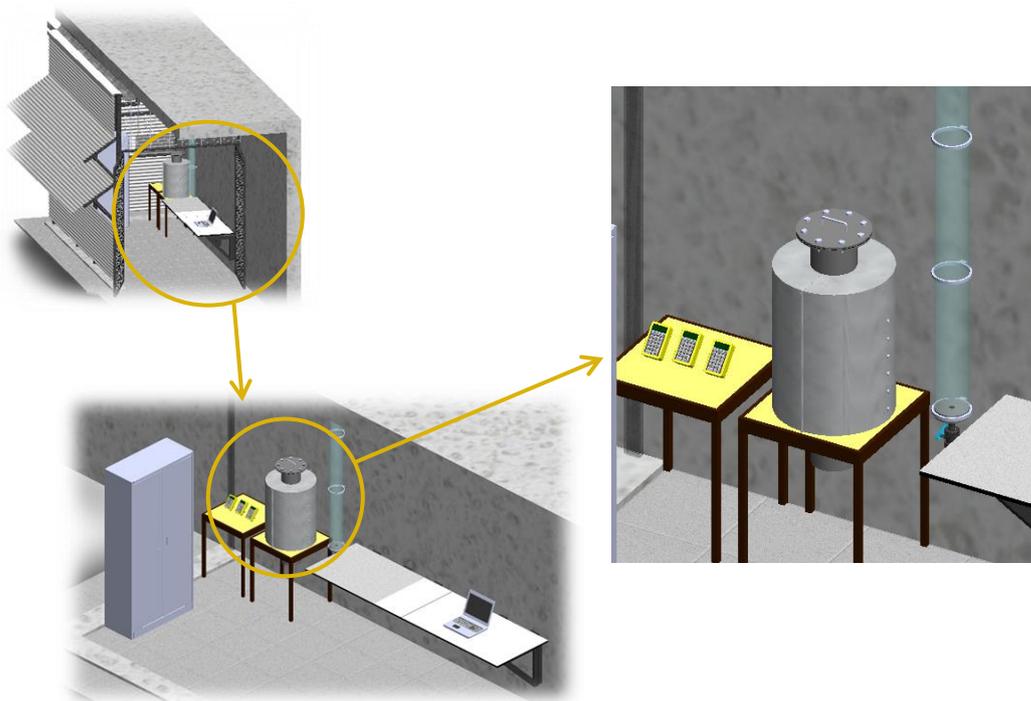


Figura 65. Vista interior da instalação com reator, termopares e coluna de fixação.



Figura 66. Fotografias do interior do anexo onde é possível visualizar o reator (A), a coluna de fixação de gás (B) e os leitores de temperatura (C), instalados.

Reator

O reator foi projetado de forma a ser versátil, evitando assim a escolha prévia da sua tipologia, discutida no capítulo 2. Para tal foram desenhadas várias saídas e entradas de gás. É um reator que funciona em *batch* (Figura 67), com alimentação efetuada pela parte superior, que está equipado com uma tampa que garante o isolamento do reator. Para recolher as cinzas resultantes do processo, foi projetado um recipiente para acoplar na parte inferior do reator. Tanto na tampa de entrada, como no recipiente de saída do resíduo, foram aplicadas pegas para facilitar o seu manuseamento, uma vez que ambas as peças são construídas em aço refratário, o mesmo material do reator, tornando-o pesado.

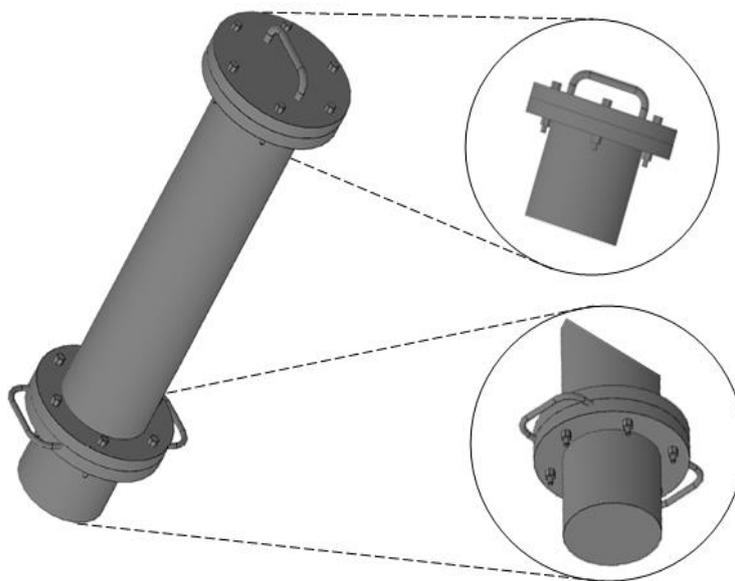


Figura 67. Esquema do interior do reator, com destaque da entrada e saída de resíduos.

Na sequência da Figura 68, é possível visualizar a constituição progressiva do reator do exterior para o interior. Assim identificam-se a proteção exterior, também em aço, (A) o isolamento em manta cerâmica (B), as resistências em espiral (C), o manómetro de pressão e a sonda de medição de temperatura no interior do reator (D) e os tubos de entrada e saída de gases - 6 tubos do lado esquerdo e 3 do lado direito (E). Dos seis tubos do lado esquerdo, dois destinam-se à introdução de medidores de temperatura – termopares – em duas fases de reação diferentes para controlar as temperaturas em que as

reações estão a ocorrer. Os restantes tubos destinam-se à entrada do gás oxidante e saída de gás de síntese formado na reação, assim como à saída de ar para promoção de vácuo no início das reações. A existência de várias saídas e entradas de gás confere versatilidade ao reator.

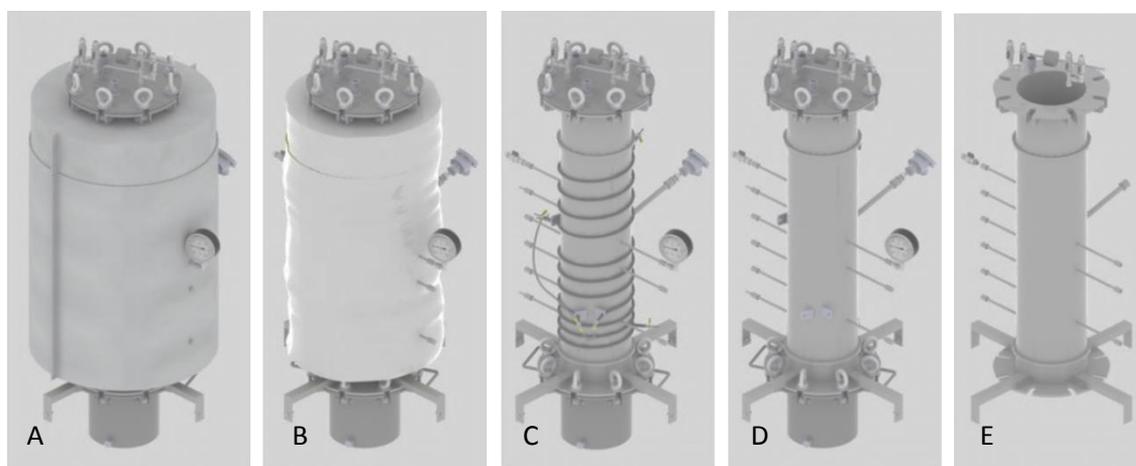


Figura 68. Esquema do reator numa perspetiva de exterior para interior com visualização do isolamento e resistências elétricas em espiral.

Durante o decorrer dos ensaios, o reator foi sendo adaptado, e uma vez que não foram efetuados ensaios de gasificação durante a realização desta tese, que obrigariam a entrada de um agente oxidante, a saída de gás de síntese foi reformulada. Assim, a saída de gases passou a ser realizada através de picagens, efetuadas na parte superior do reator, uma vez que as saídas laterais, colocadas a 90 ° promoviam o entupimento das tubagens aquando da primeira fase, devido à libertação de óleos ácidos. Os tubos de poliuretano usados na conexão com as colunas destas picagens também foram substituídos por aço inox (Figura 69). As picagens laterais passaram a ser utilizadas apenas para a introdução dos termopares e do manómetro de pressão, e, para efetuar vácuo no início do ensaio.



Figura 69. Picagens na parte superior do reator e correspondentes tubagens em inox.

5.1.1. Materiais

Todos os materiais utilizados na construção da instalação piloto foram escolhidos com especial cuidado, de forma a serem compatíveis com a tipologia de resíduo a ser tratada. Tudo em prol de evitar eventuais problemas de corrosão e promover o isolamento, determinante na manutenção da temperatura, minimizando assim os custos de laboração. A ausência de fugas e/ou entrada de gases também tem de ser controlada, para que não existam fugas de gases tóxicos para a atmosfera; para além disso, como a pirólise é um processo que tem de decorrer em ambiente anóxico não pode haver contaminação com entrada de agentes oxidantes.

Na construção deste tipo de instalação devem cuidar-se alguns aspetos, tais como a manutenção, a segurança e a tipologia de materiais utilizados. A segurança é um fator importante neste processo, uma vez que em ambas as fases são gerados gases perigosos. Na primeira fase (pirólise a baixa temperatura), o gás libertado apresenta alta toxicidade e na segunda (valorização energética), o gás é inflamável. Neste contexto, todo o sistema deve ser hermeticamente fechado e qualquer fuga de gás deve ser eliminada.

Dessa forma foram implementadas as seguintes medidas de precaução para garantir a segurança na instalação:

- Em cada uma das zonas distintas onde o gás se acumula, existe uma saída de reserva que direciona o gás para uma zona distante da instalação, podendo assim aliviar a pressão sem comprometer a segurança dos técnicos que efetuam o teste;
- O quadro de controlo das resistências contempla um interruptor de emergência, para desligar toda a corrente elétrica;
- Foi dimensionada uma válvula de segurança para a tampa do reator que abre quando a pressão chega a um valor crítico (1.5 bar acima da pressão atmosférica) que pode colocar a integridade da instalação em causa (Figura 70).



Figura 70. Fotografia da válvula de segurança.

A manutenção da instalação é também um aspeto importante. É necessário ter presente que em cada ensaio são libertadas quantidades residuais, mas presentes, de óleo e lama, que dificultam o bom funcionamento da instalação. No entanto, a planta foi projetada para que os testes possam ser realizados sem interrupções, devidas a entupimentos, causados por resíduos secundários formados durante o processo. Foi prevista também uma rápida e simples limpeza, caso necessário, colocando em cada saída de gás uma torneira. Como referido, a primeira fase do processo liberta gás, lama e óleos, os dois últimos em quantidades muito pequenas. Uma vez que a finalidade do processo visa a remoção do cloro presente nesta tipologia de resíduos com PVC, os produtos ricos em cloro, resultantes do processo, representam elevado risco de corrosão dos materiais colocados na instalação.

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo, que podem conter níquel, molibdénio e outros elementos; apresentam propriedades de resistência à corrosão superiores aos aços

comuns. São geralmente aplicados devido às suas propriedades mecânicas (Almeida, M. *et al.* 1991) aspeto de superfície e boa resistência à corrosão e à oxidação, causadas pela ação de agentes atmosféricos ou químicos (Soares, P. 1987), e, no caso dos aços austeníticos, bastante resistentes à corrosão, são capazes de manter as propriedades mesmo quando submetidos a altas temperaturas (Almeida, M. *et al.* 1991). Assim, foi selecionado o aço inoxidável AISI 304 para o corpo do reator e para a maioria dos componentes de ligação utilizados na instalação.

Isolamentos

Devido à gama de temperaturas utilizadas, foi necessário a aplicação de um bom isolamento, contemplando juntas de vedação que suportassem não só a temperatura como também a pressão que se instala no interior do reator. Assim, foi aplicada uma manta de fibra cerâmica [Fiberfrax®- Unifrax] como revestimento, envolvendo o corpo do reator e juntas de grafite com corpo em malha de aço inoxidável, para as juntas de ligação nas extremidades do mesmo. A Figura 71 mostra em pormenor os dois isolamentos utilizados.

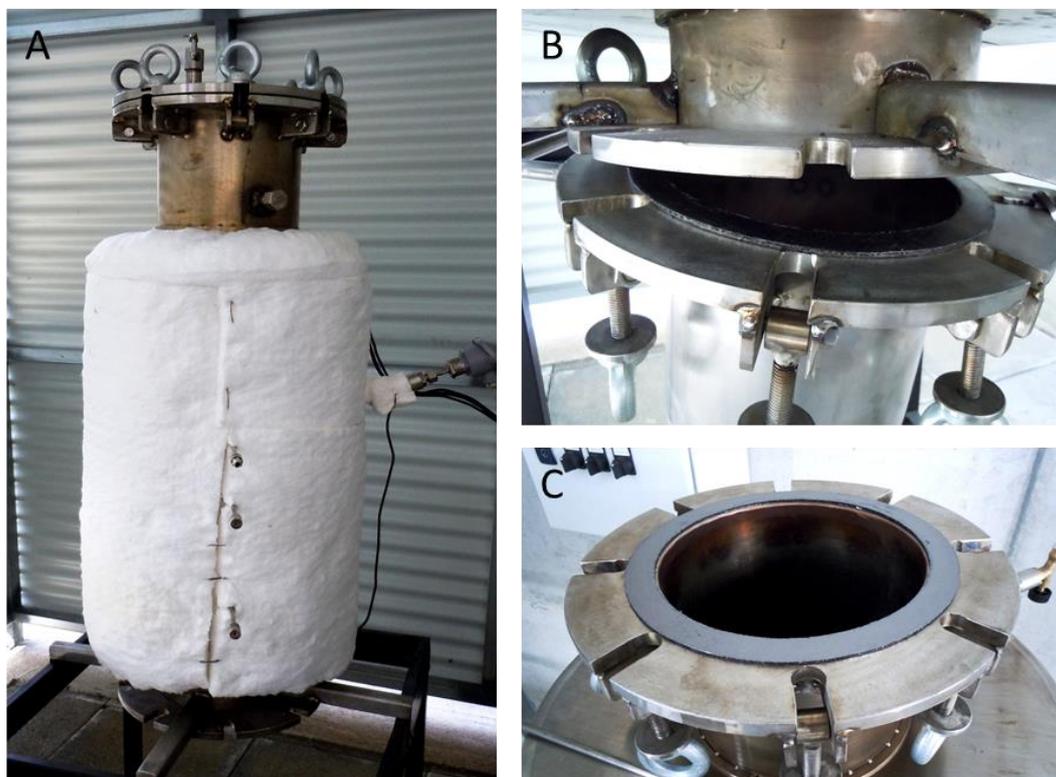


Figura 71. Fotografia dos isolamentos, A – Manta cerâmica, B e C – junta de grafite com corpo em malha de aço inoxidável.

Colunas de Fixação

Para as colunas de fixação (Figura 72), o material selecionado foi acrílico (poli(metacrilato de metilo)), devido às suas propriedades de dureza, rigidez e transparência (Brydson, J. 1999). Este material permitiu a visualização da solução no interior da coluna, facilitando a monitorização da decomposição do resíduo, através da visualização do gás a borbulhar nas soluções aquosas dentro das colunas.



Figura 72. Fotografia das quatro colunas em acrílico existentes na instalação: três grandes para fixação do cloro libertado durante o processo de descloração e uma pequena para limpeza do gás de síntese produzido na fase de valorização. A – instalação parada e B – colunas de fixação durante o ensaio de pirólise, onde é nítido o borbulhar do gás.

Como se consegue visualizar na Figura 72-B, no *headspace* da primeira coluna há gás, rico em cloro, que conseguiu ultrapassar a água sem ficar retido, passando as bolhas por esta sem se desfazerem na totalidade, sendo assim o gás libertado para o espaço livre no cimo da coluna. Este facto verifica-se com a presença de gás branco, o que já não se verifica nas duas colunas seguintes. A conclusão que se afigura é a insuficiência de apenas uma coluna de fixação, o ácido clorídrico é maioritariamente retido na primeira coluna, embora ainda haja alguma quantidade deste que só se fixe na segunda, daí a

necessidade de mais do que uma coluna de fixação. Assim, o gás atravessa a primeira coluna de fixação, depois a segunda e por último a terceira. Para garantir que todo o gás passe pelas três colunas, é utilizada uma bomba de vácuo na saída da última coluna, para sugar todo o gás que permaneça no interior do reator.

5.2. Instalação

A instalação piloto desenvolvida (Figura 73) contempla um reator, onde ocorrem os processos de pirólise, construído em aço refratário, aquecido com resistências elétricas em espiral (Figura 74) e isolado em manta cerâmica.

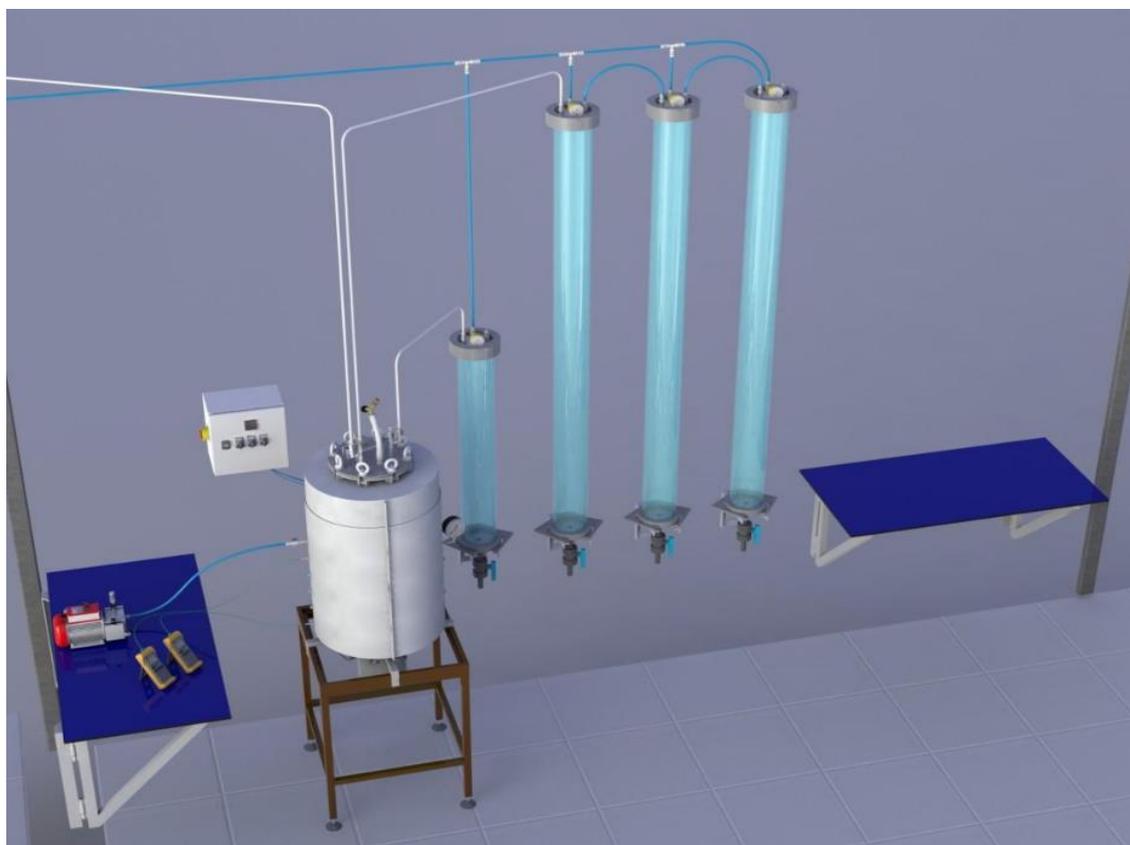


Figura 73. Esquema da instalação piloto utilizada nos ensaios de pirólise e gasificação de resíduos contendo PVC, onde é possível a visualização do reator, da coluna de limpeza do gás produzido (mais pequena) e das três colunas de fixação do cloro.

A fixação do cloro libertado durante a pirólise é promovida no interior de colunas de fixação onde o gás produzido é feito borbulhar em solução aquosa, formando HCl, CaCl₂ ou NaCl, dependendo da composição da solução aquosa presente no interior das colunas. O gás libertado percorre cada uma das três colunas de fixação, sendo cada vez mais pobre

em cloro à medida que as atravessa. A solução, por sua vez, fica cada vez mais ácida, uma vez que o cloro, na forma de ácido clorídrico, é aprisionado à medida que sobe na coluna, verificando-se que apenas o que permanece em *headspace* é transferido para a coluna de fixação seguinte.

Para a fase de valorização energética, a instalação contém uma coluna de menor dimensão que promove a limpeza do gás produzido, a fim de eliminar eventuais óleos produzidos e/ou libertados que prejudiquem a sua posterior combustão. Estes óleos podem gerar-se a uma temperatura superior à utilizada na primeira fase de pirólise, assim como podem ficar condensados nas saídas e paredes do reator, sendo libertados quando este é aquecido a temperaturas superiores.

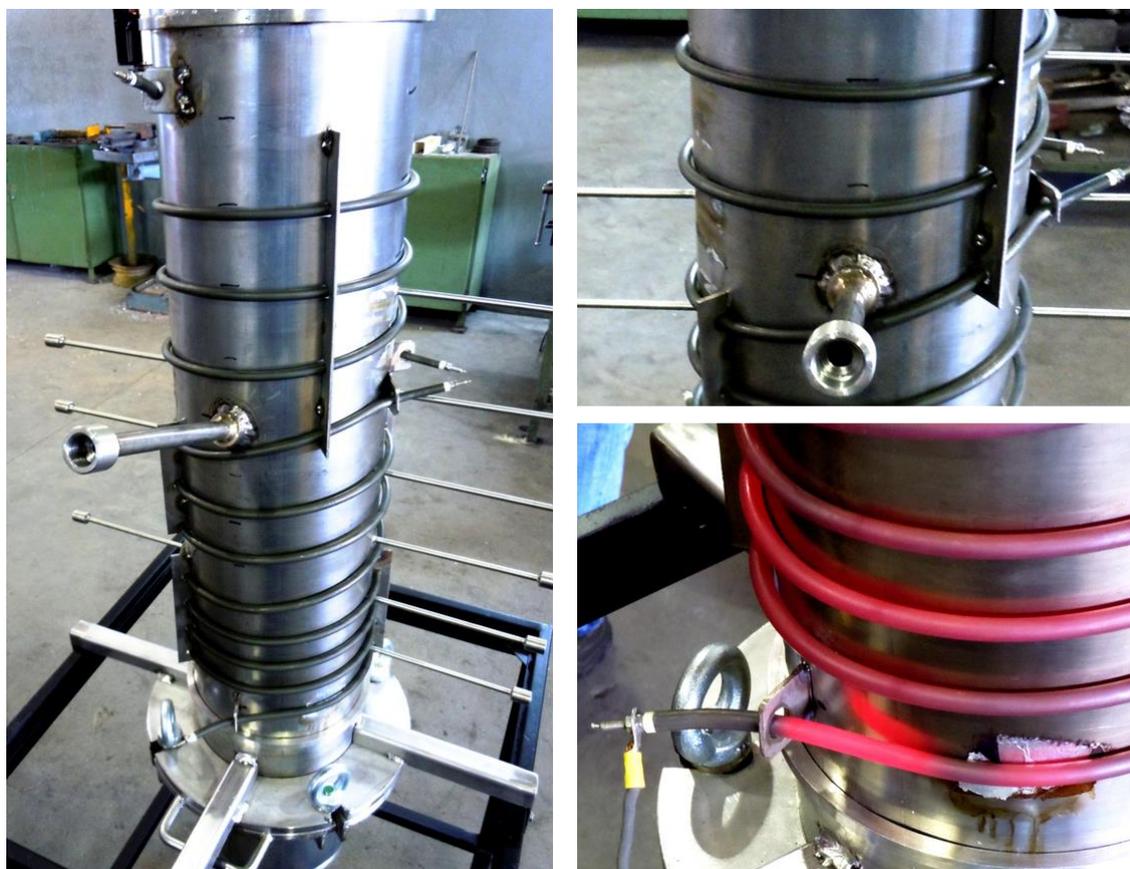


Figura 74. Fotografias pormenorizadas das resistências colocadas em espiral em volta do reator, nesta sequência de imagens consegue visualizar-se também a entrada da sonda de temperatura que comanda o processo e na última imagem uma resistência em laboração.

O reator é aquecido por três resistências elétricas de 2500 W cada que permitem obter temperaturas máximas de cerca de 950 °C, suficiente para os testes que são pretendidos,

uma vez que na fase de degradação térmica se registam temperaturas em torno de 400 °C, e na valorização da fração desclorada, entre 700 e 800 °C.

Foram implementados vários componentes secundários para efetuar o controlo e monitorização das variáveis intervenientes no processo. A ativação das resistências é controlada através de um quadro elétrico, contemplando três interruptores, que acionam as resistências individualmente, e um controlador, que funciona em simultâneo com uma sonda de temperatura em contacto com o interior do reator (Figura 75).

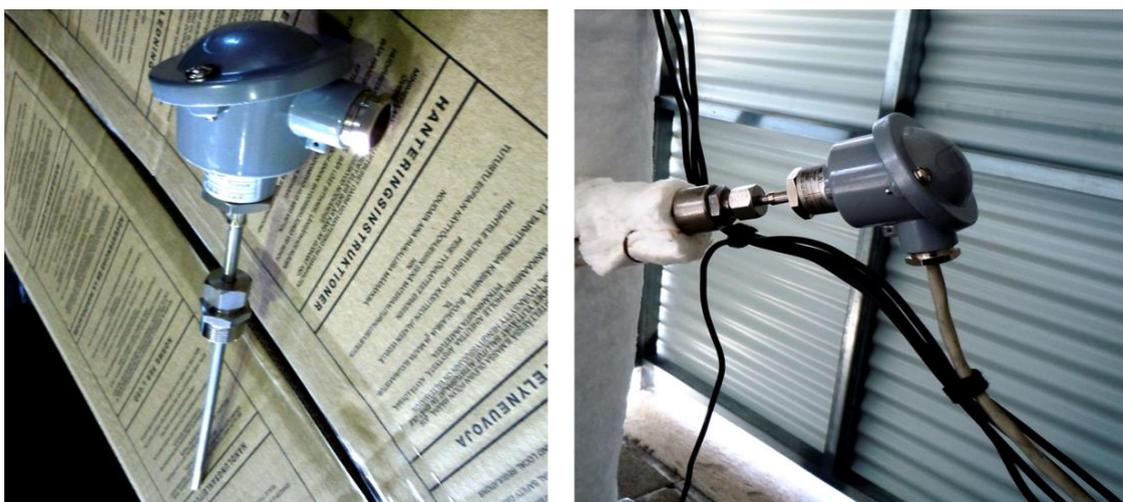


Figura 75. Fotografia da sonda de temperatura que transmite informação ao quadro elétrico.

Ao longo de todo o processo foram monitorizadas a temperatura e a pressão. Com o auxílio de termopares foi medida a temperatura em duas zonas do reator: por cima e por baixo da grelha onde se encontra o resíduo (Figura 76).



Figura 76. Fotografia que ilustra a posição dos termopares, por cima e por baixo da grelha que segura o resíduo durante o processo, cobrindo a zona de reação.

A medição da pressão foi efetuada no reator, e em cada uma das colunas de água, recorrendo a manómetros de pressão (Figura 77). Uma vez que o processo de pirólise tem de decorrer em meio anóxico, ou seja, sem presença de oxigénio, antes de se iniciar o teste, todo o ar no interior do reator foi sugado, provocando assim um vácuo parcial. Por esse motivo, o manómetro apresenta uma escala negativa para indicar a pressão atingida abaixo do ponto de referência, ou seja, da pressão atmosférica.



Figura 77. Fotografia do manómetro de pressão analógico situado no reator de forma a controlar as reações ou ausência delas, no seu interior.

Para a fase de pirólise foi dimensionado e construído um recipiente com 8,2 L de volume útil, para colocação no interior do reator. Este recipiente fechado não permite que os óleos e lamas formadas no decorrer da pirólise escorram para o depósito no fundo do reator. Na Figura 78 é possível visualizar o recipiente com o resíduo no início do ensaio de pirólise.

Para a segunda fase, foi dimensionada uma grelha para suporte do resíduo carbonoso.



Figura 78. Fotografias: A – recipiente utilizado como suporte do resíduo na fase de pirólise e B – grelha com resíduo carbonoso resultante da pirólise para ser submetido a valorização energética.

Na Figura 79, é possível visualizar a instalação piloto. Na fotografia foram destacados todos os medidores que permitem controlar o processo. A Figura 79 F, ilustra um autómato que recebe e permite o tratamento de todos os dados produzidos durante os ensaios. A Figura 79 A e B mostra os três medidores de pressão: um que controla a pressão no interior do reator, permitindo identificar o término das reações, quando há ausência de pressão positiva, ou seja, acima da pressão atmosférica. A Figura 79 C e D apresenta os dois medidores de pH, colocados no interior de cada coluna, primeira de fixação e limpeza do gás de síntese. A coluna de fixação mostra a libertação de cloro à medida que o pH vai descendo devido à acidificação da solução aquosa da coluna. Na coluna de limpeza indica se algum cloro ficou retido no resíduo e está a ser libertado tardiamente durante a fase de valorização. Por fim, na Figura 79 E e G são mostrados os caudalímetros, que medem o volume de gás produzido durante o ensaio. Esta medida quantitativa é decisiva para a avaliação de custos e sustentabilidade económica, caso se pretenda estudar a possibilidade de um *scale-up*, visto que a instalação deve ser autossustentável.

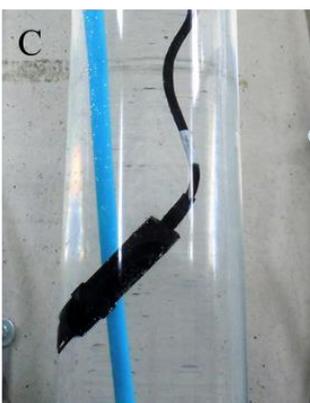
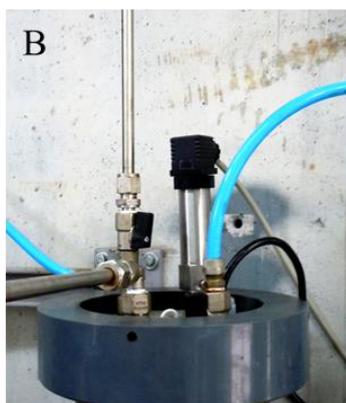


Figura 79. Fotografia a 360 ° da instalação piloto. A – Medidor de pressão no interior do reator, B – Medidor de pressão nas colunas, C – Medidor de pH no interior da coluna, D – Recetores de sinal dos medidores de pH, E – Caudalimetro da coluna de limpeza do gás de síntese, F – Controlador de dados e G – Caudalimetro da primeira coluna de fixação.

Na tabela 9, é apresentada a ficha técnica do reator com as principais características físicas e funcionais.

Tabela 9. Ficha técnica do reator construído.

<i>Característica</i>	<i>Descrição</i>
Materiais	Interior: aço refratário Exterior: AISI 304
Tipo de aquecimento	Elétrico (3 resistências)
Potência	7500 W
Alimentação elétrica	Trifásica
Tipo de isolamento	Manta cerâmica
Controlo de potência	Controlador de temperatura
Medição	Temperatura (2 pontos) Pressão (analógico e digital)
Entradas/Saídas	4 Picagens superiores 9 Picagens laterais 1 Queimador 1 Válvula de segurança
Volume interno total	37,7 L
Volume interno útil	6,3 L
Suporte de resíduo	Grelha ou panela
Alimentação	<i>Batch</i>

5.3. Ensaios de pirólise/descloração

Os ensaios realizados na instalação piloto contemplaram a execução de duas fases distintas. A primeira fase, pirólise a baixa temperatura, é realizada com o intuito de promover a quebra da ligação química C-Cl da molécula de PVC existente na amostra de resíduo. A segunda fase, de valorização energética, pretende a valorização da fração desclorada remanescente do processo de pirólise a baixa temperatura.

Estes ensaios têm como objetivo a validação dos resultados obtidos laboratorialmente com o PVC puro, em que as condições de descloração da molécula de PVC foram definidas. Para tal, foi realizado um plano fatorial de ensaios onde as variáveis envolvidas no processo (temperatura, pressão, tempo de residência no reator) foram testadas, com ênfase individual e coletivo, de forma a definir o processo na sua totalidade.

A repetibilidade dos ensaios foi adequada a um plano *scale-up*, uma vez que todas as variáveis sofreram ajustes, consoante os resultados obtidos. Esta passagem de uma escala laboratorial para uma escala piloto é crucial para a eventual implementação a nível industrial. Também a diferença entre a utilização de um composto puro, em que os resultados são previsíveis, para um resíduo real com imensos compostos químicos diferentes na sua composição, compostos estes agregados de forma não linear, e que quando sujeitos a diferentes gamas de temperaturas, a degradação térmica pode não ocorrer da forma esperada. Uma ajuda essencial para prever o comportamento do resíduo, quando submetido a processos térmicos, passa pela total caracterização antes de qualquer ensaio térmico.

5.3.1. Caracterização do resíduo

Os ensaios de descloração na instalação piloto foram conduzidos utilizando uma amostra real de resíduo com PVC na sua composição (figura 80). Este é um resíduo de fibras têxteis processadas de poliéster provenientes da tecelagem, resultantes do corte das extremidades de rolos de tela, vulgarmente chamado de ourelas. Este resíduo resulta do processo produtivo de uma empresa têxtil, situada na zona Norte de Portugal.



Figura 80. Fotografia do resíduo com PVC branco à superfície utilizado nos ensaios de descloração.

Para a caracterização do resíduo utilizado nos ensaios, foram efetuadas várias análises (Tabela 10) contemplando a determinação do teor de carbono, de hidrogénio, de azoto, e de enxofre com recurso à técnica de análise elementar, do teor de cinzas, obtido a 800 °C em forno, e da sua composição química por espectrometria de fluorescência de raios-X. Também se procedeu à caracterização do comportamento térmico através de análise térmica diferencial e termogravimétrica simultâneas em atmosfera de ar e de argón.

Tabela 10. Caracterização química do resíduo com PVC utilizado nos ensaios.

<i>Parâmetro</i>	<i>Percentagem (%)</i>
<i>Carbono</i>	50,0
<i>Hidrogénio</i>	6,30
<i>Azoto</i>	0,50
<i>Enxofre</i>	0,08
<i>Teor de Cinzas a 800 °C</i>	10,0

O resíduo apresenta um teor de cinzas de 10% da massa inicial, cuja composição foi analisada por FRX (Tabela 11). A amostra apresentou um poder calorífico inferior de 5400 cal/g, valor obtido por calorimetria.

Tabela 11. Caracterização da composição química das cinzas obtidas a 800 °C (obtida por FRX).

<i>Elemento</i>	<i>% (em peso)</i>
<i>Al</i>	0,50
<i>Br</i>	0,12
<i>Ca</i>	30,5
<i>Cl</i>	27,0
<i>Co</i>	0,05
<i>Cr</i>	0,13
<i>Fe</i>	0,79
<i>K</i>	0,21
<i>Na</i>	1,64
<i>Nb</i>	0,02
<i>P</i>	0,06
<i>Si</i>	0,47
<i>Ti</i>	13,3
<i>Zn</i>	0,51

A análise da composição química das cinzas revela a existência de teores significativos de cálcio, cloro e titânio.

De forma a avaliar o comportamento térmico do resíduo, quando sujeito à gama de temperaturas de trabalho, foi realizado um estudo de DTA/TGA desta amostra em atmosfera de ar (Figura 81) e de argon (Figura 82).

Através das imagens correspondentes às análises de DTA/TGA, em atmosfera de ar, identificam-se quatro perdas significativas de peso. O início da degradação do resíduo regista-se perto dos 209 °C, verificando-se uma perda de 58% da massa inicial até à temperatura de 331 °C. O segundo estágio de perda dá-se até aos 386 °C, com uma perda de massa de 4%, seguido de mais dois estágios finais, perdendo 20 e 10% aos 512 e 681 °C, respetivamente. Terminado o ensaio, aos 800 °C, permaneceram apenas 8% da massa inicial não envolvidos no processo.

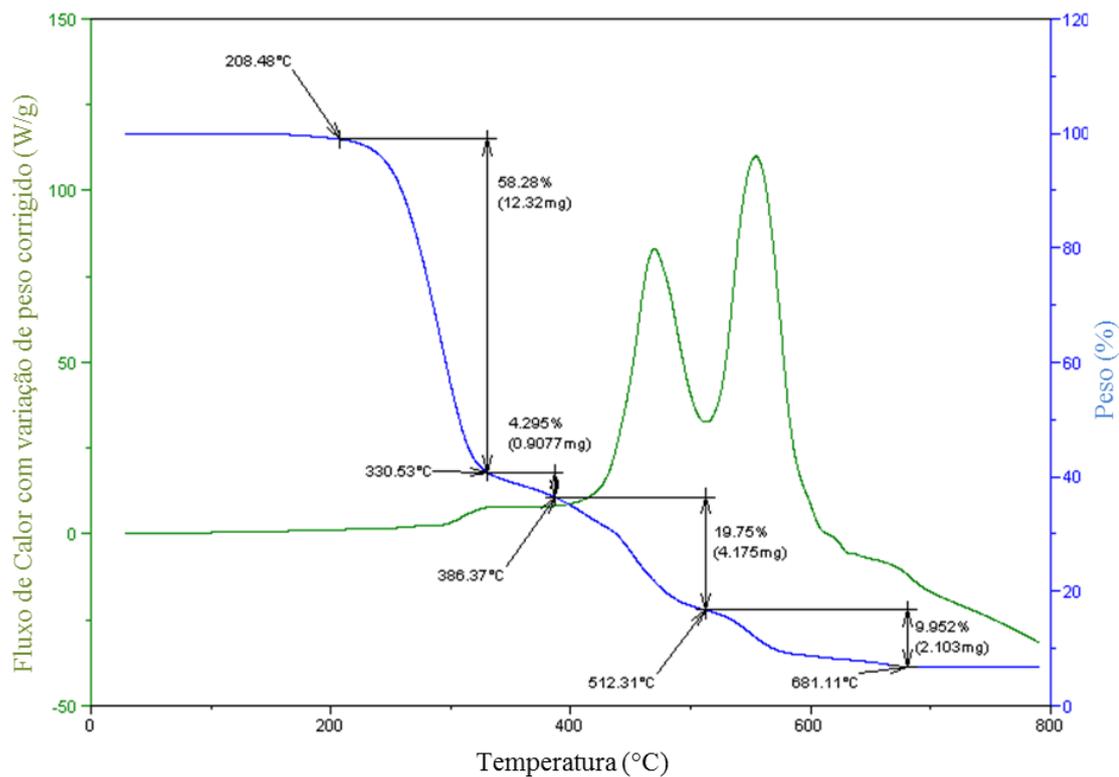


Figura 81. Resultado da análise de DTA/TGA da amostra de resíduos com PVC em atmosfera de ar.

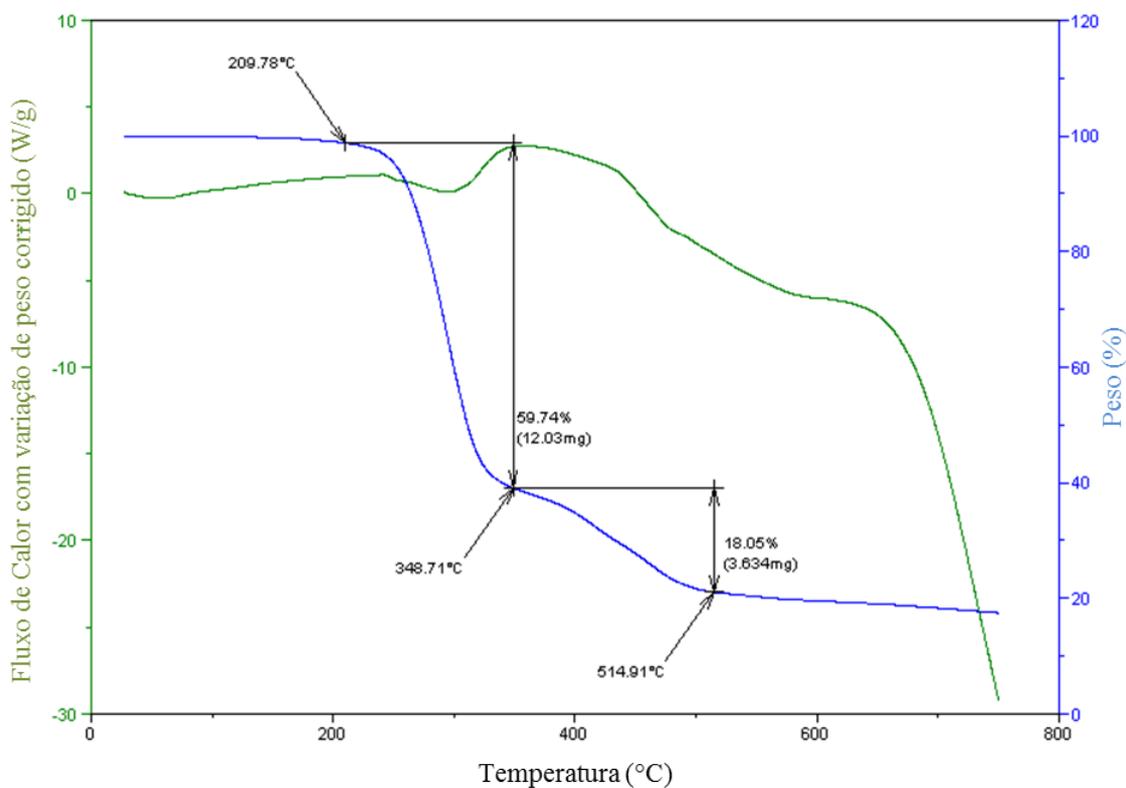


Figura 82. Resultado da análise de DTA/TGA da amostra de resíduo com PVC em atmosfera de argón.

Em comparação com o resíduo em atmosfera de ar, o resíduo em atmosfera inerte apresenta um comportamento semelhante na temperatura inicial de decomposição, mas distinto na perda de massa. Neste ensaio, verifica-se o início da decomposição aos 210 °C, com dois estágios de temperatura em que se verifica perda de peso, 60 e 18% de perda até às temperaturas de 349 e 515 °C, respetivamente. A partir dos 515 °C não se verificou alteração de peso, permanecendo no final do ensaio (800 °C), 22% da massa inicialmente introduzida.

A Tabela 12 apresenta a composição do mesmo resíduo, mas desta vez as percentagens apresentadas foram obtidas junto do fabricante do resíduo, baseado na receita de mistura do processo de fabricação. O componente com maior peso em massa de resíduo corresponde ao PVC (45%), seguido do plastificante (29%) e de poliéster (14%). Atualmente, este tipo de material é enviado para deposição em aterro sanitário de resíduos não perigosos, segundo o código LER 040209.

Tabela 12. Composição do resíduo com o PVC utilizado.

<i>Componente</i>	<i>% (em peso)</i>
<i>PVC</i>	45
<i>Plastificante</i>	29
<i>Poliéster</i>	14
<i>Carbonato de cálcio (CaCO₃)</i>	6
<i>Agente de expansão</i>	4
<i>Óleo de soja</i>	1
<i>Dióxido de titânio (TiO₂)</i>	1

Considerando a Tabela 12 e determinada a composição química de cada um dos constituintes do resíduo (PVC, plastificante, poliéster, carbonato de cálcio, agente de expansão, óleo de soja e do dióxido de titânio) apresentam-se abaixo as fórmulas estruturais de cada um destes componentes no resíduo.

Agente de Expansão

O agente de expansão utilizado é a Azodicarbonamida, e apresenta-se na forma de um sólido cristalino com cor amarelada, que se decompõe para produzir um gás que provoca a expansão do material.

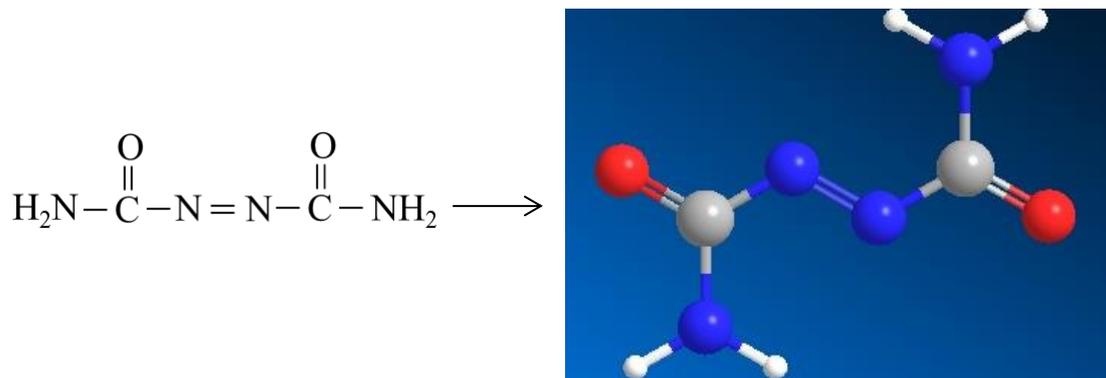


Figura 83. Fórmula estrutural e espacial tridimensional do agente de expansão, Azodicarbonamida.

Óleo de Soja

Assumiu-se a fórmula química do ácido linoleico que é o maior constituinte do óleo de soja:

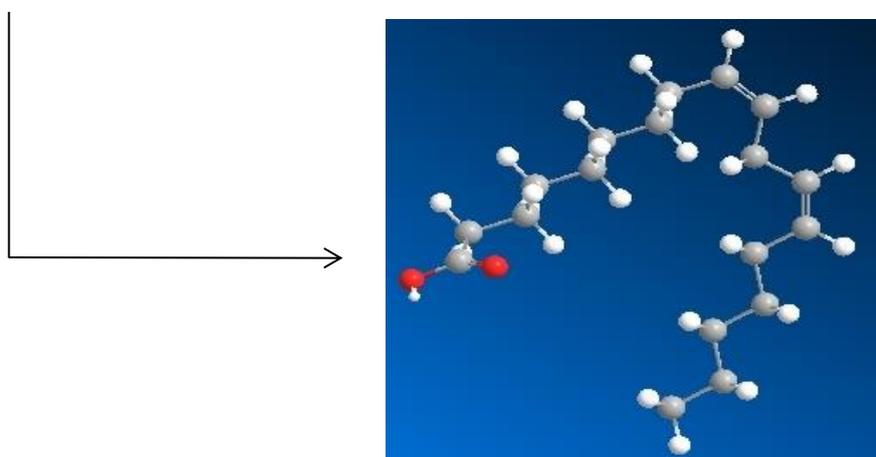


Figura 84. Fórmula estrutural do ácido linoleico.

Plastificante

O plastificante utilizado na fabricação do resíduo é o DINP, um plastificante monomérico primário de médio peso molecular. É um plastificante bastante utilizado em compostos com PVC. Apresenta-se na forma de um líquido incolor e praticamente sem cheiro. DINP - Diisononil Ftalato, também pode ser chamado de ácido-1,2- benzenodicarboxílico, com fórmula química $(C_6H_4(COOC_9H_{19})_2)$.

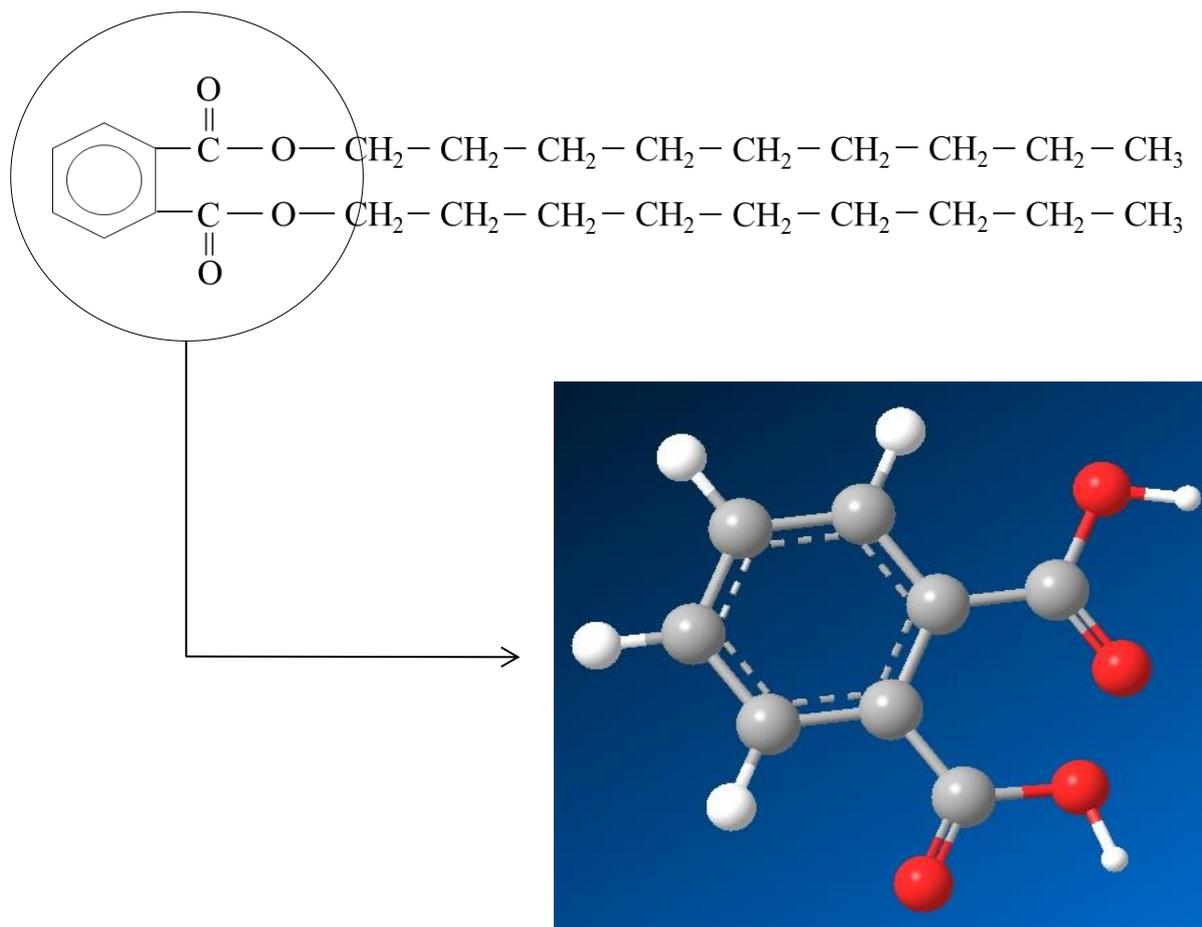


Figura 85. Fórmula estrutural e tridimensional do plastificante DINP - Diisononil Ftalato.

Através da fórmula química de cada um dos componentes da amostra de resíduo e do valor da respetiva massa molar (Tabela 13), foi calculada a percentagem mássica de cada um dos elementos químicos – C, H, O, Ca, Cl, N, Ti – presentes em cada uma das moléculas. O valor resultante foi multiplicado pela fração correspondente dos diversos componentes do resíduo (Tabela 12). Finalmente procedeu-se ao somatório das frações de cada elemento químico. Através destes cálculos, foi possível obter a composição teórica em percentagem de cada elemento presente no resíduo (Tabela 14).

Tabela 13. Fórmulas químicas e respetivas massas molares dos componentes constituintes do resíduo com PVC utilizado.

<i>Componente</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>
<i>PVC</i>	C_2H_3Cl	62,5
<i>Plastificante</i>	$C_{26}H_{42}O_4$	418,7
<i>Poliéster</i>	$C_{10}H_8O_4$	192,2
<i>Carbonato de cálcio</i>	$CaCO_3$	100,1
<i>Agente de expansão</i>	$C_2H_4N_4O_2$	116,1
<i>Óleo de soja</i>	$C_{18}H_{32}O_2$	280,5
<i>Dióxido de titânio</i>	TiO_2	79,9

Tabela 14. Percentagem de cada elemento presente na amostra de resíduo com PVC.

<i>Componente</i>	<i>% (em peso)</i>
<i>C</i>	50,0
<i>H</i>	6,0
<i>O</i>	13,6
<i>Ca</i>	2,4
<i>Cl</i>	25,5
<i>N</i>	1,9
<i>Ti</i>	0,60

Partindo destes valores de percentagem, foi projetada a fórmula empírica geral do resíduo estudado (Figura 86):



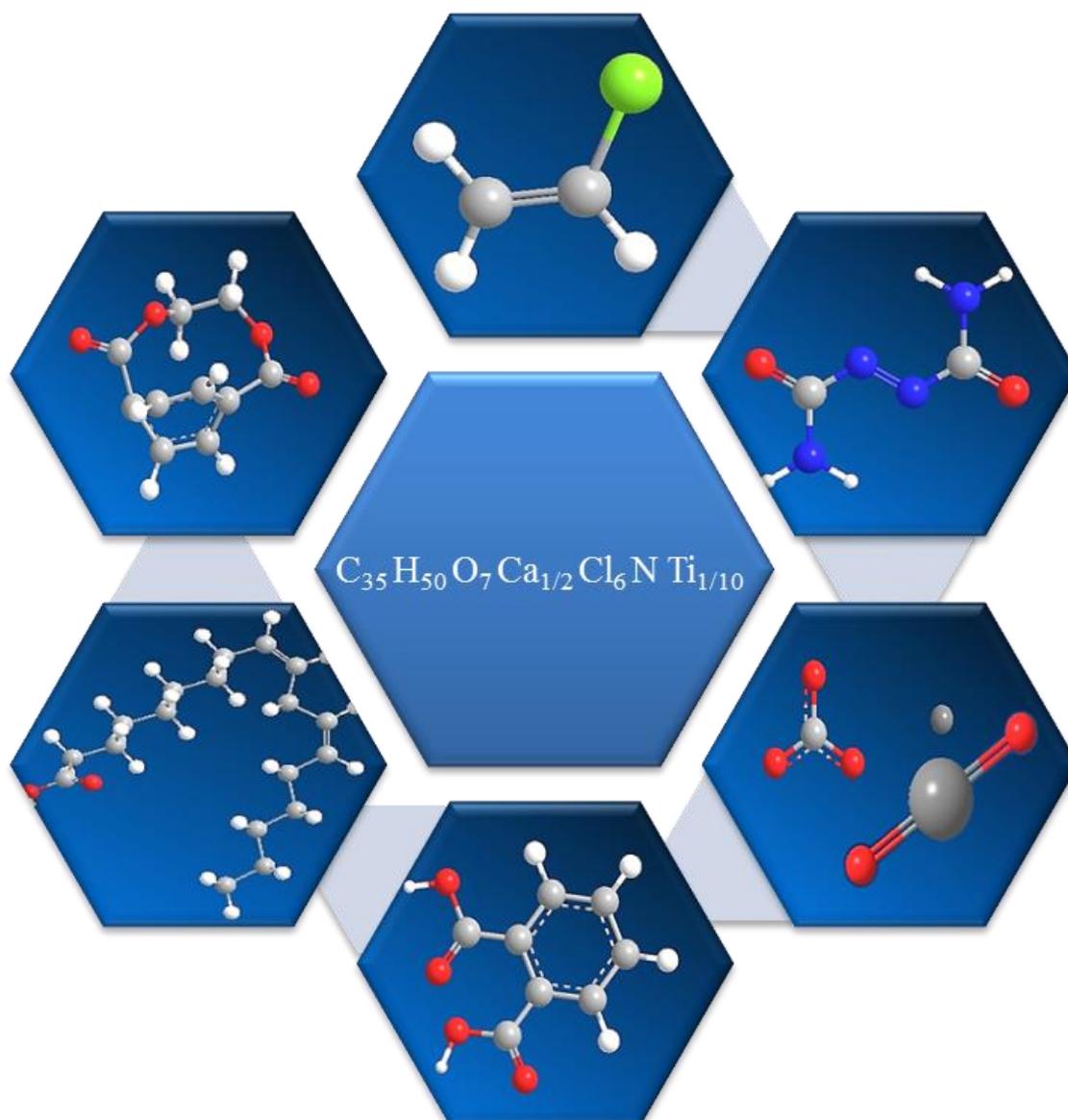


Figura 86. Fórmula empírica geral do resíduo estudado.

5.3.2. Metodologia

Como se trata de um ensaio de pirólise e este é um processo realizado em ambiente anóxico, antes de se iniciar o ensaio, é efetuado vácuo, a 500 mbar, para remoção de grande parte do ar presente no interior do reator. Na fase de pirólise a baixa temperatura, são introduzidos 250 g de resíduo no reator e este é aquecido até à temperatura de 400 ± 10 °C. O gás libertado durante esta fase é feito borbulhar nas três colunas de fixação, que contêm 30 litros de água, cada uma. Após término da reação e uma vez libertado todo o gás cloro, o reator é arrefecido a 200 °C, e é efetuado um varrimento com ar comprimido

para remoção da atmosfera ácida remanescente no seu interior. Durante o varrimento, este gás ácido é obrigado também a percorrer as três colunas de fixação. Um ensaio completo de pirólise tem a duração de 80 min. Durante o ensaio são controladas as temperaturas de reação, o pH da solução aquosa no interior das colunas, o caudal de gás libertado e a pressão, tanto no reator, como nas colunas.

Temperatura

Estes ensaios iniciaram-se tendo como base os valores de temperatura obtidos no modelo cinético. No entanto, com a continuidade dos ensaios, justificou-se o ajuste dos valores de temperatura. Segundo o modelo cinético, a temperatura ótima para a degradação térmica da molécula de PVC é de 340 °C (Castro, A. *et al.* 2012c). De notar que existem duas grandes diferenças: primeiro, a passagem de uma instalação de laboratório para uma instalação piloto introduz claras diferenças no processo, e segundo, o modelo cinético é obtido para uma amostra de PVC puro e, na instalação piloto, os ensaios foram realizados com amostra de resíduos reais.

A temperatura de 340 °C foi a primeira a ser testada, mostrando-se insuficiente ao nível da degradação da molécula de PVC, definindo-se após vários ensaios a temperatura de 400 °C para a descloração da molécula de PVC, no resíduo testado.

Foram estudadas intensivamente as temperaturas de reação, devido ao desfasamento entre a temperatura efetiva no interior do reator e a temperatura fornecida pelas resistências elétricas. As três resistências elétricas estavam distribuídas no reator, e foram realizados vários ensaios para otimizar a sua performance, individualmente e em simultâneo. Durante a reação, verificou-se ser desnecessário manter as três resistências ligadas em simultâneo. Assim sendo, a resistência situada na zona da grelha é a que está mais tempo ligada e as restantes, que estão nas zonas de permanência e de saída dos gases, são acionadas apenas para manter uma temperatura estável e próxima da temperatura de reação.

Na Tabela 15 é apresentado um exemplo do desfasamento entre os dois termopares (termopar 1 no centro do reator e termopar 2 por baixo da grelha de suporte de resíduos) e

a sonda que se encontra a zona da grelha e controla as resistências através do quadro elétrico.

Tabela 15. Comparação entre a temperatura registada nos dois termopares e na sonda.

<i>Tempo</i>	<i>Termopar 1 (°C)</i>	<i>Termopar 2 (°C)</i>	<i>Sonda (°C)</i>
1	27	25	39
2	32	27	40
3	46	34	45
4	68	48	58
5	95	68	77
6	126	97	102
7	156	126	134
8	188	156	165
9	216	184	200
10	242	210	233
11	265	237	264
12	285	258	292
13	305	276	324
14	304	284	340

Assim, para se atingir 340 °C na zona de reação, a temperatura registada pela sonda tem de ser bastante superior. Os dados da Tabela 15 provam a impossibilidade de controlar o ensaio pela temperatura assinalada pela sonda, uma vez que esta é influenciada pelo efeito condutor do inox em volta, enquanto os termopares foram colocados numa das picagens na lateral do reator e estão cerca de 10 cm dentro deste.

As temperaturas de reação estão bem definidas. Segundo o modelo cinético apresentado, a temperatura ótima para que a reação de descloração do PVC ocorra é de 340 °C, mas com o decorrer dos ensaios foi também testada a temperatura de 400 °C. Isto porque, no interior do reator, depois do teste de pirólise, permanecia uma atmosfera ácida e era notória a presença de óleos, com teores ácidos, não volatilizados a 340 °C. Assim, foi aumentada a temperatura para 400 °C e efetuado varrimento com ar comprimido com o reator arrefecido a 200 °C para remoção da dita atmosfera, evitando assim contaminação

do gás de síntese, produzido na segunda fase do processo. Desta forma, viabilizou-se a produção de um gás de síntese mais limpo.

Pressão

O ensaio inicia-se com vácuo de 500 mbar e apenas são abertas as torneiras que permitem a ligação às colunas de fixação quando é atingida pressão acima de 500 mbar, e até um máximo de pressão de 1000 mbar, pressão à qual abre a válvula de segurança. A pressão é um dos parâmetros cruciais durante o ensaio, uma vez que este parâmetro permite controlar a evolução da reação no interior do reator.

Estando a pressão máxima limitada através da válvula de segurança, foi rastreada a pressão mínima de gás no interior do reator, para que este fosse capaz de “vencer” os 30 L de água, existente em cada uma das colunas de fixação. Na Tabela 16, estão apresentados os valores mínimos de pressão, para os quais o gás borbulhou em cada uma das colunas.

Tabela 16. Valores mínimos de pressão no reator para que o gás borbulhe em cada uma das colunas.

	<i>Pressão (bar)</i>
<i>Coluna 1</i>	0,3
<i>Coluna 2</i>	0,5
<i>Coluna 3</i>	0,7

Tempo de residência

O tempo de residência no reator foi testado através das diferenças de pressão no seu interior, registados no manómetro analógico de pressão. Assim, a reação inicia-se com vácuo de 500 mbar, e assume-se como terminada quando a pressão atinge a pressão atmosférica. Depois de todo o gás formado ser libertado, a pressão desce para zero no manómetro, dando-se assim a reação por terminada. A duração total do teste de pirólise é de 80 min.

5.3.3. Resultados

No final do ensaio de pirólise a baixa temperatura (400 °C) foram consumidos 76% (Tabela 17) da massa inicialmente introduzida no reator e foram produzidos 21 L de gás de síntese. Estes 21 L de gás contemplam a libertação de ácido clorídrico durante o processo e a limpeza do reator no final do ensaio, uma vez que os óleos ácidos que se encontram nas extremidades do reator contêm cloro que é necessário contabilizar.

Tabela 17. Perda de massa durante o ensaio de pirólise e volume de gás produzido, média de 20 ensaios.

<i>Massa resíduo inicial (g)</i>	250,0
<i>Massa resíduo final (g)</i>	60,4
<i>Perda de massa (%)</i>	75,8
<i>Volume de gás (L)</i>	21,0

Os produtos de reação obtidos durante esta primeira fase são ácido clorídrico concentrado, recolhido em solução aquosa nas colunas de fixação e um resíduo rico em carbono, cujo aspeto se visualiza na Figura 87.

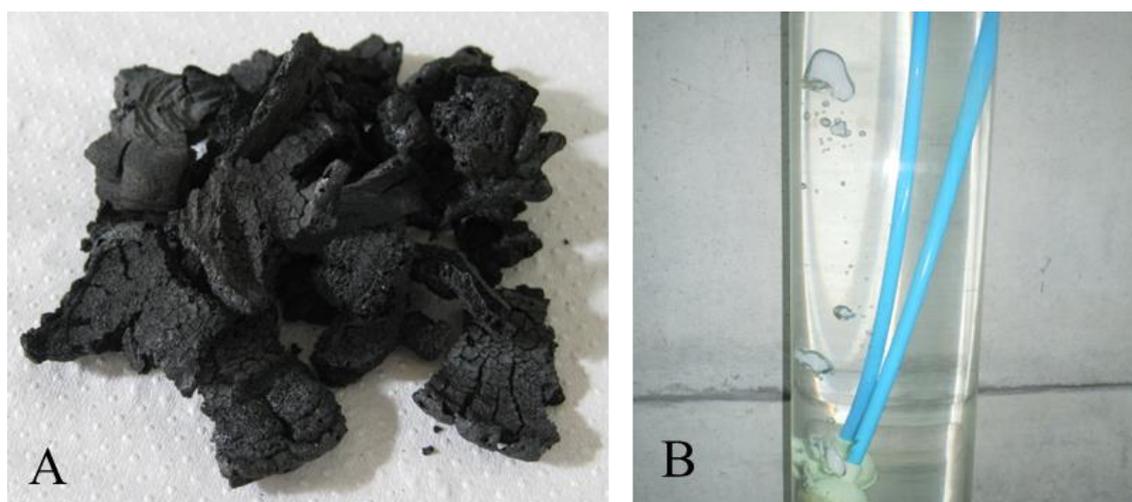


Figura 87. Fotografia dos dois produtos de reação obtidos no final da fase de degradação térmica do PVC através de processo de pirólise a baixa temperatura. A – Resíduo rico em carbono e B – Solução aquosa contendo HCl.

Durante os ensaios, os valores de pH (Tabela 18) foram controlados em cada uma das três colunas de fixação, registando-se um abaixamento brusco apenas na primeira coluna. Na segunda coluna, o pH desceu apenas 0,07 unidades em relação ao valor inicial. Este fenómeno deve-se ao facto de na primeira coluna não ter sido fixado todo o ácido clorídrico, que se armazenou no *headspace* da mesma. Os *headspaces* estão ligados à coluna seguinte; assim este ácido clorídrico que não reagiu foi fixo na segunda coluna, aquando da sua passagem pela mesma.

Tabela 18. Valores de pH registados no final do ensaio de pirólise a 400 °C, após 80 min de ensaio.

	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>
<i>1ª Coluna de fixação</i>	6,89	1,60
<i>2ª Coluna de fixação</i>	6,89	6,82
<i>3ª Coluna de fixação</i>	6,89	6,89

O resíduo carbonoso resultante do processo foi analisado com a finalidade de obter o seu teor em carbono e cloro (Tabela 19), apresentando valores de 62 e 10%, respetivamente.

Do resultado deste ensaio, é de realçar a presença de 9% de cálcio e 6% de titânio, este facto é devido à composição inicial do resíduo - 6% de carbonato de cálcio e 1% de dióxido de titânio.

Tabela 19. Caracterização do resíduo carbonoso resultante do ensaio de pirólise, que vai ser utilizado no ensaio de valorização energética.

<i>Componente</i>	<i>% (em peso)</i>
<i>C</i>	61,6
<i>H</i>	3,48
<i>N</i>	0,20
<i>Al</i>	0,12
<i>Ca</i>	8,63
<i>Cl</i>	9,96
<i>Cr</i>	0,03
<i>Cu</i>	0,01
<i>Fe</i>	0,13
<i>K</i>	0,04
<i>Mg</i>	0,03
<i>Mn</i>	0,01
<i>Na</i>	0,31
<i>Nb</i>	0,01
<i>Ni</i>	0,01
<i>P</i>	0,02
<i>S</i>	0,07
<i>Si</i>	0,09
<i>Ti</i>	6,05
<i>Zn</i>	0,88

Devido à presença de cloro no resíduo final obtido – 9,96 % - este foi submetido a um processo de lavagem, verificando-se que grande parte do cloro retido no resíduo foi transferido para a solução aquosa. Esta transferência acontece porque o cloro se encontra na forma de cloreto. Para a realização do processo de lavagem, foram colocados 0,50 g do resíduo carbonoso, resultante do processo de pirólise, com 50 mL de água destilada, num recipiente fechado, que permaneceu em agitação durante 24 h, tal como indica o esquema da Figura 88. Decorrido o tempo pretendido, a solução foi filtrada resultando dois produtos, o resíduo lavado, que ficou retido no filtro, e a solução aquosa.

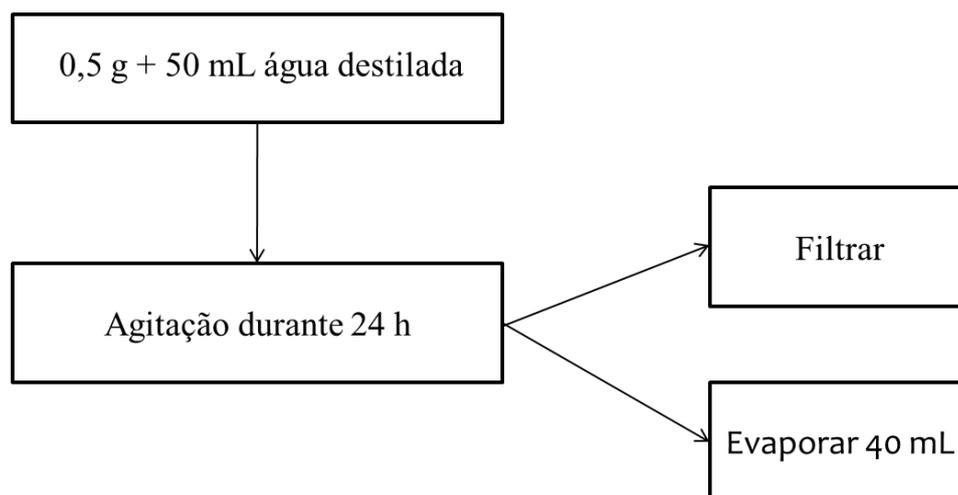


Figura 88. Esquema do processo de lavagem do resíduo carbonoso.

O resíduo lavado foi seco e registada a sua massa, e a solução aquosa contendo o cloreto foi evaporada, formando cristais. Os resultados das pesagens (filtro e cristais) encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Informação da distribuição das massas do filtro e dos cristais obtidos por evaporação.

<i>Massa resíduo inicial (g)</i>	0,50
<i>Massa resíduo filtro (g)</i>	0,36
<i>Massa cristais (g)</i>	0,14

A Tabela 21 contém a caracterização do resíduo lavado, retido no filtro, e os cristais formados na sua lavagem. Analisando a tabela, pode concluir-se que 8,5 g de cloro permanecem aprisionados no resíduo, na forma de cloreto de cálcio. Isto porque, o resíduo inicial continha 6 g de cálcio na sua constituição na forma de carbonato de cálcio. Considerando que todo o cálcio reagiu com o cloro libertado, formavam-se no máximo, 10,6 g de cloreto de cálcio. Sabendo que a percentagem mássica na molécula de CaCl_2 é de 63,9 e de 36,1% de cloro e cálcio, respetivamente, verifica-se que nos cristais obtidos por evaporação, se encontram 2,8% de cálcio que não reagiu com o cloro, estando muito provavelmente na sua forma inicial, CaCO_3 .

Tabela 21. Composição química e elementar da amostra retida no filtro e dos cristais.

<i>Elementos (%)</i>	<i>Filtro</i>	<i>Cristais</i>
<i>C</i>	74,0	--
<i>H</i>	3,68	--
<i>N</i>	0,45	--
<i>Al</i>	0,25	--
<i>Ca</i>	3,69	32,2
<i>Cl</i>	1,97	52,1
<i>Cr</i>	0,09	--
<i>Cu</i>	0,02	0,02
<i>Fe</i>	0,33	0,08
<i>K</i>	--	0,17
<i>Mg</i>	0,03	0,18
<i>Mn</i>	--	0,03
<i>Na</i>	0,38	1,02
<i>Ni</i>	0,009	0,02
<i>P</i>	0,04	--
<i>S</i>	0,07	0,16
<i>Si</i>	0,19	0,09
<i>Ti</i>	7,01	--
<i>Zn</i>	0,55	0,19

Este ensaio de lavagem do resíduo carbonoso foi de crucial importância, uma vez que permitiu a perceção de uma eventual solução de tratamento para esta tipologia de resíduo. Este resíduo com PVC, para além de ser problemático pelo seu elevado teor em cloro, apresenta também a problemática da formação de cloretos no decorrer do processo de descloração.

Assim, é possível fazer a descloração do resíduo com PVC, efetuando uma pré-lavagem do resíduo carbonoso obtido antes da sua submissão a um processo de valorização energética.

5.4. Ensaio de valorização energética

Os ensaios de valorização energética de resíduos têm como principal objetivo a obtenção de energia. Esta energia pode ser na forma de calor, elétrica ou na forma de produtos com poder combustível, líquidos, sólidos ou gasosos. É de todo o interesse o aproveitamento do potencial energético que grande maioria dos resíduos contém. Estes ensaios podem surgir após tratamento por pirólise a baixa temperatura, como é o caso estudado no âmbito deste trabalho, ou podem ser aplicados diretamente em resíduos que não contenham cloro na sua composição.

5.4.1. Caracterização do resíduo

O resíduo utilizado nos ensaios de valorização energética foi o resíduo obtido no final do ensaio de pirólise a baixa temperatura, um resíduo rico em carbono e sem cloro na sua forma livre. Esta fração remanescente, que corresponde aproximadamente a 76% da massa de resíduo inicial, contém 62% de carbono na sua composição ou 74% caso seja efetuado uma pré-lavagem. O resíduo apresenta uma coloração negra, não contém humidade e encontra-se num estado quimicamente estável. É um resíduo com bastante potencial para ensaios cuja finalidade é a produção de energia.

5.4.2. Metodologia

Após a primeira etapa estar concluída, e todo o cloro na sua forma livre estar completamente removido do resíduo com PVC, dá-se início à segunda etapa com a produção de gás de síntese a partir da fração desclorada (resíduo carbonoso) que é resultante da pirólise a baixa temperatura. Nesta etapa, o reator é aquecido a 800 ± 10 °C durante 85 min. Se na primeira etapa os produtos de reação obtidos são o ácido clorídrico e um resíduo rico em carbono, na segunda é produzido um gás com valor acrescido e elevado poder calorífico, constituído maioritariamente por hidrogénio.

Durante os ensaios de valorização, o gás produzido foi feito borbulhar numa coluna de limpeza com 10 L de água. Este processo evita entupimentos do queimador e previne a libertação para atmosfera de algum ácido clorídrico que ainda esteja presente no interior

do reator ou tubagens de acesso. Assim, o gás foi queimado após o processo de limpeza através de um queimador inserido no topo da coluna.

Temperatura

A fase de valorização energética da fração desclorada (segunda fase do processo) deve sempre ocorrer a temperaturas superiores a 500 °C (Castro, A., *et al.* 2012c). No entanto, esta temperatura, em escala de bancada, verificou-se ser insuficiente, não havendo uma produção de gás com bom poder combustível. Neste contexto, os ensaios foram realizados a temperaturas entre 600 e 800 °C, tendo os gases de síntese produzidos, nesta fase, sido analisados laboratorialmente de forma a fazer a sua avaliação quantitativa e qualitativa, permitindo a definição da temperatura de laboração. Os melhores resultados de composição do gás de síntese obtido foram alcançados nos ensaios à temperatura de 800 °C. Definiu-se assim a temperatura ótima para produção de um gás de síntese mais rico.

Pressão

Tal como aconteceu nos ensaios de pirólise, o ensaio inicia-se em vácuo (ambiente anóxico), ganhando pressão no interior do reator à medida que as reações vão ocorrendo.

Os ensaios realizados na instalação piloto não têm pressão constante, a saída de gás ocorre através de fluxos descontínuos. Como a pressão não se mantém constante, o gás queima até deixar de haver pressão no interior do reator. Quando a pressão no interior do reator se esgota, há necessidade de fechar as saídas de gás até que este ganhe pressão positiva e sejam novamente abertas. Embora os fluxos de produção e saída de gás sejam descontínuos, o gás arde por bastante tempo, havendo apenas necessidade de abrir as ligações a $\frac{1}{4}$ da sua capacidade.

Tempo de residência

O tempo necessário para que a reação termine e seja libertado e queimado todo o gás produzido é de cerca de 85 min, tempo estimado em média da realização de vários ensaios.

5.4.3. Resultados

Durante os ensaios de valorização energética, o gás de síntese foi feito passar por uma coluna mais pequena com 10 L de água de forma a limpá-lo antes da sua queima. Como se pode visualizar na Figura 89, onde se consegue verificar a coloração devida aos referidos óleos ácidos libertados no início da segunda fase, justificando assim a variação de pH que é obtida (Tabela 22).



Figura 89. Fotografia da coluna de limpeza do gás de síntese produzido durante a segunda fase do processo.

Através da figura, é também possível verificar a colocação de tubagens em inox na saída de gases do reator, de forma a evitar condensações e refluxos na forma condensada.

Tabela 22. Valores de pH obtido no final do estágio a 600 °C durante a fase de valorização energética.

	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>
<i>Coluna 1</i>	7,01	2,25

Ao trocar a água da coluna após o estágio a 600 °C e seguindo com o ensaio até aos 800 °C pretendidos, verificou-se não haver qualquer alteração do pH na água após a troca. Sendo o abaixamento de pH devido aos óleos ácidos acumulados nas paredes e saídas do reator. Significando assim, que o gás produzido, apenas necessita de uma limpeza preliminar. Este facto foi também verificado quando se procedeu à limpeza do reator entre os testes de pirólise e valorização energética, tendo a água da coluna pequena no final do ensaio pH neutro. Assim, num processo industrial, em que serão dois reatores, um para cada fase do processo, já não haverá necessidade desta limpeza, uma vez que o reator vai estar limpo e o processo não produzirá uma atmosfera ácida.

No final do ensaio de valorização energética da fração desclorada, reagiram 15% da massa de resíduo carbonoso e foram produzidos 29 L de gás (Tabela 23).

Tabela 23. Perda de massa durante o ensaio de valorização energética e volume de gás produzido, média de 15 ensaios.

<i>Massa resíduo inicial (g)</i>	60,4
<i>Massa resíduo final (g)</i>	51,4
<i>Perda de massa (%)</i>	14,9
<i>Volume de gás (L)</i>	29,0

O gás produzido apresenta boas propriedades combustíveis, tendo sido testado através da sua queima (Figura 90). Passando através da coluna de limpeza, é um gás isento de óleos e não provoca entupimentos no queimador. Como o sistema não é de produção contínua, a saída de gás é feita por etapas, uma vez que esgotada a pressão no interior do reator é necessário fechar a saída do gás de forma a evitar o refluxo de ar que iria funcionar como agente oxidante e o processo deixaria de ser em ambiente anóxico como pretendido.



Figura 90. Pormenor da queima do gás de síntese produzido nos ensaios da segunda fase, resultante do resíduo rico em carbono e isento de cloro.

Embora aparentemente o gás apresente boas propriedades, uma vez que arde continuamente e com uma chama bastante forte, este foi recolhido e analisado através de cromatografia gasosa (Tabela 24). A escolha dos parâmetros a analisar foi baseada nos produtos de reação obtidos nas reações de valorização de resíduos ricos em carbono, tal como hidrogénio e metano, sendo estes valores que fornecem ao gás propriedades de valor económico (Filippis, P. *et al.* 2004).

Tabela 24. Composição do gás produzido (% em volume) durante a etapa de valorização do resíduo carbonoso sem cloro, a 600 e a 800 °C.

	% em volume	
	600 °C	800 °C
<i>Hidrogénio</i>	8,0	40,0
<i>Monóxido de Carbono</i>	0,0	17,0
<i>Dióxido de Carbono</i>	3,0	5,0
<i>Metano</i>	4,0	11,0
<i>Vapor de água*</i>	--	11,8

* Obtido através de cálculo

No total de um ensaio com 250 g de resíduo, foram produzidos 29 L de gás de síntese na fase de valorização energética do resíduo de PVC desclorado, representando 11,6 L de hidrogénio, 4,9 L de monóxido de carbono e 3,2 L de metano.

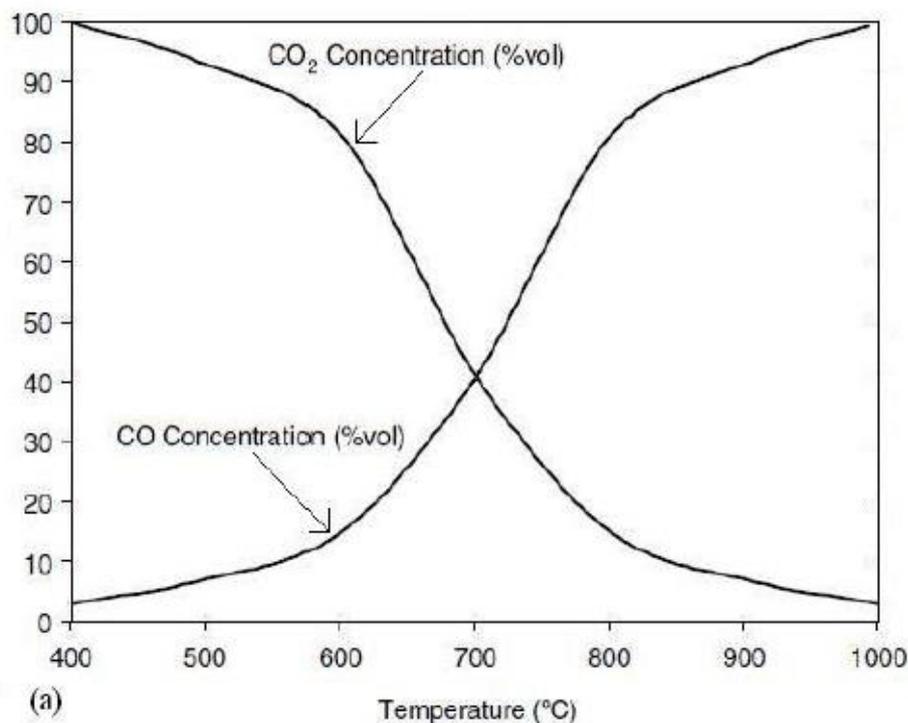
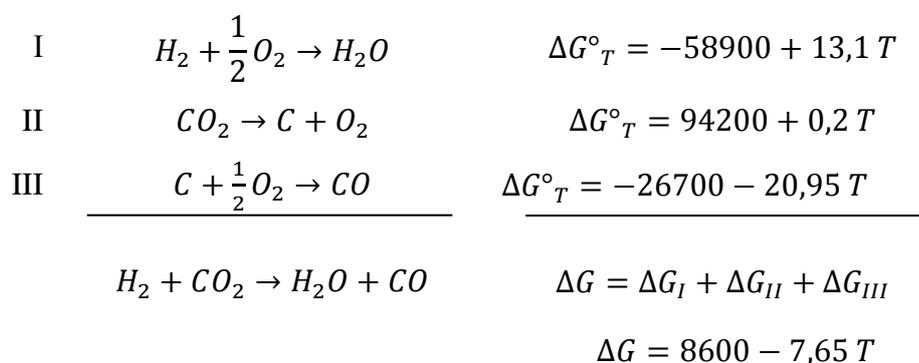


Figura 91. Gráfico representativo da reação Boudouard. (Heiskanen, L. 2011).

A figura 91 representa a reação de Boudouard, na qual se dá o decréscimo da concentração de dióxido de carbono à medida que aumenta a concentração de monóxido de carbono, diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Recorrendo a este gráfico, justificam-se os valores de monóxido de carbono obtidos na tabela 24, não relativamente às percentagens mas ao facto da quantidade ser superior a 800 °C comparativamente com a sua ausência nos 600 °C.

Cálculos vapor de água



Como a reação é entre gases, pode ser utilizada a pressão parcial, em vez de concentrações, para calcular a constante de equilíbrio (Parker, R. 2009).

$$K = \frac{\rho_{H_2O} * \rho_{CO}}{\rho_{H_2} * \rho_{CO_2}} \quad (XV)$$

Sabendo as pressões parciais de CO, H₂ e CO₂, calcula-se a pressão parcial de H₂O e a sua percentagem, 11,8%.

Através da Tabela 25, comprova-se que a temperatura em que se obtém um gás mais rico é a 800 °C, sendo um gás maioritariamente composto por hidrogénio.

No final do ensaio de valorização energética, embora o gás produzido seja o produto de reação com maior interesse neste processo, cerca de 20% da massa inicial permanece na forma de coque (Tabela 25), um resíduo igualmente carbonoso, mas com menor percentagem de carbono que o obtido no final da fase de tratamento anterior.

Este resíduo, com ainda 37% de carbono, apresenta valor para ser inserido em processos de queima, com agente oxidante, até ser esgotado todo o carbono nele contido.

Tabela 25. Caracterização do resíduo obtido no final do ensaio de valorização energética.

	<i>Percentagens (% em massa)</i>
<i>Carbono</i>	36,5
<i>Hidrogénio</i>	2,04
<i>Cinzas inorgânicas</i>	Restante para 100%
<i>PCI (J/g)</i>	17 500

De forma a comprovar a presença de outros elementos, como o cloro, o resíduo carbonoso foi analisado através de microscópio eletrónico de varrimento (Figura 92).

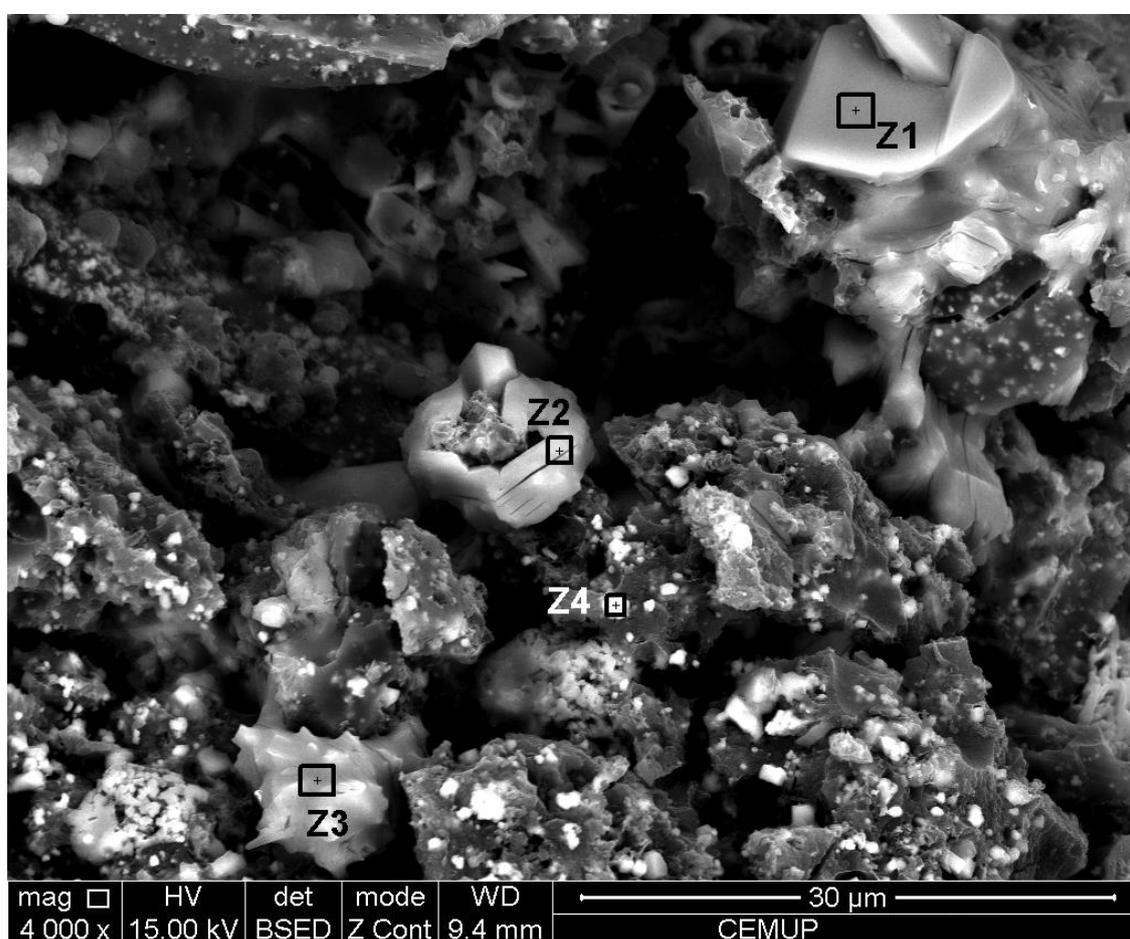


Figura 92. Imagem de microscópio eletrónico de varrimento do resíduo carbono resultante do ensaio de valorização energética, Z1:Cl, Z2: Ca, Z3: O e Z4: Cl – Ca – Ti – O.

A observação em microscópio eletrónico de varrimento permitiu identificar, para além de carbono (37% - Tabela 25), a presença de quantidade significativa de partículas, com aspeto cristalino, de compostos com cloro, cálcio e titânio, contendo também oxigénio.

Através desta análise comprova-se o aprisionamento do cloro no resíduo carbonoso na forma de cloreto, principalmente na forma de cloreto de cálcio, tal como acima mencionado. Assim a composição do resíduo final, poderá ser constituída por C, CaCl_2 , TiO_2 e provavelmente TiCl_4 .

5.5. Ensaio completo de tratamento de resíduo com PVC

Esta é uma ilustração de um de vários ensaios realizados na instalação piloto em que foram colocados 250,32 g de resíduo no reator, feito vácuo e aquecimento até à temperatura de 400 °C para remoção do cloro contido no resíduo, na primeira fase deste ensaio. Após esta fase estar concluída, esperou-se até que a temperatura do reator descesse até cerca de 200 °C, para ser efetuado o varrimento com ar comprimido e todo o gás foi feito borbulhar nas 3 colunas de fixação, durante alguns minutos.

Para a segunda fase, efetuou-se novamente vácuo para retirar o oxigénio introduzido no varrimento efetuado anteriormente e aqueceu-se o reator até 600 °C, fazendo o gás de síntese borbulhar na coluna pequena. Após cessar a libertação de gás a água da coluna foi trocada e o reator aquecido até à temperatura de 800 °C, fazendo o gás de síntese borbulhar novamente na coluna pequena e em água neutra (Figura 93).

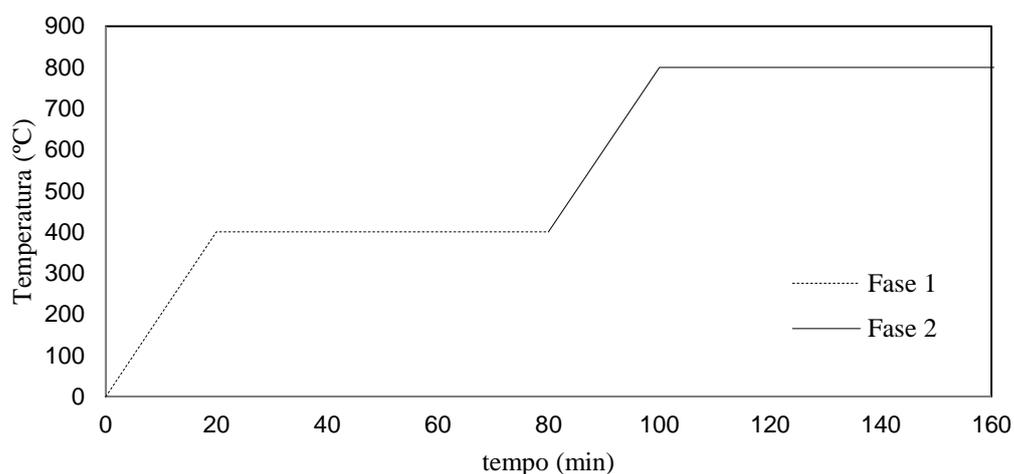


Figura 93. Gráfico com o perfil de temperatura durante um ensaio completo de pirólise e valorização energética do resíduo com PVC.

O resíduo contém na sua composição 45% de PVC, ou seja, 112,6 g dos 250,32 g. Como na molécula de PVC 56,8% são cloro, o resíduo contém 63,98 g de cloro que se pretende remover.

O ensaio teve a duração de 80 min na primeira fase de pirólise, 85 min na segunda fase de valorização energética, sendo dividido em 40 min para aquecimento do reator, 20 min para a reação a 600 °C e 25 min para a reação a 800 °C, perfazendo um total de 165 min.

No início e no final do ensaio foram contabilizadas as massas (Tabela 26) e os valores de pH das quatro colunas, de fixação e de limpeza (Tabela 27). Assim foi possível averiguar as perdas de massa durante os ensaios tanto de pirólise para remoção do cloro, como dos ensaios de valorização energética da fração previamente desclorada. Para além das perdas de massa, foi avaliado o pH em contínuo, de forma a acompanhar o decréscimo de pH, que é provocado pela libertação de ácido clorídrico.

Tabela 26. Informação relativa das massas e perdas de massas durante os ensaios de pirólise e valorização energética da fração remanescente.

<i>Massa do resíduo inicial (g)</i>	250,32
<i>Massa do resíduo final pirólise (g)</i>	66,28
<i>Perda de massa (%)</i>	73,52
<i>Massa do resíduo inicial valorização energética (g)</i>	66,28
<i>Massa do resíduo final valorização energética (g)</i>	45,94
<i>Perda de massa (%)</i>	30,69
<i>Perda de massa TOTAL (%)</i>	81,65

Na Figura 94 é apresentado o perfil de pH, registado em contínuo durante o ensaio de pirólise a baixa temperatura.

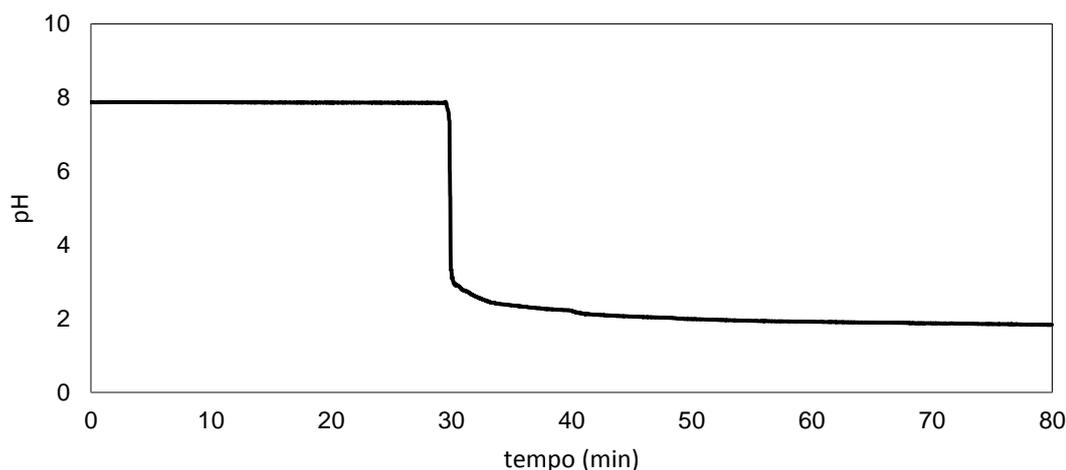


Figura 94. Gráfico com o perfil de pH para a primeira coluna de fixação, durante a primeira fase do ensaio, descloração do resíduo com PVC.

A 1ª coluna, tal como indicam os dados da Tabela 27, é a que fica com maior teor de acidez no final do ensaio, uma vez que é a primeira coluna de fixação, onde a maioria do cloro fica retido.

Tabela 27. Valores de pH medidos nas 4 colunas antes e depois dos ensaios de pirólise e valorização energética.

	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>
<i>1ª Coluna fixação</i>	6,99	1,68
<i>2ª Coluna fixação</i>	6,99	5,88
<i>3ª Coluna fixação</i>	6,99	6,99
<i>Coluna de limpeza (600 °C)</i>	6,99	2,10
<i>Coluna de limpeza (800 °C)</i>	6,99	6,99

Durante o ensaio foram avaliados os gastos energéticos, tendo sido considerado um preço médio de 0,10 Eur/kWh, o custo inerente a um ensaio completo é de 0,74 Eur (Tabela 28). Este custo apenas contempla o gasto elétrico das resistências utilizadas durante os dois ensaios consecutivos. Não inclui despesas com técnicos, manutenções da instalação nem investimento de aquisição da mesma.

Tabela 28. Custo energético de operação da instalação bancada durante um ciclo total de ensaio (Castro, A. *et al.* 2012b).

	Tempo de ativação dos elementos (min)	Custo Parcial (Eur)
Fase 1	20	0,26
Fase 2	40	0,48
	Custo Total	0,74

Através da aplicação de processo de tratamento e valorização energética destes resíduos com PVC na sua constituição, comprovou-se a produção de um gás de síntese rico em hidrogénio e um resíduo carbonoso rico em carbono. Este resíduo identificado com o código LER 040209 - “resíduos de materiais compósitos (têxteis impregnados, elastómeros, plastómeros)”, através da portaria nº 209/2004 de 3 de Março, tem como destino final a deposição em aterro sanitário de resíduos não perigosos, esta deposição apresenta um custo de aproximadamente 60 Eur/ton de resíduo.



6

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES



Capítulo 6

Conclusões

Com o presente trabalho foi melhorado o conhecimento no que respeita às reações de descloração dos resíduos que contenham PVC na sua composição. O processo de pirólise foi utilizado, tanto para a remoção de cloro da molécula de PVC como para a posterior valorização energética da fração remanescente desclorada.

Foi proposto um tratamento dividido em duas fases distintas, a primeira fase para a descloração do resíduo com PVC através do processo de pirólise a 400 °C e a segunda fase através de processo de valorização energética a 800 °C da fração remanescente. No final de ambas as fases, foram obtidos um resíduo rico em carbono sem cloro e um ácido clorídrico concentrado, na primeira fase, e um gás de síntese rico em hidrogénio, na segunda.

Na presente tese foi projetada e construída uma instalação piloto situada no edifício CVR. A instalação é constituída por um reator com um volume interior total de 37,7 L, dos quais, 6,3 L representam o volume útil. Assim, para a tipologia de resíduo que foi estudada, representa uma capacidade para tratar aproximadamente 250 g de resíduo. O reator, construído em aço refratário, é aquecido através de três resistências elétricas em espiral, com capacidade de atingir a temperatura máxima de 950 °C e contém quatro saídas de gás na parte superior do mesmo. Das quatro saídas, duas são utilizadas para a primeira fase, de pirólise a baixa temperatura para remoção do cloro, uma saída para o gás de síntese formado durante a segunda fase do processo, de valorização energética e por fim, uma saída de segurança.

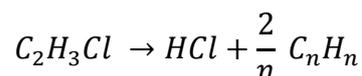
Da instalação constam, para além do reator mencionado, três colunas para fixação de cloro e uma coluna para limpeza do gás de síntese, com capacidade de 29 e 10 L de água, respetivamente. Relativamente à monitorização, a instalação foi equipada com medidores de pH, caudalímetros e medidores de pressão, estando todos os equipamentos ligados a um único sistema de aquisição de dados.

Através dos valores resultantes dos ensaios de DTA/TGA, foi avaliada a cinética da reação da decomposição térmica do PVC que levou ao desenvolvimento de um modelo cinético com a expressão:

$$\ln(r) = 31,3 - \frac{16100}{T} + 1,020 \cdot \ln(|HCl|)$$

$$r^2 = 0,9912$$

Este modelo foi obtido para temperaturas inferiores a 340 °C, temperatura à qual quase todo o cloro é removido do PVC puro, através da reação:



com uma energia de ativação de $133\,800 \pm 800$ J/mol.

O modelo cinético foi validado em laboratório onde se obteve uma taxa de remoção de 99,9% do cloro contido na molécula de PVC, à temperatura de 340 °C. No final do ensaio a 340 °C, obteve-se um resíduo carbonoso, constituído por 89% de carbono e 0,07% de cloro.

Embora nos ensaios laboratoriais a temperatura ótima de reação tenha sido de 340 °C, esta mostrou-se insuficiente a nível da degradação da molécula de PVC, à escala piloto. Assim foi definida após vários ensaios a temperatura de 400 °C para a descloração da molécula de PVC no resíduo testado.

O tratamento do resíduo com PVC na sua constituição foi efetuado através de processo de pirólise a 400 °C, promovendo a descloração da molécula de PVC. No final do processo de pirólise, obtém-se um resíduo carbonoso como produto de reação. Este resíduo, rico em carbono apresenta ótimo potencial para ser valorizado energeticamente. A 800 °C, após a valorização energética do resíduo carbonoso previamente desclorado, obtém-se como produto de reação um gás de síntese com elevado potencial energético. Este gás de síntese produzido é predominantemente rico em hidrogénio (40%).

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

Assim, o processo integral proposto para o tratamento (Figura 95 – A) e valorização energética (Figura 95 – B) de resíduos com PVC na sua composição, quando implementado, apresenta inúmeras vantagens, uma vez que promove a formação de três produtos de reação com valor acrescido. Um ácido clorídrico concentrado, um resíduo carbonoso rico em carbono, que pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de calor e, por último, um gás de síntese rico em hidrogénio com capacidade de substituição do gás natural. Adicionalmente à formação dos produtos de reação de valor acrescido, este processo promove o tratamento do resíduo de uma forma ambientalmente mais correta, evitando a deposição em aterro sanitário de aproximadamente 250 ton/ano de resíduos, produzidos pela empresa envolvida no estudo. Esta deposição representaria um gasto de 15 000 Eur/ano.

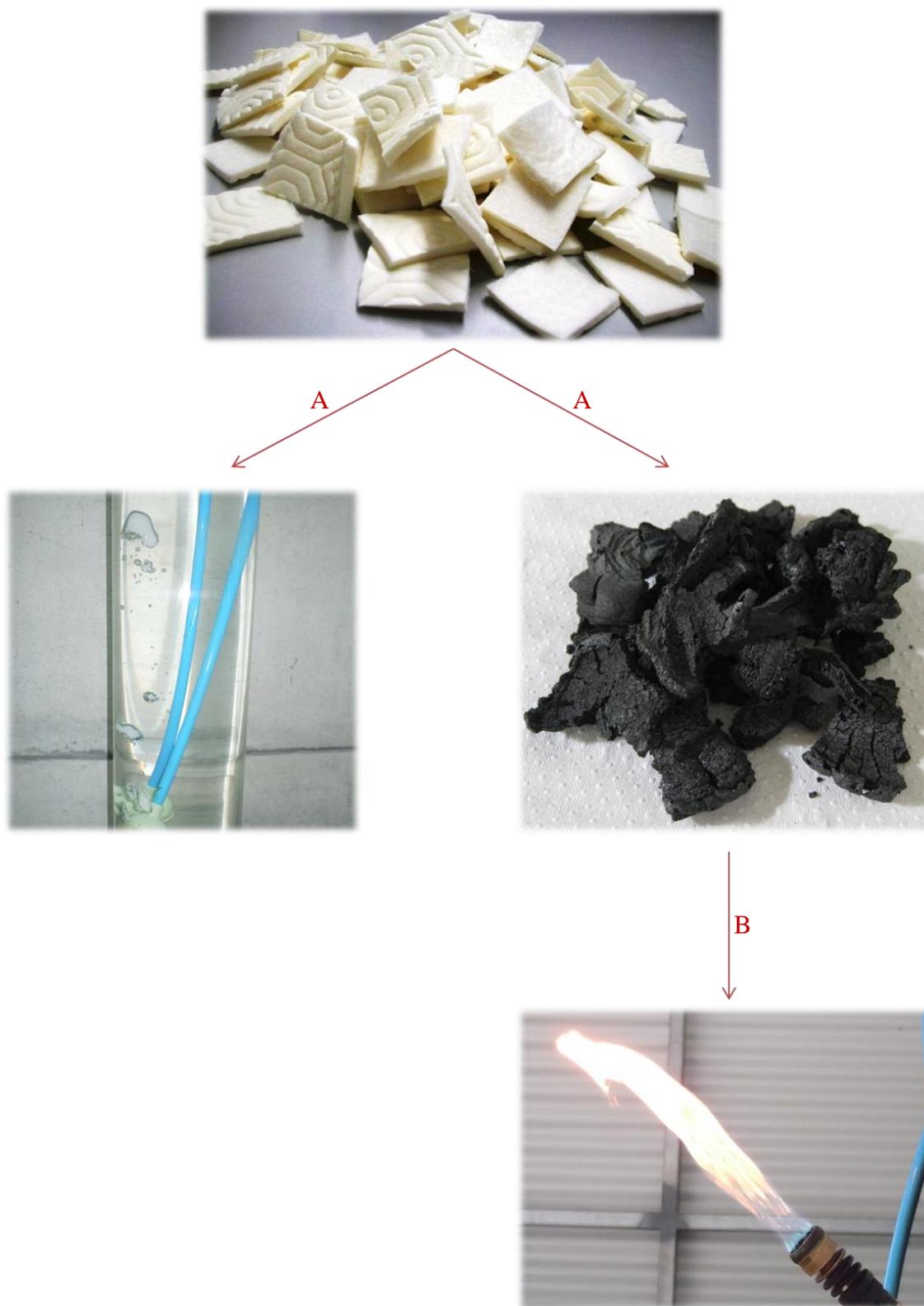


Figura 95. Diagrama resumo dos produtos de reação obtidos durante as duas fases do processo.

Onde A representa a fase de remoção de cloro, obtendo-se como produtos de reação o ácido clorídrico concentrado e um resíduo rico em carbono e B representa a fase de valorização energética cujo produto de reação obtido é um gás de síntese rico em hidrogénio, representado através da chama da sua combustão.

De futuro, como continuidade a este trabalho seria interessante testar reações de outras tipologias de resíduos, e também outras técnicas de valorização, como a gasificação, de forma a produzir um gás de síntese com valor consumindo todo o carbono existente no resíduo, através da adição de um agente oxidante. Testar-se-iam diferentes matrizes de resíduos e diferentes tipologias de agente oxidante, do mais simples ao mais complexo e por sua vez mais caro, avaliar-se-ia a viabilidade do investimento num agente oxidante comparativamente com a qualidade do gás de síntese obtido, principalmente no seu teor em azoto. De uma forma muito particular, o interesse pende para os resíduos sólidos urbanos, resíduos estes que em Portugal só conhecem um destino possível. São resíduos com imenso potencial, com grande percentagem de plástico que garantidamente iriam ter uma prestação bastante positiva na valorização energética, para não falar do facto da redução significativa do seu volume.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- “Ambiente: Portugal procura reduzir em 10% produção de resíduos sólidos urbanos até 2016 – Humberto Rosa”, por i com Agência Lusa, publicado em 26 de Novembro de 2010, disponível em: <http://www1.ionline.pt/conteudo/90805-ambiente-portugal-procura-reduzir-em-10-producao-residuos-solidos-urbanos-ate-2016---humberto-rosa>, acessado a 15 de Maio de 2012, 22:35.
- Achilias, D., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A., Antonakou, E., “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536–542, 2007.
- Adrados, A., Marco, I., Caballero, B., López, A., Laresgoiti, M., Torres, A. “Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste”, *Waste Management*, 32, 826–832, 2012.
- Ahmed, I., Gupta, A. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper. *Applied Energy* 86, 1813–1821, 2009.
- Ali, M.; Siddiqui, M. Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 282–289, 2005.
- Almeida, M.; Castro, F. Aços Para Cutelarias, *Cadernos de Metalurgia* N° 1, CETEM, Braga, pp 44 – 47, 1991.
- Al-Salem, S. Lettieri, P., Baeyens, J. “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”, *Waste Management*, 29, 2625–2643, 2009.
- Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 409–414, 2007.
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente, <http://www.apambiente.pt/>, acessado a 14 de Maio de 2012, 00:58.
- Aracil, I., Font, R., Conesa, J. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 215–223, 2005.

- Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C., Napoli, R.M.A. “Energy from gasification of solid wastes”, *Waste Management*, 23, 1–15, 2003.
- Bhaskar, T., Kaneko, J., Mutoa, A., Sakata, Y., Jakab, E., Matsui, T., Uddin, A. Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 27–33, 2004. b
- Bhaskar, T., Tanabe, M., Muto, A., Sakata, Y., Liu, C., Chen, M., Chao, C. Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly(vinylidene chloride) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene. *Polymer Degradation and Stability* 89, 38-42, 2005.
- Bidoki, S., Wittlinger, R. Environmental and economical acceptance of polyvinyl chloride (PVC) coating agents. *Journal of Cleaner Production* 18, 219–225, 2010.
- Blazevska-Gilev, J., Spaseska, D. Formal kinetic analysis of PVC thermal degradation. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45, 3, 251-254, 2010.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobströer, P., Kraus, M. Dehydrochlorination of plastic mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 97–106, 1999.
- Borgianni, C., De Filippis, P., Pochetti, F., Paolucci, M. Gasification process of wastes containing PVC. *Fuel* 81, 1827-1833, 2002.
- Braun, D. Recycling of PVC. *Prog. Polym. Sci.* 27, 2171–2195, 2002.
- BREF – Waste Incineration. European commission. 2006.
- Bridgwater, A. Biomass Fast Pyrolysis. *Thermal science*, Vol. 8, No.2, 21-49, 2004
- Brydson, J.A. *Plastics Materials*, seventh ed., Butterworth-Heinemann, Woburn, pp 411, 1999.
- Carvalho, J., Castro, A., Pedro, A., Fonseca, B., Araújo, J., Vilarinho, C. CVR into EBTP – European Biofuels Technology Platform. Potencial para a produção de biocombustíveis da Região Norte. CVR – Centro para a Valorização de Resíduos. ISBN 978-989-97429-3-2, 2012.

- Castro, A., Carneiro, C., Silva, S., Mações, C., Sousa, C., Vilarinho, C., Soares, D. e Castro, F. Projeto PVC4GAS – Valorização Material e Energética de Resíduos com PVC. *Valorização de Resíduos*, nº 18. ISSN 1647-2780, 24-28, 2012.
- Castro, A., Carneiro, C., Vilarinho, C., Soares, D., Mações, C., Sousa, C., Castro, F. Study of a two steps process for the valorization of PVC-containing wastes. *Waste and Biomass Valorization*, DOI 10.1007/s12649-012-9175-x, 2012. b
- Castro, A., Soares, D., Vilarinho, C., Castro, F. Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions. *Waste Management*, 32, 5, 847-851, 2012. c
- Castro, A., Castro, F., Vilarinho, C. – Gasificação e Pirólise de Resíduos. *Valorização de Resíduos*, nº 15. ISSN 1647-2780, 25-28, 2010.
- CEE, Comissão das Comunidades Europeias. LIVRO VERDE, Aspectos ambientais do PVC. Bruxelas, 2000.
- CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto, www.cemup.up.pt, acessido a 05 de Outubro de 2012, 10:55.
- Centro para a Valorização de Resíduos (CVR) - www.cvresiduos.pt
- Cheung, K., Lee, K., Lam, K., Chan, T., Lee, C., Hui, C. Operation strategy for multi-stage pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 165–182, 2011.
- Ciliz, N., Ekinçi, E., Snape, C. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, 24, 173–181, 2004.
- Coltro, L., Gasparino, B., Queiroz, G. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, 119-125, 2008.
- Consonni, S., Viganò, F. Waste gasification vs. conventional Waste-To-Energy: A comparative evaluation of two commercial technologies. *Waste Management* 32 653–666, 2012.

- Costa, A. Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos. Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Especialidade de Engenharia da Reação Química. Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 424pp, 2006.
- Costa, I. Utilização de catalisadores de cracking catalítico na despolimerização do poli(metacrilato de metilo). Tese de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Departamento de Química, 85 pp, 2009.
- Costa, P., Pinto, F., Ramos, A., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., Bernardo, M. Kinetic Evaluation of the Pyrolysis of Polyethylene Waste. *Energy & Fuels*, 21, 2489-2498, 2007.
- Cruz, A. Caracterização de Resíduos Sólidos no Âmbito da sua Gestão Integrada. Tese de Mestrado em Ciências do Ambiente – Ramo Qualidade Ambiental. Universidade do Minho – Escola de Ciências, 223 pp, 2005.
- Day, M., Cooney, J., MacKinnon, M. Degradation of contaminated plastics: a kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* 48, 341-349, 1995.
- Decreto-Lei 178/2006 de 5 de Setembro.
- Decreto-Lei 73/2011 de 17 de Junho.
- Decreto-Lei 85/2005 de 28 de Abril.
- Dias, S.; Teodósio, A. Reciclagem do PET: desafios e possibilidades. XXVI ENEGEP – Fortaleza, CE, Brasil, 9 a 11 de Outubro, 2006.
- Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu do Conselho, de 23 de Abril de 2009
- Faravelli, T., Pinciroli, M., Pisano, F., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E. Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60, 103–121, 2001.
- Filippis, P., Borgianni, C., Paolucci, M., Pochetti, F. Prediction of syngas quality for two-stage gasification of selected waste feedstocks. *Waste Management* 24, 633–639, 2004.

- Forlin, F., Faria, J. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, 1-10, 2002.
- Garcia, A., Marcilla, A., Font, R. Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste. *Thermochimica Acta* 254, 277-304, 1995.
- Godoi, A., Santiago-Silva, R. Contaminação Ambiental por Compostos Organoestânicos. *Quim. Nova*, Vol. 26, Nº 5, 708-716, 2003.
- Gon, H., Bolscher, M., Visschedijk, A., Zandveld, P. Emission of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmospheric Environment* 41, 9245-9261, 2007.
- Greenpeace, What's wrong with PVC? The science behind a phase-out of polyvinyl chloride plastics. Written by Mark Strutt for Greenpeace UK, Canonbury Villas, London, N1 2PN, 1997.
- Grieco, E., Baldi, G. Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields. *Waste Management* 32, 833-839, 2012.
- Grisa, A., Simioni, T., Cardoso, V., Zeni, M., Brandalise, R., Zoppas, B. Degradação Biológica do PVC em Aterro Sanitário e Avaliação Microbiológica. *Polímeros*, vol. 21, nº 3, p. 210-216, 2011.
- Guffey, D., Barbour, A. Experimental Plan: Task 4.1 Heavy Oil/Plastics Co-Processing. Western Research Institute – Laramie, Wyoming. 18 pp, 1993.
- He, M., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Guo, X., Luo, S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International journal of hydrogen energy* 34, 1342–1348, 2009.
- Heiskanen, L. A study on rate correlations of gasification reactions. Lappeenranta University of Technology, Bachelor's thesis, 2011.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210, 623-634, 2007.

<http://www.ambienteduran.eng.br/%5Btitle-raw%5D>, acessado a 19 Julho de 2012.

Huggett, C., Levin, B. Toxicity of the Pyrolysis and Combustion Products of Poly (Vinyl Chlorides): A Literature Assessment. *Fire and Materials* Vol. II, 131-142, 1987.

INETI Prevenção de Resíduos Urbanos – Proposta de Programa. INETI – Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção, 163 pp, 2009.

Instituto dos Resíduos - www.inresiduos.pt

Jakslund, C., Rasmussen, E., Rohde, T. A new technology for treatment of PVC waste. *Waste Management* 20, 463±467, 2000.

Jarungthammachote, S., Dutta, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 32, 1660–1669, 2007.

Júnior, F., Holanda, M. O PVC: Características técnicas, vantagens e relação com o meio ambiente. II Semana nacional de ciência e tecnologia do IFPE – campus Caruaru, Brasil, 2011.

Juniper, *Pyrolysis & Gasification of Waste: a Worldwide Technology & Business Review*, Volume 2: Technologies & Processes, 2nd Edition. Juniper Consultancy Services Ltd, 2001.

Kahlow, S. Pirólise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos. Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus de Curitiba, 128 pp, 2007.

Kakuta, Y., Hirano, K., Sugano, M., Mashimo, K. Study on chlorine removal from mixture of waste plastics. *Waste Management* 28, 615–621, 2008.

Kamo, T., Yamamoto, Y., Miki, K., Sato, Y. Conversion of waste polyvinyl chloride (PVC) to useful chemicals. *Resources and Environment*. 305, Japan, 1996.

Karayildirim, T., Yanik, J., Yuksel, M., Saglam, M., Vasile, C., Bockhorn, H. The effect of some fillers on PVC degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75, 112-119, 2006.

- Keane, M. Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 787–795, 2007.
- Khaghanikavkani¹, E., Farid, M. Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study. *Energy Science and Technology* Vol. 2, No. 1, pp. 1-10, 2011.
- Kim, J., Mun, T., Kim, J., Kim, J. Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low tar and a high caloric value. *Fuel* 90, 2266–2272, 2011.
- Kim, S. Pyrolysis of waste PVC pipe. *Waste Management* 21, 609-616, 2001.
- Korkmaz, A., Yanik, J., Brebu, M., Vasile, C. Pyrolysis of the tetra pak. *Waste Management*, 29, 2836–2841, 2009.
- Kulesza, K., German, K. Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 123–134, 2003.
- Laresgoiti, M., Caballero, B., Marco, I., Torres, A., Cabrero, M., Chomón, M. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 917–934, 2004.
- Lee, H., Noh, S. Shin, H., Seo, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent CAT catalyst. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 78, p. 539 -544, 2002.
- Lee, K., Shin, D. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Management* 27, 168–176, 2007.
- Levy, J., Cabeças, A. *Resíduos Sólidos Urbanos – Princípios e Processos*. Lisboa (Portugal), AEPSA, 331 pp, 2006.
- Lewis, F., Ablow, C. *Pyrogas From Biomass*. Presented to a conference on capturing the sun through bioconversion, Washington, D.C., Shoreham Americana Hotel. Stanford research institute, 1976.

- López, A., Marco, I., Caballero, B., Adrados, A., Laresgoiti, M. Empiric model for the prediction of packaging waste pyrolysis yields. *Applied Energy*, 98, 524-532, 2012.
- López, A., Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., Adrados, A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology* 92, 2, 253-260, 2010.
- López, A., Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., Adrados, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management* 30, 620–627, 2010. b
- Ma, S., Lu, J., Gao, J. Study of the Low Temperature Pyrolysis of PVC. *Energy & Fuels*, 16, 338-342, 2002.
- Madaleno, E., Rosa, D., Zawadzki, S., Pedrozo, T., Ramos, L. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 4, 263-270, 2009.
- Mancini, S., Bezerra, M. e Zanin, M. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante Pós-Consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia - Abr/Jun – 1998*.
- Marcilla, A., Beltrán, M. Kinetic models for the thermal decomposition of commercial PVC resins and plasticizers studied by thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 53, 251-260, 1996.
- Marcilla, A., Beltrán, M. Thermogravimetric kinetic study of poly(-vinyl chloride) pyrolysis. *Polym Degrad Stab* 48, 219-229, 1995.
- Marco, I., Caballero, B., Chomón a, M., Laresgoiti, M., Torres, A., Fernández, G., Arnaiz, S. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 179–183, 2008.
- Marongiu, A., Faravelli, T., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70, 519-553, 2003.
- Martín-Gullón, I., Esperanza, M., Font, R. Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59, 635–650, 2001.

- Martinho, G., Gonçalves, G. *Gestão de Resíduos Urbanos*. Universidade Aberta, 2002.
- Martins, A., Diniz, J., Stahl, J., Cardoso, A. Caracterização dos Produtos Líquidos e do Carvão da Pirólise de Serragem de Eucalipto. *Quim. Nova*, Vol. 30, Nº 4, 873-878, 2007.
- Martins, G., Iozzi, M., Martins, M., Mattoso, L., Ferreira, F. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloro de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 326-333, 2004.
- Matos, L., Couceiro, R. Hidrólise e degradação catalítica de resíduos poliméricos de PET. *Associação Brasileira de Química – 47º Congresso Brasileiro de Química*, 2 pp, 2007
- Matos, T., Schalch, V. Composição dos Resíduos Poliméricos, Pós-consumo, Gerados no Município de São Carlos, SP. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 4, p. 346-351, 2007.
- Mazzer, C., Cavalcanti, O. Introdução à gestão ambiental de resíduos. *Infarma*, v.16, nº 11-12, 2004.
- McNeil, I., Memetea, L., Cole, W. A study of the products of PVC thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability* 49, 181-191, 1995.
- Micco, G., Fouga, G., Bohé, A. Coal gasification studies applied to H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 6012–6018, 2010.
- Miranda, R., Yang, J., Roy, C., Vasile, C. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* 72, 469–491, 2001. b
- Miranda, R., Yang, J., Roy, C., Vasile, C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polym Degrad Stab* 64,127-144, 1999.
- Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M., Povia, M., Ricci, D., Fabrizio, E., Zitti, E., Sharone, M., Sharone, M. Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 91–98, 2012.

- Miskolczi, N., Bartha, L., Angyal, A. Pyrolysis of Polyvinyl Chloride (PVC)-Containing Mixed Plastic Wastes for Recovery of Hydrocarbons. *Energy & Fuel* 23, 2743–2749, 2009.
- Mohan, D., Pittman, C., Steele, P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuel* 20, 848–889, 2006.
- Morris, M., Waldheim, L. Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology. *Waste Management* 18, 557-564, 1998.
- Murata A., K., Hirano, Y., Sakata, Y., Uddin, A. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65, 71–90, 2002.
- Nunesmaia, M. A gestão de resíduos urbanos e suas limitações. *Revista Baiana de Tecnologia – SSA*, vol. 17, nº 1, 120-129, 2002.
- Oh, S., Kwonb, W., Kim, S. Dehydrochlorination characteristics of waste PVC wires by thermal decomposition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 438–441, 2009.
- Parker, R., *An introduction to chemical metallurgy*, Pergamon Press, 2009.
- Phan, A., Ryu, C., Sharifi, V., Swithenbank, J. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 65–71, 2008.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 39–55, 1999.
- Pita, V., Monteiro, E. Estudos Térmicos de Misturas PVC/Plastificantes: Caracterização por DSC e TG. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jan/Mar, 56-56, 1996.
- Piva, A., Neto, M., Wiebeck, H. A Reciclagem de PVC no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.

- PlasticsEurope: Association of Plastics Manufactures in Europe, The Plastics Portal, <http://www.plasticseurope.org/>, acedido em 25 de Setembro de 2012, 21:10.
- Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel* 88, 1344-1350, 2009.
- PORDATA – Base de dados Portugal contemporâneo, disponível em: <http://www.pordata.pt/Home>, acedido a 15 de Maio de 2012, 00:13.
- Portaria nº 209/2004 de 3 de Março.
- Porteous, A. Energy from waste incineration — a state of the art emissions review with an emphasis on public acceptability. *Applied Energy* 70, 157–167, 2001.
- Porteous, A. Why energy from waste incineration is an essential component of environmentally responsible waste management. *Waste Management* 25, 451–459, 2005.
- Puna, J., Baptista, B. A Gestão Integrada de Resíduos Sólidos Urbanos - Perspectiva Ambiental e Económicoenergética. *Quim. Nova*, Vol. 31, Nº 3, 645-654, 2008.
- Qiao, W., Song, Y., Yoon, S., Korai, Y., Mochida, I., Yoshiga, S., Fukuda, H. Yamazaki A. Carbonization of waste PVC to develop porous carbon material without further activation. *Waste Management* 26, 592-598, 2006.
- Qing-lei, S. Xin-gang, S., Yun-liang, L., He, Z., Xiao, W., Chuan-ge, C., Jian-hua. L. Thermogravimetric-Mass Spectrometric Study of the Pyrolysis Behavior of PVC. *Journal of China University of Mining & Technology*, Vol.17, No.2, 242-247, 2007.
- Ragazzi, M., Ischia, M., Maschio, R., Rada, E., Grigante, M., Baratieri M. DISPOSAL Of PVC by Pyrolysis: Characterization of the Process and Lab Scale Reactor Tests. *Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste Venice, Italy; 8-11 November 2010.*
- Ramos, M., Fonseca, M., Aguiar, E., Vital, J. Despolimerização catalítica de resíduos de materiais plásticos de uso corrente. Centro de Química Fina e Biotecnologia. Universidade Nova de Lisboa - Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2001.

- Reciclagem de plástico, Classificação dos plásticos, tipos de reciclagem, Jornal AmbienteBrasil, http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_plastico.html, acessado a 7 de Junho de 2012, 20:58.
- Rodolfo Jr., A., Nunes, L., Ormanji, W. Tecnologia do PVC, 2ª edição | Revista e ampliada. ISBN 85-7165-014-4. Braskem, 2006.
- Rodolfo, A., Mei, L. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007.
- Romão, W., Spinacé, M., Paoli, M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, 121-132, 2009.
- Saeed, L. Experimental assessment of two-stage combustion of high PVC solid waste with HCl recovery. Helsinki University of Technology/Department of Mechanical Engineering, Energy Engineering and Environmental Protection Publications, Espoo 2004.
- Saeed, L., Tohka, A., Haapala, M. Zevenhoven, R. Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process. Fuel Processing Technology 85, 1565-1583, 2004.
- Sakata, Y., Uddin, A., Muto, A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. J. Anal. Appl. Pyrol., v.51, p. 135 -155, 1999.
- Sánchez, C. Tecnologia da Gaseificação. Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, 2004.
- Sánchez-Jiménez, P., Perejón, A., Criado, J., Diánez, M., Pérez-Maqueda, L. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). Polymer 51, 3998-4007, 2010.
- Santamarta, J. “Por um futuro sem contaminantes orgânicos persistentes” Revista Agroecológica e Desenvolvimento Rural Sustentável, Porto Alegre, v.2, n.1, 2001.

- SCT - Sociedade, tecnologia e ciência, Co-Incineração – 17/11/2008, <http://pt.scribd.com/doc/9839809/Co-Incineracao>.
- Seo, D., Park, S., Hwang, J., Yu, T. Study of the pyrolysis of biomass using thermogravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 66–73, 2010.
- Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I. Use of recycled plastic in concrete: A review. *Waste Management* 28, 1835–1852, 2008.
- Silva, A., Assunção, R., Vieira, J., Filho, G., Ribeiro, S. Reciclagem Química do Policloreto de Vinila (PVC) para Produção de Membranas de PVC Modificado. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril – Campos do Jordão – SP – Brasil, 2012.
- Slapak, M., Kasteren, J., Drinkenburg, A. Design of a process for steam gasification of PVC waste. *Resources, Conservation and Recycling* 30, 81–93, 2000.
- Slapak, M., Kasteren, J., Drinkenburg, A. Determination of the pyrolytic degradation kinetics of virgin-PVC and PVC-waste by analytical and computational methods. *Computational and Theoretical Polymer Science* 10, 481-489, 2000.b
- Smith, B., Loganathany, M., Shantha, M. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 8, ISSN 1542-6580, 2010.
- Soares, P. Aços: Características Tratamentos, fourth ed., pp 160, 1987.
- Sørum, L., Grønli, M., Hustad, J. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid waste. *Fuel* 80, 1217-1227, 2001.
- Spinacé, M., Paoli, M. A tecnologia da reciclagem de polímeros, *Química Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
- Srinivas, S., Malik, R., Mahajani, S. Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas and CO₂. *Energy for Sustainable Development*, Volume 11, Issue 4, 66-71, 2007.

- Starnes Jr., W. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci.* 27, 2133–2170, 2002.
- Takuma, K., Uemichi, Y., Ayame, A. Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate. *Applied Catalysis A: General* 192, 273–280, 2000.
- Tanaka, Y., Tsuji, T., Shibata, T., Uemaki, O., Itoh, H. Dehydrochlorination Rate in Thermal Degradation of PVC. School of Engineering, Hokkaido University, Japan 060-8628, 2007.
- Tawfik, S., Asaad, J., Sabaa, M. Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters. *Polymer Degradation and Stability* 91, 385e392, 2006.
- Tickner, J., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M., Rossi, M. Health Risks Posed by Use of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: A Critical Review. *American Journal of Industrial Medicine* 39, 100-111, 2001.
- Tongamp, W., Kano, J., Zhang, Q., Saito, F. Simultaneous treatment of PVC and oyster-shell wastes by mechanochemical means. *Waste Management* 28, 484–488, 2008.
- Veronelli, M., Mauro, M., Bresadola, S. Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples. *Polymer Degradation and Stability* 66, 349-357, 1999.
- Vinhas, G., Souto-Maior, R., Almeida, Y. Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n° 3, 207-211, 2005.
- Vinyl Plus, www.vinylplus.eu, acedido a 12 de Setembro de 2012, 03:04.
- Williams, E., Williams, P. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41, 347-363, 1997.
- Wu, C., Chang, C., Hor, J. Pyrolysis kinetics of waste PVC at high conversion. *J Chem Eng* 55, 87-92, 1994.

- Wu, C., Chang, C., Hor, J. Two-stage pyrolysis model of PVC. *J Chem Eng* 72, 644-650, 1994.
- Wu, C., Chang, C., Lin, J., Liang, Y. Effects of hydrogen chloride on the pyrolysis of polyethylene: pyrolysis kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 58, 195-205, 1998.
- Wu, C., Williams, P. Pyrolysis–gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni–Mg–Al catalyst. *Fuel* 89, 3022–3032, 2010.
- Yoshiga, A., Wiebeck, S. Estudo do Composto PVC Reciclado/ CaCO_3 em Pastas Vinílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 3, 134-141, 2004.
- Zaioncz, S. - "Estudo do efeito da plastificação interna do PVC quimicamente modificado", Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- Zevehoven, R., Axelsen, E., Hupa, M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. *Fuel* 81, 507-510, 2002.
- Zhao, X., Song, Z., Liu, H., Li, Z., Li, L., Ma, C. Microwave pyrolysis of corn stalk bale: A promising method for direct utilization of large-sized biomass and syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 87–94, 2010.

