



Universidade de Aveiro  
2021

Departamento de Química

**Edvenante Cláudio**  
**José de Matos**

**ESTUDO EXPLORATÓRIO DO PROCESSO DE  
CO-PIRÓLISE DE BIOMASSA E PLÁSTICO**



**Edvenante Cláudio  
José de Matos**

**ESTUDO EXPLORATÓRIO DO PROCESSO DE  
CO-PIRÓLIDE DE BIOMASSA E PLÁSTICO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Trabalho desenvolvido no âmbito do projeto “BioValChar – Valorização sustentável de biomassa residual para biochar” (PCIF/GVB/0034/2019), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

*A natureza representa um sistema complexo de composições e reações que  
juntas representam aquilo que é mais lindo e profundo que chamamos  
mundo dos seres vivos.*

Edvenante de Matos

## **O júri**

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva  
Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Vogais

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho  
Professor associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da  
Universidade de Aveiro  
(Orientador)

Doutor Daniel Torrão Pio  
Técnico Superior de I&D – Raiz, *The Navigator Company*  
(Arguente)

## **Agradecimentos**

A jornada do Mestrado está no fim, estou muito grato a Deus por conseguir chegar até aqui e de maneira especial gostaria de agradecer,

Ao professor Luís Tarelho pela paciência, pela confiança e orientação neste trabalho.

A todos os Docentes do curso de Mestrado em Engenharia Química pelo ensino que me foi lecionado durante o meu percurso.

A todas pessoas que de maneira direta e indireta contribuíram para que as experiências fossem feitas no laboratório, garantindo todo material e condições para a execução do mesmo.

Também agradeço aos meus pais, Alberto Manuel de Matos e Luísa José, aos meus irmãos, Emiwilden, Edmilson, Manassés e Belgira, a minha futura esposa Kabi Bambi, meus amigos, Walter, Gerson, Hermenegildo, Bemilton Amélio, Anareth, Luiane, Ramos, Jéssica, Nair, Mariana, Albuquerque, Yolanda, Leandro, Henriques, Pedro, Analtino e Andrade pelo apoio que me foram proporcionados durante toda esta jornada.

Também agradeço ao Pedro Jorge, Alexandre Glória e Jürgen Herbst pela orientação espiritual, aos membros da Igreja Evangélica Batista de Aveiro, aos membros da Missão Evangélica Batista de Ovar, aos membros da Associação Batista Norte Jovem (ABNJ) e do Grupo Bíblico Universitário (GBU), pela recepção calorosa aqui em Portugal.

**Palavras-Chaves**

Pirólise, Biomassa, Rendimento, Carbonizado, bio-óleo, Gás de pirólise.

**Resumo**

A co-pirólise é um processo de melhoria da qualidade do bio-óleo e também uma alternativa que pode contribuir para a gestão dos resíduos florestais e alguns resíduos urbanos como os plásticos. Neste trabalho, processou-se a co-pirólise de biomassa (derivada de pinheiro) e plástico (HDPE), num reator de leito fixo, com o objetivo de analisar os efeitos dos parâmetros que influenciam o processo, como a temperatura (450°C;500°C;550°C), taxa de aquecimento (10°C/min; 20°C/min) e adição de HDPE (12.5% m/m e 25% m/m) na composição da alimentação. Os resultados colhidos mostram que o rendimento médio mais alto do gás de pirólise é 32.2% (m/m) bs obtido a 550°C, 20 °C/min com adição de 25% de HDPE, do carbonizado é 32.5% (m/m) bs obtido a 450°C, 20 °C/min com adição de 12.5% de HDPE, e do bio-óleo é 57.8 % (m/m) bs obtido a 450°C, nas taxas 10°C/min e 20°C/min, sem adição de HDPE. Recolheram-se amostras de gás de pirólise de cada condição de operação com objetivo de determinar a sua composição química e o poder calorífico inferior (PCI). A introdução de HDPE no processo causou um aumento nos valores do PCI do gás, sendo o valor máximo de PCI igual a 15.2 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> (Pressão (1.013×10<sup>5</sup> Pa) e Temperatura (273K) normal), obtido a 550 °C com adição de 25% de HDPE, a 10 °C/min de taxa de aquecimento. Porém, a adição de HDPE promoveu a geração de ceras que causaram problemas operatórios nos sistemas de condensação de vapores de pirólise para a geração de bio-óleo, como por exemplo, entupimentos. Consequentemente, tentou-se melhorar o processo de modo a ultrapassar os problemas causados pelas ceras. Para o efeito, utilizou-se uma resistência elétrica para aumentar a temperatura do escoamento dos vapores entre a saída do reator de pirólise e o sistema de condensação dos vapores. Contudo, apesar de algumas melhorias observadas, o problema não foi totalmente resolvido e é um assunto a que se deve dar atenção em trabalhos futuros.

**keywords**

Pyrolysis, Biomass, Yield, char, bio-oil, Pyrolysis gas.

**Abstract**

Co-pyrolysis is a process to improve the quality of bio-oil and an alternative that can contribute to the management of forestry residues and some urban residues such as plastics. In this work, the co-pyrolysis of biomass (derived from pine) and plastic (HDPE) was carried out in a fixed-bed reactor, to analyse the effects of parameters that influence the process, such as the temperature (450°C;500°C;550°C), the heating rate (10°C/min; 20°C/min) and the addition of HDPE (12.5% wt. and 25% wt.) in the feed composition. The results show that the highest average yield of the pyrolysis gas is 32.2% wt. db obtained at 550°C, 20°C/min, and with the addition of 25% wt. of HDPE. The highest average yield of the char is 32.5% wt. db obtained at 450°C, 20°C/min, and with the addition of 12.5 wt. of HDPE. The highest average yield of the bio-oil is 57.8% wt. db obtained at 450°C, at the heating rates of 10°C/min and 20°C/min, without adding HDPE. Pyrolysis gas samples were collected from each operating condition to determine its chemical composition and lower heating value (LHV). The introduction of HDPE into the feed mixture caused an increase in the LHV of the gas samples, the maximum LHV of the pyrolysis gas is 15.2 MJ/m<sup>3</sup><sub>SPT</sub> (Standard Pressure (1.013×10<sup>5</sup> Pa) and Temperature (273K)), obtained at 550 °C with 25% Wt. of HDPE, at 10 °C/min of heating rate. However, the addition of HDPE promoted the generation of waxes that caused operating problems in the condensation systems of pyrolysis vapors, such as clogging. Consequently, it was made an attempt to improve the process and to overcome the problems caused by the waxes. For this purpose, an electrical resistance was used to increase the temperature of the gas stream between the exit of the pyrolysis reactor and the condensation system of pyrolysis vapors. However, despite some improvements, the problem has not been fully solved and is an issue that should be addressed in future work.

# Índice

Índice.....	vii
Índice de figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xi
Abreviaturas e Acrónimos.....	xii
Nomenclatura.....	xiii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 – Enquadramento.....	1
1.2 – Objetivo.....	2
Capítulo 2 – Revisão da literatura.....	3
2.1 – Biomassa.....	3
2.2 – Classificação da tipologia de biomassa.....	4
2.3 – Caracterização de biomassa.....	5
2.3.1 – Teor de humidade.....	8
2.3.2 – Poder calorífico.....	8
2.3.3 – Teor de carbono fixo e matéria volátil.....	8
2.3.4 – Teor de cinzas.....	9
2.3.5 – Teor de metais alcalinos.....	9
2.3.6 – Densidade aparente.....	9
2.3.7 – Valorização da biomassa.....	10
2.3.8 – Aplicação e desafios.....	12
2.4 – Plásticos.....	12
2.4.1 – Tipologia dos plásticos.....	13
2.4.2 – Principais tipos de plásticos e suas utilidades.....	13
2.5 – Processos de Conversão de Biomassa.....	15



2.6 – Estudo da pirólise .....	17
2.6.1 – Tipos de processamento de pirólise.....	17
2.7 – Pirólise de plástico .....	18
2.7.1 – Polietileno de alta densidade (HDPE) .....	19
2.8 – Co-Pirólise de biomassa e plástico.....	20
2.9 – Fatores que influenciam o rendimento dos produtos no processo de pirólise.....	21
2.9.1 – Parâmetros que influenciam o processo de co-pirólise .....	24
2.10 – Produtos da Pirólise.....	25
2.10.1 – Gás pirolítico .....	25
2.10.2 – Carbonizado .....	25
2.10.3 – Bio-óleo.....	26
2.11 – Reatores de processo de pirólise .....	27
Capítulo 3 – Metodologia experimental.....	28
3.1 – Preparação da amostra.....	28
3.2 – Caraterização das matérias-primas.....	28
3.2.1 – Análise imediata.....	28
3.2.1.1 – Teor de humidade.....	28
3.2.1.2 – Teor de Cinzas.....	29
3.2.1.3 – Teor de matéria volátil .....	30
3.2.1.4 – Teor de carbono fixo .....	30
3.2.1.5 – Poder calorífico .....	31
3.3 – Procedimento experimental.....	32
3.3.1 – Condições de operação.....	33
3.3.2 – Processo de pirólise.....	33
3.4 – Balanço de massa .....	34
3.4.1 – Determinação dos rendimentos dos produtos.....	35
Capítulo 4 – Apresentação e análise de resultados.....	37
4.1 – Caraterização da biomassa .....	37

4.2 – Resultados do processo de co-pirólise.....	37
4.3 – Tendência dos rendimentos dos produtos da co-pirólise de HDPE/Pinheiro.....	38
4.4 – Influência da temperatura final no processo de co-pirólise de Pinheiro/HDPE.....	39
4.5 – Influência da taxa de aquecimento na pirólise de Pinheiro/HDPE.....	42
4.6 – Influência da adição de HDPE na co-pirólise de Pinheiro/HDPE.....	45
4.7 – Resultados da determinação do PCI do gás de pirólise.....	48
Capítulo 5 – Conclusão .....	51
Capítulo 6 – Referências bibliográficas .....	53
Anexo A .....	59
A1 – Lavagem dos Materiais .....	59
A2 – Materiais utilizados .....	59
A3 – Tabela de Dados da caracterização do Pinheiro e HDPE.....	60
A4 – Tabela de Resultados da co-pirólise de biomassa e plástico .....	62

## **Índice de figuras**

Figura 1 – Balanço da produção de eletricidade em Portugal continental em fevereiro de 2021, segundo a APREN <sup>[3]</sup> .....	1
Figura 2 – Principais opções de conversão de biomassa em combustíveis gasosos e químicos <sup>[15]</sup> .	15
Figura 3 – Influência da temperatura na pirólise da carpa-europeia <sup>[45]</sup> .	22
Figura 4 – Influência da taxa de aquecimento na pirólise da carpa-europeia a 550 °C <sup>[45]</sup> .....	23
Figura 5 – Influência do fluxo do gás de arraste na pirólise da carpa-europeia a 550 °C e 50 °C/min <sup>[45]</sup> .	23
Figura 6 – Carbonizado <sup>[50]</sup> .....	26
Figura 7 – Bio-óleo refinado <sup>[51]</sup> .....	27
Figura 8 – Dimensões das partículas de matéria-prima(<10mm).....	28
Figura 9 – Cadinhos usados na determinação do teor de cinzas.....	29
Figura 10 – Cadinhos usados na determinação do teor de matéria volátil.....	30
Figura 11 – Melhoramentos feitos na infraestrutura experimental utilizada para estudo do processo de pirólise. a) acoplação entre o tubo de quartzo(reator) e o sistema de condensadores entupida. b) acoplador entupido. c) sistema de condensadores entupido. d) verificação do tamanho da resistência e do acoplador. e) conexão entre a resistência e o acoplador. f) sistema melhorado. ....	32
Figura 12 – Diagrama do processo de co-pirólise.....	33
Figura 13 – Esquema de recolha de amostras de gás de pirólise.....	34
Figura 14 – Sistema de condensadores.....	35
Figura 15 – Carbonizada resultante da pirólise.....	36
Figura 16 – Gráfico de resultados da análise das tendências dos rendimentos dos produtos da co-pirólise de HD e Pinheiro: (A) 10 °C/min; (B) 20 °C/min.....	38
Figura 17 – Influência da temperatura final no processo de co-pirólise: (A) Carbonizado. (B) Bio-óleo. (C) Gás de pirólise.....	39
Figura 18 – Influência da taxa de aquecimento no processo co-pirólise: (A) Carbonizado. (B) Bio-óleo. (C) Gás de pirólise.....	42
Figura 19 – Gráficos de resultados da análise da influência da adição de HDPE no processo de co-pirólise: (A) Carbonizado (B) Bio-óleo; (C) Gás de pirólise.....	45
Figura 20 – Resultados da determinação do PCI do gás de pirólise.....	49

## **Índice de Tabelas**

Tabela 1 – Os dois maiores grupos de biomassa e suas subclasses <sup>[15]</sup> .....	5
Tabela 2 – Análise imediata de algumas matérias-primas de biomassa (% massa) <sup>[6]</sup> .....	6
Tabela 3 – Propriedades de algumas matérias-primas de biomassa (% massa) <sup>[6]</sup> .....	7
Tabela 4- Análises elementar de algumas matérias-primas de biomassa (% massa) <sup>[6]</sup> .....	7
Tabela 5 – Densidade aparente de fontes de biomassa <sup>[6]</sup> .....	10
Tabela 6 – Biomassa florestal residual em Portugal (2009) <sup>[20]</sup> .....	11
Tabela 7 – Processos de conversão termoquímica de biomassa <sup>[15]</sup> . .....	16
Tabela 8 – Pirólise lenta e rápida. (adapatdo de Jahirul e al. <sup>[39]</sup> ).....	17
Tabela 9 – Pirólise lenta e rápida. (adapatdo de Pabrir Basu <sup>[15]</sup> ).....	18
Tabela 10 – Dados de analise aproximada de diferentes plásticos <sup>[5]</sup> .....	19
Tabela 11 – Comparação de óleo pirolítico HDPE e propriedades de combustíveis convencionais <sup>[5]</sup> . .....	20
Tabela 12 – Componentes do bio-óleo e suas percentagens mássica <sup>[15]</sup> .....	26
Tabela 13 – Condições de operação do processo de pirólise .....	33
Tabela 14 – Resultados da análise imediata do pinheiro.....	37
Tabela 15 - Dados da literatura caracterização do Pinheiro e HDPE.....	60
Tabela 16 – Dados obtidos do estudo exploratório de co-pirólise de Pinheiro e HDPE. Rendimentos dos produtos e composição do gás .....	62

## **Abreviaturas e Acrónimos**

Associação Portuguesa de Energias Renováveis	APREN
Resíduos sólidos Urbanos	RSU
Agência Internacional de Energia	AIE
High density polyethylene	HDPE
Standard Pressure (1,013×10 <sup>5</sup> Pa) and Temperature (273K)	SPT
Pressão (1,013×10 <sup>5</sup> Pa) e temperatura (273K) normal	PTN

## **Nomenclatura**

Polietileno de alta densidade	HDPE
Giga watts hora por ano	GWh/ano
Mega watts	MW
Tonelada	ton
Kilo toneladas	kton
Base seca sem cinzas	bssc
Base seca	bs
Temperatura final do processo	Tproc
Matéria volátil	MV
Carbono Fixo	CF
Fração mássica em inglês	Wt.
Fração mássica em português	(m/m)

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 – Enquadramento

Nos últimos anos, tem se registado um grande aumento da população e como consequência, uma maior demanda de bens de consumo que usam tecnologias para prover melhores condições de vida. Muitas dessas tecnologias necessitam de energias que maioritariamente provém de fontes fósseis. A demanda total de energia triplicou nos últimos 50 anos e pode vir a triplicar de novo nos próximos 30 anos<sup>[1][2]</sup>. Por este motivo, tem surgido estudos de novas tecnologias para geração de energia como alternativa aos combustíveis fósseis. Uma dessas alternativas tem sido a valorização de resíduos, principalmente da biomassa residual e resíduos sólidos urbanos (RSU), como os plásticos, por mostrarem ter grande potencial energético. Em particular a biomassa é atualmente a quarta maior fonte de energia a nível mundial, representando cerca de 15% da energia usada no mundo<sup>[2]</sup>. Além disso, a valorização dos resíduos contribui para melhor controle, dando resposta a problemática do impacto ambiental causado por estes resíduos.

Em Portugal, as fontes de energias são muito diversificadas, sendo que nos últimos anos, a energia proveniente de fonte renovável tem ganhado bastante destaque no mercado nacional. De acordo com a associação portuguesa de energias renováveis (APREN), Figura 1, o balanço de produção de eletricidade em Portugal continental em Fevereiro de 2021, foi de 80.06 % de fontes renováveis e 19.94 % de fonte fóssil, como podemos observar na Figura 1<sup>[3]</sup>.

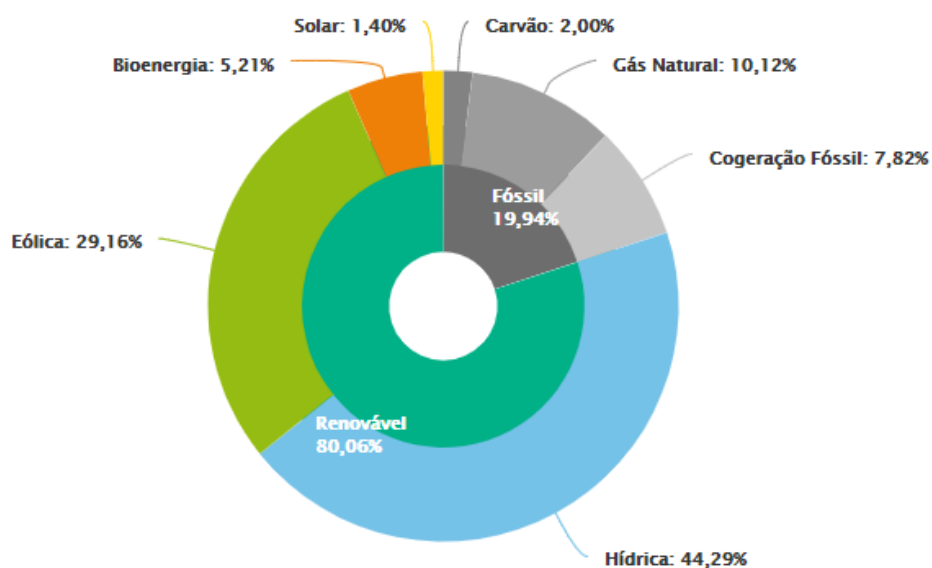


Figura 1 – Balanço da produção de eletricidade em Portugal continental em fevereiro de 2021, segundo a APREN<sup>[3]</sup>

Observa-se na Figura 1, que a eletricidade proveniente da bioenergia em Portugal representa 5.21 % da eletricidade renovável total produzida a nível nacional, o que pode estar relacionado aos grandes desafios encontrados neste setor, como por exemplo, menor poder calorífico quando comparado com combustíveis derivados das fontes fósseis. Nesta classe incluem a energia produzida a partir resíduos urbanos, que de acordo com a agência portuguesa do ambiente (APA), a valorização energética destes resíduos, constituiu cerca de 18.7% dos destinos finais dos resíduos urbanos em 2019<sup>[4]</sup>.

Apesar deste avanço, este setor requer ainda muito desenvolvimento, uma vez que os números de resíduos produzidos a cada ano ainda são muito elevados e gera uma preocupação às instituições de ambiente, empresas e particulares. Muitos destes resíduos são de origem orgânica natural, como a biomassa residual, e sintética como os resíduos de plástico. Para o efeito, tem contribuído o facto das soluções que têm vindo a ser adotadas para a gestão adequada destes materiais se terem revelado como ineficientes para dar resposta ao problema.

Neste contexto, afigura-se como urgente a procura de soluções alternativas para a gestão destes resíduos, e entre elas pode colocar-se a valorização por reciclagem química com base no processo de pirólise. A conversão de energia a partir dos resíduos tem sido utilizada de maneira a remediar a demanda de energia. E, por muitos resíduos serem derivados de fonte petroquímica, essencialmente possuindo alto poder calorífico, a queima destes através da pirólise é uma das vias de minimizar os resíduos que tem ganhado muito interesse<sup>[5]</sup>.

## **1.2 – Objetivo**

Neste trabalho é realizado o estudo do processo de co-pirólise de biomassa e suas misturas com resíduos de plástico, sob diferentes condições de operações, incluindo a composição da alimentação da matéria-prima (biomassa e plástico), a taxa de aquecimento e a temperatura final do processo. Pretende-se obter uma relação entre a distribuição de produtos (carbonizado, óleo pirolítico e gás de pirólise) e as condições de processo de maneira a contribuir para uma melhor gestão e valorização destas matérias visto que seus produtos têm potencial para serem utilizados como fontes de energia.



## **Capítulo 2 – Revisão da literatura**

### **2.1 – Biomassa**

Biomassa é o termo usado para todo material orgânico proveniente de plantas (incluindo algas, árvores e culturas)<sup>[6]</sup>. Segundo a Diretiva 2001/77/EC de 27 de setembro de 2001, a biomassa é definida como sendo: a fração biodegradável de produtos e resíduos procedentes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura (matas e florestas) e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos<sup>[7]</sup>. A biomassa é produzida por plantas que convertem a luz solar em material vegetal através da fotossíntese e inclui toda a vegetação terrestre e aquática, bem como todos os resíduos orgânicos. O recurso de biomassa pode ser considerado como matéria orgânica, na qual a energia solar é armazenada em ligações químicas. Quando a biomassa é exposta a processos de conversão, as ligações entre as moléculas de carbono, hidrogénio e oxigénio são quebradas e libertam suas energias químicas armazenadas<sup>[6]</sup>.

Apenas há pouco mais de 100 anos, a biomassa começou a perder cada vez mais sua liderança histórica para a energia do carvão, e depois, com o crescimento contínuo do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares principalmente em regiões agrícolas. Porém hoje, ela tem se mostrado uma alternativa energética renovável, que contribui para a redução tanto no consumo dos derivados de petróleo, tanto na emissão de gases promotores de efeito estufa. Analisando as tecnologias das fontes energéticas alternativas renováveis, que sejam suficientemente desenvolvidas para serem empregues comercialmente, somente a biomassa, utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, possui a flexibilidade para suprir recursos energéticos tanto para produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes.<sup>[8]</sup>

A Agência Internacional de Energia (AIE) no relatório de 2004 previu que aproximadamente 20 anos depois, isto em 2024, 30% da energia total consumida no mundo seria proveniente de fontes renováveis, em 2008 representava 14%<sup>[8]</sup> e em 2019 representou 27%<sup>[9]</sup>. Durante a pandemia tem sido a fonte mais resiliente, o seu consumo aumentou 1.5% em relação ao primeiro quadrante de 2019<sup>[10]</sup>. Estima-se que a biomassa contribua entre 15% a 50% do consumo mundial de energia primária até o ano 2050<sup>[11][12]</sup>.

A BP no seu relatório de estatística da energia mundial de 2020, mostrou que em 2019, o petróleo deteve a maior parcela da matriz energética (33.1%), seguido pelo carvão com 27%. A participação do gás natural e das energias renováveis aumentou para 24.2% e 5%. As energias renováveis ultrapassaram a nuclear, que representa apenas 4.3% da matriz energética. A participação da hidroeletricidade tem se mantido estável em torno de 6% há vários anos.<sup>[13]</sup>

## 2.2 – Classificação da tipologia de biomassa

Segundo o Decreto-Lei nº 64/2017 de 12 de junho<sup>[14]</sup>, a biomassa é apresentada em três categorias, biomassa agrícola, biomassa florestal residual e biomassa resultante de culturas energéticas, nos seguintes termos:

i) «Biomassa agrícola», o material residual da atividade agrícola e da indústria agroalimentar, onde se incluem nomeadamente os remanescentes das cadeias de valor de cereais (milho, trigo, cevada, girassol, etc.), do arroz, dos pomares, do olival, da vinha, e de outras atividades agroindustriais (desde que resultantes da preparação da matéria-prima) e ainda os provenientes das explorações pecuárias;

ii) «Biomassa florestal residual», a fração biodegradável dos produtos e desperdícios resultantes da instalação, gestão e exploração florestal (cepos, toiças, raízes, folhas, ramos e bicadas), do material lenhoso resultante de cortes fitossanitários e de medidas de defesa da floresta contra os incêndios, e do controlo de áreas com invasoras lenhosas, excluindo os sobrantes das indústrias transformadoras da madeira (designadamente cascas, restos, aparas e serradura);

iii) «Culturas energéticas», as culturas florestais de rápido crescimento, cuja produção e respetiva silvicultura preveja rotações inferiores a seis anos e cuja transformação industrial seja dedicada à produção de energia elétrica ou térmica;

A biomassa também pode ser classificada com base na fonte de biomassa (Tabela 1), e como sólida, líquida e gasosa. A sólida tem como fonte os produtos e resíduos da agricultura, resíduos florestais, industriais e urbanos. A líquida são os biocombustíveis líquidos com potencial de utilização, todos com origem nas chamadas culturas energéticas (ex. o etanol produzido com a fermentação de hidratos de carbono, como açúcar, amido, celulose). Finalmente, a biomassa gasosa se refere-se aos resíduos resultantes da degradação biológica anaeróbica da matéria orgânica (gás de aterro ou biogás), que são constituídos principalmente por metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)<sup>[15]</sup>.

A escolha das espécies de plantas depende do uso final e da opção de conversão energética de interesse. Algumas espécies de plantas são favoráveis a quase todas as tecnologias de conversão, por exemplo, o óleo de colza pode ser processado por combustão, gasificação, pirólise ou extração mecânica, enquanto outras, como madeira e cereais, são adequadas para combustão, gasificação, pirólise e fermentação. É importante salientar que, embora determinadas espécies de plantas possam ter benefícios específicos com certas tecnologias de processamento, a quantidade de energia potencialmente disponível de uma dada fonte de biomassa é a mesma, independentemente da tecnologia de conversão usada. O que varia entre as tecnologias de

conversão é a quantidade real de energia recuperada da fonte de biomassa e a forma dessa energia<sup>[6]</sup>

Tabela 1 – Os dois maiores grupos de biomassa e suas subclasses<sup>[15]</sup>

A. Biomassa virgem	A.1 Biomassa terrestre	I. Biomassa florestal
		II. Gramíneas
		III. Culturas energéticas
	A.2 Biomassa aquática	I. Algas
		II. Plantas aquáticas
B. Biomassa residual	B.1 Resíduos municipais	I. RSU
		II. Biossólidos
		III. Gás de aterro
	B.2 Resíduos sólidos agrícolas	I. Adubos
		II. Resíduos de colheitas agrícolas
	B.3 Resíduos florestais	I. Casca, folhas, resíduos do solo florestal
	B.4 Resíduos indústrias	I. Madeira de demolição, serraria
		II. óleos/gorduras residuais

### 2.3 – Caracterização de biomassa

A biomassa é composta por três grandes componentes, celulose com 30-60%, principal responsável pelo vapor condensável, hemicelulose(polissacarídeos) com 15-35%, responsável pelo vapor não condensado e lenhina a 10-30% e algumas percentagens de compostos extratáveis(< 1%) e cinza (1%)<sup>[11]</sup>

Tal como referido acima, a escolha do processo de conversão está relacionada com as propriedades inerentes a fonte de biomassa, devido a sua especificidade no que diz respeito ao conteúdo de matéria seca, tamanho, forma, consistência, e também nas dificuldades que podem surgir durante a conversão energética <sup>[5]</sup>. Estas propriedades são determinadas através da sua caracterização, sendo classificadas através da análise imediata, elementar e das cinzas (determina os elementos contidos nas cinzas, tais como metais).

Através da análise imediata determinam-se os teores de humidade (intrínseca e extrínseca), cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Na análise elementar, determina-se a composição elementar da biomassa [C (carbono), O (oxigénio), H (hidrogénio), S (enxofre), e N (azoto)], na análise de cinzas determinam-se elementos como Si (silício), Al (alumínio), Fe

(ferro), Ca (cálcio), S (enxofre), Mg (magnésio), K (potássio), Ti (titânio), Na (sódio), P (fósforo), Mn (manganês), Cl (cloro) e outros elementos vestigiais<sup>[16]</sup>. Existem também as análises de matéria orgânica, inorgânica, mineralógica (minerais e fases inorgânicas), procedimentos de separação (diferentes frações), e outras análises de baixas e altas temperaturas das cinzas do combustível.<sup>[17]</sup>

Assim como as propriedades inerentes as fontes de biomassa determinam a escolha do processo de conversão e quaisquer dificuldades de processamento subsequentes que possam surgir, a escolha da fonte de biomassa é influenciada pela forma em que a energia é necessária e é a interação entre esses dois aspetos que permite que a flexibilidade seja introduzida no uso da biomassa como fonte de energia. Dependendo do processo de conversão de energia selecionado, propriedades específicas do material se tornam importantes durante o processamento subsequente.<sup>[6]</sup>

As principais propriedades dos materiais de interesse, durante o processamento subsequente como fonte de energia, se relacionam com o teor de humidade, de carbono fixo, de voláteis, de cinzas, poder calorífico e teor de metais alcalinos, Tabelas 2,3 e 4.<sup>[6]</sup>

Para processos de conversão de biomassa seca, as cinco primeiras propriedades são interessantes, enquanto que para os processos de conversão de biomassa húmida, a primeira e a última propriedades são uma preocupação primordial<sup>[6]</sup>.

Tabela 2 – Análise imediata de algumas matérias-primas de biomassa (% massa)<sup>[6]</sup>

Biomassa	Humidade <sup>a</sup> (%)	Matéria volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinza (%)	PCI (MJ/kg)
Madeira	20	82	17	1	18,6
Palha de Trigo	16	59	21	4	17,3
Palha de cevada	30	46	18	6	16,1
Lignite	34	29	31	6	26,8
carvão betuminoso	11	35	45	9	34

<sup>a</sup> Intrínseca

Tabela 3 – Propriedades de algumas matérias-primas de biomassa (% massa)<sup>[6]</sup>

Matéria	Humidade (%)	PCS (MJ/kg bs)	Carbono Fixo (%)	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Metais alcalino como sódio (Na) e óxidos de K (%)
Abeto	6,5	21	17,2	82	0,8	-
Pinheiro dinamarquês	8	21,2	19	71,6	1,6	4,8
Salgueiro	60	20	-	-	1,6	15,8
Choupo	45	18,5	-	-	-	16
palha de cereais	6	17,3	10,7	79	147,3	11,8
Miscanthus	11,5	18,5	15,9	66,8	2,8	-
Bagaço	45-50	19,4	-	-	3,5	4,4
<i>Panicum virgatum</i> (switchgrass)	13-15	17,4	-	-	4,5	14
Carvão Betuminoso (Hulha)	8-12	2-26	57	35	8	-

Tabela 4- Análises elementar de algumas matérias-primas de biomassa (% massa)<sup>[6]</sup>

Matéria	C	H	O	N	S	Cinza
Cipreste	55	6,5	38,1	-	-	0,4
Freixo	49,7	6,9	43	-	-	0,3
Faia	51,6	6,3	41,4	-	-	-
Madeira(média)	51,6	6,3	41,5	0	0,1	1
Miscanthus	48,1	5,4	42,2	0,5	<0,1	2,8
Palha de trigo	48,5	5,5	3,9	0,3	0,1	4
Palha de Cevada	45,7	6,1	38,3	0,4	0,1	6
Palha de arroz	41,4	5	39,9	0,7	0,1	-
Carvão Betuminoso (Hulha)	73,1	5,5	8,7	1,4	1,7	9
Lignite	56,4	4,2	18,4	1,6 <sup>a</sup>	-	5

<sup>a</sup> Combinação de N e S

### 2.3.1 – Teor de humidade

O teor de humidade da biomassa é definido como a quantidade de água livre existente no material e varia no intervalo de 3-80 %, dependendo do tipo de biomassa e do tipo de armazenamento<sup>[17][18]</sup>. Este parâmetro é de grande importância porque pode interferir no poder calorífico, já que o valor desta propriedade decresce com o aumento da humidade<sup>[17]</sup>. Existem duas formas de conteúdo de humidade presentes na biomassa: a humidade intrínseca e a extrínseca. A humidade intrínseca está relacionada apenas com a humidade da biomassa sem considerar os efeitos da meteorologia, ao passo que a humidade extrínseca representa a influência das condições meteorológicas durante a colheita no teor total de humidade da biomassa. Em termos práticos, é o teor de humidade extrínseca que preocupa, pois, o teor de humidade intrínseca geralmente é alcançado, ou aplicável apenas, em condições de laboratório. A Tabela 2 lista o conteúdo de humidade típica (intrínseca) de uma variedade de materiais de biomassa.<sup>[6]</sup>

### 2.3.2 – Poder calorífico

O Poder calorífico (PC) de um material é uma expressão do conteúdo de energia, ou valor do calor libertado quando queimado no ar. O PC é geralmente medido em termos de quantidade de energia por unidade de massa ou volume; portanto, MJ / kg para os sólidos, MJ / L para os líquidos, ou MJ / Nm<sup>3</sup> para os gases. O PC de um combustível pode ser expresso de duas formas, o poder calorífico superior (PCS), e o poder calorífico inferior (PCI).<sup>[6]</sup>. O PCS é o conteúdo total de energia libertado quando o combustível é queimado no ar, incluindo o calor latente contido no vapor de água e, portanto, representa a quantidade máxima de energia potencialmente recuperável de uma determinada fonte de biomassa. A quantidade real de energia recuperada varia com a tecnologia de conversão, assim como a forma dessa energia, ou seja, gás (*combustible gas*), óleo (*fuel oil*), vapor etc. Em termos práticos, o calor latente contido no vapor de água não pode ser usado de maneira eficaz e, portanto, o PCI é o valor apropriado a ser usado para a energia disponível para uso subsequente.<sup>[6]</sup>

### 2.3.3 – Teor de carbono fixo e matéria volátil

O teor de voláteis é a parte da biomassa que evapora como um gás (incluindo a humidade) por aquecimento, ou seja, o teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra padronizada, em atmosfera inerte, a temperaturas entre 900 °C e 950°C durante 7 minutos<sup>[6]</sup>. O carbono fixo é a massa restante após a libertação dos compostos voláteis, excluindo o teor de cinzas e a humidade<sup>[6]</sup>. O significado dos conteúdos de MV e CF é que eles fornecem uma medida da facilidade com que a biomassa pode ser inflamada e subsequentemente gasificada ou oxidada, dependendo de como a biomassa irá ser utilizada como fonte de energia.<sup>[6]</sup>

### **2.3.4 – Teor de cinzas**

A decomposição química de um combustível de biomassa, por processos termoquímicos ou bioquímicos, produz um resíduo sólido. Quando produzido por combustão no ar, esse resíduo sólido é chamado de cinza e forma um parâmetro de medição padrão para combustíveis sólidos e líquidos. O teor de cinzas da biomassa afeta tanto os custos de manuseamento e processamento, como o custo total de conversão de energia de biomassa. Dependendo da magnitude do teor de cinzas, a energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente. Em um processo de conversão termoquímico, a composição química das cinzas pode apresentar problemas operacionais significativos. Isso é especialmente verdadeiro para processos de combustão, onde as cinzas podem reagir para formar uma escória, uma fase líquida formada a temperaturas elevadas, que podem reduzir o rendimento do projeto e resultar em aumento dos custos operacionais.<sup>[6]</sup>

### **2.3.5 – Teor de metais alcalinos**

O teor de metais alcalinos da biomassa é especialmente importante para qualquer processo de conversão termoquímica. A reação dos metais alcalinos com a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) presente nas cinzas produz uma fase líquida pegajosa e móvel, que pode levar a bloqueios das vias aéreas nas instalações de fornos e caldeiras. Deve-se notar que, embora o conteúdo de sílica intrínseca no material possa não ser motivo de preocupação, o aumento do teor total de sílica pode levar a dificuldades operacionais.<sup>[6]</sup>

### **2.3.6 – Densidade aparente**

Uma característica importante dos materiais de biomassa é sua densidade aparente (ou massa volúmica aparente), tanto na produção quanto na sua transformação, tabela 5. A importância da densidade produzida está na relação entre os custos de transporte e armazenamento. A densidade do produto processado afeta os requisitos de armazenamento de combustível, o dimensionamento do sistema de manuseamento de materiais e o comportamento do material durante o processo termoquímico ou biológico como combustível ou matéria – prima. Como exemplo, podemos considerar a madeira como material de referência para os custos de transporte e armazenamento em cerca de 24€ /  $\text{m}^3$ , para que a palha seja competitiva na mesma base de densidade, ela precisa ser enfardada ou processada em forma de cubo ou peletes, com um aumento concomitante nos custos<sup>[6]</sup>.

Tabela 5 – Densidade aparente de fontes de biomassa <sup>[6]</sup>

Biomassa	Densidade aparente (t/m <sup>3</sup> , bssc)
<b>Madeira</b>	
Apara folhosa	0,23
Apara resinosa	0,18-0,19
peletes	0,56-0,63
Serrim (farelo de madeira)	0,12
alisada	0,10
<b>Palha</b>	
Solta	0,02-0,04
Cortada	0,02-0,08
Fardo	0,11-0,20
Modulo	0,10-1,25
Moinho	0,02-0,11
Cubo	0,32-0,67
peletizada	0,56-0,71

### 2.3.7 – Valorização da biomassa

O valor de um tipo particular de biomassa depende das propriedades químicas e físicas das grandes moléculas a partir do qual é feito. O homem há milênios explora a energia armazenada nessas ligações químicas, queimando biomassa como combustível e ingerindo plantas pelo conteúdo nutricional de seu açúcar e amido. Mais recentemente, a biomassa fossilizada tem sido explorada como carvão e petróleo. A biomassa está disponível de forma renovável, por meio de processos naturais, ou pode ser disponibilizada como subproduto das atividades humanas, como resíduos orgânicos<sup>[6]</sup>.

A biomassa representa 3.5% do total de potência instalada renovável em Portugal (450 MW). A produção de eletricidade a partir de biomassa representa cerca de 9% do total de eletricidade de fontes renováveis (quase 5% do total de eletricidade produzida). Aproximadamente 70% é feito em regime de cogeração, isto é, com produção combinada de calor e energia elétrica. Em Portugal, há cerca de 2.2 milhões de toneladas por ano de consumo de biomassa para energia.<sup>[19]</sup>

No entanto, uma vez que são necessários milhões de anos para converter biomassa em combustíveis fósseis, eles não são renováveis dentro de uma escala temporal que a humanidade pode usar. A queima de combustíveis fósseis usa biomassa "antiga" e a converte em "novo" dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); que contribui para o efeito estufa e esgota um recurso não renovável. A queima de nova biomassa não contribui com novo CO<sub>2</sub> para a atmosfera, porque o replantio da



biomassa colhida garante que o CO<sub>2</sub> seja absorvido e devolvido para um ciclo de novo crescimento.<sup>[6]</sup>

Entidades como a associação sistema terrestre sustentável (ZERO) considera que se poderia, e devia, ter ido mais longe, alargando suficientemente o conceito de valorização de resíduos de biomassa florestal para que o mesmo, para além da produção de energia com resíduos florestais, expandisse a existência de unidades industriais de pequena dimensão para produção de peletes, fomentando-se o seu uso nacional, em detrimento da atual dominância da exportação.<sup>[19]</sup>

Apesar da grande importância que a biomassa tem, a gestão adequada da biomassa residual é um problema que Portugal apresenta, e tem emergido em consequência dos impactos ambientais que se têm observado, associados a estes materiais no meio ambiente, a Tabela 6 mostra a estatística da biomassa florestal residual em Portugal em termos de produção e energia usada da mesma.

Tabela 6 – Biomassa florestal residual em Portugal (2009)<sup>[20]</sup>

Tipos de resíduos	Produção (10 <sup>6</sup> ton/ano)	Disponibilidade (10 <sup>6</sup> ton/ano)	GWh/ano
Mato (não cultivado)	4		
Mato (cultivado)	1	0,6	3,157
Produção de madeira	0,5		5,263
Galhos e folhagens de árvores	1	1	
Biomassa de áreas queimadas		0,4	2,104
Indústria de madeira		0,2	1,052
Total	6,5	2,2	11,576

Estes resíduos proveem de colheitas, abates de árvores, do resto da madeira após os acabamentos, isto na sua produção bem como nos seus subprodutos e florestas queimadas. Segundo as estatísticas de 2009 do total de resíduos produzidos, cerca de 34% foi usado para geração de energia. apesar de ser valorizado ainda podemos melhorar o uso desta fonte de energia e a sua conversão térmica tem sido de grande importância para produção de biocombustíveis, e neste trabalho iremos abordar uma delas, a pirólise. Mas antes, dar-se-á uma breve introdução dos plásticos para melhor compreensão das suas propriedades que contribuem na eficiência dos produtos da pirólise

### 2.3.8 – Aplicação e desafios

Atualmente a biomassa é aplicada no setor energético, de transporte, construção civil, tratamentos de água e de resíduos. Contudo é muito usada no aquecimento e arrefecimento, sendo a segunda tecnologia mais adotada para este fim. Perspetiva-se que as medidas de eficiência energética e eletrificação dos consumos levem à redução da utilização de combustíveis fósseis, possibilitando o aumento da incorporação renovável no consumo de energia, ao incluir a utilização de biomassa. Isto é, otimizar o aproveitamento da biomassa para usos energéticos, através da promoção de geração de eletricidade com recurso a biomassa a escala local, promoção e apoio da disseminação de centros para recolha, armazenamento e disponibilização de biomassa a nível municipal e intermunicipal. A utilização de biomassa florestal é uma excelente influência para a gestão florestal, pois contribui para a redução do risco de ignição e propagação rápida de incêndio. Daí surgirem desafios de valorização destes resíduos através da conversão termoquímica. Quanto a seus desafios tem sido intenso a melhoria de como implementar uma instalação industrial com retorno positivo a um período menos longo. <sup>[21]</sup>

## 2.4 – Plásticos

Plástico é um tipo de sintético ou polímero, que é similar a resina natural encontrada nas árvores e outras plantas<sup>[22]</sup>. É um material sintético que se caracteriza por ser facilmente moldado, por efeito do calor ou da pressão, ou de ambos, em certa fase da sua produção<sup>[23]</sup>. Os plásticos são polímeros, grandes moléculas feitas a partir de unidades repetidas de moléculas menores (monómero) que são unidas quimicamente. O polímero é como uma cadeia em que cada ligação é um monómero<sup>[24]</sup>.

Todos os plásticos são constituídos principalmente de carbono (C), hidrogénio (H) oxigénio (O), azoto (N), cloro (Cl), flúor (F) e silício (Si)<sup>[25]</sup>. O plástico artificial contém carbono derivado de petróleo, enquanto os polímeros de origem natural ou bioplásticos contêm carbono derivado de materiais naturais.<sup>[24]</sup> Cada plástico tem características muito distintas, mas a maioria dos plásticos tem os seguintes atributos gerais<sup>[22]</sup>: resistência a produtos químicos, isolantes térmicos e elétricos, podem ser leves com variados graus de resistência e podem ser processados de várias maneiras para produzir fibras finas ou peças complexas.

Na Europa, 25 milhões de toneladas de plástico foram parar no fluxo de resíduos durante o ano de 2012. Com base na estatística estabelecida na Europa, cerca de 38% dos resíduos plásticos foram para aterro, 26% reciclados e 36% utilizados para recuperação de energia. Isso mostra que o percentual de resíduos plásticos que acaba no aterro sanitário ainda está muito alto<sup>[5]</sup>.

Os plásticos podem levar até bilhões de anos para se degradar naturalmente. O seu descarte contínuo em aterro sanitário definitivamente causaria sério problema ambiental<sup>[5]</sup>. Segundo as estatísticas de Portugal em 2006, cerca de 2000 kton de resíduos sólidos urbanos foi para aterro. Esta quantidade permitiria produzir 200 milhões m<sup>3</sup> de biogás por ano com potencial de gerar 383 GWh/ano de energia elétrica.<sup>[20]</sup>

A reciclagem química é considerada mais uma alternativa para a gestão de resíduos plásticos, que ajuda a reduzir o descarte de plásticos em aterro. A reciclagem do plástico tem se mostrado difícil e pode ser cara, devido as restrições de contaminação da água e separação inadequada antes da reciclagem, que exige muito trabalho. A separação é necessária, pois os plásticos são feitos de diferentes compostos de resina, transparência e cor. Normalmente, os plásticos pigmentados ou tingidos têm menor valor de mercado. Plásticos claramente transparentes são muitas vezes desejáveis pelos fabricantes, uma vez que podem ser tingidos para se transformar em novos produtos, portanto, têm maior flexibilidade. Com a exigência rigorosa de obter produtos de alto valor, reciclar plástico se torna um grande desafio atualmente<sup>[5]</sup>.

#### **2.4.1 – Tipologia dos plásticos**

Os plásticos são divididos em dois grupos distintos: termoplásticos e Termoendurecidos. A maioria dos plásticos são termoplásticos, uma vez formado, pode ser aquecido e reformado repetidamente<sup>[22]</sup>. São menos rígidos do que os termoendurecidos e podem ficar amaciados com o aquecimento, e depois voltar à sua forma original. São facilmente maleáveis para produzir películas, fibras e embalagens. Alguns exemplos são: polietileno (PE), polipropileno (PP) e cloreto de polivinilo (PVC)<sup>[26]</sup>.

Os plásticos termoendurecidos, após o arrefecimento e endurecimento, mantêm o formato e não conseguem voltar à sua forma original. São rígidos e duráveis<sup>[26]</sup>. O reaquecimento fará com que o material se decomponha em vez de derreter<sup>[22]</sup>. Os plásticos termoendurecidos podem ser utilizados em peças de automóveis, de aeronaves e de pneus. Alguns exemplos são: poliuretano, poliéster, resinas epóxi e de fenol<sup>[26]</sup>.

#### **2.4.2 – Principais tipos de plásticos e suas utilidades**

Polietileno tereftalato (PET), é um termoplástico, transparente, resistente e possui boas propriedades de barreira a gases e humidade, tornando-se ideal para aplicações de bebidas carbonatadas e outros recipientes para alimentos. O fato de ter alta temperatura de uso, permite que seja utilizado em aplicações como bandejas pré-preparadas para aquecimento de alimentos. Sua resistência ao calor e transparência no micro-ondas o tornam uma película aquecível ideal. Também encontra aplicações em usos finais tão diversos como fibras para roupas e tapetes, garrafas, recipientes para alimentos, cintas e plásticos de engenharia para peças moldadas com precisão.<sup>[22]</sup>

O polietileno de alta densidade (HDPE), é caracterizado como uma cadeia longa de polímero linear com alto grau de cristalinidade e baixa ramificação, que o leva a ter propriedades de alta resistência. É usado para muitas aplicações de embalagem<sup>[27]</sup>, pois fornece excelentes propriedades de barreira à humidade e resistência química. Na forma de película, o HDPE é usado em embalagens de biscoitos e em caixas de cereais; em forma de garrafa moldada por sopro, é usado para garrafas de leite, detergente e recipientes de óleo e brinquedos. As diversas aplicações contribuem com cerca de 17.6 % na categoria de resíduos plásticos, que é o terceiro maior tipo de plástico encontrado nos resíduos sólidos urbanos (RSU). Resíduos de HDPE têm um grande potencial para serem usados no processo de pirólise, pois podem produzir alto rendimento líquido dependendo dos parâmetros configurados<sup>[22][5]</sup>.

Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) é predominantemente usada em aplicações de película devido à sua resistência, a flexibilidade e a transparência. LDPE é usado para fabricar películas flexíveis, para sacos de roupas (*garment bags*), para fabricar algumas tampas e garrafas flexíveis e é amplamente usado em aplicações de fios e cabos devido as suas propriedades elétricas estáveis e características de processamento. Possui excelente resistência à água, sendo amplamente aplicado como sacos plásticos, películas para embalagens, sacos de lixo e muito mais. Todos esses itens são comumente usados, deste modo, os resíduos de LDPE têm sido acumulados dia a dia, o que os torna segundo maior resíduo de plástico em RSU depois do PP<sup>[22][5]</sup>.

Tanto o HDPE como LDPE têm como estrutura básica o polietileno (PE)<sup>[28]</sup>, mas o LDPE é mais ramificado (ramificações laterais) o que lhe confere baixa densidade, baixo ponto de fusão(1115°C) e maior flexibilidade que o HDPE, que por sua vez é mais linear, mais denso, menos flexível e tem o ponto de fusão mais alto, (135 °C)<sup>[28][29]</sup>.

O cloreto de polivinilo (PVC)<sup>[30]</sup>, possui excelente transparência, resistência química, estabilidade a longo prazo, boa resistência às perturbações atmosféricas e propriedades elétricas estáveis. Os produtos de vinilo podem ser amplamente divididos em materiais rígidos e flexíveis. Aplicações rígidas estão concentradas nos mercados de construção, que incluem tubos, conexões, tapume, pisos rígidos e janelas. O sucesso do PVC em tubos<sup>[31]</sup> e conexões pode ser atribuído à sua resistência à maioria dos produtos químicos, à impermeabilidade, ao ataque de bactérias ou microrganismos, a resistência à corrosão e rigidez. O vinil flexível é usado em revestimento de fios e cabos, isolamento, película, chapa, revestimentos de pisos flexíveis, produtos de couro sintético, revestimentos, bolsas de sangue e tubos médicos.<sup>[22]</sup>

Polipropileno (PP)<sup>[32]</sup>, possui excelente resistência química e é comumente usado em embalagens. Possui um alto ponto de fusão, sendo ideal para líquidos quentes. O polipropileno é encontrado em tudo, desde embalagens flexíveis e rígidas até fibras para tecidos e tapetes e

grandes peças moldadas para produtos automotivos e de consumo. Como outros plásticos, o polipropileno tem excelente resistência à água e a soluções de sal e ácido que são destrutivas para os metais. As aplicações típicas incluem tampas de recipientes, garrafas de remédios, garrafas de xarope e carcaças de baterias de automóveis.<sup>[33][22]</sup>

Poliestireno (PS)<sup>[34]</sup>, é um plástico versátil que pode ser rígido ou espumado<sup>[35]</sup>. O poliestireno de uso geral é claro, duro e quebradiço. Sua clareza permite que seja usado quando a transparência é importante, isto em embalagens médicas, de alimentos, em artigos de laboratório e em certos usos eletrônicos.<sup>[22]</sup>

Existem muitos outros plásticos além dos mais comuns descritos acima, por exemplo nylon, co-polímeros ABS, poliuretanos e polimetilmetacrilato.<sup>[22]</sup>

Os plásticos desempenham um papel importante em nossas vidas. A sua versatilidade nos ajuda a tornar a vida mais fácil e melhor fornecendo o que desejamos e precisamos a custos económicos <sup>[22]</sup>.

## 2.5 – Processos de Conversão de Biomassa

O valor da biomassa tem um vasto âmbito na geração de biocombustível, esta pode ser feita de duas maneiras: conversão termoquímica ou bioquímica, como podemos observar na Figura 2<sup>[15]</sup>.

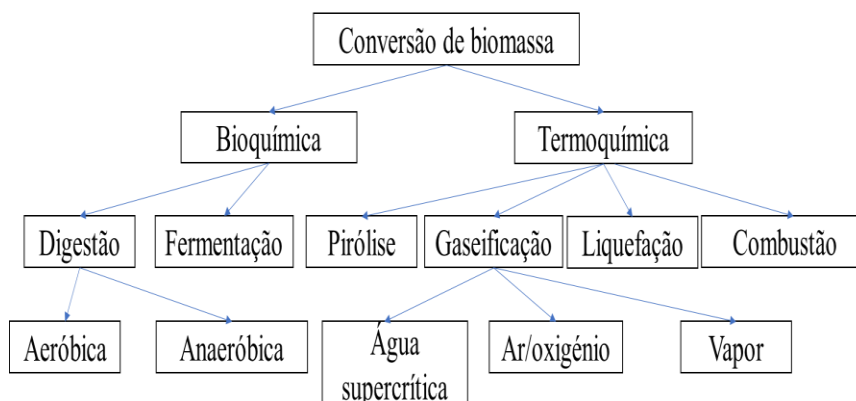


Figura 2 – Principais opções de conversão de biomassa em combustíveis gasosos e químicos <sup>[15]</sup>

Na conversão bioquímica, as moléculas de biomassa são catalisadas em pequenas moléculas por ação bacteriana ou enzimática envolvendo a fermentação, a hidrólise (ácida e enzimática), e a digestão (aeróbica e anaeróbica). Este processo é muito mais lento que a conversão termoquímica, mas não requer muita energia<sup>[15][11]</sup>.

A digestão anaeróbica é uma técnica de decomposição da biomassa, na ausência de ar, em que as bactérias retiram o oxigênio da biomassa em si, ao invés do ar ambiente, resultando em produtos como o metano, dióxido de carbono e um resíduo sólido<sup>[15]</sup>. Diferente da digestão anaeróbica, a digestão aeróbia (ou compostagem), é uma técnica de decomposição bioquímica da biomassa que ocorre na presença de ar. Usa diferentes tipos de microrganismos que acessam o oxigênio do ar, produzindo dióxido de carbono, calor e um sólido digerido.<sup>[15]</sup>

Na fermentação, parte da biomassa é convertida em açúcares por meio de ácidos ou enzimas. O açúcar é então convertido em etanol ou outros produtos químicos com o auxílio de leveduras. Ao contrário da digestão anaeróbica, o produto da fermentação é líquido.<sup>[15]</sup>

Na conversão Termoquímica(Tabela 7), as moléculas de biomassa são convertidas em gases que são sintetizados em produtos químicos desejados ou usados diretamente, envolvendo degradação por gasificação, combustão, liquefação, torrefação/carbonização e pirólise a qual é objeto de estudo neste trabalho.<sup>[15]</sup>

Tabela 7 – Processos de conversão termoquímica de biomassa<sup>[15]</sup>.

<b>Processo de conversão</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (MPa)</b>
<b>Liquefação</b>	250-330	5-20
<b>Pirólise</b>	300-600	0,1- 0,5
<b>Combustão</b>	700-1400	≥ 0,1
<b>Gasificação</b>	500-1300	≥ 0,1
<b>Torrefação</b>	200-300	0,1

A **combustão** é um processo de conversão termoquímica de biomassa na presença de excesso de O<sub>2</sub>, onde da reação exotérmica entre o oxigênio e o carbono e hidrogênio da biomassa resultam como principais produtos de reação CO<sub>2</sub> e água (H<sub>2</sub>O).

A **torrefação** pode ser definida como um processo de conversão termoquímica de biomassa na ausência de oxigênio, por aquecimento lento da biomassa a temperaturas entre 200-300 °C. Dá-se uma alteração da estrutura orgânica da biomassa, aumentando o seu conteúdo em carbono e reduzindo o teor em oxigênio.

A **gasificação** é um processo térmico que ocorre numa gama de temperaturas entre 600-1300°C e que transforma combustíveis sólidos ou líquidos, preferencialmente com teores de carbono e hidrogênio elevados, numa mistura combustível de gases.

A **liquefação** é um processo termoquímico que ocorre a temperatura na gama de 250 a 370°C e a alta pressão (4-22 MPa), durante o qual a biomassa é convertida em três produtos: bio-óleo (produto alvo), uma fase gasosa e um resíduo sólido disperso em água (ou noutro solvente).

A **pirólise** é a decomposição da biomassa que ocorre na ausência do oxigênio (O<sub>2</sub>) para converter biomassa em carbonizado, óleo pirolítico (bio-óleo) e gases de pirólise (gases permanentes: CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.) a temperaturas elevadas.

## 2.6 – Estudo da pirólise

A pirólise, do grego *pýr*, *pyrós* (fogo) + *lýsis* (dissolução) é um processo de degradação térmica das moléculas de polímero de cadeia longa em moléculas pequenas e menos complexas por meio do calor e da pressão<sup>[36]</sup>. Requer calor intenso, tempos de residência curtos na ausência de oxigênio<sup>[5]</sup>. Os 3 principais produtos resultantes são, o óleo pirolítico (bio-óleo), o carbonizado e o gás pirolítico, que são valiosos para as indústrias, especialmente de produção e refinarias<sup>[5][11]</sup>.

A pirólise foi escolhida por muitos pesquisadores por ser o processo capaz de produzir grande quantidade de óleo líquido até 80 % (m/m) a temperatura moderada em torno de 500 ° C. Além disso, a pirólise também é muito flexível, pois os parâmetros do processo podem ser manipulados para otimizar o rendimento do produto com base nas preferências <sup>[5]</sup>.

### 2.6.1 – Tipos de processamento de pirólise

*Prabir Basu*<sup>[15]</sup> diferencia a pirólise em lenta e rápida através da comparação do tempo de aquecimento e o tempo característico da reação de pirólise, e faz uma distinção mais específica do processo rápido, em rápido, flash e ultrarrápido, e do processo lento como torrefação e carbonização. *Chen et al.*<sup>[37][38]</sup> diferencia o processo da pirólise em lento, rápido e flash tendo em conta a variação da taxa de aquecimento, assim como *Jahirul et al.*<sup>[39]</sup>. Para além dos citados acima, *Kazawadi et al.*<sup>[40]</sup> estudou a pirólise intermedia, processo em que as condições situam-se entre a lenta e rápida (que é o escolhido para estudo neste trabalho).

Pirólise lenta: tempo de aquecimento >> tempo característico da reação de pirólise

Pirólise rápida: tempo de aquecimento << tempo característico da reação de pirólise

Tabela 8 – Pirólise lenta e rápida. (adaptdo de Jahirul e al.<sup>[39]</sup>)

Tipo de pirólise	Tempo de residência do sólido (s)	Taxa de aquecimento (K/s)	Temperatura (K)	Rendimento dos produtos (%bs)		
				Óleo pirolítico	Carbonizado	Gás
<b>Lenta</b>	450-550	0,1-1	550-950	30	35	35
<b>Rápida</b>	0,5-10	10-200	850-1250	50	20	30
<b>Flash</b>	≤0,5	> 1000	1050-1300	75	12	13

Tabela 9 – Pirólise lenta e rápida. (adapatdo de Pabrir Basu<sup>[15]</sup>)

<b>Tipo de pirólise</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Produto</b>
<b>Torrefação</b>	10-60 min	muito pouco	280	Biomassa torrificada
<b>Carbonização</b>	dias	muito baixo	>400	Carbonizado
<b>Rápido</b>	< 2s	muito alto	~500	Bio-óleo
<b>Flash</b>	<1s	alto	>650	Bio-óleo, gás e químicos
<b>Ultrarrápido</b>	<0,5s	muito alto	~1000	Químicos e gás

## 2.7 – Pirólise de plástico








Uma vez que uma alta demanda de plásticos tem sido recebida a cada ano, a redução de combustíveis fósseis como carvão, gás e especialmente o petróleo, de onde deriva o próprio plástico, tem despertado grande interesse de muitos pesquisadores em descobrir e desenvolver potenciais recursos energéticos devido ao aumento na demanda por energia. Embora a reciclagem de plástico seja capaz de reduzir alguma quantidade de resíduos de plástico, o método mais confiável e sustentável foi estabelecido, conversão energética. A conversão de energia a partir dos resíduos tem sido utilizada de maneira a remediar a demanda de energia. E, por muitos resíduos serem derivados de fonte petroquímica, essencialmente possuindo alto poder calorífico, a queima destes através da pirólise é uma das vias de minimizar os resíduos que tem ganhado muito interesse<sup>[5]</sup>.

Fundamentalmente, diferentes tipos de plásticos têm composições diferentes, que normalmente são relatadas em termos de sua análise aproximada. Esta, pode ser definida como uma técnica para medir as propriedades químicas do composto plástico com base em quatro elementos particulares que são o teor de humidade, carbono fixo, matéria volátil e teor de cinzas.<sup>[5]</sup>

A Tabela 10 resume a análise aproximada de diferentes plásticos. Com base nesta tabela, observou-se que a matéria volátil para todos os plásticos é muito alta, enquanto o teor de cinzas é baixo. Essas características indicam que os plásticos possuem alto potencial para produzir grande quantidade de óleo líquido por meio do processo de pirólise.<sup>[5]</sup>



Tabela 10 – Dados de análise aproximada de diferentes plásticos<sup>[5]</sup>.

Plástico		Humidade (%m)	CF (%m)	MV (%m)	Cinza (%m)
Politeraftalato de etileno		0,46	7,77	91,75	0,02
Polietileno de altadensidade		0,00	0,01	99,81	0,18
Cloreto de polivinilo		0,80	6,30	93,70	0,00
Polietileno de baixa densidade		0,3	0	99,7	0,00
Polipropileno		0,15	1,22	95,08	3,55
Poliestireno		0,25	0,12	99,63	0,00
Polietileno		0,1	0,04	98,87	0,99
ABS		0	1,12	97,88	1,00
PA/Nylons		0	0,69	99,78	0,00
PBT		0,16	2,88	97,12	0,00

### 2.7.1 – Polietileno de alta densidade (HDPE)

Dos plásticos mencionados, o HDPE é o do interesse de estudo para deste trabalho visto que não contém humidade e tem alto teor de matéria volátil. Ahmad et al.<sup>[5][41]</sup> explorou o estudo de pirólise de HDPE usando micro-reator de aço. As temperaturas de pirólise estavam entre 300–400 °C a uma taxa de aquecimento de 5°C a 10 °C / min. O Azoto(N<sub>2</sub>) foi usado como meio de fluidificação. A partir da experiência, eles descobriram que a maior conversão total aconteceu a 350 °C, com o rendimento do produto líquido dominante igual a 80.88 %(m/m). O resíduo sólido era muito alto a 300 °C, com rendimento igual a 33.05 %(m/m), mas a quantidade estava reduzindo para 0.54 %(m/m) na temperatura mais alta de 400 °C.

Por outro lado, Kumar e Singh<sup>[24]</sup> fizeram o estudo de pirólise térmica de HDPE usando um reator semi-*batch* no intervalo de temperatura de 400°C a 550 °C. Observou-se que o maior rendimento líquido foi igual a 79.08 %(m/m), do produto gasoso foi 24.75 %(m/m) obtidos na temperatura de 550 °C. A cera começou a dominar na fração do produto no intervalo de temperatura de 500°C a 550 °C. O óleo acastanhado escuro obtido da pirólise não tinha resíduo visível e o ponto de ebulição era de 82°C a 352 °C. Isto leva a considerar uma mistura dos diferentes combustíveis como gasolina, querosene e diesel com o produto líquido da pirólise do

HDPE, devido as semelhanças apresentadas com as propriedades destes combustíveis convencionais, conforme mostrado na Tabela 11. Além disso, o teor de enxofre no óleo pirolítico de HDPE era muito baixo (0.019%), o que o tornava mais limpo para o meio ambiente <sup>[5][41]</sup>.

Marcilla et al<sup>[5][42]</sup>. também estudaram a pirólise de HDPE a 550 °C usando um reator *batch*. O rendimento do bio-óleo foi de 84.7 % (m/m) e o produto gasoso em torno de 16.3 % (m/m). Esses resultados provaram que o rendimento mais alto do produto líquido pode ser obtido em temperaturas mais altas, mas também havia uma limitação que deve ser observada, temperaturas muito altas reduzem o rendimento do bio-óleo e aumentam o rendimento do produto gasoso. Isto acontece quando o processo passa o ponto de degradação térmica máxima do HDPE (467° C).

Mastral et al.<sup>[5][43]</sup> conduziram a pirólise de HDPE em um reator de leito fluidizado a 650 °C e descobriram que a produção de óleo líquido estava em torno de 68.5 % (m/m) e 31.5 % (m/m) do produto gasoso. Isso mostra que o líquido foi transformado em gasoso quando posteriormente aquecido a uma temperatura muito alta acima de 550 °C.

Tabela 11 – Comparação de óleo pirolítico HDPE e propriedades de combustíveis convencionais<sup>[5]</sup>.

<b>Tipo de combustíveis</b>	<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	<b>PCS (MJ/kg)</b>
<b>Bio-óleo / Óleo pirolítico</b>	82-352	42,9
<b>Gasolina</b>	40-200	43,4-46,5
<b>Querosene</b>	150-300	43,0-56,2
<b>Diesel</b>	150-390	42,8-45,8

## 2.8 – Co-Pirólise de biomassa e plástico

Como dito anteriormente, a biomassa em si, quando pirolisada gera produtos como o carbonizado, gás pirolítico e bio-óleo, que podem ser utilizados em diversas aplicações. Este bio-óleo tem cerca de 35-60% de compostos oxigenados, sendo deles a água a mais abundante, cerca de 20-30%<sup>[15]</sup>. Estes compostos, contribuem para um baixo valor calorífico, corrosões e instabilidade, o que é indesejável para a misturar com outros combustíveis usados nos automóveis como o diesel<sup>[44]</sup>. Deste modo, melhorar a qualidade do bio-óleo tornou-se objeto de estudo sendo o foco, diminuir compostos oxigenados. Para este fim, os métodos mais comuns são, o *cracking* catalítico (quebra de moléculas usando catalisadores) e hidrodessogigenação, HDO (remoção de oxigênio por formação de compostos hidrogenados) <sup>[44]</sup>.

O *cracking* catalítico no processo de pirólise é mais barato que o HDO, mas produz bastante coque (8-25%), o bio-óleo obtido tem pouca qualidade e tem problemas associados aos catalisadores, como pouco tempo de vida útil devido a desativação ou impurezas, produz resíduos sólidos que podem ser geridos e por ser um consumível adiciona custos. Já a HDO, sendo um método de melhoria, aumenta a qualidade do bio-óleo convertendo-o em hidrocarbonetos próprios para combustíveis. Há bastante qualidade, contudo o método é complexo e caro porque requer equipamentos difíceis de manusear, e necessita de catalisadores e altas pressões para as reações [44].

Para além do *cracking* catalítico do processo de pirólise e do método de melhoria HDO, existe a co-pirólise, processo de pirólise que envolve dois ou mais reagentes diferentes como matéria-prima, como alternativa que consiste em misturar a biomassa com o plástico num processo pirolítico. Como visto na Tabela 10 os plásticos têm pouco teor de humidade e elevado teor de matéria volátil quando misturados com a biomassa aumenta o rendimento da produção de bio-óleo, e a sua qualidade, isto é, reduz significativamente o teor de compostos oxigenados e dá estabilidade o que permite-o ser misturado com outros combustíveis [44].

A co-pirólise ajuda na redução dos volumes de resíduos florestais e de plásticos e ainda tem benefícios adicionais que consiste em reduzir o aterro necessário, economizando custos para o tratamento de resíduos e resolvendo uma série de problemas ambientais. Uma vez que a disposição de resíduos em aterros sanitários é indesejável, este método pode ser proposto como um procedimento de gestão de resíduos alternativo para o futuro, que terá um impacto significativo na redução de resíduos e pode aumentar a segurança energética.

Estudos mostram que para produção de um óleo capaz de ser misturado com outros combustíveis é necessário que o seu poder calorífico seja aproximadamente 40MJ/kg, que é o caso do óleo pirolítico produzido quando HDPE é pirolisado, como podemos observar na Tabela 11, logo misturar a biomassa com HDPE resultaria em um bio-óleo capaz de ser usado como combustível [45].

## **2.9 – Fatores que influenciam o rendimento dos produtos no processo de pirólise**

Os produtos da pirólise têm os seus rendimentos influenciados pelo tipo de pirolisador, as características físicas (dimensão) e químicas (composição) da biomassa e os parâmetros de operação como a taxa de aquecimento, a temperatura final do processo e o tempo de residência na zona de reação.<sup>[15]</sup> Utilizando a planta carpa-europeia (*Carpinus betulus*) como biomassa no processo da pirólise, analisou-se o efeito, da temperatura final do processo, taxa de aquecimento e fluxo do gás de arraste no rendimento dos produtos.<sup>[46]</sup>

Na Figura 3, mostra o resultado dos estudos feitos à biomassa, com diferentes temperaturas finais do processo. À medida que se aumenta a temperatura de 400°C para 600°C, o rendimento do Carbonizado diminui de 40.30% a 33.57%, porque a 400°C, a biomassa ainda não está completamente decomposta. o rendimento do bio-óleo, aumenta de 400 °C a 550°C onde obteve-se o rendimento máximo de 22.04%, devido a continua volatilização do carbonizado residual no processo. A 600 °C o rendimento do bio-óleo diminui para 20.50%, isto pode ser pelo facto das moléculas pesadas no vapor de pirólise, sofrerem reações secundárias nesta temperatura. O rendimento dos gases aumenta de 13.85% a 18.60% neste intervalo de temperatura final do processo, devido a quantidade de matéria volátil que é vaporizada e do contributo dos produtos das reações secundárias que ocorrem a temperaturas acima de 500 °C. Deste modo se o carbonizado for o produto desejável, utilizar temperatura entre 400°C e 450 °C é o preferencial, de 500° C a 550°C para o bio-óleo e temperaturas acima de 600 °C para o gás pirolítico.<sup>[46], [47]</sup>

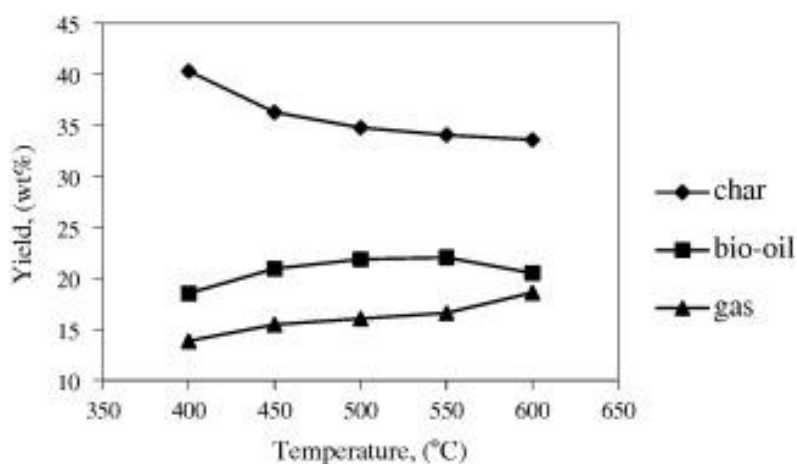


Figura 3 – Influência da temperatura na pirólise da carpa-europeia<sup>[45]</sup>.

Na Figura 4, observa-se o efeito das taxas de aquecimento, 7, 15, 30 e 50 °C/min a temperatura de 550 °C nos produtos. O rendimento do carbonizado diminui de 34.04% a 32.43% com o aumento da taxa de aquecimento, ao contrário do rendimento do gás pirolítico e do bio-óleo que aumentam com o aumento da taxa de aquecimento, de 16.59% a 17.34% para o gás e 22.04% a 22.90% de rendimento para o bio-óleo. Apesar que, de 7 para 50 °C/min teve um pequeno aumento no bio-óleo, observou-se que os rendimentos em cada taxa, 7, 15,30, 50 °C/min não tiveram grandes diferenças, 22.04%, 22.13%, 22.67%, 22.90%, é quase constante, indicando assim, que a taxa de aquecimento tem uma influência mínima neste produto. Portanto, utilizar taxas baixas favorecem o aumento do rendimento do carbonizado se este for o produto desejável no processo e taxas altas favorecem o aumento do rendimento do gás pirolítico e do bio-óleo caso sejam os produtos desejáveis<sup>[46]</sup>.

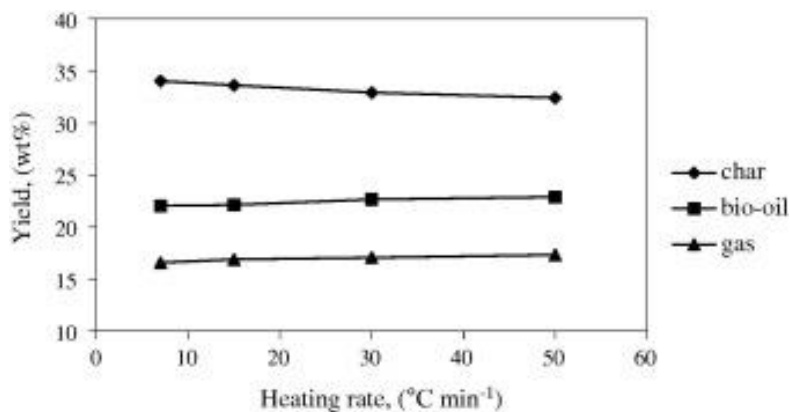


Figura 4 – Influência da taxa de aquecimento na pirólise da carpa-europeia a 550 °C<sup>[45]</sup>.

O gás de arraste é usado para aumentar o fluxo dos voláteis no processo, diminuindo o tempo de residência dos mesmos no reator. Tem de ser inerte de maneira que não reagirá com os componentes voláteis. Neste processo usaram o Azoto (N<sub>2</sub>) que reúne as condições necessária para tornar o processo inerte. A Figura 5, mostra o impacto que o fluxo de Azoto tem a 550 °C na taxa de 50 °C/min. A medida que o fluxo é aumentado de 50 cm<sup>3</sup>/min para 150 cm<sup>3</sup>/min, o rendimento do Carbonizado diminui de 34.11% a 32.27%, o gás pirolítico aumenta de 14.82% para 17.66%, isto, deve-se ao arraste dos gases não condensáveis para fora da zona de reação. Diferente do carbonizado e do gás de pirólise, o rendimento do bio-óleo aumenta de 22.90% a 24.67% com o aumento do fluxo, de 50 cm<sup>3</sup>/min para 100 cm<sup>3</sup>/min e de seguida diminui para 22.73%, quando o fluxo é aumentado para 150 cm<sup>3</sup>/min. Isto pode ser devido a condensação ineficiente dos gases de pirólise enquanto passam na zona de arrefecimento. Logo, para maximizar a formação de carbonizado, valores baixos do fluxo de gás de arraste são preferências. No caso do gás pirolítico, valores altos e para o bio-óleo valores moderados de maneira a não arrastar os gases condensáveis da zona de arrefecimento<sup>[46]</sup>.

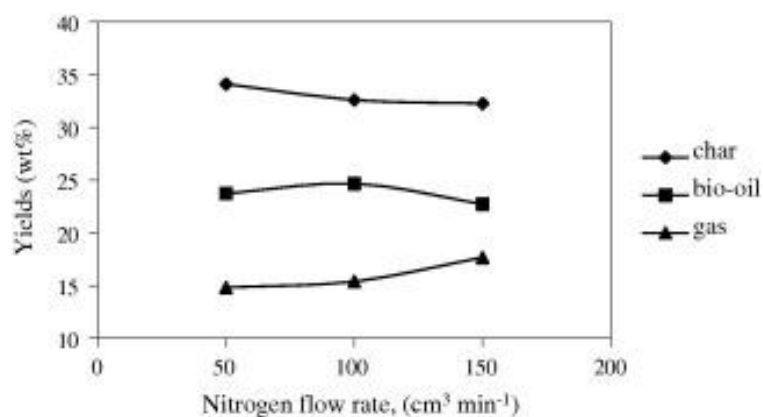


Figura 5 – Influência do fluxo do gás de arraste na pirólise da carpa-europeia a 550 °C e 50 °C/min<sup>[45]</sup>.

O tamanho da biomassa exerce alguma influência no produto da pirólise por meio de seu efeito no momento que estar a ser aquecidos, tendo em conta a taxa de aquecimento. Partículas de biomassa mais finas oferecem menos resistência ao escape de gases condensáveis, que, portanto, escapam com relativa facilidade para o ambiente antes de sofrerem reações de craqueamento secundárias. Isso resulta em um maior rendimento líquido. Já as partículas maiores facilitam as reações de *cracking* secundárias devido à maior resistência que oferecem ao escape do produto primário da pirólise.

Quanto a composição da biomassa, a matéria volátil e o teor de cinzas são os principais fatores que influenciam o rendimento do óleo líquido no processo de pirólise. Alta matéria volátil favorece a produção de bio-óleo, enquanto o alto teor de cinzas diminuiu a quantidade deste, e por consequência, aumenta o rendimento gasoso e a formação de carbonizado <sup>[44][5]</sup>. Em relação a humidade, este tem uma influência direta no poder calorífico, quanto maior for o teor de humidade menor será o poder calorífico<sup>[17]</sup>.

### **2.9.1 – Parâmetros que influenciam o processo de co-pirólise**

Os parâmetros são semelhantes à pirólise de biomassa descrito no ponto 2.9 e têm o mesmo efeito, deste modo a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento, a matéria volátil, a humidade e as cinzas influenciam da mesma maneira quando apenas utilizamos a biomassa no processo, contudo pelo facto de utilizarmos mais do que uma matéria-prima, é necessário definir e controlar a composição da mistura na alimentação no processo. No caso da co-pirólise de biomassa e plástico a quantidade como os reagentes são alimentados tem influência no rendimento dos produtos.

Estudo da co-pirólise da casca de batata (CB) e HDPE foi processado numa retorta de aço inoxidável de 400 cm<sup>3</sup> de volume e verificou-se que adição de plástico em diferente proporção tem efeito no rendimento dos produtos. Em comparação com a pirólise da casca de batata, a co-pirólise resultou em um aumento do rendimento líquido. O rendimento do bio-óleo obtido a partir da co-pirólise na proporção 1:1 de CB/ HDPE foi de 41.39%(m/m). Quando a proporção CB / HDPE foi aumentada para 1:2, o rendimento do bio-óleo aumentou para 50.88%(m/m) e os rendimentos sólidos diminuíram de 21% (m/m) a 9.16% (m/m). Consequentemente, a adição de HDPE na mistura, parece ter aumentado a produção de líquido e diminuído a formação de gás. Visto que Materiais Poliolefínicos, como os polímeros, contêm cerca de 14% de hidrogénio que durante a co-pirólise podem prover hidrogénio levando assim ao aumento do rendimento do óleo pirolítico <sup>[48]</sup>.

## **2.10 – Produtos da Pirólise**

Tal como se tem referido ao longo do trabalho, a pirólise resulta em três fases distintas: uma fase gasosa, o gás pirolítico, uma fase sólida, o carbonizado, e uma fase líquida, óleo-pirolítico, muito conhecido como bio-óleo.

### **2.10.1 – Gás pirolítico**

Em geral, é possível dizer que a composição do gás pirolítico é muito dependente da temperatura e da biomassa. A pirólise lenta da biomassa residual como a madeira, resíduo florestal e resíduo alimentar em baixas temperaturas (acima de 400°C) produz pequenas quantidades de gás, com elevado teor de CO<sub>2</sub>, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos leves. Os rendimentos do gás nestas condições geralmente não excedem 30% (m/m) dos produtos<sup>[49]</sup>. O aumento da temperatura provoca um aumento no rendimento do gás devido as reações secundárias e a decomposição parcial do carbonizado. Segundo Dina et al.<sup>[49]</sup> o valor calorífico do gás obtido na pirólise lenta é cerca de 10-15 MJ/Nm<sup>3</sup>, que varia conforme a temperatura e a taxa de aquecimento. No caso da pirólise rápida da biomassa o gás produzido contém um valor de 14 MJ/Nm<sup>3</sup>.

### **2.10.2 – Carbonizado**

O carbonizado, é um sólido preto, obtido através da pirólise lenta a temperaturas moderadas (cerca de 400°C)<sup>[50]</sup>. O seu rendimento em geral não excede os 35 %. É maioritariamente constituído por carbono, cerca de 85%, mas também contém algumas percentagens de oxigénio e hidrogénio. Carbonizado tem interesse especial na redução de gases de efeito estufa, porque a sua produção pode aumentar significativamente a quantidade de carbono retido no solo de forma estável. O carbono existente nos resíduos agrícolas e florestais quando estes são deixados no solo, é libertado para a atmosfera ao longo do tempo na forma de CO<sub>2</sub> ou metano (CH<sub>4</sub>). Por outro lado, se a biomassa for convertida em carbonizado, até 50% do carbono contido na biomassa pode permanecer no solo como um resíduo estável <sup>[15]</sup>.

Os potenciais benefícios do carbonizado está no facto de poder ser usado para capturar o carbono e assim minimizar as alterações climáticas, reduzir as perdas de nutrientes nos solos, reduzir o uso de fertilizantes, aumenta a produção sustentável de alimentos, melhora a retenção, o arejamento e o cultivo da terra, também melhorar a qualidade da água através da redução de escoamento de águas contaminadas e perda de nutrientes, diminuir as emissões de óxido nitroso e metano dos sólidos<sup>[15]</sup>.



Figura 6 – Carbonizado <sup>[50]</sup>.

### 2.10.3 – Bio-óleo

O bio-óleo<sup>[51]</sup> é um líquido orgânico, muito viscoso, castanho-escuro, muito próximo do preto como observa-se na Figura 7. É a fração líquida produzida por pirólise da biomassa, com grandes percentagens de compostos oxigenados, apresentando cerca de 25% de água. A sua composição depende do tipo de biomassa assim como do processo usado<sup>[15]</sup>. O bio-óleo é também denominado de óleo pirolítico, pois resulta da refinação do óleo pirolítico, apresentando valores mais baixo de água, ácidos, e contém alta densidade energética, contudo neste trabalho iremos usar o termo bio-óleo por se tratar de um método de melhoria do óleo-pirolítico.

Tabela 12 – Componentes do bio-óleo e suas percentagens mássica <sup>[15]</sup>

<b>Grupo</b>	<b>Constituintes</b>	<b>Percentagem mássica</b>
<b>Água</b>		20-30
<b>Fragmentos de lenhina</b>	Lenhina pirolítica insolúvel	15-30
<b>Aldeídos</b>	Formaldeído, acetaldeído, hidroxialdeído, glioxal, metilglioxal	10-20
<b>Ácidos carboxílicos</b>	Fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico, hexanoico, glicólico	10-15
<b>Carboidratos</b>	Celobiosano, $\alpha$ -D-levoglucosano, oligossacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose	5-10
<b>Fenóis</b>	Fenol, cresóis, guaiacois, siringois	2-5
<b>Furfuróis</b>		1-4
<b>Álcoois</b>	Metanol, etanol	2-5
<b>Cetonas</b>	Acetol (1- hidroxil-2-propanona), ciclopentanona	1-5





Figura 7 – Bio-óleo refinado <sup>[51]</sup>.

## 2.11 – Reatores de processo de pirólise

Vários tipos de reatores de pirólise, incluindo reator de leito fixo, reatores de leito fluidizado borbulhante, reator de leito fluidizado circulante, cone rotativo, broca, ablativo, leito a jato (*spouted bed*), pirolisador de moagem (*grinding pyrolyser*), foram estudados em escala piloto nos últimos anos. Em geral, os reatores de broca, juntamente com os reatores de leito fluidizado borbulhante e circulante, são considerados os que têm maior potencial e força técnica para aplicações comerciais devido a seus projetos simples, operação fácil, controle eficaz da temperatura e transferência de calor eficiente. Contudo para este trabalho usaremos o reator de leito fixo <sup>[37]</sup>.

O reator de leito fixo é muito usado em processo *batch*, processo descontínuo (usado neste trabalho), tipo de pirólise mais antiga. O calor para a decomposição térmica da biomassa é fornecido por uma fonte externa ou por uma combustão limitada, como em um forno de colmeia. O produto pode fluir para fora do pirolisador devido à expansão do volume enquanto o carbonizado permanece no reator. Em alguns projetos usam um gás de arraste para a remoção eficaz do produto gasoso do reator. Este gás é necessariamente inerte e livre de oxigênio (neste trabalho usou-se o Azoto ( $N_2$ )). Este pirolisador é muito eficaz para a produção de carbonizado devido à taxa de aquecimento relativamente lenta e ao longo tempo de residência do produto na zona de pirólise <sup>[15]</sup>.

## **Capítulo 3 – Metodologia experimental**

Este capítulo consiste na descrição das diferentes metodologias experimentais utilizadas ao longo deste trabalho que contribuirão na análise do presente estudo.

### **3.1 – Preparação da amostra**

Inicialmente foi necessário fazer a preparação das amostras usadas para a co-pirólise de biomassa e plástico, usando resíduos florestais de pinheiro (*wood*) e plástico de polietileno de alta densidade (HDPE) como matérias-primas. Este passo consistiu no corte das amostras em dimensões muito pequenas, abaixo de 10x10 mm (Figura 8), de modo a facilitar a transferência de calor e a colocação no reator tubular.



Figura 8 – Dimensões das partículas de matéria-prima(<10mm).

### **3.2 – Caracterização das matérias-primas**

A caracterização da tipologia da biomassa usada foi feita segundo os parâmetros descritos no ponto 2.3.

#### **3.2.1 – Análise imediata**

A análise imediata da biomassa foi feita segundo o procedimento estabelecido pela norma europeia CEN/TS14774-3:2004 – *solid biofuels* que se encontra resumida e sintetizada na dissertação apresentada pela Hortência Oliveira<sup>[52]</sup>.

##### **3.2.1.1 – Teor de humidade**

Para analisar o teor de humidade, a amostra foi colocada num recipiente previamente secado e pesado ( $m_1$ ) numa balança analítica ( $m_2$ ). Realizaram-se 3 réplicas com um peso aproximado de 24 g de biomassa, e deixou-se secar numa estufa a 105°C durante duas horas, até

o peso atingir uma massa constante. Posteriormente, a amostra foi retirada da estufa e arrefecida num exsiccador com sílica até temperatura ambiente. Logo depois, a amostra foi pesada e registrou-se o valor da massa ( $m_3$ ). O teor de humidade foi calculado pela Equação 3.1:

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde,

- $M_{ad}$ , é a percentagem de humidade em base tal e qual(btq).
- $m_1$ , é a massa em gramas do recipiente vazio;
- $m_2$ , é a massa em gramas do recipiente com a respetiva amostra antes de secar na estufa.
- $m_3$ , é a massa em gramas do recipiente com a respetiva amostra após secagem na estufa.

### 3.2.1.2 – Teor de Cinzas

Em seguida foi analisado o teor de cinzas na biomassa. A biomassa seca ( $M_{ad}$  nulo), foi colocada em cadinhos previamente pesados ( $m_4$ ) e calcinados a 550°C na mufla durante 60 minutos, a seguir, ambos foram pesados numa balança analítica ( $m_5$ ). Pesou-se 3 replicas com aproximadamente 3 g de biomassa. Após a pesagem, a biomassa foi calcinada a 250°C durante 60 minutos na mufla em seguida aumentou-se a temperatura para 550°C na mesma taxa de aquecimento e deixou-se ficar na mufla durante 120 minutos. Seguidamente, a amostra de cinza resultante foi arrefecida no exsiccador com sílica e pesada. após a pesagem o seu valor foi registado ( $m_6$ ). O teor de cinzas foi calculado pela Equação 3.2:

$$A_d = \frac{(m_6 - m_4)}{(m_5 - m_4)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

- $m_4$ , é a massa em gramas do cadinho vazio;
- $m_5$ , é a massa em gramas do cadinho com a biomassa seca(bs).
- $m_6$ , é a massa em gramas do cadinho com a cinza resultante.
- $A_d$ , é o teor de cinzas em percentagem, em base seca(bs)



Figura 9 – Cadinhos usados na determinação do teor de cinzas.

### 3.2.1.3 – Teor de matéria volátil

Para análise do teor de matéria volátil, as amostras de biomassa seca foram colocadas em cadinhos de quartzo com características específicas para o efeito, previamente pesados ( $m_7$ ) e calcinados a 550°C na mufla durante 60 minutos, em seguida, ambos foram pesados numa balança analítica ( $m_8$ ). Realizaram-se 3 replicas com um peso aproximado de 2 g de biomassa cada. Após pesagem, a biomassa foi calcinada a 900°C durante 7 minutos na mufla. Seguidamente a amostra de cinza resultante foi arrefecida em temperatura ambiente durante 15 minutos antes de ser colocada no exsicador com sílica e pesada. Após a pesagem, o seu valor foi registado ( $m_9$ ). O teor de matéria volátil foi calculado pela Equação 3.3:

$$V_d = \left( \frac{100(m_8 - m_9)}{(m_8 - m_7)} - M_{ad} \right) \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad \text{Equação 3.3)}$$

- $m_7$ , é a massa em gramas do cadinho vazio;
- $m_8$ , é a massa em gramas do cadinho com a biomassa seca(bs).
- $m_9$ , é a massa em gramas do cadinho com a carbonizado resultante.
- $V_d$ , é o teor de matéria volátil em percentagem, em base seca(bs).



Figura 10 – Cadinhos usados na determinação do teor de matéria volátil

### 3.2.1.4 – Teor de carbono fixo

Neste trabalho, o teor de carbono fixo foi determinado pelo cálculo da diferença, em base seca, entre o total em percentagem (100%) e a soma dos teores de matéria volátil e cinza, usando a seguinte Equação:

$$C_d = 100 - (V_d + A_d) \quad \text{(Equação 3.4)}$$

- $V_d$ , é o teor de matéria volátil em percentagem, em base seca(bs)
- $A_d$ , é o teor de cinzas em percentagem, em base seca(bs)
- $C_d$ , é o teor carbono fixo em percentagem, em base seca(bs)

### 3.2.1.5 – Poder calorífico

A determinação do poder calorífico superior e inferior foi feita por intermédio das equações preditas por Channiwala & Parikh (3.5) e Loo & Koppejan (3.6) estas equações necessitam dos dados obtidos pela análise elementar da biomassa e como neste trabalho não foi feita, usou-se os dados da literatura (Tabela 15 localizada no ponto A3 dos Anexos)<sup>[53][54]</sup>.

$$PCS = 34,91 \cdot X_C + 117,83 \cdot X_H + 10,05 \cdot X_S - 10,34 \cdot X_O - 1,51 \cdot X_N - 2,11 \cdot X_{ash}$$

(Equação 3.5)

- $PCS$ , é o Poder Calorífico Superior, em MJ/kg Biomassa bs
- $X_C$ , é a fração mássica do Carbono, em kg de Carbono/kg biomassa bs
- $X_H$ , é a fração mássica de Hidrogénio, em kg de Hidrogénio/kg biomassa bs
- $X_S$ , é a fração mássica do Enxofre, em kg de Enxofre/kg Biomassa bs
- $X_O$ , é a fração mássica do Oxigénio, em kg de Oxigénio/kg Biomassa bs
- $X_N$ , é a fração mássica do Azoto, em kg de Azoto/kg Biomassa bs
- $X_{ash}$ , é a fração mássica de Cinzas, em kg de Cinzas/kg Biomassa bs

$$PCI = PCS - L_v \cdot X_H \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}}$$

(Equação 3.6)

- $PCI$ , é o Poder Calorífico Inferior, em MJ/kg Biomassa bs;
- $X_H$ , é a fração mássica de Hidrogénio, em kg de Hidrogénio/kg biomassa bs;
- $\frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}}$ , é a razão entre a massa molar de  $H_2O$  e  $H_2=8,936$ ;
- $L_v$ , Calor latente de vaporização da água a 25 °C=2,444, em MJ/kg  $H_2O$ ;

Para calcular o PCI dos gases, usou-se valores da literatura de PCI de elementos que constituem o gás de pirólise, com base na seguinte equação:

$$PCI_{gas} = \sum X_i \cdot PCI_i$$

(Equação 3.7)

- $PCI_{gas}$ , é o Poder Calorífico Inferior do gás pirolítico, em MJ/kg Biomassa bs;
- $X_i$ , é a fração mássica dos elementos que constituem o gás pirolítico em bs
- $PCI_i$ , é o Poder Calorífico Inferior dos elementos que constituem o gás pirolítico, em MJ/kg Biomassa bs;

### 3.3 – Procedimento experimental

Todo o processo experimental foi adaptado a dissertação da Hortência Sofia Martinez Oliveira com o tema: Valorização da biomassa residual florestal e agrícola através do processo de pirólise lenta. Dissertação apresentada na Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro<sup>[52]</sup>.

Contudo, as condições de operações usadas neste trabalho foram diferentes e houve uma melhoria na infraestrutura do processo, devido a entupimentos que surgiram no acoplador que liga a saída dos produtos (bio-óleo e gás pirolítico) ao sistema de condensadores, à medida que se adicionava os plásticos de HDPE no processo. Deste modo, uma resistência térmica de 350°C foi colocada ao acoplador, que servia de isolador, permitindo que o mesmo fique a uma temperatura de 350°C durante o processo.

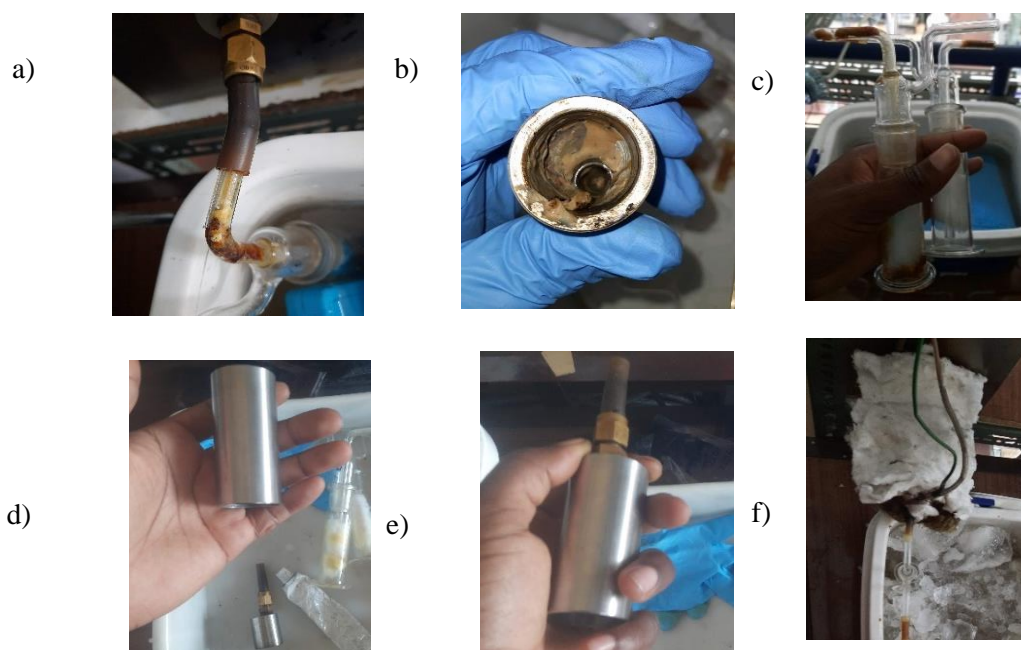


Figura 11 – Melhoramentos feitos na infraestrutura experimental utilizada para estudo do processo de pirólise. a) acoplação entre o tubo de quartzo(reator) e o sistema de condensadores entupida. b) acoplador entupido. c) sistema de condensadores entupido. d) verificação do tamanho da resistência e do acoplador. e) conexão entre a resistência e o acoplador. f) sistema melhorado.

### 3.3.1 – Condições de operação

Todo procedimento experimental foi feito nas condições de operações indicados na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições de operação do processo de pirólise

Composição da mistura	Percentagem (%massa)	Temperatura do processo (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de Azoto (N <sub>2</sub> ) L/min em PTN)
Pinheiro	0-100	450; 500;550	10;20	0.01-1.03
HDPE	0-25			

### 3.3.2 – Processo de pirólise

Na Figura 12 é apresentado o diagrama representativo do processo de co-pirólise de biomassa e plástico.

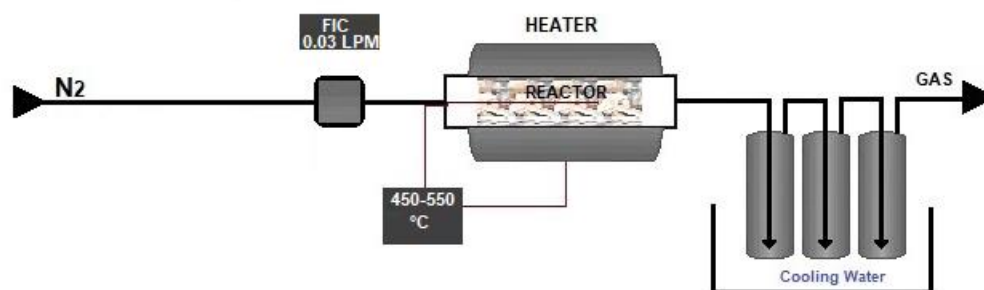


Figura 12 – Diagrama do processo de co-pirólise.

O processo de pirólise foi estudado num reator tubular de quartzo, a operar por alimentação descontínua. As matérias-primas (biomassa derivada de Pinheiro e HDPE) após a preparação foram inseridas no reator. Logo a seguir, introduz-se o azoto (N<sub>2</sub>) gás inerte que serve de fluxo de arraste, e para tornar o ambiente do reator inertizado e ausente de Oxigénio (O<sub>2</sub>). Para controlar o fluxo do azoto usou-se um controlador de fluxo. O reator é aquecido a uma temperatura de operação (450°C; 500°C; 550°C), este aquecimento é feito com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e 20°C/min. O produto gasoso do processo, entra num sistema de

condensadores, a parte gasosa que condensa é o bio-óleo, a que não condensa é o gás permanente, os resíduos sólidos que permanecem no reator são os carbonizados.

### 3.3.2.1 – Amostragem de gás

A Figura 13 ilustra o diagrama de recolha do gás de pirólise, no qual, o gás não condensado é filtrado e passa em outro sistema de condensação de maneira a garantir que não haja impurezas (os gases condensantes que não condensaram no sistema de condensadores) e só então é recolhido em sacos específicos devidamente identificados. O gás é analisado num cromatógrafo com o objetivo de saber o seu valor energético, bem como as concentrações dos elementos que constituem o gás de pirólise, azoto(N<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), etileno(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etano(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>). Contudo para cálculo, o N<sub>2</sub> não é contado como parte do gás de pirolise pois é usado para tornar o meio ausente de O<sub>2</sub> e como gás de arraste por isso é que consta no produto gasoso da pirólise.

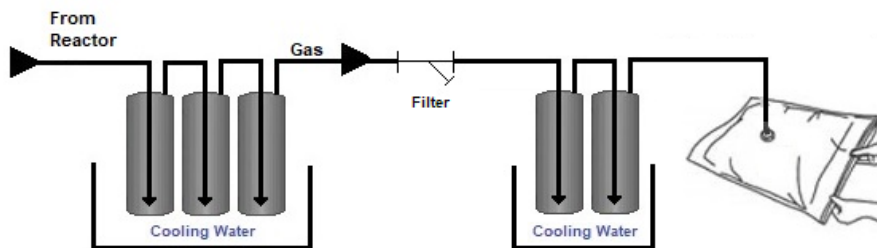


Figura 13 – Esquema de recolha de amostras de gás de pirólise

## 3.4 – Balanço de massa

O balanço de massa engloba, a massa total de biomassa pesada antes de ser colocado no reator, isto é, o somatório entre a massa do pinheiro e a massa do plástico HDPE, que deve ser igual a massa que sai do reator, sendo esta, resultante do somatório das massas dos produtos. O balanço é estabelecido de acordo com a Equação 3.8:

$$m_t = m_{Pine} + m_{HDPE} = m_{char} + m_{boil} + m_{gas} \quad \text{Equação (3.8)}$$

- $m_t$ , massa total de biomassa que entra no reator, pesada em gramas (g);
- $m_{Pine}$ , massa do pinheiro pesada em gramas (g) antes de ser colocado no reator;
- $m_{HDPE}$ , massa do plástico HDPE pesada em gramas (g) antes de ser colocado no reator;
- $m_{char}$ , massa do carbonizado resultante da pirólise, em gramas (g);
- $m_{boil}$ , massa do bio-óleo resultante da pirólise, em gramas (g);
- $m_{gas}$ , massa do gás pirolítico resultante da pirólise, em gramas (g);



### 3.4.1 – Determinação dos rendimentos dos produtos

Sabendo o total de massa que entra no reator, isto é, o somatório de cada quantidade de pinheiro e plástico HDPE e a massa de cada produto, podemos calcular os rendimentos dos mesmos.

#### 3.4.1.1 – Rendimento do bio-óleo

Para calcular o rendimento do bio-óleo é necessário saber a quantidade de óleo produzido, para tal pesa-se o sistema de condensadores antes e depois do processo de pirólise. O rendimento é determinado pela Equação 3.9:

$$m_{sistcondi} - m_{sistcondf} = m_{boil} \quad \text{Equação (3.9)}$$

- $m_{sistcondi}$ , massa do sistema de condensadores antes do processo de pirólise, pesado em gramas (g);
- $m_{sistcondf}$ , massa do sistema de condensadores depois do processo de pirólise, pesado em gramas (g);

Sabendo a massa do bio-óleo e a massa total que entra no reator calcula-se o seu rendimento pela seguinte equação:

$$\eta_{boil} = \frac{m_{boil}}{m_t} * 100 \quad \text{Equação (3.10)}$$

- $\eta_{boil}$ , rendimento do bio-óleo em percentagem (%)



Figura 14 – Sistema de condensadores

#### 3.4.1.2 – Rendimento do Carbonizado

O cálculo do rendimento de produção de carbonizado é realizado com base na massa de quantidade de carbonizado produzido, e a massa total que entra no reator, de acordo com a Equação 3.11:

$$\eta_{char} = \frac{m_{char}}{m_t} * 100 \quad \text{Equação (3.11)}$$

- $\eta_{char}$ , rendimento do carbonizado em percentagem (%)



Figura 15 – Carbonizada resultante da pirólise

### 3.4.1.3 – Rendimento do gás

O rendimento de gás produzido é calculado com base na quantidade de gás produzido. Para o efeito, sabendo a massa de biomassa utilizada no processo, e tendo determinado a massa de bio-óleo e do carbonizado produzidos, pode-se calcular a quantidade de gás produzido por diferença, utilizando a Equação 3.12:

$$m_{gas} = m_t - (m_{boil} + m_{char}) \quad \text{Equação (3.12)}$$

Sabendo a massa do gás de pirólise e a massa total que entra no reator, o rendimento de gás produzido é calculado pela Equação 3.13

$$\eta_{gas} = \frac{m_{gas}}{m_t} * 100 \quad \text{Equação (3.13)}$$

- $\eta_{gas}$ , rendimento do gás pirolítico em percentagem (%)

## **Capítulo 4 – Apresentação e análise de resultados**

Neste capítulo mostrar-se-á os resultados obtidos durante a execução do procedimento experimental descrito no capítulo 3 e ao mesmo tempo serão apresentadas as suas respectivas análises e discussões, de acordo aos conhecimentos adquiridos ao longo da revisão bibliográfica no capítulo 2.

### **4.1 – Caracterização da biomassa**

Neste trabalho foi efetuado a análise imediata para caracterizar a biomassa (Pinheiro) utilizada no processo, com objetivo de conhecer o teor de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. Usando o procedimento e as equações apresentadas no ponto 3.2 obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 14:

Tabela 14 – Resultados da análise imediata do pinheiro

<b>Biomassa</b>	<b>Pinheiro</b>	<b>Pinheiro**</b>
<b>Humidade % m/m btq</b>	12,3	11,0
<b>Matéria volátil % m/m bs</b>	85,6	87,5
<b>Cinzas % m/m bs</b>	0,4	0,3
<b>*Carbono fixo % m/m bs</b>	14,0	12,1
<b>PCS MJ/kg</b>	19,2	
<b>PCI MJ/kg</b>	17,7	18,8

\*Calculado por diferença

\*\* Dados da literatura

Verificou-se que a humidade encontrada do pinheiro igual a 12.3 % m/m btq tem um erro percentual de 12% em relação ao valor da literatura 11 % m/m btq. A matéria volátil com 85.6 % m/m bs tem um erro percentual de 2% relativamente ao valor da literatura, 87.5% m/m bs. O teor de Cinzas, com 0.4 % m/m bs, tem um erro percentual de 19% em relação ao valor da literatura 0.3 % m/m bs. O teor de carbono fixo com 14.0 % m/m bs, tem um erro percentual de 17% relativamente ao valor da literatura 12.1% m/m bs. O PCI igual a 17.7 MJ/kg tem um erro percentual de 6 % em relação ao valor da literatura 18.8 MJ/kg.

### **4.2 – Resultados do processo de co-pirólise**

Neste trabalho foi elaborado em diferentes condições de operações para poder observar a influência das principais variáveis do processo, a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento e adição de HDPE na mistura alimentada. Deste modo, após fazer os experimentos e recolher os dados vamos analisa-los nos pontos seguintes.

O plano de experiências foi em torno das condições de operações apresentadas na Tabela 13. bem como o procedimento descrito no ponto 3.3. Assim, foi alimentando o reator com uma

mistura de Pinheiro e HDPE, em condições de operações acima citados e obteve-se os resultados apresentados na Tabela 16 que se encontra no anexo A4:

### 4.3 – Tendência dos rendimentos dos produtos da co-pirólise de HDPE/Pinheiro

A partir dos resultados do processo de co-pirólise, mostrados na Tabela 15, observou-se uma tendência dos produtos que é apresentado na Figura 16.

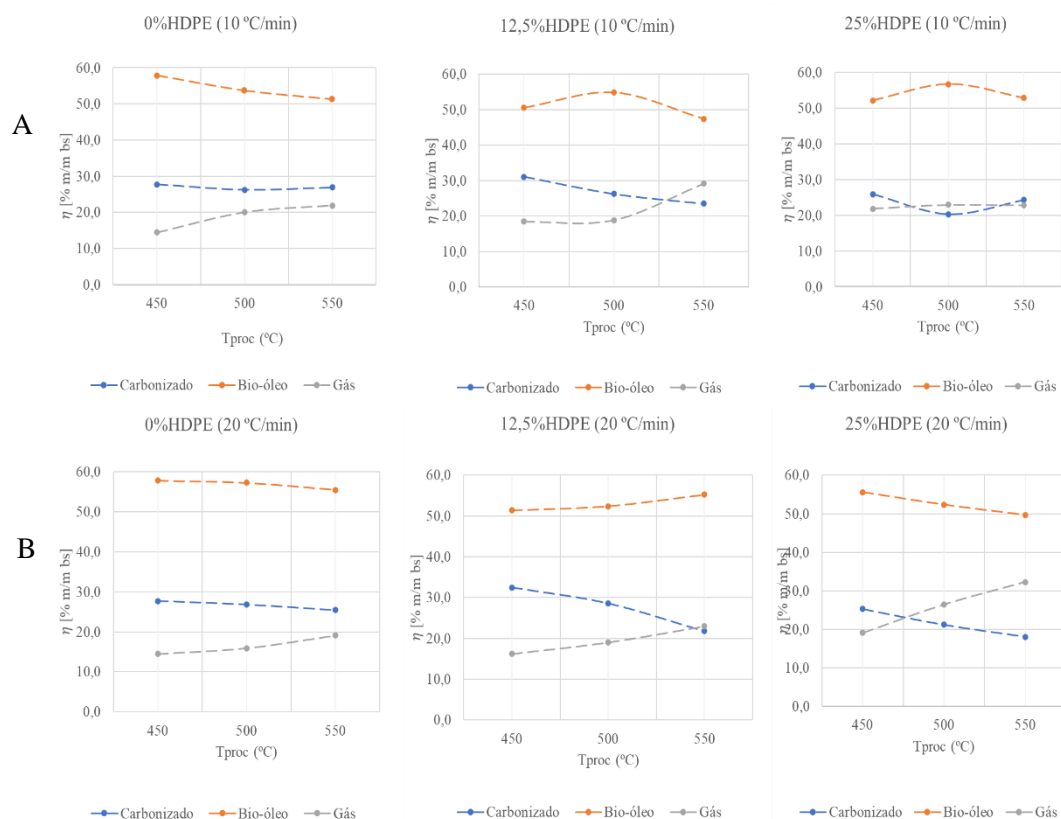


Figura 16 – Gráfico de resultados da análise das tendências dos rendimentos dos produtos da co-pirólise de HD e Pinheiro: (A) 10 °C/min; (B) 20 °C/min.

Observa-se que quando 100% de Pinheiro é usado, tanto a 10°C/min como a 20°C/min, à medida que a temperatura final do processo aumenta, o rendimento do carbonizado e do bio-óleo, tende a diminuir, mas o rendimento do gás de pirólise tende a aumentar.

Quando no reator, foi adicionado uma mistura contendo 12.5% de HDPE, tanto a 10°C/min como a 20°C/min, observou-se que o rendimento do carbonizado tende a diminuir e o gás de pirólise tende a aumentar, com o aumento da temperatura. Mas, o rendimento do bio-óleo a 10 °C/min tende a aumentar até 500 °C, onde atinge o rendimento máximo e em seguida diminui

à medida que se aumenta a temperatura. A 20 °C/min o rendimento do bio-óleo tende a aumentar constantemente com o aumento da temperatura final do processo.

Alimentando o processo com uma mistura que continha 25% de HDPE, observou-se, que na taxa de 10°C/min e 20°C/min, o rendimento do gás de pirólise aumenta. Os rendimentos do bio-óleo e do carbonizado, a 20 °C/min diminuem com o aumento da temperatura, mas a 10°C/min o rendimento do bio-óleo comportou-se de maneira semelhante como o observado quando a mistura continha 12.5 % de HDPE, já o carbonizado diminui até a temperatura final do processo de 500 °C e de seguida aumenta com o aumento da temperatura.

#### 4.4 – Influência da temperatura final no processo de co-pirólise de Pinheiro/HDPE

Para verificar a influência da temperatura final do processo, foi fixado as variáveis, taxa de aquecimento(10°C/min e 20°C/min) e adição de HDPE(0%; 12.5%; 25%) e analisou-se o seu efeito variando a temperatura de 450°C a 550°C, como podemos observar na Figura 17.

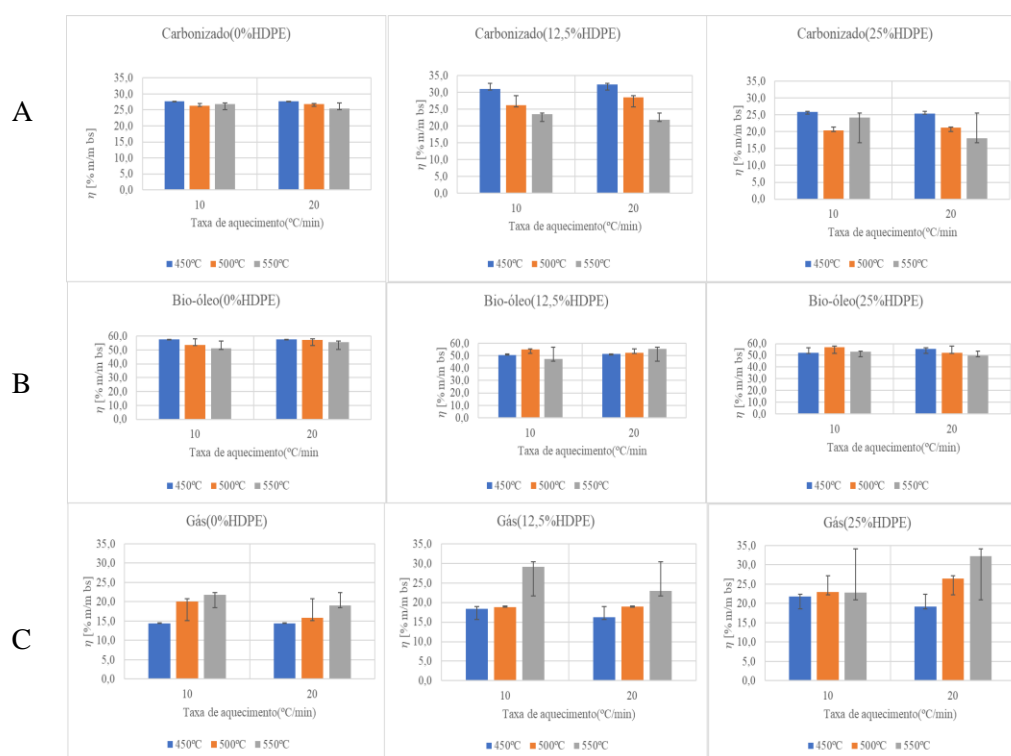


Figura 17 – Influência da temperatura final no processo de co-pirólise: (A) Carbonizado. (B) Bio-óleo. (C) Gás de pirólise.

Quando ao processo foi alimentado somente com Pinheiro, 0% HDPE, observou-se que à medida que a temperatura final do processo aumentava, o rendimento do gás obtido à 10 °C/min foi igual a 14.4% m/m bs a 450 °C, 20% m/m bs a 500 °C, e 21.9% m/m bs a 550 °C. Aumentou cerca de 6% de 450°C a 500°C, 2% de 500 a 550°C, e 8% de 450°C a 550 °C. À 20 °C/min,

rendimento do gás obtido foi igual a 14.5% m/m bs a 450 °C, 15.9% m/m bs a 500 °C, e 19.1% m/m bs a 550 °C. Aumentou cerca de 1% de 450°C a 500°C, 3% de 500°C a 550°C e 4% de 450°C a 550°C.

O rendimento do carbonizado alcançado à 10 °C/min foi igual a 27.7% m/m bs a 450 °C, 26.2% m/m bs a 500 °C, e 26.9 % m/m bs a 550 °C. Diminuiu de maneira não muito significativa, quando se aumentou 50°C, visto que os resultados são quase constantes, mas quando analisada com uma diferença de 100 °C, diminuiu cerca de 1%. Contudo, à 20 °C/min alcançou-se um rendimento de carbonizado igual a 27.7% m/m bs a 450 °C, 26.8% m/m bs à 500 °C, e 25.4% m/m bs a 550 °C. O rendimento diminuiu cerca de 1% ao aumentar 50°C e 2% ao amentar 100°C na temperatura final do processo. Logo, quanto maior a temperatura de operação menos carbonizado se obtém, pois, à medida que a temperatura aumenta o pinheiro é cada vez mais degradado e a matéria volátil contida no pinheiro é libertada.

O rendimento do bio-óleo obtido à 10 °C/min foi igual a 57.8 % m/m bs a 450 °C, 53.8 % m/m bs a 500 °C, e 51.3% m/m bs a 550 °C. Observou-se que diminuiu de maneira muito significativa ao aumentar a temperatura final do processo. o rendimento diminuiu cerca de 4% quando se aumentou 50 °C e 6% quando se aumentou 100 °C. À 20 °C/min, o rendimento do bio-óleo obtido foi igual a 57.8% m/m bs a 450 °C, 57.2% m/m bs a 500 °C, e 55.5% m/m bs a 550 °C. Ao aumentar de 450°C a 500 °C de temperatura final do processo, os resultados são quase constantes, não houve uma diminuiu significativamente, mas de 450 °C a 550°C, diminuiu cerca de 2%.

Quando, ao processo, foi alimentado uma mistura que continha 12.5% de HDPE, observou-se que, o rendimento alcançado do gás à 10°C/min foi igual a 18.4% m/m bs a 450 °C, 18.9% m/m bs a 450 °C, e 29.1% m/m bs a 450 °C. Aumentou cerca de 11% de 450°C a 550°C, mas de 450°C a 500°C o valor foi quase constante, isto deve-se a pouca recolha de gás, face ao entupimento gerado pela cera no acoplador. À 20 °C/min o rendimento do gás foi igual a 16.2% m/m bs a 450 °C, 19.0% m/m bs a 500 °C, e 23.0% m/m bs a 550 °C, também aumentou, aproximadamente 3% de 450°C a 500°C e 4% de 500 °C a 550 °C e 7% de 450°C a 550°C.

O rendimento do carbonizado obtido à 10 °C/min foi igual a 31.0% m/m bs a 450 °C, 26.2% m/m bs a 500°C, e 23.5% m/m bs a 550 °C. O rendimento diminui com o aumento da temperatura final do processo. O rendimento do bio-óleo alcançado nesta condição de operação foi igual a 50.5% m/m bs a 450 °C, 54.9% m/m bs a 500 °C, e 47.4% m/m bs a 550 °C. o rendimento do bio-óleo aumentou até 500°C onde obteve-se o rendimento máximo, e em seguida diminuiu, isto, deve-se ao facto de reações secundarias de craqueamento do vapor de pirólise acontecerem a partir de 500°C.

Quando se passou a operar com 20 °C/min, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 32.5% m/m bs a 450 °C, 28.6% m/m bs a 500 °C, e 21.8% m/m bs a 550 °C, também diminuiu. Já o rendimento do bio-óleo foi igual a 51.4% m/m bs a 450 °C, 52,4% m/m bs à 500 °C, e 55.2% m/m bs a 550 °C. Aumentou com a temperatura final do processo. Esperava-se que a 550°C houvesse um resultado menor ao observado a 500°C, devido as reações de craqueamento.

Assim que se introduziu 25% de HDP na mistura alimentada, nos foi possível observar que o rendimento do carbonizado alcançado à 10°C/min foi igual a 26.0% m/m bs a 450 °C, 20.3% m/m bs a 500 °C, e 24.3% m/m bs a 550 °C. Á 550°C o rendimento aumentou. Este aumento poderá ser devido à quantidade alimentada, erro na pesagem ou na recolha do carbonizado. O rendimento do carbonizado obtido à 20°C/min foi igual a 25.3 % m/m bs a 450 °C, 21.2% m/m bs a 500 °C, e 18.1% m/m bs a 550 °C. O rendimento do carbonizado diminuiu ao aumentar a temperatura final do processo.

O rendimento do gás atingido à 10 °C/min foi igual a 21.8% m/m bs a 450 °C, 23.0% m/m bs a 500 °C, e 22.8% m/m bs a 550 °C. Aumentou cerca de 1% de 450 °C a 500 °C, mas de 550°C a 550°C o valor é quase constante, visto que a massa do gás produzido foi calculada por diferença, esta semelhança de valores poderá ser devido a erros de pesagens da massa do carbonizado. Contudo, à 20 °C/min, o rendimento do gás obtido foi igual a 19.1% m/m bs a 450 °C, 26.5% m/m bs a 500 °C, e 32.2% m/m bs a 550 °C.

O rendimento do bio-óleo atingido à 10°C/min com uma mistura que continha 25% de HDPE foi igual a 52.2% m/m bs a 450 °C, 56.7% m/m bs a 500 °C, e 52.9% m/m bs a 550 °C. o rendimento do bio-óleo aumentou até 500°C e em seguida diminui, isto deve ao facto das reações secundárias de craqueamento do vapor de pirólise ocorrerem a partir de 500°C. Já à 20 °C/min, o rendimento do bio-óleo foi igual a 55.6% m/m bs a 450 °C, 52.3% m/m bs a 500 °C, e 49.7% m/m bs a 550 °C. O rendimento diminuiu cerca de 3% quando se aumentou 50°C e 6% quando se aumentou 100°C. Era esperado um aumento no bio-óleo, mas não aconteceu pelo fato da formação de cera causar entupimento no acoplador, não permitindo que o vapor escoasse até ao sistema de condensadores, pois à medida que se aumenta a quantidade de HDPE na mistura alimentada ao reator, maior é a quantidade de cera formada.

Relativamente a temperatura final do processo, independentemente das taxas de aquecimento e da adição de HDPE na mistura alimentada, ao se aumentar, esperava-se que o rendimento de carbonizado reduzisse, do gás de pirólise aumentasse e que o rendimento do bio-óleo aumentasse de 450°C a 500°C e diminuísse de 500 °C a 550°C devido as reações de craqueamento de vapor que ocorrem a partir de 500°C favorecendo a produção de gás. Contudo, isto não foi possível se verificar em todas as condições de operações, devido a formação de cera

que causava entupimento nas tubagens, em muitas ocasiões foram necessário intervir no processo de maneira a prevenir o aumento de pressão no processo, o que forçaria o fluxo gasoso procurar pontos frágeis para assim sair.

#### 4.5 – Influência da taxa de aquecimento na pirólise de Pinheiro/HDPE

A taxa de aquecimento indica a rapidez com que o reator é aquecido. Quanto mais alto for a taxa mais rápido é o aquecimento do reator até a temperatura final de operação e consequentemente mais rápido é a operação. Para analisar a sua influência nos produtos, fixou-se as variáveis, temperatura final do processo (450 °C; 500°C; 550 °C) e adição de HDPE (0%, 12.5%; 25%) e foi se variando a taxa de aquecimento (10°C/min e 20°C/min) como é apresentado na Figura 18.

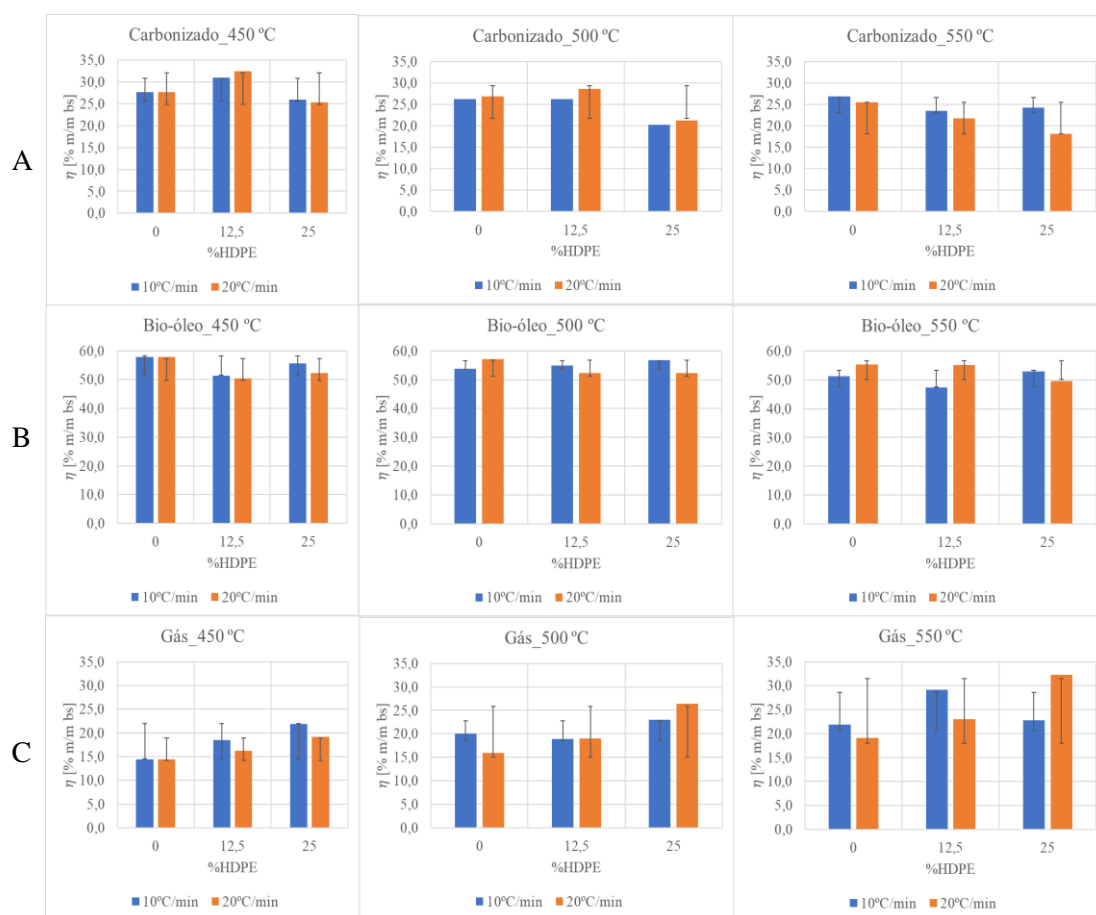


Figura 18 – Influência da taxa de aquecimento no processo co-pirólise: (A) Carbonizado. (B) Bio-óleo. (C) Gás de pirólise

Observou-se que o rendimento dos produtos com 100% de pinheiro no reator, quando foi fixado a temperatura final do processo de 450°C e aumentou-se a taxa de aquecimento de



10°C/min para 20°C/min, foram semelhantes tanto a 10°C/min como a 20°C/min. 27.7% m/m bs para o carbonizado, 57.8% m/m bs para o bio-óleo e 14.4% m/m bs para o gás.

Os rendimentos atingidos com adição de 12.5% de HDPE à 450°C, para o carbonizado foram iguais a 31.0% m/m bs a 10 °C/min e 32.5% m/m bs a 20 °C/min. Aumentou cerca 2%, o que não era esperado, isto pode ser associado a alguma cera prendida ao carbonizado. Para o bio-óleo os rendimentos foram iguais a 51.4% m/m bs a 10 °C/min e 50.5% m/m bs a 20 °C/min. O rendimento teve uma diminuição menor que 1%, o que pode se considerar que os resultados eram quase constantes. Em relação ao gás os rendimentos foram iguais a, 18.4% m/m bs a 10 °C/min e 16.2% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento diminuiu, o que não era esperado, contudo, isto pode ser associado ao erro na pesagem do carbonizado.

Com 25% de HDPE contido na mistura alimentada ao reator à 450°C os rendimentos do carbonizado foram iguais a 26.0% m/m bs a 10 °C/min e 25.3% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento teve uma diminuição de menos de 1%, que também se pode considerar que os resultados são semelhantes. Para o bio-óleo os rendimentos foram iguais a 55.6% m/m bs a 10 °C/min e 52.2% m/m bs a 20 °C/min. O rendimento teve uma diminuição de aproximadamente 3%, o que não se esperava, contudo, esta diminuição está associada a cera formada que provoca entupimento na zona que liga o acoplador com o sistema de condensadores, o que gerou aumento de pressão, e provocou o desligamento em algumas zonas da infraestrutura principalmente no acoplador permitindo que algum fluxo de vapor escapasse. Em relação ao gás os rendimentos foram iguais a 21.8% m/m bs a 10 °C/min e 19.1% m/m bs a 20 °C/min. Observou-se uma diminuição no seu rendimento que não se esperava de aproximadamente 3%. Visto que o gás foi calculado por diferença entre o valor de carbonizado e do bio-óleo, esta diminuição pode ser associada ao cálculo do bio-óleo produzido.

Elevando a temperatura final do processo para 500°C, alimentado o reator com 100% de pinheiro, os rendimentos do carbonizado obtido foram iguais a 26.2% m/m bs a 10 °C/min e 26.8% m/m bs a 20 °C/min. Pode se considerar quase constante, pois aumentando a taxa de aquecimento de 10 °C/min para 20 °C/min há um aumento de menos de 1%. Para o bio óleo os rendimentos foram iguais a 53.8% m/m bs a 10 °C/min e 57.2% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento aumentou cerca de 4%. Em relação ao gás os rendimentos foram iguais a 20.0% m/m bs a 10 °C/min e 15.9% m/m bs a 20 °C/min. Observou-se uma diminuição de aproximadamente 4% em seu rendimento, o que não se esperava, isto poderá ser devido a erros associados na recolha do carbonizado e bio-óleo antes da pesagem.

Operando a 500°C, com adição de 12.5 de HDPE contido na mistura alimentada ao reator, os rendimentos do carbonizado foram iguais a 26.2% m/m bs a 10 °C/min e 28.6% m/m bs a 20 °C/min. Aumentou cerca de 2%. Para o bio-óleo os rendimentos foram iguais a 54.9% m/m bs a

10 °C/min e 52,4% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento, cerca de 2%. Em relação ao gás os rendimentos foram iguais a 18.9% m/m bs a 10 °C/min e 19.0% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento foi quase constante.

Aumentando a dosagem de HDPE para 25% na mistura alimentada a 500°C, observou-se que os rendimentos do carbonizado foram iguais a 20.3% m/m bs a 10 °C/min e 21.2% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento teve um aumento de aproximadamente 1%, o que pode se considerar quase constante. Para o bio-óleo os rendimentos foram iguais a 56.7% m/m bs a 10 °C/min e 52.3% m/m bs a 20 °C/min, houve uma diminuição de aproximadamente 4%. Em relação ao gás os rendimentos foram iguais a 23.0% m/m bs a 10 °C/min e 26.5% m/m bs a 20 °C/min. O seu rendimento aumentou mais de 3%.

Subindo a temperatura final do processo para 550 °C, com alimentação ao reator de uma mistura de 100% pinheiro, observou-se que os rendimentos do carbonizado foram iguais a 26.9% m/m bs a 10 °C/min e 25.4% m/m bs a 20 °C/min, diminuiu cerca de 1%. Para o bio-óleo, os rendimentos foram iguais a 51.3% m/m bs a 10 °C/min e 55.5% m/m bs a 20 °C/min, o seu rendimento aumentou cerca de 4%. Em relação ao gás, os rendimentos foram iguais a 21.9 % m/m bs a 10 °C/min e 19.1% m/m bs a 20 °C/min, diminuiu aproximadamente 2%.

Adicionando uma mistura que continha 12.5% de HDPE no reator operando a 550°C, observou-se que os rendimentos do carbonizado obtido foram iguais a 23.5% m/m bs a 10 °C/min e 21.8% m/m bs a 20 °C/min, diminuiu cerca de 2%. Para o bio-óleo, os rendimentos foram iguais a 47.4% m/m bs a 10 °C/min e 55.2% m/m bs a 20 °C/min, aumentou aproximadamente 8%, contudo o valor obtido a 10 °/min foi abaixo do esperado, isto deve-se a pouco óleo recolhido devido ao entupimento causado pela formação de cera. Em relação ao gás, os rendimentos foram iguais a 29.1% m/m bs a 10 °C/min e 23.0% m/m bs a 20 °C/min, diminuiu cerca de 6%, esta diminuição está associada ao cálculo do bio-óleo produzido.

Alimentando uma mistura que continha 25% de HDPE ao reator operando a 550°C, observou-se que os rendimentos do carbonizado alcançado foram iguais a 24.3% m/m bs a 10 °C/min e 18.1% m/m bs a 20 °C/min, diminuiu cerca de 6%. Para o bio-óleo, os rendimentos foram iguais a 52.9% m/m bs a 10 °C/min e 49.7% m/m bs a 20 °C/min. O rendimento diminuiu cerca de 3%, esta diminuição poderá ser devida as reações secundárias de craqueamento de vapor que ocorrem a temperaturas acima de 500°C. Em relação ao gás, os rendimentos foram iguais a 22.8% m/m bs a 10 °C/min e 32.2% m/m bs a 20 °C/min. O rendimento aumentou aproximadamente 10%.

A medida que se aumentava a taxa de aquecimento esperava-se uma diminuição do rendimento do carbonizado, contudo não foi possível verificar em todas as condições devidos a fatores de entupimento e formação de cera que se prendia ao carbonizado aumentando o seu peso,

razão pela qual obteve-se semelhanças nos rendimentos em alguns casos, bem como aumento de alguns rendimentos. Em relação ao bio-óleo e ao gás de pirólise, esperava-se um aumento de rendimento em ambos com o aumento da taxa de 10 °C/min para 20 °C/min visto que a pirólise seria mais rápida o que seria benéfico para os gases condensáveis e não condensáveis. Mas devido a formação de cera não foi possível observar este aumento em todos, pois ela entupia a tubagens não facilitando a passagem dos gases para o sistema de condensados, isto, mesmo no processo melhorado, o que poderá ser devido ao diâmetro das tubagens serem muito pequenos.

#### 4.6 – Influência da adição de HDPE na co-pirólise de Pinheiro/HDPE

Para analisar a influência da adição do HDPE nos produtos, fixou-se as outras variáveis do processo e variou-se o HDPE de maneira a obter dados do efeito que causa, como visto na Figura 19.

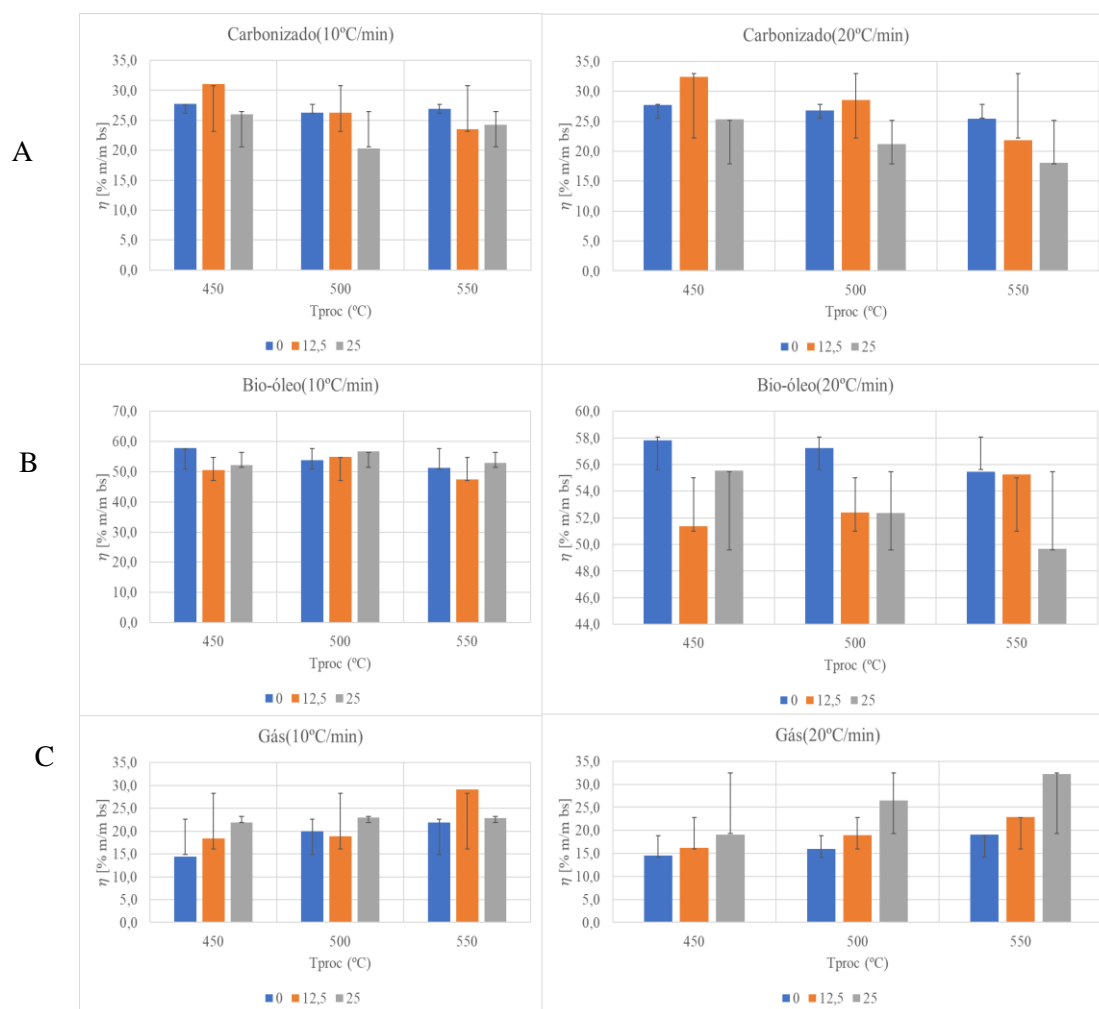


Figura 19 – Gráficos de resultados da análise da influência da adição de HDPE no processo de co-pirólise: (A) Carbonizado (B) Bio-óleo; (C) Gás de pirólise

Operando à 10 °C/min de taxa de aquecimento e a temperatura final do processo de 450 °C, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 27.7% (m/m) bs sem adição

de HDPE, 31.0% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 26.0% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. O rendimento aumentou cerca de 3% quando se adicionou 12.5% na mistura, o que não se esperava, visto que experiência feita com 100% HDPE a 500°C com 10°C/min, não se obteve carbonizado, deste modo, este aumento poderá ser de alguma cera que se prendeu ao carbonizado produzido. Contudo, analisando o rendimento do carbonizado sem adição de HDPE e 25% de HDPE observou-se uma diminuição de 2%.

Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 57.8% (m/m) bs sem adição de HDPE, 50.5% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 52.2% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. O rendimento diminuiu, o que não se esperava, pois, HDPE tem cerca de 99,9 % m/m bs de matéria volátil, que contribui para o aumento do rendimento do bio-óleo, contudo, esta diminuição poderá ser associada ao entupimento causado pela formação de cera que impede que o vapor entre para o sistema de condensadores.

Relativamente ao gás obtido, o seu rendimento foi igual a 14.4% (m/m) bs sem adição de HDPE, 18.4, % (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 21.8% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. O seu rendimento aumentou com o aumento de HDPE.

Aumentando a temperatura do processo para 500 °C, usando a taxa de 10 °C/min, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido, foi igual a 26.2% (m/m) bs sem adição de HDPE, 26.2% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 20.3% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Quando adicionamos apenas 12.5% de HDPE em relação a pirólise com 100% de pinheiro os valores foram semelhantes. Não se esperava a semelhança esta semelhança, no entanto, poderá estar associada à pouco carbonizado recolhido ou à alguma percentagem que se prendia no reator com cera e alguma que ficou na fibra cerâmica presente no reator.

Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 53.8% (m/m) bs sem adição de HDPE, 54.9% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 56.7% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE, o seu rendimento aumentou cerca de 1% quando se adicionou 12.5% de HDPE e aproximadamente 3% quando se adicionou 25% de HDPE.

Para o gás, o seu rendimento foi igual a 20.0% (m/m) bs sem adição de HDPE, 18.9% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 23.0% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Observou-se que o houve uma diminuição de aproximadamente 1% quando adicionado 12.5% de HDPE, o que se pode considerar quase constante, mas adicionando 25% de HDPE obteve-se um aumento de 3%.

Ainda operando à 10 °C/min, e realizando adições a 550°C, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 26.9% (m/m) bs sem adição de HDPE, 23.5% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE e 24.3% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE, apresentou uma

diminuição de aproximadamente 3% ao adicionar 12.5% de HDPE e 2% quando adicionado 25% de HDPE.

Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 51.3% (m/m) bs sem adição de HDPE, 47.4% (m/m) bs com 1,25% de HDPE, e 52.9% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Observou-se um aumento de aproximadamente 2% quando adicionado 25% de HDPE. Mas verificou-se uma diminuição de 4% quando adicionado 12.5% de HDPE, isto, deve-se a pouco bio-óleo recolhido devido ao entupimento na entrada do sistema de condensadores.

Para o gás, o seu rendimento foi igual a 21.9% (m/m) bs sem adição de HDPE, 29.1, % (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 22.8% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE, o rendimento aumentou cerca de 1% quando adicionado 25% de HDPE e 8% quando adicionado 12.5%. Esta diferença também está associada aos erros descritos acima.

Elevando a taxa de aquecimento à 20 °C/min, operando a 450 °C, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 27.7% (m/m) bs sem adição de HDPE, 32.5% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 25.3% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Apresentou uma diminuição aproximadamente de 3%, quando é adicionado 25% de HDPE e aumentou cerca de 5% quando adicionado 12.5% de HDPE, o que não se esperava. Esta situação está associada aos erros descritos acima. Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 57.8% (m/m) bs sem adição de HDPE, 51.4% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 55.6% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE, o seu rendimento apresentou uma diminuição de 2% quando adicionado 25% de HDPE e cerca de 6% quando adicionado 12.5% de HDPE. Esperava-se aumento no rendimento do bio-óleo, mas devido a situações já abordados acima não foi possível obter o desejado. Relativamente ao gás, o seu rendimento foi igual a 14.5% (m/m) bs sem adição de HDPE, 16.2% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 19.1% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Observou-se um aumento de aproximadamente 2% quando adicionado 12.5% de HDPE e 5% quando 25% de HDPE é adicionado ao processo.

Ainda à 20 °C/min aumentando a temperatura para 500 °C, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 26.8% (m/m) bs sem adição de HDPE, 28.6% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 21.2% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE, diminuiu cerca de 5% quando adicionado 25% de HDPE, mas quando foi adicionado 12.5% de HDPE o rendimento aumentou cerca de 2%, isto deve-se a situações já abordadas acima. Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 57.2% (m/m) bs sem adição de HDPE, 52,4% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 52.3% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Houve uma redução não esperada nos rendimentos, ambos de aproximadamente 5%, mais uma vez pelos fatos abordados acima. Relativamente ao gás o, seu rendimento foi igual a 15.9% (m/m) bs sem adição de HDPE, 19.0% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 26.5% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE.

Observou-se um aumento no seu rendimento, cerca de 3% quando 12.5 % de HDPE é adicionado e aproximadamente 10% quando foi adicionado 25% de HDPE.

Aumentando a temperatura para 550 °C, com a taxa de aquecimento de 20 °C/min, observou-se que o rendimento do carbonizado obtido foi igual a 25.4% (m/m) bs sem adição de HDPE, 21.8% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 18.1% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. O seu rendimento diminuiu cerca de 3% quando se adicionou 12.5% de HDPE e 7% quando 25% de HDPE. Em relação ao bio-óleo, o seu rendimento foi igual a 55.5% (m/m) bs sem adição de HDPE, 55.2% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 49.7% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. Observou-se que houve uma redução de cerca de 6% no seu rendimento quando adicionado 25% de HDPE e quando foi adicionado 12.5% de HDPE verificou-se um rendimento semelhante ao alcançado quando se usou apenas o pinheiro. Relativamente ao gás, o seu rendimento foi igual a 19.1% (m/m) bs sem adição de HDPE, 23.0% (m/m) bs com adição de 12.5% de HDPE, e 32.2% (m/m) bs com adição de 25% de HDPE. observou-se um aumento de 4% quando adicionado 12.5% de HDPE e de 12% quando adicionado 25% de HDPE.

A medida que se adiciona HDPE esperava-se que a quantidade de carbonizado diminuísse. Isto porque, HDPE não contem carbono fixo, pelo que podemos considerar que não contribui para formação de carbonizado. Também se efetuou uma experiência com 100 % (m/m) de HDPE a 500°C com 10°C/min e não se houve produção de carbonizado. Deste modo, todos carbonizados recolhidos no final de cada experiência provêm do Pinheiro. Por esta razão o rendimento do carbonizado devia diminuir com a adição de HDPE. Em contraste, esperava-se um crescimento no rendimento do bio-óleo com a adição do HDPE, devido ao seu elevado teor de matéria volátil, 98.57-99.81 % (m/m)<sup>[5]</sup>, mas como também aumenta a formação de cera, houve entupimento com necessidade de intervir, o que resultou em perda de produto gasoso condensável, que resultou em pouco bio-óleo recolhido e no seu baixo rendimento. No entanto com uma taxa de 10 °C/min e 20 °C/min, à 500 °C observou-se o esperado. Relativamente ao gás, também se esperava um aumento, contudo devido aos fatores citados acima não foi possível ver em todos.

#### **4.7 – Resultados da determinação do PCI do gás de pirólise**

Após a recolha dos gases, eles são submetidos para análises cromatográfica para determinar os constituintes do gás e as suas respetivas concentrações. Deste modo, a partir da concentração foi possível calcular o PCI do gás de pirólise como mostra a Figura 20.

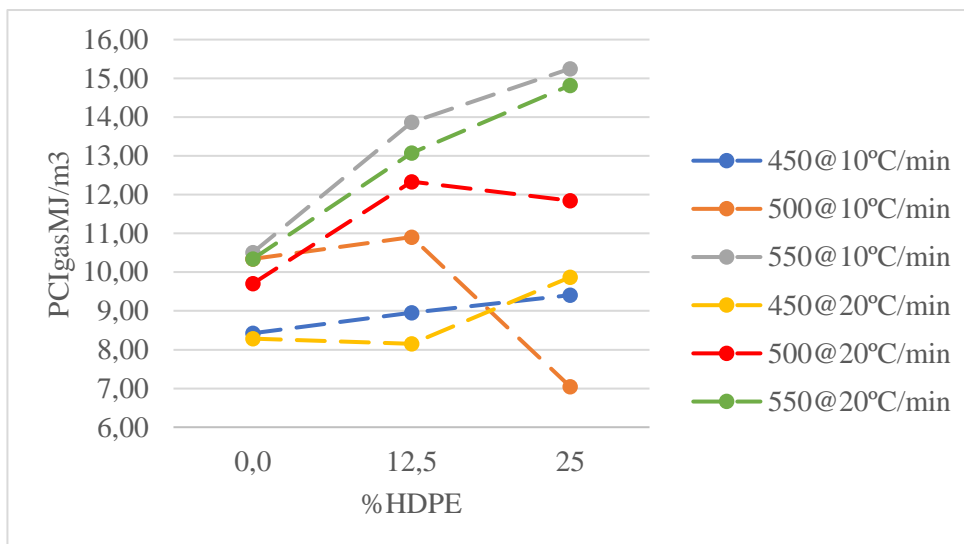


Figura 20 – Resultados da determinação do PCI do gás de pirólise

Observou-se que o valor do PCI à 450 °C, 10 °C/min de taxa de aquecimento, foi igual a 8.4 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE, 9.0 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, e 9.4 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de HDPE. Houve um aumento do PCI do gás de aproximadamente 1% quando se adicionou 25% de HDPE. À 450 °C e 20 °C/min, obteve-se um valor de PCI igual a 8.3 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE, 8.2 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, 9.9 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de HDPE, também se verificou um aumento de PCI do gás de aproximadamente 11% quando se adicionou, 25% de HDPE.

Quando foi elevado a temperatura do processo para 500°C, a 10 °C/min obteve-se um valor de PCI igual a 10.3 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE, 10.9 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, e 7.0 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de HDPE. À 20 °C/min atingiu-se um valor de PCI igual a 9.7 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, 12.3 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de HDPE, 11.8 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE. Verificou-se que em ambas taxas houve uma redução de valor de PCI do gás, isto porque recolheu-se pouca amostra de gás devido ao entupimento causado pela cera produzida quando ao processo foi adicionado uma mistura que continha 25% de HDPE.

Quando em seguida elevou-se a temperatura final do processo à 550 °C, com a taxa de aquecimento 10 °C/min o PCI obtido foi igual a 10.5 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE, 13.9 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, 15.2 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de HDPE, verificou-se um aumento de aproximadamente 5% no valor do PCI do gás quando se adicionou, 25% de HDPE. À 20 °C/min obteve-se um valor de PCI igual a 10.3 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> sem adição de HDPE, 13.1 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 12.5% de HDPE, 14.8 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub> com adição de 25% de

HDPE, verificou-se um aumento de aproximadamente 5% no valor de PCI do gás quando se adicionou 25% de HDPE.

Esperava-se que o aumento da temperatura do processo, taxa de aquecimento e adição de HDPE, favorecessem o aumento do valor de PCI do gás, contudo com adição de 25% de HDPE a 500°C nas taxas de aquecimento 10°C/min e 20°C/min, não foi possível observar devido a cera produzida ter impedido de maneira mais robusta, o que impediu que o gás escoasse para os sistemas de condensadores e assim para a zona de recolha de gás. Contudo o valor máximo de PCI do gás de pirólise obtido foi igual a 15.2 MJ/m<sup>3</sup><sub>PTN</sub>, obtido a 550 °C com adição de 25% de HDPE e a 10 °C/min taxa de aquecimento.



## **Capítulo 5 – Conclusão**

A co-pirólise é um processo que permite melhorar a qualidade do óleo gerado, como também uma alternativa que pode contribuir para a valorização e gestão dos resíduos florestais, bem como de alguns resíduos urbanos como os plásticos. Neste estudo, processou-se a co-pirólise de biomassa (pinheiro) e plástico (HDPE), num reator de leito fixo, com o objetivo de analisar os efeitos dos parâmetros do processo, como a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento e a percentagem mássica de HDPE, relativamente à produção de carbonizado, bio-óleo e gás de pirólise.

Foi realizada a análise imediata das amostras de biomassa derivada do pinheiro, em termos de humidade (12.3 %m/m btq), matéria volátil (83.6 %m/m bs), cinzas (0.4 %m/m bs), carbono fixo (16.0 %m/m bs), o PCS (19.2 MJ/kg), e o PCI (17.7 MJ/kg).

Relativamente a temperatura final do processo, independentemente das taxas de aquecimento e da adição de HDPE, com o seu aumento esperava-se que o rendimento de carbonizado reduzisse, do gás de pirólise aumentasse, e que o rendimento do bio-óleo aumentasse de 450 °C a 500°C e diminuísse de 500 °C a 550°C devido as reações de craqueamento de vapor que ocorrem a partir de 500°C, favorecendo a produção de gás. Contudo, isto não foi possível se verificar em todas as condições de operações, devido a formação de cera que causava entupimento nas tubagens.

Em relação ao bio-óleo e ao gás de pirólise, esperava-se um aumento constante de rendimento em ambos com o aumento da taxa de 10 °C/min para 20 °C/min visto que a pirólise seria mais rápida o que seria benéfico para os gases condensáveis e não condensáveis. Mas devido à formação de cera não foi possível observar este comportamento em resultado dos problemas operatórios causados pela cera.

À medida que se adiciona HDPE esperava-se que a quantidade de carbonizado diminuísse. Isto porque, HDPE não contém carbono fixo, pelo que podemos considerar que não contribui para formação de carbonizado. Também se efetuou uma experiência com 100 % (m/m) de HDPE a 500°C com 10°C/min e não se obteve produção de carbonizado. Deste modo, todos carbonizados recolhidos no final de cada experiência provêm da biomassa derivada do Pinheiro. Por esta razão, o rendimento do carbonizado devia diminuir com a adição de HDPE. Em contraste, esperava-se um crescimento no rendimento do bio-óleo com a adição do HDPE, devido ao seu elevado teor de matéria volátil, 98.57-99.81 % (m/m)<sup>[5]</sup>, mas como também aumenta a formação de cera, houve entupimento das condutas com necessidade de intervir, o que resultou em perda de produto gasoso condensável, que resultou em pouco bio-óleo recolhido e no seu baixo rendimento. No entanto com uma taxa de 10 °C/min e 20 °C/min, à 500 °C observou-se um

aumento do rendimento da produção do bio-óleo. Relativamente ao gás gerado, também seria de esperar um aumento no seu rendimento com o aumento da fração mássica de HDPE, contudo não foi possível de se verificar devido a problemas operatórios.

O aumento da temperatura, taxa de aquecimento e fração mássica de HDPE, favorecem o aumento do PCI do gás, principalmente a adição de HDPE. À medida que se acrescentou HDPE no processo, os valores do PCI do gás aumentaram, obtendo-se um valor máximo de PCI do gás de pirólise igual a  $15.2 \text{ MJ/m}^3_{\text{PTN}}$ , a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  com adição de 25% de HDPE, a  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  de taxa de aquecimento.

Para futuros trabalhos laboratoriais, recomenda-se a determinação do PCI do bio-óleo e compará-lo com a especificação usada para mistura com o biodiesel, mecanismos para calcular a cera que é produzida, o uso de tubos com maiores diâmetros, a utilização de temperaturas de processo mais elevadas de modo a reduzir a produção de cera.

Como conclusão, o rendimento médio mais alto do carbonizado foi igual a 32.5% (m/m) bs a temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , com adição de 12.5% de HDPE, a  $20^\circ\text{C/min}$  de taxa de aquecimento. O rendimento médio mais alto do gás de pirólise foi igual a 32.2% (m/m) bs e foi resultado da adição de 25% HDPE a  $550^\circ\text{C}$  com a taxa de aquecimento  $20^\circ\text{C/min}$ . Portanto, adicionar HDPE na pirólise aumenta o rendimento do gás, isto devido a sua grande percentagem de matéria volátil. O rendimento médio de bio-óleo mais alto foi igual a 57.8 % (m/m) bs a  $450^\circ\text{C}$  com a taxa de aquecimento  $20^\circ\text{C/min}$ , quando o reator continha apenas o pinheiro.

A adição de HDPE promoveu a geração de ceras que causaram problemas operatórios nos sistemas de condensação de vapores, como por exemplo, entupimentos. Consequentemente, tentou-se melhorar o processo de modo a ultrapassar os problemas causados pelas ceras. Para o efeito, utilizou-se uma resistência elétrica para aumentar a temperatura do escoamento dos vapores entre a saída do reator de pirólise e o sistema de condensação dos vapores. Contudo, apesar de algumas melhorias observadas, o problema não foi totalmente resolvido e é um assunto a que se deve dar atenção em trabalhos futuros.

## **Capítulo 6 – Referências bibliográficas**

- [1] “• World energy consumption by energy source 2050 | Statista.” <https://www.statista.com/statistics/222066/projected-global-energy-consumption-by-source/> (accessed Apr. 05, 2021).
- [2] D. Pradhan and R. K. Singh, “Analysis of Bio-Oil Produced by Co-Pyrolysis of Mahua Seed and Polystyrene,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 787, no. April 2016, pp. 771–775, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.787.771.
- [3] APREN, “APREN - Produção,” *Produção*, 2019. <https://www.apren.pt/pt/energias-renovaveis/producao> (accessed Apr. 03, 2021).
- [4] Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Agency for the Environment), “Relatório Anual Resíduos Urbanos 2019 (Annual Report of Municipal Waste 2019),” Amadora, Jul. 2020. Accessed: Apr. 03, 2021. [Online]. Available: [https://apambiente.pt/sites/default/files/\\_Residuos/Producao\\_Gestão\\_Residuos/Dados RU/RARU 2019.pdf](https://apambiente.pt/sites/default/files/_Residuos/Producao_Gestão_Residuos/Dados RU/RARU 2019.pdf).
- [5] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 308–326, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [6] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 83, pp. 37–64, 2002, [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183>.
- [7] “DIRECTIVA 2001/77/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Setembro de 2001.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0077&from=EN> (accessed Apr. 05, 2021).
- [8] L. A. B. Cortez, E. E. S. Lora, and E. O. Gomes, “Biomassa para energia,” *Ed. Unicamp*, pp. 1–29, 2008, doi: 8526807838.
- [9] “Renewable Power – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/renewable-power> (accessed Apr. 05, 2021).
- [10] “Renewables – Global Energy Review 2020 – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020/renewables#abstract> (accessed Apr. 03, 2021). (accessed Apr. 05, 2021).

- [11] B. B. Uzoejinwa, X. He, S. Wang, A. El-Fatah Abomohra, Y. Hu, and Q. Wang, “Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 163, no. January, pp. 468–492, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.02.004.
- [12] A. Kumar, K. Kumar, N. Kaushik, S. Sharma, and S. Mishra, “Renewable energy in India: Current status and future potentials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, pp. 2434–2442, doi: 10.1016/j.rser.2010.04.003.
- [13] BP, “Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing,” p. 66, 2020, [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [14] ECONOMIA, “Decreto-Lei n.º 64/2017 de 12 de junho,” *Diário da República, 1.ª série — N.º 113 — 12 junho 2017*, pp. 2966–2968, 2017, [Online]. Available: <https://dre.pt/home/-/dre/107507169/details/maximized>.
- [15] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction*, 2nd ed., vol. 1. Elsevier inc., 2013.
- [16] W. B. Bonfim and H. M. Paula, “Characterization of different biomass ashes as supplementary cementitious material to produce coating mortar | Elsevier Enhanced Reader,” vol. 291, 2021, Accessed: May 26, 2021. [Online]. Available: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0959652621000895?token=45FAAED609093D81E7D75DDD69A8F91A6B5A453D6585FFB55B553ECB9FAE50F5A5E1DD8B2F913C507A3FE3FE92031149&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210526181402>.
- [17] A. C. O. Ferreira, “Caracterização de vários tipos de biomassa para valorização energética,” p. 147, 2013, [Online]. Available: <https://ria.ua.pt/handle/10773/12119>.
- [18] J. Werkelin, B. J. Skrifvars, and M. Hupa, “Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, no. 6, pp. 451–466, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.06.005.
- [19] “ZERO alerta para riscos do uso generalizado da biomassa florestal para a produção de energia – ZERO,” Mar. 19, 2017. <https://zero.org/zero-alerta-para-riscos-do-uso>

- generalizado-da-biomassa-florestal-para-a-producao-de-energia/ (accessed May 19, 2020).
- [20] S. Ferreira, N. A. Moreira, and E. Monteiro, “Bioenergy overview for Portugal | Elsevier Enhanced Reader,” pp. 1567–1576, Aug. 2009, Accessed: May 17, 2021. [Online]. Available: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0961953409001615?token=DDF2D4F573D50E5D9A597CB501401383984BB0E509CCD502A3ED5DB7E4DAA1373851949AAE52F8871750C3558B61BD21&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210517172450>.
- [21] M. Lacerda, M. Cruz de Carvalho, and Susana Serêdio, “Os desafios da Biomassa em prol da sustentabilidade,” *o instalador*, Sep. 17, 2021.
- [22] American Chemistry Council, “Lifecycle of a Plastic Product,” *Plastics*, pp. 1–11, 2013, Accessed: Jun. 09, 2020. [Online]. Available: [https://web.archive.org/web/20100317004747/http://www.americanchemistry.com/s\\_plastics/doc.asp?CID=1571&DID=5972](https://web.archive.org/web/20100317004747/http://www.americanchemistry.com/s_plastics/doc.asp?CID=1571&DID=5972).
- [23] “plástico | Definição ou significado de plástico no Dicionário Infopédia da Língua Portuguesa.” <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/plastico> (accessed Aug. 09, 2021).
- [24] C. Freudenrich, “HowStuffWorks - História do plástico.” <https://web.archive.org/web/20090913122310/http://ciencia.hsw.uol.com.br/plastico1.htm> (accessed Aug. 12, 2021).
- [25] K. Richter and J. Wiedemeyer, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry : Wiley InterScience,” *Tribologie & Schmierungstech.*, vol. 35, no. 2, Mar.-Apr. 1988. p. 28029, 1988.
- [26] C. Freudenrich, “HowStuffWorks - Tipos de plásticos.” <https://web.archive.org/web/20090515010221/http://ciencia.hsw.uol.com.br/plastico4.htm> (accessed Aug. 12, 2021).
- [27] “Austrian industry increases recycle content in HDPE bottles to 60%. | Waste Management World.” <https://waste-management-world.com/a/austrian-industry-increases-recycle-content-in-hdpe-bottles-to> (accessed Sep. 05, 2021).
- [28] “File:Polyethylene repeat unit.svg - Wikimedia Commons,” 2019. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyethylene\\_repeat\\_unit.svg%0Ahttps://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32715423](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyethylene_repeat_unit.svg%0Ahttps://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32715423) (accessed Sep. 11, 2021).

- [29] “Difference Between HDPE and LDPE | Compare the Difference Between Similar Terms.” <https://www.differencebetween.com/difference-between-hdpe-and-vs-ldpe/> (accessed Sep. 07, 2021).
- [30] “File:Polyvinylchlorid.svg - Wikimedia Commons.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyvinylchlorid.svg> (accessed Sep. 11, 2021).
- [31] “377 fotografias e imagens de Pvc Pipe - Getty Images.” <https://www.gettyimages.pt/fotos/pvc-pipe> (accessed Sep. 11, 2021).
- [32] “File:Retrovirus.png - Wikimedia Commons.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polypropylen.svg> (accessed Sep. 11, 2021).
- [33] “PP e PVC: qual a diferença? - Loren’s Suportes.” <https://lorensonline.com.br/pp-e-pvc-qual-a-diferenca/> (accessed Sep. 11, 2021).
- [34] “File:Polystyrene.svg - Wikimedia Commons.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polystyrene.svg> (accessed Sep. 11, 2021).
- [35] “File:Roquefort.jpg - Wikimedia Commons.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Styropian.JPG> (accessed Sep. 11, 2021).
- [36] “pirólise | Definição ou significado de pirólise no Dicionário Infopédia da Língua Portuguesa.” <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/pirólise> (accessed Aug. 06, 2021).
- [37] X. Chen *et al.*, “Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 196, no. August, p. 106180, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106180.
- [38] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, and Y. Wang, “Chem Soc Rev Chemical Society Reviews Themed issue: Catalysis for production of renewable energy Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Chem. Soc. Rev*, vol. 43, p. 7623, Nov. 2014, doi: 10.1039/c3cs60414d.
- [39] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury, and N. Ashwath, “Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review,” *Energies*, vol. 5, no. 12, pp. 4952–5001, Nov. 2012, doi: 10.3390/EN5124952.
- [40] D. Kazawadi, J. Ntalikwa, and G. Kombe, “A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar,” *J. Renew. Energy*, vol. 2021, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1155/2021/5533780.
- [41] I. Ahmad *et al.*, “Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil

- products,” *Int. J. Green Energy*, vol. 12, no. 7, pp. 663–671, Jul. 2015, doi: 10.1080/15435075.2014.880146.
- [42] A. Marcilla, M. I. Beltrán, and R. Navarro, “Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, no. 1–2, pp. 78–86, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.026.
- [43] A. M. Mastral, T. García, M. S. Callén, M. V Navarro, and J. Galbán, “Assesment of phenanthrene removal from hot gas by porous carbons,” *Energy and Fuels*, vol. 15, no. 1, pp. 1–7, 2001, doi: 10.1021/ef000116g.
- [44] F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 71–85, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.07.007.
- [45] A. K. Panda, R. K. Singh, and D. K. Mishra, “Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 233–248, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.005.
- [46] U. Morali and S. Şensöz, “Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char,” *Fuel*, vol. 150, pp. 672–678, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.095.
- [47] K. Açikalin, F. Karaca, and E. Bolat, “Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products,” *Fuel*, vol. 95, pp. 169–177, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.037.
- [48] E. Önal, B. B. Uzun, and A. E. Pütün, “An experimental study on bio-oil production from co-pyrolysis with potato skin and high-density polyethylene (HDPE),” *Fuel Process. Technol.*, vol. 104, pp. 365–370, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.FUPROC.2012.06.010.
- [49] D. Czajczyńska *et al.*, “Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector,” in *Energy Procedia*, 2017, vol. 123, pp. 387–394, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.275.
- [50] S. Parent, “Biochar: Potential Growing Medium Component? | PRO-MIX,” Jan. 25, 2021. <https://www.pthorticulture.com/en/training-center/biochar-potential-growing-medium-component/> (accessed Aug. 06, 2021).
- [51] “Biofuel Oil - Avello Bioenergy.” [http://www.avellobioenergy.com/en/products/biofuel\\_oil/](http://www.avellobioenergy.com/en/products/biofuel_oil/) (accessed Aug. 06, 2021).

- [52] H. S. M. Oliveira, “Valorização de biomassa residual florestal e agrícola através do processo de pirólise lenta,” Universidade de Aveiro, Aveiro, 2019.
- [53] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,” *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, May 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [54] S. van Loo and J. Koppejan, “The handbook of biomass combustion and co-firing,” *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. pp. 1–442, 2012, doi: 10.4324/9781849773041.
- [55] D. T. Pio, L. A. C. Tarelho, A. M. A. Tavares, M. A. A. Matos, and V. Silva, “Co-gasification of refused derived fuel and biomass in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 206, p. 112476, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112476.
- [56] J. M. Heikkinen, J. C. Hordijk, W. De Jong, and H. Spliethoff, “Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 883–900, 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2003.12.001.



## **Anexo A**

### **A1 – Lavagem dos Materiais**

Higienizar os equipamentos e recipientes após finalizar a experiência tem sido uma regra disciplinar em todos os laboratórios deste modo, exceto o tubo de quartzo, os materiais que se encontravam com impurezas (resíduos da experiência anterior) principalmente os cadinhos usados na pesagem da biomassa e do carbonizado e o sistema de condensadores eram todos lavados com acetona, detergentes e escovados devidamente. Os sacos de recolha de gás também são limpos com árgon.

### **A2 – Materiais utilizados**

- Mufla
- Exsicador com sílica (SO<sub>2</sub>)
- Balança analítica
- Cadinhos
- Estufa
- Tubo de quartzo
- Condensadores de vidro
- HDPE
- Pinheiro
- Acetona
- Esguicho
- Detergente
- Escova
- Arame
- Controlador
- Fibra cerâmica
- Aspirador
- Exaustor
- Filtro
- Mascaras com filtro

### A3 – Tabela de Dados da caracterização do Pinheiro e HDPE

Tabela 15 - Dados da literatura caracterização do Pinheiro e HDPE

	<b>Pinheiro[55]</b>	<b>HDPE[56]</b>
<b>Análise imediata(%btq)</b>		
<b>Humidade</b>	11	0.00
<b>Matéria volátil</b>	77.9	99.92
<b>Cinza</b>	0.3	0.08
<b>Carbono fixo</b>	10.8	0.00
<b>Análise elementar(%bs)</b>		
<b>Cinza</b>	0.3	-
<b>C</b>	46.4	83.29
<b>H</b>	6.6	13.93
<b>N</b>	0.2	0.20
<b>S</b>	n. d	0.07
<b>O (por diferença)</b>	46.5	2.51
<b>composição das cinzas(%bs)</b>		
<b>Ca</b>	540	
<b>Al</b>	22	
<b>Si</b>	<200	
<b>S</b>	<6000	
<b>Fe</b>	29	
<b>Na</b>	280	
<b>Mg</b>	190	
<b>Cl<sup>-</sup></b>	10	

<b>K</b>	410	
<b>Cu</b>	<3	
<b>P</b>	33	
<b>Ti</b>	<3	
<b>Ba</b>	<3	
<b>Sr</b>	3	
<b>Zn</b>	5	
<b>Pb</b>	<3	
<b>Ni</b>	6	
<b>Cr</b>	<3	
<b>V</b>	<3	
<b>Sn</b>	<1	
<b>Co</b>	<1	
<b>PCI</b> <b>(MJ/kg bs)</b>	18.8	40.2
<b>Densidade aparente</b> <b>(kg/m<sup>3</sup> btq)</b>	577	940

#### A4 – Tabela de Resultados da co-pirólise de biomassa e plástico

Tabela 16 – Dados obtidos do estudo exploratório de co-pirólise de Pinheiro e HDPE. Rendimentos dos produtos e composição do gás

Condições de operação			Rendimentos*			Composição do Gás de pirólise							
HDPE (%)	T <sub>proc</sub> (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Carbonizado (%)	Bio-óleo (%)	Gás (%)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	PCI (MJ/m <sup>3</sup> <sub>PTN</sub> )
0	450	10	27,7	57,8	14,4	0,04%	3,66%	32,02%	62,59%	0,49%	0,78%	0,43%	8,4
12.5	450	10	31,0	50,5	18,4	0,04%	3,72%	32,15%	61,66%	0,62%	1,03%	0,78%	9,0
25	450	10	26,0	52,2	21,8	0,05%	4,05%	31,63%	61,36%	0,72%	1,21%	0,98%	9,4
0	500	10	26,2	53,8	20,0	0,11%	5,66%	32,45%	58,95%	0,77%	1,35%	0,70%	10,3
12.5	500	10	26,2	54,9	18,9	0,10%	5,46%	30,97%	59,34%	1,08%	1,68%	1,37%	10,9
25	500	10	20,3	56,7	23,0	0,03%	2,30%	31,42%	65,27%	0,30%	0,40%	0,27%	7,0
0	550	10	26,9	51,3	21,9	0,23%	6,35%	33,70%	57,41%	0,64%	1,11%	0,54%	10,5
12.5	550	10	23,5	47,4	29,1	0,19%	7,58%	29,54%	55,20%	2,40%	2,74%	2,35%	13,9
25	550	10	24,3	52,9	22,8	0,27%	8,09%	29,40%	52,69%	2,82%	3,40%	3,32%	15,2
0,0	450	20	27,7	57,8	14,5	0,01%	3,39%	29,13%	65,25%	0,59%	0,96%	0,68%	8,3
12.5	450	20	32,5	51,4	16,2	0,04%	2,95%	32,08%	63,02%	0,48%	0,71%	0,73%	8,2
25	450	20	25,3	55,6	19,1	0,04%	4,11%	30,91%	61,26%	0,83%	1,39%	1,46%	9,9
0	500	20	26,8	57,2	15,9	0,09%	5,35%	31,30%	61,00%	0,63%	1,09%	0,54%	9,7
12.5	500	20	28,6	52,4	19,0	0,14%	6,36%	30,39%	57,33%	1,53%	2,12%	2,11%	12,3
25	500	20	21,2	52,3	26,5	0,12%	5,04%	30,93%	57,90%	1,65%	2,08%	2,28%	11,8
0	550	20	25,4	55,5	19,1	0,11%	5,66%	32,45%	58,95%	0,77%	1,35%	0,70%	10,3
12.5	550	20	21,8	55,2	23,0	0,26%	7,09%	31,63%	54,71%	1,98%	2,26%	2,07%	13,1
25	550	20	18,1	49,7	32,2	0,18%	8,01%	30,19%	52,97%	2,51%	3,30%	2,85%	14,8

Rendimentos médio

