



Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Curso de Licenciatura em Engenharia do Ambiente
Trabalho de Licenciatura

**Avaliação da qualidade do diesel sintético produzido a partir de
resíduos plásticos do tipo polietileno de alta densidade (PEAD)
pelo método de pirólise**

Autor:

Almerindo Cândido Cuamba

Supervisores:

Prof. Doutor Eng.^o João Chidamoio

Prof^a. Doutora Eng^a. Maria Eduardo

Maputo, 05 de Junho de 2023

Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Curso de Licenciatura em Engenharia do Ambiente

Trabalho de Licenciatura

**Avaliação da qualidade do diesel sintético produzido a partir de
resíduos plásticos do tipo polietileno de alta densidade (PEAD)
pelo método de pirólise**

Autor:

Almerindo Cândido Cuamba

Supervisores:

Prof. Doutor. Eng.º João Chidamoio

Prof^a. Doutora. Eng^a. Maria Eduardo

Maputo, 05 de Junho de 2023

TERMO DE ENTREGA DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante Almerindo Cândido Cuamba, entregou no dia ___/___/2023 as 5 cópias do seu Trabalho de Licenciatura com a referência: _____, intitulado: Avaliação da qualidade do diesel sintético produzido a partir de resíduos plásticos pelo método de pirólise.

Maputo, ___ de _____ de 2023

A Chefe da Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Declaro sob Palavra de Honra, que este trabalho é obra original e foi elaborado por mim e que não foi previamente submetido ou publicado parcialmente ou totalmente em nenhuma instituição. Estudos relativos de outros autores foram usados e devidamente referenciados de acordo com o Regulamento de Culminação de Estudos nos cursos da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane.

Dedico este trabalho,

Aos meus queridos pais Cândido Almerindo Cuamba
e Fanícia Eugénio Manhique, pelo seu amor incondicional
e imensurável, por serem minha fonte de inspiração,
por continuamente me providenciarem seu apoio moral,
espiritual, emocional e financeiro.

AGRADECIMENTOS

À priori, agradeço a Deus meu templo sagrado pelo seu amor, compaixão, longanimidade, benevolência, por me conservar na sua graça desde o princípio, e ser o meu alicerce nos bons e maus momentos, por ser a base da minha fé e crença e por iluminar a minha jornada e as minhas escolhas ao longo da minha trajetória.

Aos meus pais, aos meus irmãos Sídio Cândido Cuamba, Wilson Cândido Cuamba, Elvira Alberto Bila, Clésio Cândido Cuamba, Jackeline Alberto Bila, Cailan Cândido Cuamba, Gabriel Albertovich Bila, Alina Albertovna Bila pelo seu grande apoio para pudesse chegar até onde cheguei, Alberto Teodoro Bila pela oportunidade e sua disponibilidade em ajudar, ao Douglas Muterwa pela sua grande ajuda desde 2017 que trabalhamos como Tutores, a Edith Eugênio Manhique por ser um exemplo a seguir em nunca desistir de lutar na vida, meus queridos sobrinhos, Erwan C.O da Biomate pela força e apoio, e a família no geral por terem compartilhado palavras de ensinamento e encorajamento, por acreditarem e confiarem em mim, por se alegrarem com a minha conquista.

Aos meus Supervisor Prof. Doutor Eng.º João Fernando Chidamoio, e a Prof^a. Doutora. Eng^a. Maria Eduardo pela motivação, pelo auxílio, paciência, por acreditarem em mim e sempre estarem presentes durante a realização deste trabalho.

Aos excelentes professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Eduardo Mondlane (UEM), que tiveram um papel vital para a minha formação científica e moral. Em especial, ao Prof. Doutor Eng.º Alberto.J. Tsamba, Prof. Doutor Eng.º Clemêncio Nhantumbo, Prof. Doutor Eng.º Estevão Pondja, Prof. Doutor Eng.º Jonas Matsinhe, Prof. Doutor Eng.º Carlos Lucas, Doutor Eng.º Condo, Prof. Doutor Eng.º Cruz, Prof. Doutor Eng.º Palalane, Prof. Doutor Eng.º Dinis Juízo, Eng^a. Claudia Cardoso, Eng^a. Ana Gonçalves, Eng^a. Leila Parruque, Doutora. Eng^a. Karina Montani, Doutora. Eng^a. Virginea, dra. Vitória, Prof. Doutor Carlos Serra, Eng.º Rodrigues Manjate, por serem uma fonte de inspiração, e ao Prof. Eng.º Lucrecio Biquiza pelo seu apoio.

A todos meus colegas do curso, em particular a Vânia Covell, Álvaro, Érico, Massango, Peleve, Kotilde, Tivane, Kevin Muianga, Irmalyne, Azevedo, Ronaldo Miguel, Valente, Nhampulo, shirima, Ragna, Macarrão, Abucar, Cristovão, Salato, Zila, Lemos, Claudina, Rosa ao grupo constituído por Vano, Zema, Kaoma, Viviane, Kátia, Arouca, Ita Matano, Reniel, Enriques, a todos pelo suporte, irmandade e companheirismo, por partilharem comigo sucessos e fracassos. Por último, mas não menos importante, a Família Gomes pelos momentos únicos, empatia e

compreensão, ao meu irmão de alma Paulo Esslemont, por ter sido alguém especial que conheci durante a minha jornada e a Maria Anselmo Muianga por quem tenho um sentimento especial e enigmático. A todos que aqui não foram mencionados, mas que contribuíram de diversas formas para a minha formação, na realização deste trabalho e apoio moral. Meus profundos agradecimentos.

Resumo

A cidade de Maputo, ocupa uma área de 347.69 km², com uma população estimada em 1.209.992 habitantes (INE, censo 2007) e densidade populacional de 4.033 Habi/ km². A Cidade de Maputo produz em média cerca de 1209.992 Ton de resíduos por dia (considerando que cada habitante produz 1 kg de lixo), do qual 7.5% são resíduos plásticos que são depositados a céu aberto originando sérios problemas para o meio ambiente. Diante desta situação, o objectivo geral deste trabalho foi avaliar a qualidade do diesel sintético produzido a partir de resíduos plásticos pelo método de pirólise. Na primeira fase foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre os assuntos principais dos resíduos sólidos plásticos do tipo HDPE e o método da pirólise. Numa segunda fase, foi adaptado um reactor de pirólise com uma panela de pressão antiga para produção de diesel sintético e na terceira, foram determinados os parâmetros de qualidade do diesel produzido: densidade, viscosidade, índice de iodo, índice de acidez, poder calorífico e estabilidade oxidativa. Os resultados obtidos foram comparados aos da norma EN 15940: 2016 + A1: 2018+ AC:2019 e a resolução n° 95/2018 da norma Moçambicana. O diesel sintético foi produzido numa panela de pressão usada como reactor com dimensões seguintes: diâmetro de 8 cm, altura de 9 cm, capacidade de 452.16ml e capaz de suportar temperaturas da ordem dos (500 – 600) °C. O rendimento foi de 100 % com uma proporção mássica de 1:1, para uma alimentação de 0.50g de plástico para cada amostra obteve-se 0,50 ml do diesel, sem resíduos carbonosos. A análise da qualidade do diesel produzido revelou semelhanças com o diesel mineral, Concluiu-se que, o diesel sintético a partir do plástico é uma aposta com futuro e pode ser visto como um investimento mais intenso, pois o que faz ser visto como um combustível alternativo e de extrema importância é o facto de permitir a reciclagem dos RSU concretamente o plástico, sendo os procedimentos de produção menos complexos em relação aos processo de produção do diesel sintético.

Palavras-chaves: Resíduos sólidos, Plásticos PEAD, Pirólise, Diesel sintético

Índice

Resumo	vi
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vi
Lista de acrónimos	vii
1. Introdução	1
1.1 Plástico e suas generalidades	1
1.2 Resíduos sólidos em Moçambique	1
1.3 Problema e justificativa	2
1.4 Objectivos.....	5
1.4.1 Objectivo geral.....	5
1.4.2 Objectivos específicos	5
1.5 Metodologia	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Generalidades sobre plásticos	6
2.2 Pirólise de plásticos	7
2.2.1 Pirólise	7
2.2.2 Classificação da Pirólise	7
2.2.3 Processo de pirólise	8
2.2.4 Mecanismo da degradação térmica	9
2.2.5 Estudos sobre pirólise de plásticos	10
3. Processo de produção do diesel pelo método da pirólise	12
3.1 Procedimento.....	14
3.2 Processo de produção do diesel	16
3.3 Métodos de análise da qualidade do diesel sintético.....	17
3.3.1 Norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019.....	17
3.4 Análise da qualidade do diesel sintético	20
3.4.1 Aspecto	20
3.4.2 Decantação do diesel sintético	20
3.4.3 Procedimento para a decantação do diesel sintético	21
3.4.4 Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR).....	21
3.4.5 Procedimento para a determinação da Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)	22

3.4.6	Cromatografia em fase gasosa (GC)	22
3.4.7	Lavagem do diesel sintético	23
3.4.8	Secagem do diesel sintético	24
3.4.9	Procedimento para a Secagem do diesel sintético	24
3.4.10	Massa específica	25
3.4.11	Viscosidade cinemática a 40 °C	26
3.4.12	Procedimento para a determinação da Viscosidade cinemática a 40 °C	26
3.4.13	Potencial hidrogeniónico (pH)	27
3.5	Índice de acidez	28
3.6	Poder Calorífico	29
3.7	Procedimento para a determinação do Poder Calorífico	29
3.8	Índice de Iodo	30
3.9	Estabilidade Oxidativa	31
3.10	Procedimento para a determinação da estabilidade Oxidativa	31
4	Resultados e discussão	32
4.1.	Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)	32
4.2.	Cromatografia em fase gasosa (GC)	35
4.3.	Secagem do diesel sintético	38
4.4.	Massa específica	38
4.5.	Viscosidade cinemática a 40 °C	38
4.6.	Índice de acidez	38
4.7.	Poder Calorífico	39
4.8.	Índice de Iodo	39
4.9.	Estabilidade Oxidativa	40
4.9.1.	Balanço Mássico e Análise gasométrica	40
5.	Conclusão	42
6.	Bibliografia	44
	Anexos	46
	Anexo I – Norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019	47
	Anexo II – Diploma Ministerial n.º 95/2018 de 7 de Novembro	48
	Anexo III – Padronização de uma solução de tiosulfato de sódio	50
	Anexo IV - Procedimento para a Lavagem do diesel	52
	Anexo V–Procedimento para a determinação da Massa específica	53
	Anexo VI– Procedimento para a determinação da Índice de acidez	55

Anexo VII- Procedimento para a determinação do ÍNDICE DE IODO.....	56
Anexo VIII – Gráficos da análise da estabilidade oxidativa (Rancimat 743).....	57

Lista de Figuras

Figura 1: Deposição de lixo. a) Deposição temporária em contentores; b) Deposição final do lixo a céu aberto na lixeira de Hulene (Fonte: Mucavele, J., 2016)	2
Figura 2: Métodos de tratamento de resíduos sólidos doméstico a nível nacional (Mucavele, 2016).	3
Figura 3: Projeção da quantidade de resíduos sólidos produzidos diariamente (Mucavele, 2016).	3
Figura 4: Diagrama de fluxo simplificado do processo de pirólise e produtos resultante (Fonte: Saiote, 1999)	9
Figura 5: Esquema de produção do diesel sintético	13
Figura 6: Matérias para construção do sistema de pirólise	14
Figura 7: Reactor de pirólise a)Projectado. b)Equipamento alternativo ao projectado – Painela de pressão.....	15
Figura 8: Materiais plásticos e equipamento a)Painela usada como reactor; b) Resíduo plástico HDPE; c) Plástico após lavagem e secagem.	15
Figura 9: a) Plástico b) Pesagem da painela vazia c) Pesagem com HDPE d) Inicio da experiência	16
Figura 10: a) Temperatura b) Aparição das primeiras gotas. C) Conjunto de amostras produzidas no processo	17
Figura 11: Amostras do diesel sintético produzidas	20
Figura 12: Decantação do Diesel sintético. a) Amostra1. b) Amostra2.....	21
Figura 13: Espectrofotómetro	22
Figura 14: Lavagem do diesel sintético. a) agitação. b) lavagem1. c)lavagem2	23
Figura 15: Lavagem do diesel sintético. a) Secagem a 105. b) Arrefecimento. c)comparação	24
Figura 16: Pesagem das amostras. a) Amostra1. b) Amostra2. c)Amostra3	25
Figura 17: Análise da viscosidade da amostra. a) Amostra1. b) Amostra2. c)Amostra3	26
Figura 18: Análise do pH. A) Amostra1. B) Amostra2. C)Amostra3	28
Figura 19: Titulação do índice de acidez	28
Figura 20: Determinação do poder calorifico. a) Amostra1. b) Amostra2. C)Amostra3	30
Figura 21: Índice do Iodo.....	30
Figura 22: Análise do Ph. A) Material. b) Amostras. c)Equipamento.....	32
Figura 23: Espectros FT-IR da amostra 2 de Diesel	33

Figura 24: Espectros FT-IR da amostra 2 de Diesel	33
Figura 25: Gráfico da composição elementar da amostra 2.....	37
Figura 26: a) Pesagem antes da reação; b) Análise no gasómetro; c) Fim da reacção	41
Figura 27: A: Ilustração da tabela de parâmetros de qualidade do Diploma Ministerial N.º 95/2018 (SILVA, 2014).....	48
Figura 28: B: Ilustração da tabela de parâmetros de qualidade do Diploma Ministerial N.º 95/2018 (SILVA, 2014).....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de Plásticos	6
Tabela 2: Classificação da pirólise quanto ao tempo de residência da matéria-prima no reactor	8
Tabela 3: Estudos realizados sobre o processo da pirólise de plásticos	10
Tabela 4: Tabela de possibilidade de realização de análises laboratórios	19
Tabela 5: Tabela da determinação da massa Volúmica	25
Tabela 6: Tabela das análises da viscosidade das amostras.....	27
Tabela 7: Tabela de medição do pH	28
Tabela 8: Tabela da determinação do índice de acidez.....	29
Tabela 9: Tabela do índice de Iodo das amostras	31
Tabela 10: Tabela da estabilidade Oxidativa da amostra 2.....	32
Tabela 11: Tabela da estabilidade Oxidativa da amostra 1 e 3.....	32
Tabela 12: Resultados da análise FT-IR das amostras de Diesel 1 e 2.....	34
Tabela 13: Identificação da composição elementar da amostra 2.....	35
Tabela 14: Estabilidade Oxidativa das amostras de Diesel	40
Tabela 15: Tabela de Parâmetros de qualidade da norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019 (SILVA, 2020).....	47

Lista de acrónimos

ASTM - Sociedade Americana para Testagem e Materiais

EN – Norma Europeia

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

ISO - Organização Internacional para Padronização

LDPE – Polietileno de Baixa Densidade

Phs- Hidrocarbonetos poliaromáticos

PET – Polietileno Tereftalato

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinil

SPI - Sociedade da Indústria Plástica

RSU – Resíduo sólido urbano

INNOQ - Instituto Nacional de Normalização e Qualidade

1. Introdução

1.1 Plástico e suas generalidades

O primeiro plástico sintético foi desenvolvido no início do século XX, e registrou um desenvolvimento acelerado a partir de 1920. Este material, relativamente novo se comparado a outros como o vidro e o papel, passou a estar presente em grande parte dos nossos utensílios (Antelava, 2019).

A popularização de materiais plásticos pré-existent e a síntese de novas resinas levaram ao emprego de materiais plásticos em diversas áreas da vida cotidiana, com benefícios como a facilidade e maior velocidade de produção, melhor resistência, maior leveza e durabilidade sendo sempre apontados (Antelava, 2019).

Com o rápido crescimento populacional que tem se observado nos últimos anos, a produção, consumo e geração de resíduos plásticos aumentou substancialmente devido a sua vasta aplicabilidade, durabilidade, rápida taxa de produção, flexibilidade de *design* e baixos custos, tendo a produção de plásticos a nível mundial aumentado de 1.3 milhões de ton. em 1950 para mais de 322 milhões de ton em 2015 e uma taxa de aumento de consumo de plástico de 4% por ano (Antelava, 2019).

Avanços ocorreram nas últimas três décadas no que tange a reciclagem de resíduos sólidos e a sua valorização. Independentemente disso, ~ 9,5% do total de plástico produzido durante o período de 1950-2015 foi reciclado, enquanto 12,5% foram incinerados e 78% ainda estão descartados em aterros segundo a estatística mundial. (Antelava, 2019)

1.2 Resíduos sólidos em Moçambique

A abordagem de gestão de resíduos sólidos urbanos - GRSU é um assunto relativamente novo para Moçambique, segundo Gunther (2006), enquanto as práticas tradicionais tratam de forma parcial o problema dos resíduos, resolvendo-os por meio de afastamento da fonte geradora e da disponibilidade de um local para lançamento dos resíduos no solo, a gestão dos resíduos sólidos vai além dos aspetos operacionais, envolvendo, em uma visão, mais abrangente, relacionados com os aspectos: sociais, econômicos, ambientais e de saúde. No entanto, o termo que, actualmente, é utilizado como novo paradigma da questão dos resíduos sólidos é Gestão integrada, que é um conjunto articulado e inter-relacionado de acções normativas, operativas, financeiras, de planeamento, administrativas, sociais, educativas, de monitoria, de supervisão e avaliação para o gerenciamento de resíduos, desde a sua geração até à sua deposição final,

busca obter benefícios ambientais, otimização económica e aceitação social, respondendo às necessidades de cada localidade ou região. (Langa, J. M. D. R. C., 2014)

A geração de resíduos sólidos, nas cidades moçambicanas, é um processo que ocorre diariamente em quantidades e composições que conforme o seu nível de desenvolvimento económico e seus diferentes extractos sociais, actividades económicas, localização do bairro, mas principalmente pelo costume e hábitos dos munícipes considerando que cada habitante produz 1 kg de lixo. É neste contexto que é necessário na Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos (GRSU), incluir-se a reciclagem, reutilização, reprodução de novos produtos partir de materiais recicláveis, de modo a reduzir os problemas ambientais actuais e impulsionar a valorização de resíduos no mercado.

1.3 Problema e justificativa

Em Moçambique, especificamente na Cidade de Maputo, o lixo não é só um problema ambiental, mas é também um problema social (Langa, 2014). De maneira geral, os resíduos sólidos produzidos na cidade de Maputo e arredores são depositados em lixeiras a céu aberto, tal como a lixeira de Hulene, sem qualquer cuidado aparente com o meio ambiente e com a saúde pública. A Figura 1 mostra a deposição de lixo em contentores (1 a) e a final na lixeira de Hulene (1b). (Mucavele, 2016).



Figura 1: Deposição de lixo. a) Deposição temporária em contentores; b) Deposição final do lixo a céu aberto na lixeira de Hulene (Fonte: Mucavele, J., 2016)

O INE (2017), estima que 1 habitante produz em média cerca de 1 kg/dia de lixo na cidade de Maputo. Se se estabelecer uma relação directa entre o número de habitantes e a produção de lixo, tem-se que para 1.209.992 de habitantes irão produzir 1.209,992 Ton de lixo, destes somente cerca de 700 Kg são depositadas na Lixeira de Hulene (lixão) (Langa, 2014). Em

média, 4.55% dos resíduos produzidos nas zonas de Cimento e suburbana são plásticos moles e 2.95% plásticos duros (Mucavele, 2016).

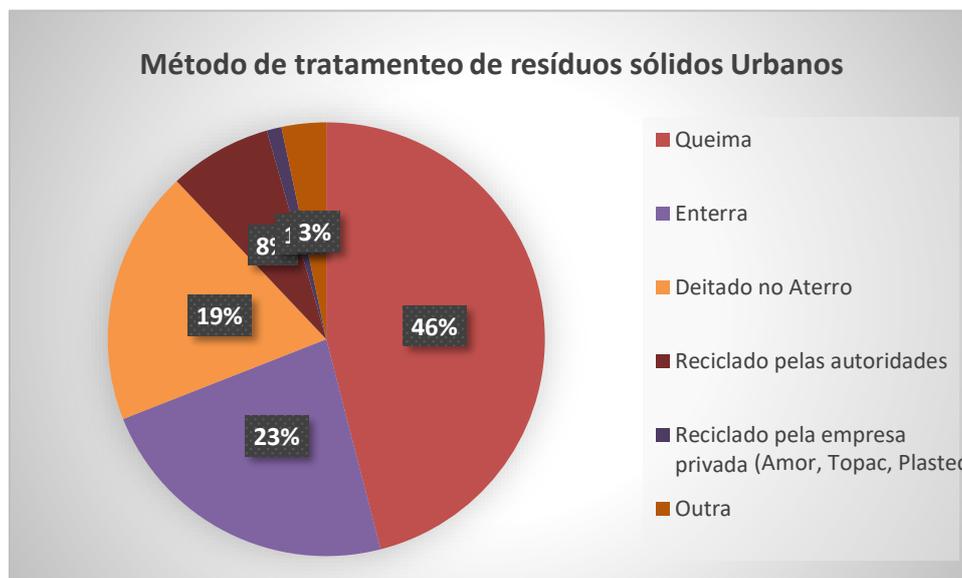


Figura 2: Métodos de tratamento de resíduos sólidos doméstico a nível nacional (Mucavele, 2016).

Tendo em conta o futuro crescimento populacional e económico, foram projectadas as quantidades de resíduos sólidos urbanos para o período alvo do Plano Diretor (2017 a 2027), com base nos dados sobre as quantidades actuais obtidas e analisadas durante o Projeto 3R15. A projecção na figura 3, foi calculada com base em três cenários, alto, médio, e baixo, com diferentes hipóteses de taxas de produção de resíduos e de crescimento.

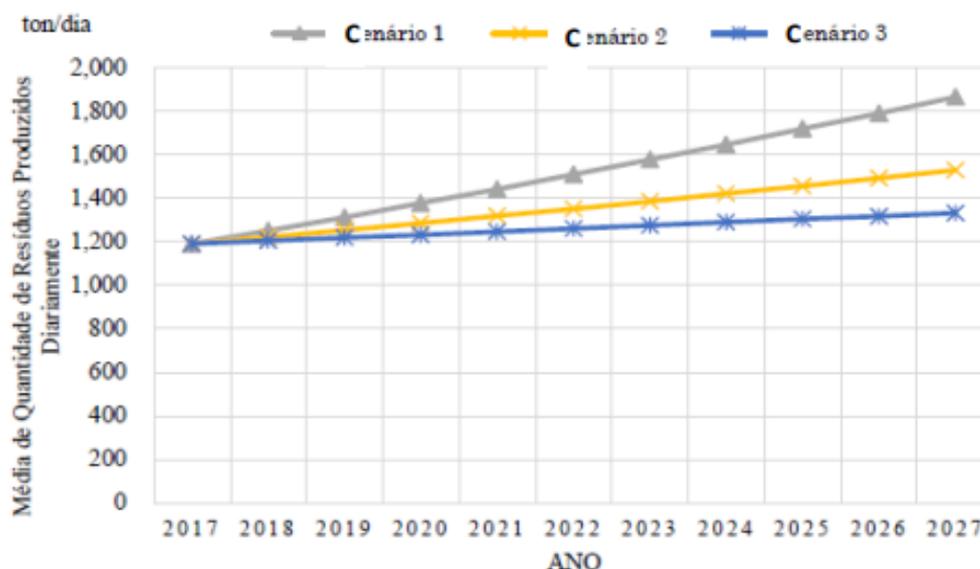


Figura 3: Projeção da quantidade de resíduos sólidos produzidos diariamente (Mucavele, 2016).

Pode-se observar ainda que estes resíduos sólidos (plásticos), irão aumentar com o tempo. É neste contexto, que surge o presente trabalho de produção e avaliação da qualidade de diesel sintético a partir de resíduos plásticos pelo método de pirólise. O aproveitamento destes

resíduos poderá contribuir positivamente na redução dos impactos negativos causados pelo acúmulo dos plásticos no ambiente. Adicionalmente, a utilização do método da pirólise neste processo poderá constituir um dos possíveis alternativos ao actual tratamento que os resíduos plásticos têm a nível local e, conseqüentemente, a nível nacional.

1.4 Objectivos

1.4.1 Objectivo geral

Avaliar a qualidade do diesel sintético que se pode produzir a partir de resíduos plásticos pelo método de pirólise.

1.4.2 Objectivos específicos

De modo a atingir o objectivo geral, propõe-se os seguintes objectivos específicos:

- Produzir diesel sintético a partir de resíduos plásticos, com o uso de uma panela de pressão
- Analisar o diesel sintético segundo a norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019 e a resolução n.º95/2018 da norma Moçambicana.

1.5 Metodologia

A metodologia do presente trabalho consistiu nas seguintes etapas:

- Etapa 1- pesquisa bibliográfica: Consulta bibliográfica centrada em livros e artigos científicos relevantes ao tema do trabalho, revistas científicas;
- Etapa 2- Análise e selecção da informação relevante para o tema em estudo;
- Etapa 3- parte experimental: Produção de diesel sintético a partir de resíduos plásticos, com o uso de uma panela de pressão, ainda nesta etapa far-se-á, as determinações dos parâmetros de qualidade como índice de iodo, índice de acidez, poder calorífico, estabilidade oxidativa segundo a norma EN 15940: 2016 + A1: 2018+ AC:2019 e a resolução n.º 95/2018 da norma Moçambicana;
- Etapa 4- Tratamento estatístico dos dados e organização dos resultados em gráficos e tabelas;
- Etapa 5- Análise e discussão de resultados;
- Etapa 6- Elaboração do relatório.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Generalidades sobre plásticos

Plásticos são materiais sintéticos produzidos a partir de polímeros orgânicos sintéticos ou semissintéticos derivados de produtos químicos à base de petróleo (Comăniță *et al.*, 2016). Normalmente plásticos têm alta massa molecular e podem conter outras substâncias além de polímeros para melhorar o desempenho e / ou reduzir os custos (UNEP, 2009).

Segundo a *Society of Plastic Industry* (SPI), os plásticos podem ser divididos em sete grupos segundo a sua estrutura química e aplicações que são: Polietileno Terftalato (PET), Polietileno de Alta Densidade (HDPE), Polivinil Cloreto (PVC), Polietileno de Baixa Densidade (LDPE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS) (Antelava,2019).

Tabela 1: Tipos de Plásticos

Tipo de Plástico	Abreviatura	Materiais	Pode sofrer Pirólise
Polietileno Terftalato	PET	Garrafas de água, sacos plásticos	Sim
Polietileno de Alta Densidade	HDPE	Garrafas de óleo, garrafas plásticas de detergente, brinquedos de plástico	Sim
Vinil/ Polivinil	PVC	Cortinas plásticas, garrafas de shampoo	Não
Polietileno de Baixa Densidade	LDPE	Sacos de roupa	Sim
Polipropileno	PP	Bandejas de refeição paramicro-ondas	Sim
Poliestireno	PS	Caixas de ovos, talheres plásticos.	Sim
Outros		Tubo de pasta dentífrica, pratos, copos	Não

(Fonte: Saiote, 1999)

Pela Tabela 1 pode-se observar que todo os plásticos podem sofrer pirólise excepto os do grupo polivinílicos (PVC) e outros. (estes grupos que sofrem a reacção de pirólise possuem peso molecular e estruturas moleculares extensas).

2.2 Pirólise de plásticos

2.2.1 Pirólise

Pirólise é uma reacção química de decomposição térmica de um material que ocorre a alta temperatura e na ausência de oxigénio. Quanto mais calor é aplicado, mais ligações químicas são quebradas, e assim que os produtos se tornam pequenos o suficiente, eles evaporam e deixam o material volumoso atrás como um resíduo sólido; os produtos volatilizados podem se decompor ainda mais devido ao calor ou reagir com outros produtos, resultando na formação de uma ampla gama de compostos, com alguns gases permanentes e compostos que podem ser condensados em produtos líquidos (Sophonrat, 2019).

Na pirólise de plásticos, as estruturas macromoleculares dos polímeros são divididas em moléculas menores, às vezes até em unidades monoméricas. A subsequente degradação dessas moléculas depende de uma série de diferentes condições, incluindo temperatura, tempo de residência no reactor, presença de catalisadores e outras condições do processo (Chanashetty & Patil, 2015).

Segundo Sophonrat (2019), o processo de pirólise normalmente ocorre a temperaturas no intervalo de 300-500 °C, sendo este recomendado para obtenção de produtos líquidos e aplicável a todos os plásticos (Wirawan & Farizal, 2019). Panda (2011) refere que a pirólise térmica é um processo que normalmente ocorre a temperaturas entre 350-900°C.

Existem duas vertentes principais de aplicação do processo de pirólise: a vertente analítica e a vertente aplicada. Enquanto a pirólise analítica é direcionada para a caracterização de materiais ou reacções químicas que ocorrem por meio de degradação térmica, e a pirólise aplicada é utilizada para produção de materiais tais como, fibras de carbono e cerâmicas, ou a obtenção de compostos químicos que possam ser utilizados como matéria-prima na indústria petroquímica, como combustível ou ainda para a produção de energia. Em ambas as vertentes, é essencial que os processos químicos que regem esta tecnologia sejam conhecidos com detalhe (Ćwik, A., 2014).

2.2.2 Classificação da Pirólise

A pirólise pode ser classificada de acordo com o tempo de residência que é definida como sendo a duração desde o momento em que o plástico entra em contacto com a superfície quente do reactor. A Tabela 2 apresenta a classificação da pirólise quanto ao tempo de residência

Tabela 2: Classificação da pirólise quanto ao tempo de residência da matéria-prima no reactor

Classificação do processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos obtidos
Lento Carbonização	1 Dia	Muito baixo	450-600	Carvão
Pirólise lenta	10-60 minutos	10-100K/s	450-600	Gás, Petróleo
Pirólise rápida	0,5-5s	Até 1000K/s	550-650	Gás, Petróleo
Pirólise instantânea	< 1 segundo	Até 10.000K/s	450-900	Gás, Petróleo

No presente estudo foi utilizado um reactor descontínuo ligado a um gasómetro e funcionando em sistema fechado. Neste sistema, o tempo de residência foi medido por um cronómetro e a temperatura controlada com um termopar.

2.2.3 Processo de pirólise

As moléculas que compõem a matéria química possuem ligações com uma energia específica que as mantém unidas. No entanto, se a estas for fornecida uma quantidade de energia superior à energia de dissociação das suas ligações, quebra-se a ligação existente entre elas. Este é o princípio base do processo de pirólise e a razão pela qual é classificado como um processo endotérmico (Ćwik, A., 2014).

Este processo ocorre no interior de um reactor, do qual resulta um gás rico em hidrogénio e hidrocarbonetos gasosos, e uma mistura de hidrocarbonetos líquidos. Os gases resultantes podem ser utilizados para fornecer energia térmica ao reactor, para a produção de combustíveis, ou ainda a produção energética, quando queimado no motor ou numa turbina. No caso da mistura de hidrocarbonetos líquidos, esta pode ser utilizada também para a produção energética, para a produção de combustíveis, ou ainda como matéria-prima para a indústria petroquímica, para a produção de novos polímeros ou mesmo outro tipo. Em alguns casos, durante o processo de pirólise, pode ainda ser formado um resíduo carbonoso, o qual pode ser usado na indústria sidérica como agente redutor do ferro, na produção de aço, ou pode ainda ser utilizado para a produção do carvão activado. No entanto, a composição e a quantidade relativa dos produtos resultantes do processo de pirólise variam em função do tipo de polímero ou de misturas poliméricas, tipos de reactor e condições que se utilizam. (Scheirs e Kaminsky, 2006).

2.2.4 Mecanismo da degradação térmica

Na Figura 4 apresenta-se um diagrama de fluxo simplificado do processo de pirólise e produtos resultantes, assim como as suas possíveis áreas de aplicação.

Este procedimento clarifica os processos e os produtos possíveis e serem obtidos através do método de Pirólise.

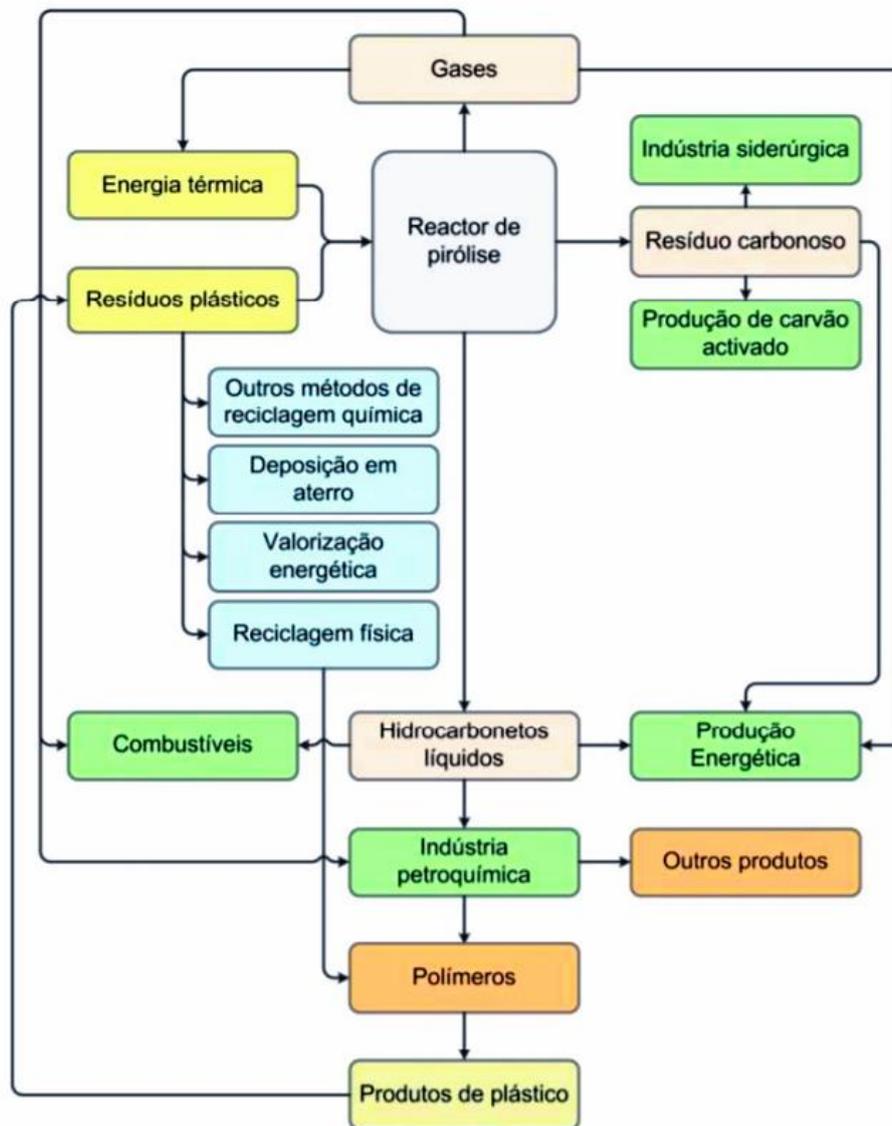


Figura 4: Diagrama de fluxo simplificado do processo de pirólise e produtos resultante (Fonte: Saiote, 1999)

Na tabela que se segue, é apresentado um resumo dos estudos realizados sobre pirólise de plásticos, incluindo as condições do processo e resultados do estudo.

2.2.5 Estudos sobre pirólise de plásticos

Tabela 3: Estudos realizados sobre o processo da pirólise de plásticos

Referência	Tipo de Plástico	Reactor	Parâmetros do processo				Percentagem mássica (%)			Informação adicional
			Temp. (°C)	Pressão	Taxa de aquecimento (°C/min)	Duração (min)	Líquido	Gás	Sólido	
Copeliogul lar & Pattun, 2013	PET	PBR	500	-	10	-	23.1	76.9	0	
Fakhrhose ini & Dastanian, 2013	PET	-	500	1atm	6	-	38.9	52.1	8.9	
Ahmed et al, 2014	HDPE	Tubo de Aço	350	-	20	30	80.9	17.2	1.9	
Kyong et al, 2002	HDPE	Semi-Batch	400	1 atm	7	-	82	16	2	Taxa de agitação 200 RPM, FCC catalisador 10% em peso
Miskolczi et al, 2004	HDPE	Batch	450	-	-	60	74.5	5.8	19.7	
Abbas-Abadi, 2013	HDPE	Semi-Batch	450	1 atm	25	-	91.2	4.1	4.7	Taxa de agitação 50 RPM, FCC catalisador 20% em peso
Luo et al, 2000	HDPE	PFR	500	-	-	60	85	10	5	Catalisador de sílica alumina

Marcilla, Beltrán & Navarro, 2009	HDPE	Batch	550	-	5	-	84.7	16.3	0	
Mastral et al 2001	HDPE	PFR	650	-	-	20-25	68.5	31.5	0	
Copeliogullar & Pattun, 2013	PVC	PBR	500	-	10	-	12.3	87.7	0	
Miranda et al, 1998	PVC	Vácuo Batch	520	2 KPa	10	-	12.8	0.34	28.1	Também teve percentagem mássica de HCl=58.2%
Onwudili, Insura & Williams, 2009	LDPE	Batch pressurizado	425	0.8-4.3 MPa	10	60	89.5	10	0.5	
Uddin et al, 1996	LDPE	Batch	430	-	3	-	75.6	8.2	7.5	Também teve percentagem mássica de Cera=8.7%
Fakhrhoseini & Dastanian, 2013	LDPE	-	500	-	6	-	80.4	19.4	0.2	
Bagri & Williams, 2001	LDPE	PBR	500	1 atm	10	20	95	5	0	
Marcilla, Beltrán & Navarro, 2009	LDPE	Batch	550	-	5	-	93.1	14.6	0	

Onwudili, Insura & Williams, 2009	PS	Batch pressurizado	425	0.31-1.6 Mpa	10	60	97	2.5	0.5	
Adnan, Shah & Jah, 2014	PS	Batch	500	-	-	150	96.7	3.27	0	Usou catalisador Zn, cat/pol=10 (p/p)
Demirbas, 2004	PS	Batch	581	-	-	-	89.5	9.9	0.6	64.9 % (P/P) do líquido é composto de estireno

(Wirawan, R. P. & Farizal, 2019)

Pela Tabela 3 pode-se observar que os parâmetros do processo como a (temperatura, pressão, taxa de aquecimento por minuto e a duração do processo em min), variam consoante o tipo de plástico e quanto ao reactor empregado no processo.

3. Processo de produção do diesel pelo método da pirólise

A figura 5 apresenta um diagrama de fluxo esquemático das etapas e a sua respetiva sequência do projeto para reactor de pirólise.

A figura ilustrativa dos processos não foi possível seguir as etapas por completo devido aos custos de angariação de material, onde substituí a fonte de calor para realizar o processo, antes era gás de cozinha e substituí pela resistência eléctrica. Os procedimentos substituídos, encontram-se nas figuras abaixo na fase experimental.

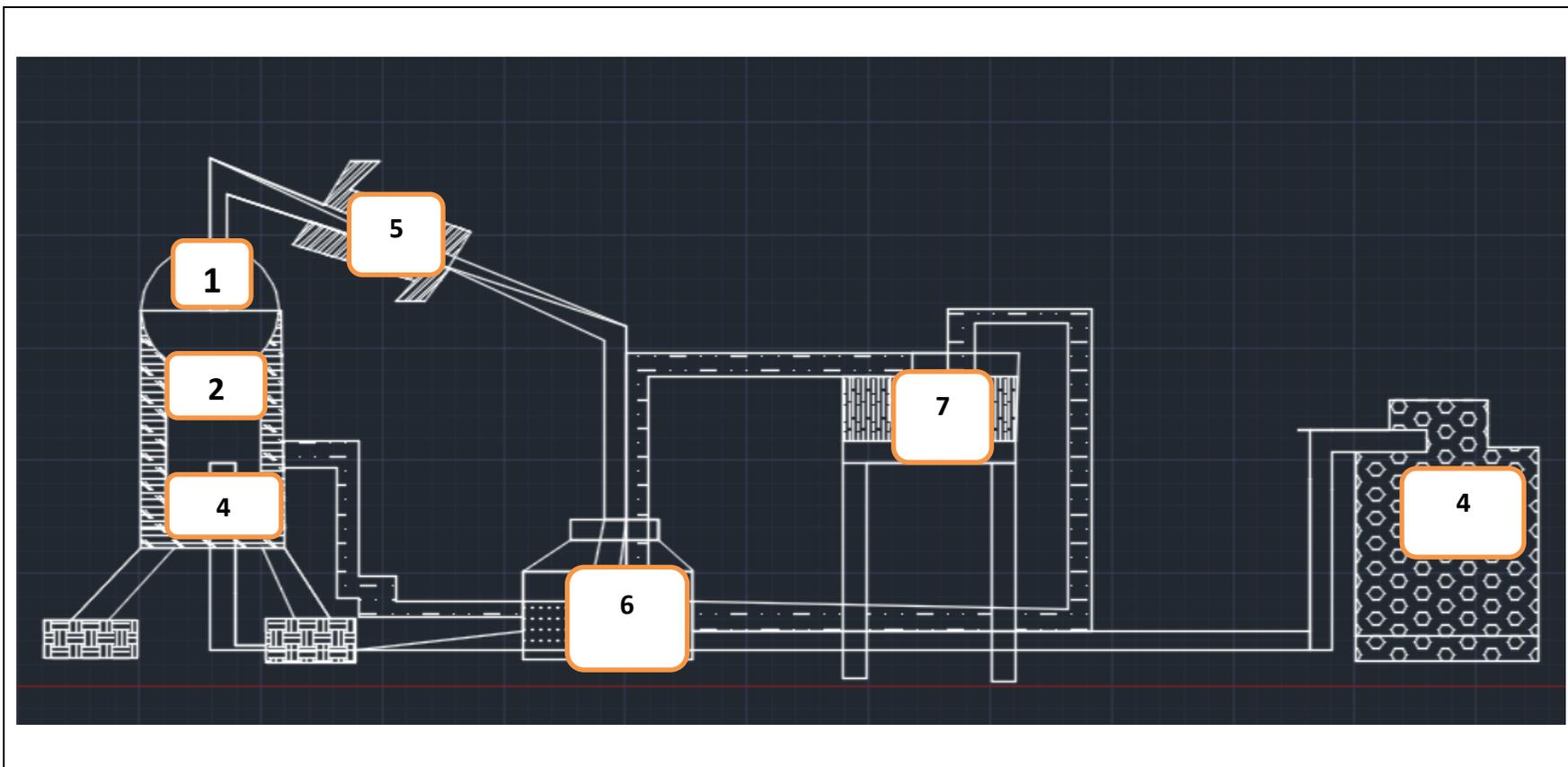


Figura 5: Esquema de produção do diesel sintético

O material necessário para a construção do sistema de pirólise:



Figura 6: Matérias para construção do sistema de pirólise

A Figura 6. A apresenta os materiais para construção do reactor de pirólise que são: 1. Botija de gás de ar-condicionado vazia; 2. Tubos de cobre de $\frac{3}{4}$ de diâmetro; 3. Termopares tipo E intervalo de temperatura, de -200 a 900°C ; 4. Condensador; 5. Isolador térmico; 6. Recipientes de vidro com capacidade de 500 ml cada; 7. Gás de cozinha.

3.1 Procedimento

As amostras do diesel sintético foram produzidas através da pirólise, em que foram usados resíduos plásticos como matéria-prima. Inicialmente, estas amostras deveriam ter sido produzidas num reactor de pirólise especialmente desenhado conforme apresentado/descrito no ponto 3 (figuras 6 e 7), mas devido a dificuldades enfrentadas na reparação de fugas, que foram identificadas durante o teste do reactor, este equipamento foi substituído por outro adaptado pelo autor especialmente para as experiências. Foi utilizado uma panela de pressão antiga com capacidade de 452.16ml que serviu como reactor de pirólise ilustrado na figura 7b). A panela foi reforçada em termos de condições para a resistência a fugas com o uso da massa gum gum, a tampa de saída dos gases foi melhorada com o uso da massa gum gum. Também,

foi acoplado à panela um termopar e um tubo para medição dos gases de modo a medir as condições do processo.



Figura 7: Reactor de pirólise a)Projectado. b)Equipamento alternativo ao projectado – Painela de pressão

O sistema utilizado para a produção da amostra do diesel sintético foi composto por uma garrafa de vidro usada para coletar o líquido, tubo inox de 3/4, argila para isolar o calor nas paredes externas da panela, uma serpentina que foi utilizada como fonte de calor, uma lata metálica que foi utilizado como condensador, ilustrado na figura 8a), onde dentro metia gelo até o fim de cada experiência, o reactor de pirólise. Dentro do condensador era colocado gelo, com tempo de residência igual à duração da experiência, para o arrefecimento da amostra de diesel sintético.

Os resíduos plásticos foram colectados nas mercearias em frente da paragem, entre os meses de outubro e novembro de 2021, no Bairro do Bagamoio, Cidade de Maputo. Após a colecta, os resíduos foram lavados para eliminar as impurezas contidas nas suas superfícies.

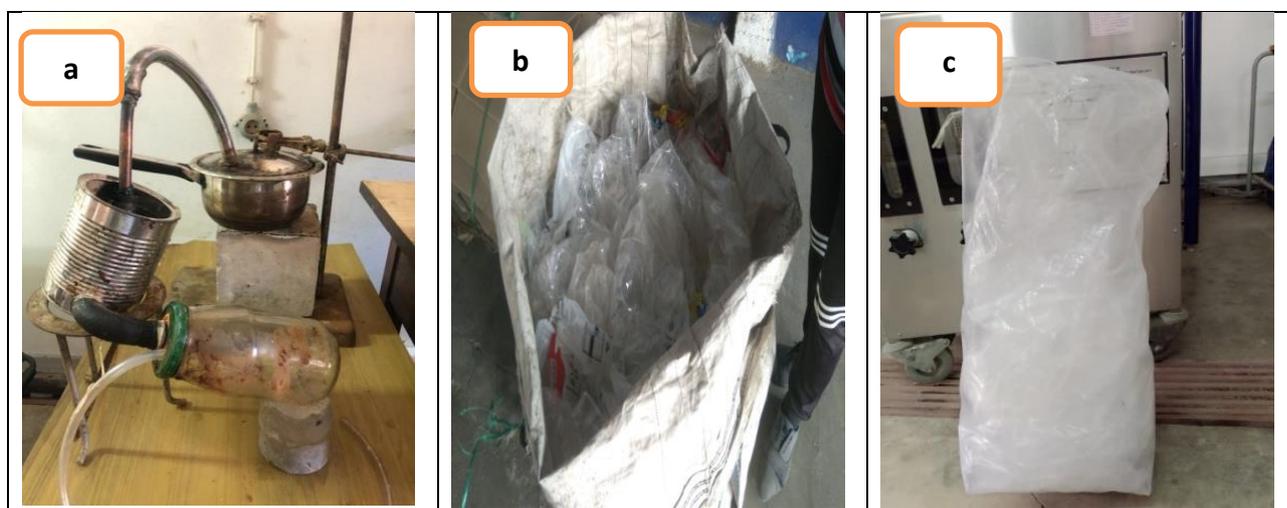


Figura 8: Materiais plásticos e equipamento a)Painela usada como reactor; b) Resíduo plástico HDPE; c) Plástico após lavagem e secagem.

3.2 Processo de produção do diesel

O processo de produção do diesel sintético iniciou com a redução do tamanho dos resíduos plásticos e sua pesagem. O plástico (0.50g) reduzido foi colocado na panela de pressão. Com o objectivo de facilitar no balanço mássico do processo, a panela foi isolada com barro e *gum-gum* para evitar fugas gasosas entre a tampa e a panela; o termopar foi fixado no sistema para a leitura da temperatura nos diferentes instantes de colecta das amostras. A experiência de produção de diesel iniciava logo após a preparação das amostras, no qual a resistência era ligada a corrente eléctrica e cronometrava-se o tempo, controlava-se a temperatura do processo até o término da mesma.



Figura 9: a) Plástico b) Pesagem da panela vazia c) Pesagem com HDPE d) Início da experiência

A experiência foi repetida quatro vezes, onde cada experiência durou em média 50 minutos; o processo da pirólise é classificada como lenta, devido a tempo de duração da experiência que variou entre 40-60 minutos com temperatura na parede externa entre 275-300°C e 380°C na tampa da panela de pressão. Decorridos 20 minutos do início da experiência foi possível visualizar a aparição das primeiras gotas e não foi possível medir a temperatura no interior da panela. Não foi possível introduzir o termo par no interior da panela de pressão.

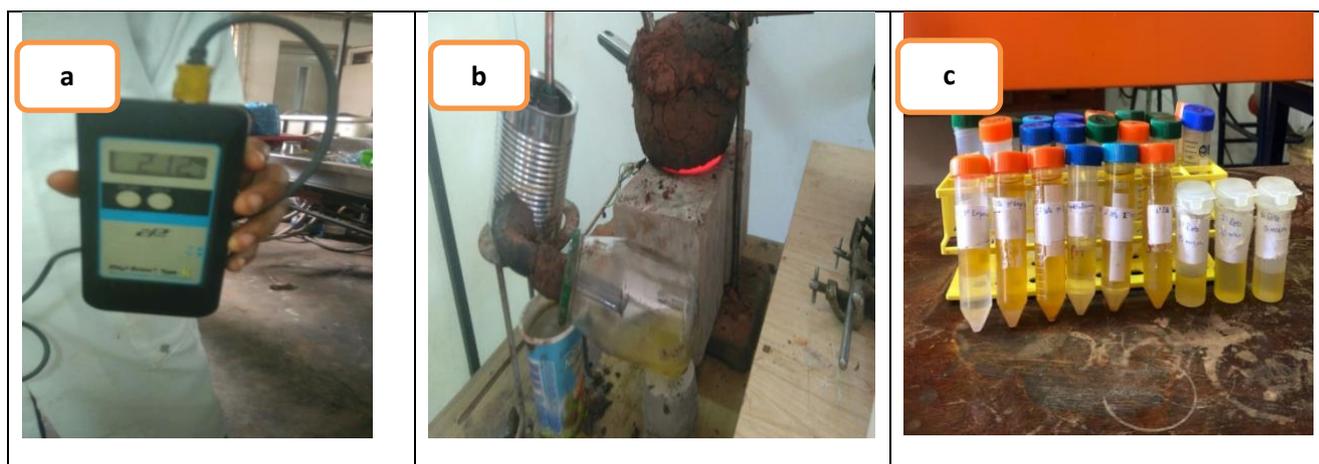


Figura 10: a) Temperatura b) Aparição das primeiras gotas. C) Conjunto de amostras produzidas no processo

É possível verificar a mudança de fase em algumas amostras, onde posteriormente mostrarei o tratamento adequado segundo as normas vigentes em Moçambique, tais como a EN 14214 e a resolução n.º95/2018 de Moçambique.

3.3 Métodos de análise da qualidade do diesel sintético

Para garantir a qualidade do diesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objectivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de armazenamento (Lôbo, *et al.*, 2008).

3.3.1 Norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019

No anexo I apresentam-se os parâmetros de qualidade e os respetivos métodos de análise que constam na norma EN 15940 de 01 de maio de 2019 é a versão mais atualizada da norma europeia que descreve os requisitos e métodos de ensaio aos quais se deve submeter todo o diesel sintético e parafínico para determinar a sua qualidade. A versão homóloga americana para a caracterização do diesel é a ASTM D14214. A importância desta norma é assegurar a qualidade suficiente do diesel a fim de garantir segurança e qualidade quando utilizado em motores de ignição por compressão sem pôr em causa o rendimento do veículo. (Wirawan, R. P. & Farizal, 2019)

No laboratório se realizaram os seguintes testes (destacados a negrito na tabela 4): conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), massa volúmica a 15°C, viscosidade a 40°C, conteúdo em água, índice de acidez, índice de iodo, éster metílico de ácido linoleico e conteúdo

em metanol. Os restantes testes de qualidade presentes na norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019 não serão realizados, devido à limitação de tempo, disponibilidade de equipamentos e reagentes, realizando-se assim os testes considerados mais importantes. (Wirawan, R. P. & Farizal, 2019).

3.3.2 Diploma Ministerial n.º 95/2018 de 7 de Novembro

O anexo II apresenta o Diploma Ministerial que estabelece as especificações técnicas e regras para o controlo de qualidade dos produtos petrolíferos comercializados em Moçambique. (SILVA, 2014).

Inúmeros são os parâmetros usados para determinar a qualidade do diesel, sendo alguns dos mesmos não vigentes na norma presente, mas constando nas normas homologas da mesma e vigentes em Moçambique, tais como a EN 14214 e a resolução n.º 95/2018 de Moçambique, no entanto serão abordados aqui apenas alguns parâmetros devido a vários fatores adversos que podemos verificar na tabela que se segue.

A tabela a seguir foi produzida com base nos materiais disponíveis para a realização das análises laboratoriais descritas nas normas citadas mostrando sua disponibilidade, tipo de reagente em uso e a disponibilidade na faculdade.

Tabela 4: Tabela de possibilidade de realização de análises laboratórios

Processo	Equipamento	Existência	Reagentes	Situação
3.5.1	Método visual	Desnecessário	Desnecessário	Desnecessário
3.5.2	Decantador	Existe	Desnecessário	Desnecessário
3.5.3	Agitador magnético	Existe	Água destilada	Existe
3.5.4	Agitador magnético e manta elétrica	Existe	Desnecessário	Desnecessário
3.5.5	Picnómetro, Balança analítica, Termómetro	Existe	Água destilada	Existe
3.5.6	Viscosímetro	Existe	Desnecessário	Desnecessário
3.5.7	Titulado automático Karl Fisher, Balança analítica, Agitador magnético, Seringas.		Reagente Karl Fisher, Diesel	
3.5.8	Balança analítica, Balão Erlenmeyer, Microbureta, Micropipeta, Proveta	Existe	Diesel, Éter de etílico, Etanol 95%, Fenolftaleína, Hidróxido de potássio (KOH) a 0,1 mol/L	Existe
3.5.9	sistema de bomba calorimétrica IKA C200	Existe	Oxigénio	Avariado
3.6	Balão Erlenmeyer, Balança analítica	Existe	Diesel, Iodeto de potássio, Tiosulfato de sódio, Gotas de amido, Ciclo hexano, Ácido acético, Reagente Wijs, Água destilada	Existe
3.7 Cromatografia a gás (Hélio)				
3.7.1	cometógrafo com detetor de Ionização de Chama (FID)			Impossível
3.7.2	Cometógrafo		1 µL de metanol	Impossível
3.7.3	cometógrafo com detetor de Ionização de Chama (FID)		10 ml de Diclorometano/Cloreto de Metileno (CH ₂ Cl ₂)	Impossível
4.Espectrofotometria				
4.1	Espetrómetro de infravermelho		Janelas de (KBr)	Impossível

3.4 Análise da qualidade do diesel sintético

3.4.1 Aspecto

O aspecto do diesel sintético é um parâmetro considerado de extrema importância para Moçambique, como para o restante do mundo, segundo a resolução n.º95/2018 de 07 de novembro, no artigo n.º 6 que contém as especificações do diesel (gasóleo) nos anexos V e VI. (suplemento, 2009). Onde segundo as especificações do combustível das normas EN 15940 e a resolução n.º95/2018, onde se estabelecem as condições através das quais pode proceder à verificação do mesmo, através da inspeção visual ou pelo método da ASTM D 4176, este método visa procurar verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como, sedimentos ou mesmo turvação, que pode ser decorrente da presença de água após processo. Na ausência destes contaminantes, o diesel é classificado como límpido e isento de impurezas, mesmo assim é necessário seguir os procedimentos estabelecidos pela norma vigente (Lôbo, 2008).



Figura 11: Amostras do diesel sintético produzidas

3.4.2 Decantação do diesel sintético

A separação de fases do diesel sintético e dos hidrocarbonetos de cadeia longa, bem como a separação de outras impurezas do produto final, é de grande importância para a produção de um combustível que satisfaça as normas nacionais estabelecidas, garantindo maior desempenho no seu uso, bem como protegendo os motores de possíveis danos. O método de purificação mais simples é o processo de decantação. Sendo os resíduos e diesel imiscíveis, a mistura apresenta duas fases, das quais a do resíduo é a mais densa.

3.4.3 Procedimento para a decantação do diesel sintético

Neste passo deixa-se estabilizar a mistura reacional até se obter uma separação de fases entre 2 horas e um dia até que a separação de fases ocorra totalmente. No final, pretende-se obter 2 fases distintas: uma fase leve rica em diesel e uma fase pesada rica em hidrocarbonetos de cadeia longa. (Panda, A. K., 2011).

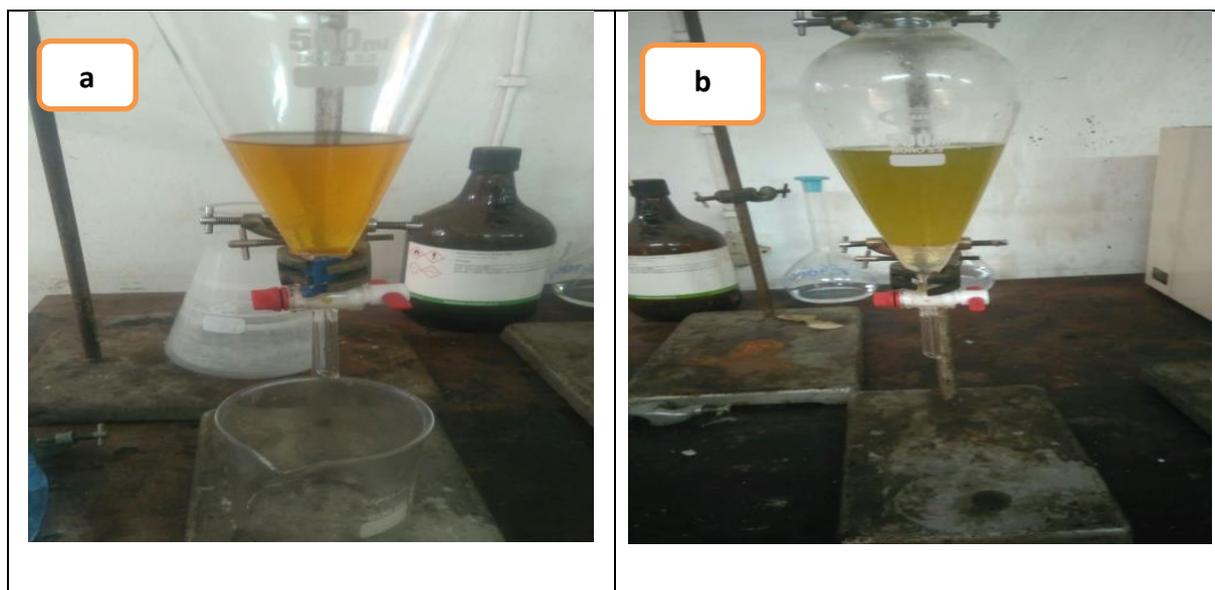


Figura 12: Decantação do Diesel sintético. a) Amostra1. b) Amostra2.

3.4.4 Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

Apesar de não ser uma técnica instrumental referida pela norma EN 15940 e pela resolução moçambicana n.º95/2018 para o controlo de qualidade do diesel, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é muito utilizada para identificar determinado composto ou investigar a composição de uma amostra. Sendo assim, a espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção na qual utiliza, tal como o nome indica, a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Tal como acontece com outros tipos de espectroscopia de absorção, as moléculas de uma determinada amostra são excitadas para um estado de energia mais elevado quando absorvem a radiação infravermelha (Panda, A. K., 2011).

3.4.5 Procedimento para a determinação da Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

O equipamento utilizado para análises de espectros infravermelhos é um espectrómetro de infravermelho com a transformada de Fourier da marca Tensor 27, onde o mesmo equipamento tem a capacidade de suporte de amostras líquidas e com Janelas de brometo de potássio (KBr) para amostras sólidas, sendo a análise na ordem de 4000-650 cm^{-1} segundo a Norma. (UNEP, 2009)



Figura 13: Espectrofotômetro

3.4.6 Cromatografia em fase gasosa (GC)

Cromatografia gasosa (CG), é usada em química orgânica para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição, onde a fase em movimento (ou "fase móvel") é um gás transportador, normalmente um gás inerte tal como o hélio ou um gás não reactivo tal como o nitrogénio, onde na fase estacionária há uma camada microscópica de líquido ou polímero sobre o sólido inerte dentro de uma peça tubular de vidro ou metal chamada coluna, onde o instrumento usado para realizar a cromatografia gasosa é chamado cromatógrafo a gás.

Os compostos gasosos sendo analisados interagem com as paredes da coluna, a qual é revestida com diferentes fases estacionárias. (De lima, 2021) diferente, conhecido como tempo de retenção do composto. A comparação de tempos de retenção é que dá a cromatografia gasosa sua eficiência analítica.

As figuras não citadas são de minha autoria, obtidas através da câmara fotográfica.



Figura14: Cromatógrafo

3.4.7 Lavagem do diesel sintético

No processo da purificação do diesel sintético a lavagem é um processo fundamental, pois é nesta etapa que são removidas as impurezas (resíduos de cadeia carbônica longa,) ainda presentes na fase rica em ésteres. Neste contexto, investigou-se o processo de lavagem do combustível produzido através da pirólise e submetidos a diferentes processos de separação de fase visto no ponto anterior. A lavagem do diesel é necessária para remover essas impurezas, através das quais pode analisar-se a influência das razões mássicas da água utilizada (10% e 20%), o tempo de decantação da água de lavagem (60, 90 e 120 min) e as temperaturas de processo (50, 60 e 70 °C). Com isso, pode observar-se que o processo de lavagem por Centrifugação a 50°C com 20% de água apresentou um melhor desempenho com relação ao número lavagens e a qualidade do diesel obtido (De lima, 2021). Faz-se a referência aos métodos criados pelo autor, e a própria experiência foi realizada por minha autoria.

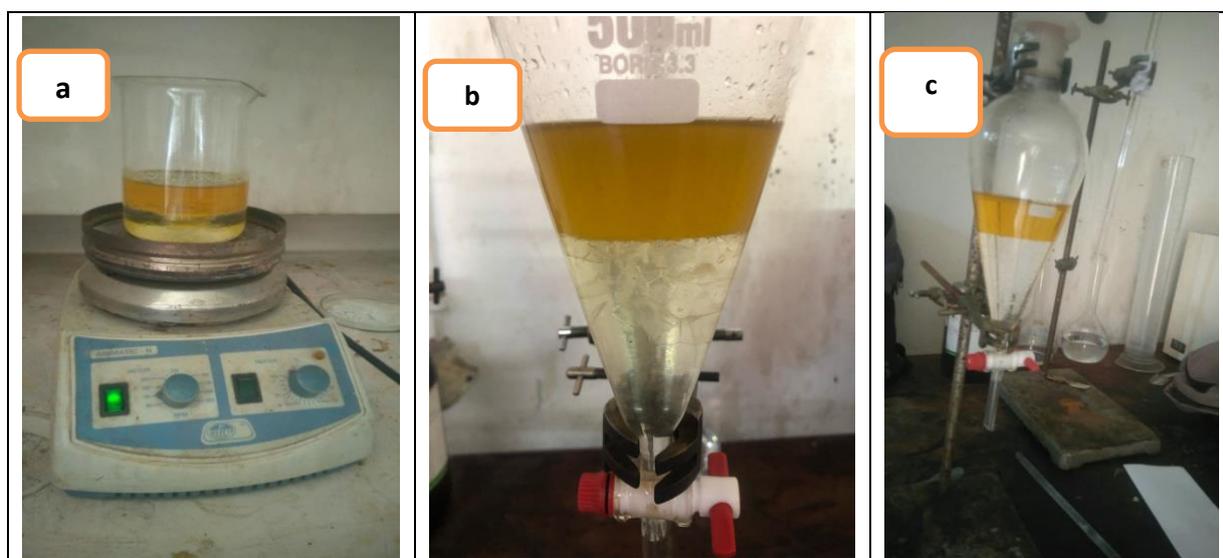


Figura 14: Lavagem do diesel sintético. a) agitação. b) lavagem1. c)lavagem2

3.4.8 Secagem do diesel sintético

A secagem é o processo que visa reduzir o teor de humidade contido no diesel sintético de modo que o mesmo não possa interferir na determinação dos parâmetros posteriores, que ditam a qualidade do mesmo. Vários são os métodos que podem ser empregados, no que concerne a secagem do diesel sintético, como a secagem com o sulfato de sódio anidrido, secagem na estufa no período de 24h a 105°C, mas a que será empregada no contexto de análises laboratoriais será a secagem num agitador magnético com uma temperatura de 105°C por ser acima do ponto de ebulição da água que é 100°C. (UNEP, 2009).

3.4.9 Procedimento para a Secagem do diesel sintético

Todo o diesel sintético lavado no processo anterior possivelmente pode apresentar alguma turvação devido à presença de água, sendo assim é necessário que, se retire o teor de água por secagem. Para o efeito, liga-se a agitação a 100 rpm e se aquece o diesel sintético até aos 105°C. Durante o aquecimento a amostra irá tornar-se transparente e a água será removida na forma de bolhas, mantendo-se um aquecimento controlado durante cerca de 60 min-2h até que toda a água presente na amostra evapore (UNEP, 2009).



Figura 15: Lavagem do diesel sintético. a) Secagem a 105. b) Arrefecimento. c) comparação

Os procedimentos para a determinação dos processos para a lavagem estão no Anexo.

3.4.10 Massa específica

A densidade do diesel sintético está directamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbónica do alquil-éster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do diesel como, por exemplo, resíduos ou substâncias adulterantes (Lôbo, et al., 2008).

Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do diesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a norma vigente em Moçambique, como para a norma europeia, os métodos de análise da densidade do diesel sintético são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma europeia estabelece valores de densidade entre 860 e 900 kg/m^3 , com determinação através dos métodos EN ISO 3675, que utiliza hidrómetros de vidro, e EN ISO 12185, que emprega densímetros digitais (Lôbo, et al., 2008).



Figura 16: Pesagem das amostras. a) Amostra1. b) Amostra2. c) Amostra3

Os procedimentos para a determinação da massa específica estão no Anexo V.

Tabela 5: Tabela da determinação da massa Volúmica

Determinação	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
m1 (g)	11,5787	11,5787	11,5787
m2 (g)	23,4085	23,2654	23,4299
m3 (g)	20,5076	20,7811	20,6295
Valores da impulsão sofrida (A)	0,0105	0,0104	0,0106
Temp. ambiente (°C)	23		
$\rho \text{ H}_2\text{O}$ à temp. ambiente (kg/m^3)	997,747		
ρ diesel à temp. ambiente (kg/m^3)	888,6083	915,7852	900,7355
ρ diesel a 15°C (kg/m^3)	894,3923	921,5692	906,5195

3.4.11 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade do diesel sintético aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do diesel sintético, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. (Lôbo, et al., 2008)

A norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s, enquanto a norma ASTM D6751 (método analítico D 445) permite um intervalo pouco mais amplo, de 1,9 a 6,0 mm²/s. A RANP 07/08, além dos métodos analíticos já citados, recomenda também o método ABNT NBR 10441. A faixa de viscosidade permitida pela RAP 07/08 é de 3,0 a 6,0 mm²/s (Lôbo, et al., 2008).

3.4.12 Procedimento para a determinação da Viscosidade cinemática a 40 °C

Para esta experiência é necessário que se use um viscosímetro, sabendo que o mesmo determina a viscosidade absoluta, contudo a norma EN 14214 refere que se deve calcular a viscosidade cinemática. O primeiro passo na determinação da viscosidade é necessário que se injecte 150 ml da amostra (diesel) no banho do viscosímetro, isto depois que a temperatura estabilize nos 40°C. Após terminado o procedimento, registra-se o tempo obtido para o seu enchimento (Lôbo, et al., 2008).

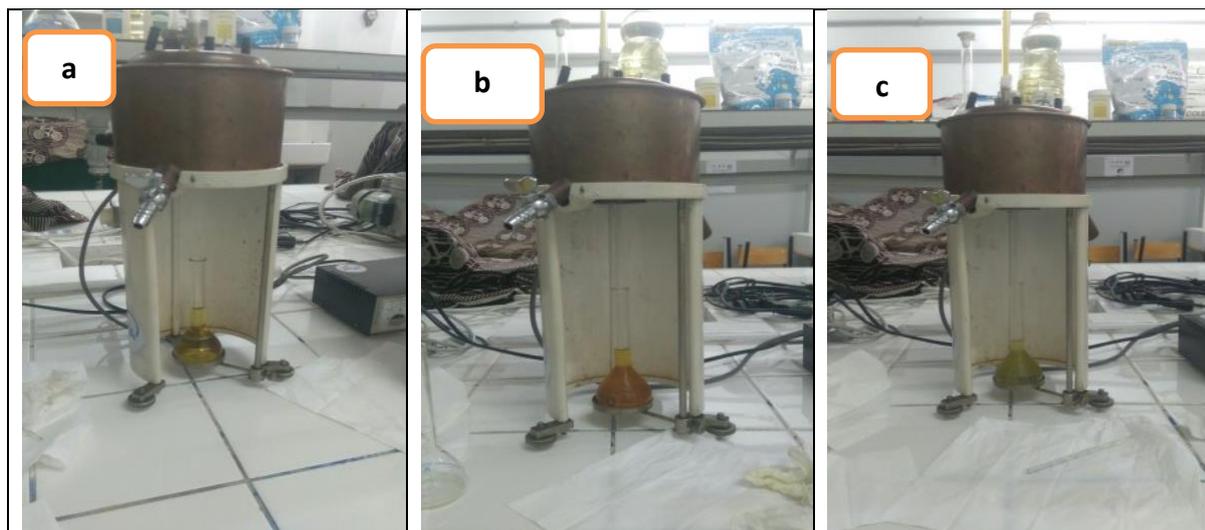


Figura 17: Análise da viscosidade da amostra. a) Amostra1. b) Amostra2. c) Amostra3

Tabela 6: Tabela das análises da viscosidade das amostras

Análise da viscosidade cinemática em diferentes temperaturas (°C)					
40°C		60°C		80°C	
Amostra 1					
38.91 m ² /s	39.42 m ² /s	36.22 m ² /s	36.30 m ² /s	34.91 m ² /s	34.92 m ² /s
39.89 m ² /s		36.32 m ² /s		34.94 m ² /s	
39.89 m ² /s		36.33 m ² /s		34.91 m ² /s	
38.98 m ² /s		36.32 m ² /s		34.90 m ² /s	
Amostra 2					
47.55 m ² /s	48.0 m ² /s	46.55 m ² /s	46.65 m ² /s	45.62 m ² /s	45.57 m ² /s
47.93 m ² /s		46.68 m ² /s		45.48 m ² /s	
48.23 m ² /s		46.58 m ² /s		45.58 m ² /s	
48.32 m ² /s		46.77 m ² /s		45.61 m ² /s	
Amostra 3					
53.64 m ² /s	54.41 m ² /s	44.83 m ² /s	44.50 m ² /s	43.23 m ² /s	43.16 m ² /s
54.91 m ² /s		44.90 m ² /s		43.10 m ² /s	
53.98 m ² /s		43.41 m ² /s		43.18 m ² /s	
55.14 m ² /s		44.84 m ² /s		43.15 m ² /s	

- A amostra 1 coletada 5 min após o início da experiência.
- A amostra 2 coletada 10 min após o início da experiência.
- A amostra 3 coletada 15 min após o início da experiência.

$$\text{Viscosidade cinemática (m}^2/\text{s)} = \frac{\text{Viscosidade absoluta (Pa.s)}}{\text{Massa volúmica (}\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\text{)}} \text{ Eq. (1)}$$

3.4.13 Potencial hidrogeniônico (pH)

A medida do pH do diesel sintético mostra o potencial hidrogeniônico da amostra. As mediações feitas nas amostras mostram um valor de (pH=6.68-8.17). Se o combustível for reprovado neste parâmetro e negligenciado, as consequências podem ser corrosão das peças metálicas dos automóveis, entupimento da bomba de injeção, desgaste dos tubos de transporte de combustível. O equipamento utilizado foi um pH metro da marca Digimed.

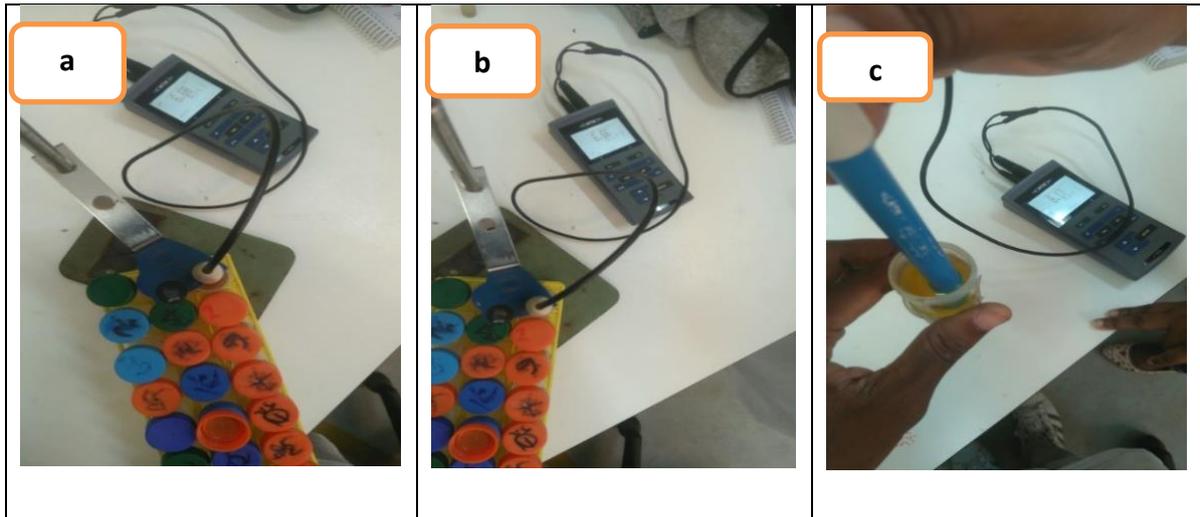


Figura 18: Análise do pH. A) Amostra1. B) Amostra2. C)Amostra3

Tabela 7: Tabela de medição do pH

Parâmetro	Amostra1	Amostra2	Amostra3
pH	6.68	7.0	8.17

A amostra 2 apresenta um pH estabelecido nas normas em estudo.

3.5 Índice de acidez

O monitoramento da acidez no diesel é de grande importância durante o armazenamento, a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. O método recomendado pela EN 14214 é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. A EN estabelece limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g. (Lôbo, et al., 2008).



Figura 19: Titulação do índice de acidez

Tabela 8: Tabela da determinação do índice de acidez

Parâmetro	Amostra1		Amostra2		Amostra3	
	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
Ensaio						
m1 (g)	10,0379	10,0103	10,0076	10,0026	10,0046	10,0063
v1 (ml)	0,25	0,23	0,25	0,25	0,25	0,26
Vácido (mg KOH/g)	0,1397	0,1289	0,1402	0,1402	0,1402	0,1458
Vácido (mg KOH/g)	0,1343		0,1402		0,1430	

3.6 Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do diesel sintético é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o diesel sintético possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral. (Lôbo, et al., 2008).

Não foi possível realizar a experiência por falta de oxigênio nas botijas da faculdade.

3.7 Procedimento para a determinação do Poder Calorífico

Um sistema de bomba calorimétrica IKA C200, e os materiais associados:

- ① Arrefecedor de água;
- ② Câmara de combustão;
- ③ Cadinhos para amostra;
- ④ Enchedor de oxigênio;
- ⑤ Pinças;
- ⑥ Filamento de ignição.



Figura 20: Determinação do poder calorífico. a) Amostra1. b) Amostra2. C)Amostra3

3.8 Índice de Iodo

O diesel polimeriza quando seca, devido a altas temperaturas dos motores de combustão interna, o processo é acelerado. A polimerização acontece quando as ligações duplas são quebradas pelo oxigénio do ar ou da água. O diesel oxida dando origem a peróxidos, os quais polimerizam, ou seja, ligam-se a carbonos para criar uma molécula longa e estável, um polímero (plástico) que forma uma camada de resina nas diferentes partes do motor. O índice de Iodo quantifica o grau de insaturação de um óleo ou gordura. A polimerização ocorre principalmente após um período de carga máxima do motor, seguida de uma paragem prolongada. Os peróxidos também atacam os elastómeros, por exemplo a borracha. O grau de insaturação do diesel é o responsável pela maior emissão de NOx nos gases de combustão. (De



lima , E. R. L., 2021.)

Figura 21: Índice do Iodo.

Tabela 9: Tabela do índice de Iodo das amostras

Parâmetro	Amostra1		Amostra2		Amostra3
Ensaio	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio
va (ml)	34,90	34,80	38,40	38,70	35,50
vb (ml)	48,80				
m1 (g)	0,1445	0,1445	0,1366	0,1365	0,1361
Viodo (g iodo/100g)	157,2	158,4	124,4	120,9	159,7
Vido médio (g iodo/ 100g)	157,8		122,7		159,7

A descrição dos parâmetros encontram-se no Anexo VII.

3.9 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade à oxidação pode ser caracterizada pelo período de indução obtido quando amostras de diesel são submetidas a um processo de oxidação acelerado, método RANCIMAT, no qual se baseia a norma europeia EN 14112, proposta pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O período de indução (ou tempo de indução) é um parâmetro comparativo utilizado no controle de qualidade de matérias-primas e de processos. Os limites estabelecidos na norma europeia EN 14214 (6 horas). O método RANCIMAT, permite avaliar os diferentes tipos de óleos, diesel sintético e diesel quanto à alterações na composição em ácidos graxos e à eficiência da qualidade da amostra em estudo. O período de indução determinado por este método pode ser correlacionado a diferentes parâmetros de controle de qualidade do produto tais como: índice de peróxido, índice de anis Idina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros. (De lima , E. R. L., 2021.)

3.10 Procedimento para a determinação da estabilidade Oxidativa

Os ensaios de estabilidade foram realizados de acordo com o método EN 4112 (RANCIMAT). Segundo o método a amostra (3g), é envelhecida a 110°C passando-se uma corrente de ar em fluxo constante (10 l/min). Os gases efluentes são colectados em água destilada cuja condutividade é monitorada continuamente. O período de indução ou tempo de indução (TI) é o tempo decorrido entre o início do teste e um aumento súbito na condutividade.

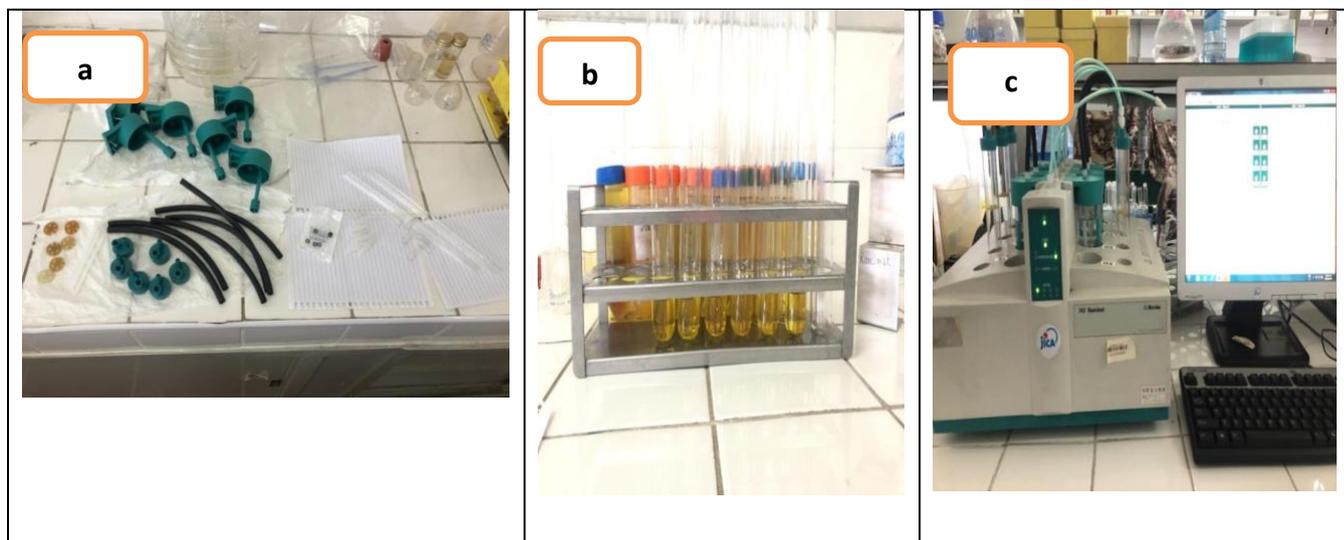


Figura 22: Análise do Ph. A) Material. b) Amostras. c) Equipamento

Tabela 10: Tabela da estabilidade Oxidativa da amostra 2

ID 1	Data determinação	Temperatura	T. indução	Sensitividade de evolução
Amostra2	05.01.2022 11:06:56	110°C	0.42 h	1
Amostra2	05.01.2022 11:06:59	110°C	0.40 h	1
Amostra2	05.01.2022 11:07:02	110°C	0.40 h	1

Tabela 11: Tabela da estabilidade Oxidativa da amostra 1 e 3

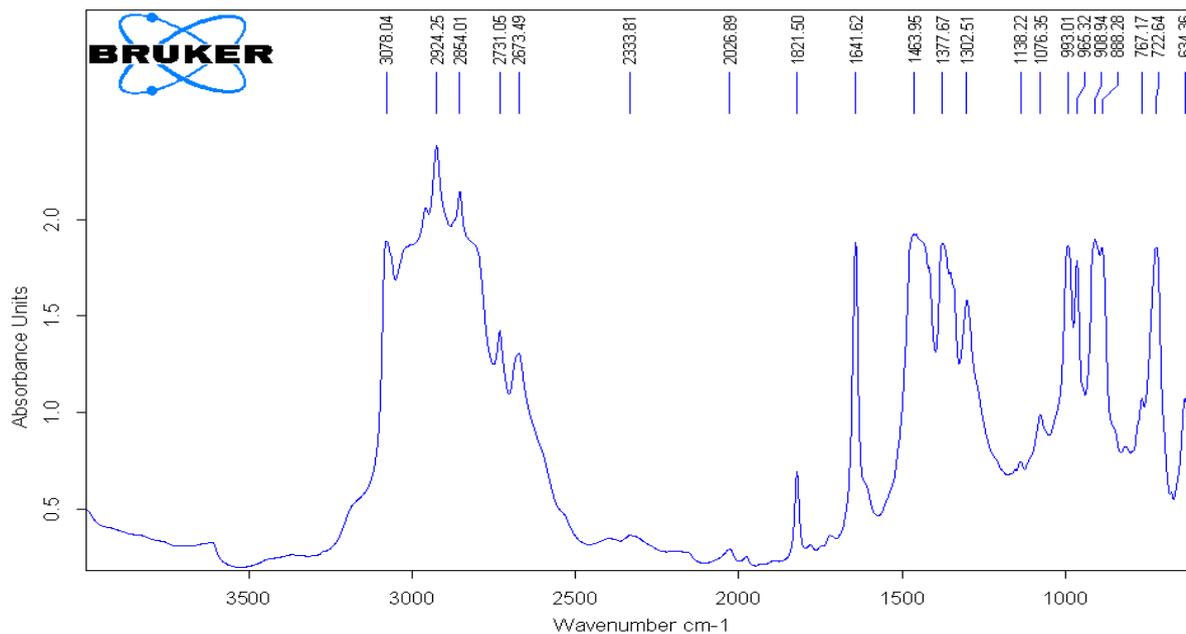
ID 1	Data	Temperatura	T. indução	Sensitividade de evolução
Amostra1	07.01.2022 10:54:49	110°C	0.22 h	1
Amostra1	07.01.2022 10:54:50	110°C	0.18 h	1
Amostra1	07.01.2022 10:54:51	110°C	0.13 h	1
Amostra3	07.01.2022 10:54:51	110°C	0.18 h	1
Amostra3	07.01.2022 10:54:52	110°C	0.08 h	1
Amostra3	07.01.2022 10:54:53	110°C	0.16 h	1

4 Resultados e discussão

Na produção e análise do diesel sintético produzido no laboratório pelo método da pirólise as amostras estão enumeradas consoante o tempo de recolha das primeiras gotas do início do processo, de onde será, possível verificar os estudos que até aqui foram feitos para caracterizar cada uma delas nos resultados abaixo.

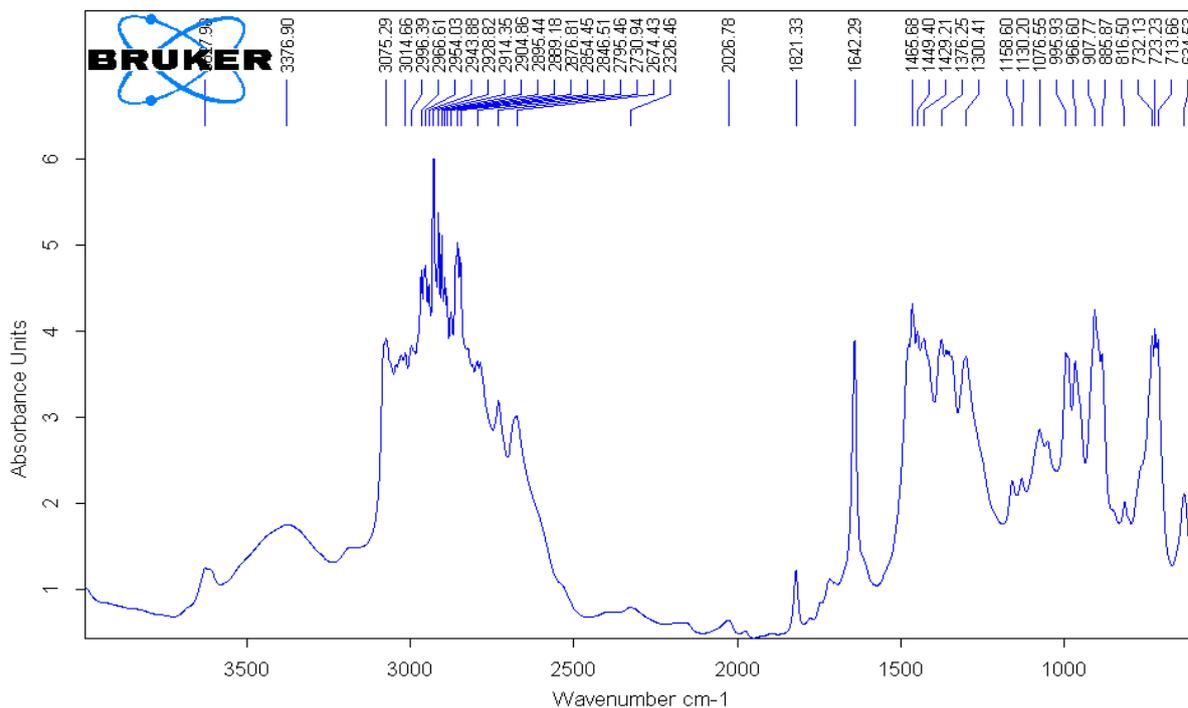
4.1. Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

Na figura 23 e 24 apresenta-se os espectros de infravermelho das amostras do diesel, utilizadas para determinar as vibrações/ligações químicas mais significativas nas amostras existentes.



C:\OPUS_7.0.122\MEAS\Sample description.25 Sample description Instrument type and / or accessory 2008/12/20

Figura 23: Espectros FT-IR da amostra 2 de Diesel



C:\OPUS_7.0.122\MEAS\Sample description.36 Sample description Instrument type and / or accessory 2008/12/21

Figura 24: Espectros FT-IR da amostra 2 de Diesel

Na tabela 12 apresentam-se os principais números de onda presentes nas amostras do diesel com as respectivas ligações e vibrações.

Tabela 12: Resultados da análise FT-IR das amostras de Diesel 1 e 2

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Vibração
3009	=CH	C-H alongamento da dupla ligação <i>cis</i> (=CH)
2926	-CH ₃	Alongamento simétrico e assimétrico dos grupos alifáticos CH ₃
2854	-CH ₂	Alongamento simétrico dos átomos de hidrogénio no CH ₂
1745	C=O	Vibração da dupla ligação C=O dos ésteres que confirma a transesterificação (tipicamente 1750-1730 cm ⁻¹)
1458	CH ₂	Vibração em tesoura ou dobramento angular (tipicamente 1465 cm ⁻¹)
1437	CH ₃	Vibração assimétrica da ligação CH ₃
1366	CH ₃	Oscilação simétrica dos átomos de hidrogénio no grupo CH ₃ ou efeito guarda-chuva (tipicamente 1375 cm ⁻¹)
1246	C-O	Alongamento da ligação C-O dos grupos ésteres (tipicamente 1300-1000 cm ⁻¹)
1195		
1171		
1018		
723	-CH CH- (₂ HC CH ₂)	Ilustração da isomeria <i>cis</i> que estão disponíveis nas cadeias de ácido oleico e ácido linoleico (tipicamente 730-675 cm ⁻¹)

Através da análise e determinação das ligações e vibrações feitas pelo FT-IR apresentados na tabela 12 (diesel usado como referência) pode-se concluir que existe uma grande semelhança entre eles, a comparação entre os espectros de infravermelhos permite detetar a presença de alguns ácidos (oleico e linoleico) e ésteres através da presença da vibração característica destes, cujos números de onda são de 723 cm⁻¹ e 1300-1000 cm⁻¹, respectivamente.

4.2. Cromatografia em fase gasosa (GC)

O teste de cromatografia (GC) foi realizado apenas na amostra 2. A tabela 13 apresenta os resultados para a amostra 2 de diesel.

Esta tabela mostra a composição elementar, peso molecular, formula molecular e a área de ocupação de cada um dos compostos.

Tabela 13: Identificação da composição elementar da amostra 2

Ordem	SI	RSI	Nome do Composto	Probabilidade	F. Molecular	P. Molecular	Área %
1	536	782		22,59	C10H21BO2	184	1,02
2	693	770	Etil- 2 Metil-3 penteno-1	12,1	C8H16	112	5,69
3	726	783	(2,4,6Trimetilciclohex\4) metanol	11,75	C10H20O	156	1,91
4	639	695	(4E)-7-Metil-4-Undeceno	5,66	C12H24	168	1,84
5	850	857	2-Isopropil-5-Metil-1-heptano	11,47	C11H24O	172	18,88
6	769	771	Ciclododecanometanol	8,79	C13H26O	198	3,49
7	810	826	Decano,2,3,5,8- Tetrametil	7,24	C14H30	198	0,93
8	414	723	Metil 1-metoxipírol-2-carboxilato	10,23	C7H9NO3	155	5,51
9	814	845	2-hexil-1-octanol	6,04	C14H30O	214	2,41
10	744	818	(2,4,6-TrimetilCiclohexil)metanol	6,96	C10H20O	156	3,82
11	479	769	(R)-3-Benzil-2-propanol-2	24,39	C16H18O2	242	5,1
12	591	878	(3-Ciano-5-fluorofenoxi) Amina	6,85	C7H5FN2O	152	4,21
13	781	782	1-Dodecanol, 2-Hexil	3,77	C18H38O	270	1,42
14	758	772	Hidroximetilciclododecano	10,45	C13H26O	198	4
15	778	796	Ácido tricloroacético, éster hexadecilo	4,34	C13H33C13O2	386	3,41
16	785	801	Ácido tricloroacético, éster hexadecilo	4,97	C13H33C13O2	386	1,54
17	688	699	11,13-Dimetil-12-tetradecenol-1-acetato	10,93	C18H34O2	282	4,42
18	731	741	Neofitadieno 1-heptadeceno	6,39	C20H38	278	0,95
19	681	687	(CAS)	3,23	C17H34	238	2,9

20	773	785	Ácido tricloroacético, éster hexadecilo	3,33	C18H33C13O2	386	1,77
21	676	691	11,13-Dimetil-12-tetradecenol-1-acetato	21,94	C18H24O2	282	4,53
22	757	961	4,4-Dimetil-2-(-4-Nitrofenil)-1-(-4-Metoxifenil)-4,5,6,7-tetra-hidro H-indilona	92,59	C23H22N2O4	390	0,98
23	556	798	1-Meoxi-2-Metilsulfinilbenzeno	14,46	C8H10O2S	170	2,08
24	751	762	Dodecano, 1-ciclopentil-4-(3-ciclopentil)-(CAS) 25803	5,78	C25H48	348	3,85
25	803	803	1-Decanol, 2-octil	5,94	C20H42O	295	2,7
26	920	921	5-(p-Metoxifenil)-2-[(a-feniludrazino)benzilideno]-1,3,4-triazol	44,94	C29H25N5O2	475	3,82
27	769	779	1-Dodecanol, 2-Octil-	4,22	C20H42O	295	1,47
28	572	691	Perdeuteriobenzilideno-(N-Butil)Amina	5,23	C11H9D6N	161	2,51
29	762	773	Octacosiltrifluoroacetato	3,71	C30H57F3O2	506	1,14
30	749	781	1-hentetracontanol (CAS)	5,49	C41H84O	592	1,7

Esta figura mostra a composição elementar, peso molecular, fórmula molecular e a área de ocupação de cada um dos compostos.

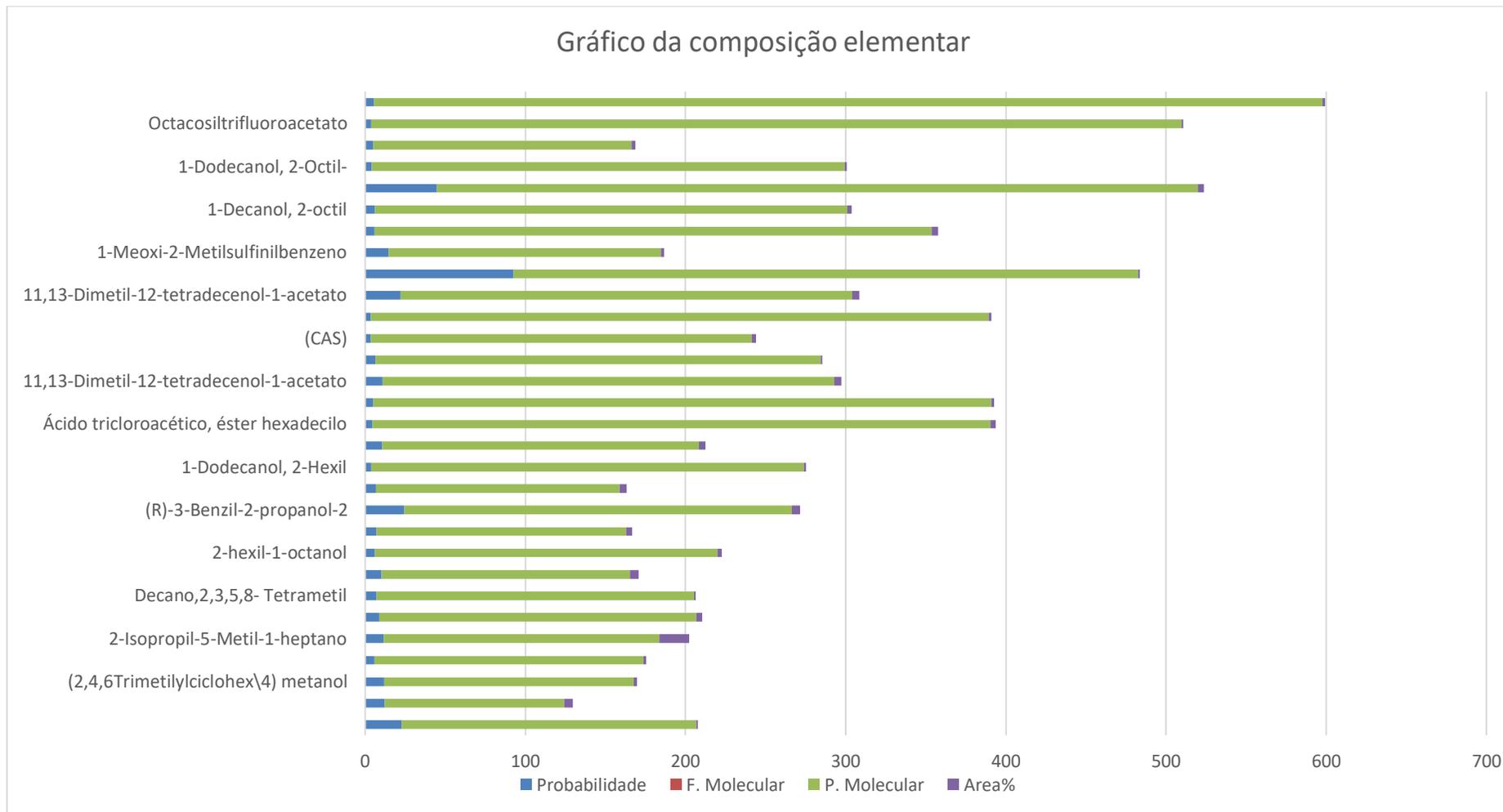


Figura 25: Gráfico da composição elementar da amostra 2.

Pode verificar-se dos resultados da Tabela 13 e do gráfico da figura 23 que, o combustível tem maior faixa de hidrocarbonetos de C7-C30.

4.3. Secagem do diesel sintético

No processo da secagem, verificou-se uma mudança de cor na primeira e na segunda amostra, tornando-se as amostras do diesel mais clara e com brilho característico (como se pode verificar na figura 25). Esta mudança de cor poder-se-á dever ao desaparecimento de alguns compostos presentes nas amostras do diesel, nomeadamente o desaparecimento do ácido mirístico (C14:0) e ácido lignocérico (C24:0), através da evaporação no processo de secagem.

4.4. Massa específica

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para a massa específica das amostras colhidas em diferentes tempos enquadram-se, mas não na sua totalidade nos valores exigidos pela norma EN 15940, EN 14214 e pelo Diploma Ministerial n.º95/2018 somente a amostra 1 e 2 enquadram nas normas em estudo, tendo intervalos de $(860-900 \frac{kg}{m^3})$, conforme pode-se ver na tabela 5, isto deve-se as propriedades do plástico de alta densidade, pós na recolha da terceira amostra é possível verificar-se um teor de resíduos contido com o diesel produzido, sendo este já contaminado.

4.5. Viscosidade cinemática a 40 °C

Quanto aos resultados obtidos para a viscosidade das amostras colhidas, pode-se fazer uma análise da influência da temperatura nas amostras colhidas e, observou-se que há medida que a temperatura aumenta há tendências acentuadas da redução da viscosidade cinemática, conforme pode-se ver na tabela 6, onde os resultados encontram-se em $\frac{m^2}{s}$, sendo assim conclui-se que a viscosidade das amostras colhidas se enquadra nas normas com intervalos de $35 \frac{m^2}{s}$, e amostra 3 tem viscosidade de 40°C acima de $50 \frac{m^2}{s}$.

4.6. Índice de acidez

Os cálculos necessários para a determinar o índice de acidez encontram-se descritos no ponto 6.1 com os seus resultados na tabela 8, através da análise dos resultados conclui-se que os valores do índice de acidez enquadram-se nos valores exigidos pela norma EN 15940, EN

14214 e pelo Diploma Ministerial n.º95/2018. Estando abaixo do limite máximo permitido (0,50mg KOH/g)

4.7. Poder Calorífico

O poder calorífico de uma dada substância consiste na quantidade total da energia térmica que a sua combustão completa, na presença de ar, liberta por unidade de massa ou de volume. De entre os restantes produtos de combustão, são formadas moléculas de H₂O. É neste especto que se diferencia o poder calorífico superior (PCS) do inferior (PCI). No PCS, o calor de combustão despendido na vaporização das moléculas de água formadas é contabilizado como energia, uma vez que durante o processo esta é condensada, e assim aproveitada a sua entalpia de condensação. Já no PCI, apenas é contabilizado como energia útil, o calor de combustão que não participa no processo de vaporização, resultando assim na perda da entalpia de vaporização das moléculas de água formadas durante o processo.

No caso de uma mistura de substâncias, como é o caso do gás resultante da pirólise, tanto o PCS como o PCI, podem ser calculados através do somatório da multiplicação das concentrações relativas dos compostos presentes na mistura, C_i , pelos respetivos valores tablados do poder calorífico superior, PCS_i , ou inferior, PCI_i . (Ćwik, A., 2014).

4.8. Índice de Iodo

Os cálculos necessários para a determinação do índice de iodo encontram-se descritos no Anexo VII com os seus resultados na tabela 8 página 37, onde através da análise dos valores obtidos o índice de iodo não se enquadra nos valores exigidos pela norma EN 15940, EN 14214 e pelo Diploma Ministerial n.º95/2018. Com valores exigidos de (120 g iodo/100 g), ou seja, estes lotes de diesel são bastante instáveis que o esperado. Em contrapartida, a amostra 2 é a amostra que mais se aproxima do limite máximo permitido pela norma EN 14214, embora mesmo assim esteja acima desse limite. Quanto mais ligações duplas e triplas tiver a amostra do diesel face às ligações simples, mais instável é o diesel e maior o seu índice de iodo. Sendo assim, pode concluir-se que o diesel produzido da segunda amostra é mais estável que as restantes amostras, ou seja, apresenta menor número de ligações duplas e triplas faces as restantes amostras.

4.9. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade à oxidação pode ser caracterizada pelo período ou tempo de indução obtido quando amostras de diesel são submetidas a um processo de oxidação acelerado, pelo método RANCIMAT que se baseia em normas padronizadas (EN 15940 com tempo máximo de 2 horas, EN 14214: tempo máximo de 6 horas) e Diploma Ministerial n.º95/2018 (tempo máximo de 2 horas) segundo a ASTM D2274/ ISO 12205.

Tabela 14: Estabilidade Oxidativa das amostras de Diesel

Amostras de diesel	Tempo de indução (h)	Tempo de indução padronizado (h)	Referência
1	0.42	2	EN15940
2	0.22	6	EN 14214
3	0.18	2	Decreto 95/18

O período de indução (ou tempo de indução) é um parâmetro comparativo utilizado no controlo de qualidade da matéria-prima e de processos, contudo as amostras apresentam valores baixos em relação aos padrões estabelecidos pelas normas em uso. Este resultado pode provavelmente ser justificado pelas condições de armazenamento a que as amostras foram sujeitas, geralmente as condições favoráveis são (21 - 23 °C), o que influenciou no comportamento dos parâmetros de qualidade: espectrofotometria, viscosidade cinemática, índice de acidez e teor de polímeros por cromatografia, por se tratar de um material volátil seria necessário o armazenamento das amostras em uma geleira específica, ou somente com o material em estudo de modo a não alterar as propriedades do material.

4.9.1. Balanço Mássico e Análise gasométrica

Apos a pesagem e início da experiência, pode verificar-se ausência de fugas no aparelho e no fim da experiência verificou-se, o interior da panela de pressão, de modo a verificar se há ou não a presença de resíduos, constatando a ausência da mesma pode concluir-se que o rendimento da produção é de 100% e quanto a análise gasométrica verificou-se 5% de Metano, 18,2 de dióxido de carbono, 8,2% de oxigénio e 37,8 de outros gases, sendo assim vemos que o gasómetro só pode verificar 69,2% dos gases da produção.



Figura 26: a) Pesagem antes da reação; b) Análise no gasómetro; c) Fim da reação

A proporção mássica de produção é de 1:1, ou seja, pesou-se 0,50g e obteve 0,50 ml do diesel sintético ao pesar a) 0,50g de plástico pesado c) sem resíduos, com um rendimento de 100%.

5. Conclusão

Com a realização do trabalho foi possível aprofundar conhecimentos sobre a pirólise, como meio de produção do diesel sintético através de um resíduo sólido concretamente o plástico do tipo, PEAD (polietileno de alta densidade) tendo-se concluído o seguinte:

Através da análise e discussão de resultados foi possível produzir o diesel sintético, avaliar a qualidade do diesel sintético produzido, analisar o diesel sintético produzido pela norma EN 15940, EN 14214 e pelo Diploma Ministerial n.º95/2018 e avaliar o mesmo através da análise e discussão de resultados obtidos verificamos que o diesel sintético pode ser um potencial substituto do diesel e outros combustíveis, não só pelas características químicas e físicas, mas também por ser um combustível que permite dar alguma independência energética face aos combustíveis fósseis. A produção do diesel sintético pelo método de pirólise pode necessitar de adaptações, que visam na melhoria da produção, como o uso de catalisadores para acelerar a reação de pirólise o que pode diferir na sua qualidade. Notou-se que no processo de separação do diesel sintético dos resíduos, uma extrema necessidade de proceder ao processo da lavagem pois, não é todo o resíduo que é removida do diesel, sendo assim prosseguindo a secagem onde podemos verificar a mudança da cor nas amostras 1 e 2 devido ao desaparecimento do ácido mirístico (C14:0) e ácido lignocérico (C24:0), através da evaporação no processo de secagem. No que diz respeito ao índice de iodo não se enquadra nos valores exigidos pela norma EN 15940, EN 14214 e pelo Diploma Ministerial n.º95/2018. Com valores exigidos de (120 g iodo/100g). Em contrapartida, a amostra 2 é a amostra que mais se aproxima do limite máximo permitido pela norma EN 14214, embora mesmo assim esteja acima desse limite. Quanto mais ligações duplas e triplas tiverem as amostras face às ligações simples, mais instável é o diesel e maior o seu índice de iodo. Sendo assim, pode concluir-se que o diesel produzido da segunda amostra é mais estável que as restantes amostras, ou seja, apresenta menor número de ligações duplas e triplas, face as restantes amostras. Apesar de não ser um método sistematizado para o controlo da qualidade do diesel, a espectroscopia FTIR permite obter um conjunto de informações bastante relevantes. A determinação destas ligações e vibrações foi efetuada a partir da literatura e pela comparação com outros espectros de infravermelho como apresentado comparando estes espectros com o espectro de infravermelho apresentados na Figura 30 (diesel usado como referência) pode-se concluir que existe uma grande semelhança entre eles, a comparação entre os espectros de infravermelhos permite detetar a presença de alguns ácidos (oleico e linoleico) e ésteres através da presença da vibração característica destes, cujos

números de onda são de 723 cm^{-1} e $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. No que tange a diferenças entre as amostras de diesel em estudo pode-se concluir que não existem diferenças significativas e assemelham-se ao diesel mineral. Sendo assim, o controlo da qualidade possibilita a garantia de produção de um diesel com características uniformes, sem colocar em risco a segurança e o rendimento dos veículos. A título de conclusão, pode dizer-se que o diesel sintético a partir do plástico é uma aposta com futuro e pode ser visto como um investimento mais intenso, pois o que faz ser visto como um combustível alternativo e de extrema importância é o facto de permitir a reciclagem dos RSU concretamente o plástico, sendo que o custo para angariação desta matéria-prima é menor comparando com o processo de produção do diesel sintético.

6. Bibliografia

Antelava, A., 2019. *Plastic Solid Waste (PSW) in the Context of Life Cycle Assessment (LCA) and Sustainable Management.* [Online]

Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00267-019-01178-3>
[Acedido em 14 Dezembro 2020].

BLT wieselburg, 2004. *Review on synthetic diesel standardization world-wide.* Wieselburg: IEA Bioenergy.

Chanashetty, V. B. & Patil, B. M., 2015. Fuel from Plastic Waste. *International Journal on Emerging Technologies*, VI (2), pp. 121-128.

Comăniță, E. D., Hlihor, R. M., Ghinea, C. & Gavrilesu, M., 2016. Occurrence of plastic waste in the environment: Ecological and health risks. *Environmental Engineering and Management Journal*, 15(3), pp. 675-685.

Ćwik, A., 2014. *Fuel from Waste - Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuels. Thesis to obtain the Master of Science Degree.* Lisboa: Instituto Superior Técnico Lisboa.

De lima , E. R. L., 2021. *Estudo de processo de lavagem durante a separação da mistura resíduos/diesel Sintético.* [Online]

Gunther WMR, Grimberg E. Directrices para la gestión integrada y sostenible de residuos sólidos urbanos en América Latina y Caribe. São Paulo: AIDIS/IDRC; 2006.

Available at: [. Https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/estudo-do-processo-de-lavagem-durante-a-separacao-da-mistura-residuos-diesel-sintetico-](https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/estudo-do-processo-de-lavagem-durante-a-separacao-da-mistura-residuos-diesel-sintetico-)

Langa, J. M. D. R. C., 2014. Gestão de resíduos sólidos urbanos em Moçambique, responsabilidade de quem? *Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades*, 02(2318-8472), pp. 92-105.

Lôbo, I. P., Ferreira, L. C. & da Cruz, R. S., 2008. diesel sintético: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, 32(6), pp. 1596-1608.

Mucavele, J., 2016. *Gestão de resíduos sólidos urbanos em Moçambique: O caso específico do Município de Maputo.* [Online]

Available at: _____

http://www.apesb.org/downloads/9_JTIC_2015_Apresentacoes/Joa%CC%83o%20Mucavele-Moc%CC%a7ambique_9%C2%AAJTIR-vianacastelo_set2015.pdf

[Acedido em 14 Dezembro 2020].

Panda, A. K., 2011. *Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics. Thesis for the degree of Doctorate of Philosophy in Chemical Engineering*, Rourkela: Chemical Engineering Department, National Institute of Technology Rourkela.

Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. & karoua, M., 2018. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Volume 567, pp. 1-9.

Sophonrat, N., 2019. *Pyrolysis of mixed plastics and paper to produce fuels and other chemicals. Doctoral Dissertation*, Estocolmo: KTH Royal Institute of Technology.

UNEP, 2009. *Converting Waste Plastics into a Resource: Compendium of Technologies*. Osaka: UNEP.

Wirawan, R. P. & Farizal, 2019. Plastic Waste Pyrolysis Optimization to Produce Fuel Grade Using Factorial Design. *E3S Web of Conferences*, Volume 125, pp. 1-7.

B. H. Diya'uddeen, A. Abdul Aziz, W. Daud e M. Chakrabarti, "Performance evaluation of diesel from used domestic waste plastic: A review," *Process Safety and Environmental Protection*, pp. 164-179, 2021.

R. Gomes, *Manual do Diesel Sintético*, Lisboa - Porto: Litexa editora, LDA, 2006. [Acedido em 12 Abril 2022].

S. Corgo e Silva, *Breve enciclopédia do diesel*, Maia: Vida Económica, 2009. [Acedido em 3 Maio 2022].

"Wikipedia," [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hexadecane>. [Acedido em 23 Março 2021].

"Wikipedia," [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid. [Acedido em 12 Janeiro 2022].

Anexos

Anexo I – Norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019

Tabela 15: Tabela de Parâmetros de qualidade da norma EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019 (SILVA, 2020)

propriedade		Valores Do Diesel mineral	EN 15940:2016 + A1:2018 + Ac 2019	EN 590:2013 + A1 2017	Astm D975 -202 D
Aparência a 25 °C		Limpo e Brilhante			
Número de Cetano		>70	≥70	≥51	≥40
Índice de Cetano		Desnecessário	Desnecessário	≥46	≥40
Densidade a 15 °C	kg/m ³	780	765-800	820, 840, ≥800	Desnecessário
Aromáticos totais	%(m/m)	Abaixo do limite de detecção	≤ 1.1	Não estabelecido pela EN 590	≤ 35
Poliaromáticos	%(m/m)	Abaixo do limite de detecção	Não estabelecido pela EN 15940	≤ 80	
Sulfuretos	mg/kg	≤ 5	≤ 5	≤ 10	≤ 15
Conteúdo em EMAG	%(v/v)	0	≤ 7	≤ 7	≤ 5
Ponto de Inflamação	°C	>70	>55	>55	≥ 52
Resíduo carbonoso a 10% de destilação	%(m/m)	< 0.1	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.35
	%(m/m)	< 0.001	≤ 0.010	≤ 0.010	≤ 0.1
Água	%(m/m)	< 0.010	≤ 0.020	≤ 0.020	
Contaminação total	mg/kg	< 12	≤ 24	≤ 24	
Água e sedimentos	%(v/v)	< 0.01			≤ 0.05
Corrosão em cobre		Classe 1a	Classe 1	Classe 1	Classe 3
Estabilidade oxidativa	g/m ³ h	< 2 Não relevante	≤ 25 ≥20	≤ 25 ≥20	
Lubricidade a 60°C	μm	< 460 = 650	≤ 460	≤ 460	≤ 520
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3	2.000...4.500	2.000...4.500 1200...4.000	
Ponto de fervura	°C	200	Reportar		
Vaporização a 250°C	%(v/v)	5	<65	<65	
Vaporização a 350°C	%(v/v)	>97	≥85	≥85	
Destilação a 90% (v/v)	°C				282...338
Destilação a 95% (v/v)	°C	295	≤ 360	≤ 360	
Ponto de Nuvem	°C	Frio severo	EN 590	≤ -10...<-34°	
CFPP	°C	Próximo ao ponto de nuvem		≤ +5...<-44°	
Aditivo Antiestético		Adicionado			
Condutividade	pS/m	≥50			≥25

Anexo II – Diploma Ministerial n.º 95/2018 de 7 de Novembro

Características	Unidade	Limites		Método*)
		Mín.	Máx.	
Densidade a 15°C.....	Kg/l	A reporter (a)	A reportar	ASTM D1298/ ASTM D4052/ ISO3675/ ISO12185
Densidade a 20°C		0,8150	0,8470	
Aparência.....	-	Límpido, sem água ou partículas em suspensão		ASTM D 4176 ou Inspeção visual
Índice de Cetano ^(b)		48 (45)		ASTM D4737/ ASTM D976/ ISO4264
Número de Cetano ^(b)		48		ASTM D613/ ASTM D6890/ ASTM D7170/ ASTM D7668/ ISO5165/ IP41
Viscosidade cinemática a 40°C.....	cSt	2,200	4,300	ASTM D445/ ASTM D7042 ISO3104
Teor de enxofre total.....	ppm	-	50	ASTM D5453/ ASTM D4294/ ISO20846/ ISO20884
Corrosão na lâmina de cobre.....	-	-	1	ASTM D130/ ISO2160
Estabilidade à oxidação.....	mg/100 ml	-	2	ASTM D2274/ ISO12205
Lubricidade a 60°C.....	µm	-	460	CECFO6-A/ ASTM D7688/ ASTM D6079/ ISO12156-1.3
Teor de EMAG (éster metílico de ácido gordo) em volume (c)	% V/V	-	não detectável	ASTM D7371/ EN 14078/

Figura 27: A: Ilustração da tabela de parâmetros de qualidade do Diploma Ministerial N.º 95/2018 (SILVA, 2014)

Características	Unidade	Limites		Método*)
		Mín.	Máx.	
Ponto de inflamação.....	°C	60		ASTM D 93/ ISO2719
Temperatura limite de filtrabilidade: - de 1 de Abril a 31 de Setembro..... - de 1 de Outubro a 31 de Março	°C	-	- 4 3	ASTM D6371/ IP 309 EN116
Teor de cinzas (em massa)	%m/m	-	0,01	ASTM D482/ ISO 6245
Teor de água.....	mg/kg		200	IP438/ ASTM D6304/ ASTM D4377/ ISO12937/ IP356/
Índice de Acidez Total:	mgKOH/g		0,08	ASTM D974/ ASTM D664/ ISO 6618
Destilação: - T90 (90% evaporado e recolhido)	°C	-	340	ASTM D86/ ASTM D2887/ ISO3405/ ISO3924/
- T95 (95% evaporado e recolhido)..... - Ponto final.....			355 365	
Ponto de Névoa	°C		2	ASTM D2500/ ASTMD5771/ ASTM D5772/ ASTM D5773/ ISO3015/ IP219
Resíduo carbonoso (em massa)	%m/m		0,2	ASTM D524/ ASTM D4530/ ISO 10370
Contaminação total	mg/kg	-	24	IP 440 / ASTM D6217 / ASTM D7321/ EN 12662 /

Figura 28: B: Ilustração da tabela de parâmetros de qualidade do Diploma Ministerial N.º 95/2018 (SILVA, 2014)

Anexo III – Padronização de uma solução de tiosulfato de sódio

Preparação de uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Apesar de ser possível obter o tiosulfato de sódio com um elevado grau de pureza, existe pouca certeza na quantidade exata de água que contém. Por este motivo, não é uma substância apropriada para ser utilizada como padrão primário.

A – Preparação de 500 ml de uma solução de tiosulfato de sódio penta hidratado

- 1) Preparar cerca de 1 L de água fervida.
- 2) pesar num gobelé de 250 ml 12,4 g de sólido (MM=248,18 g/mol) e adicionar cerca de 150 ml de água fervida dissolvendo com a ajuda de uma vareta.
- 3) adicionar ao matraz cerca de 0,1 g de carbonato de sódio ou 3 gotas de clorofórmio para estabilizar a solução.
- 4) transferir para um balão de 500 ml e completar com água fervida.
- 5) guardar a solução num frasco devidamente rotulado e longe da luz até ao momento da sua utilização.

B – Preparação de 100 ml de uma solução padrão de iodato de potássio 0,014 mol/L

- 1) Pesar rigorosamente cerca de 0,3000 g de iodato de potássio (MM=214,6 g/mol) para um vidro de relógio.
- 2) transferir o sólido, para um balão volumétrico de 100 ml e perfazer o volume do balão com água fervida. Lavar, várias vezes, o vidro de relógio e o funil. Completar o volume do balão volumétrico e agitar para uma homogeneização completa. Guardar o balão devidamente rotulado.

$$CKIO_3 = \frac{\frac{0,3000 \text{ g}}{214,6 \text{ g/mol}}}{0,1 \text{ L}} \quad Eq. (2)$$

C – Preparação de 100 ml de uma solução de iodeto de potássio a 10%

- 1) Pesar 10,0 g de KI e adicionar cerca de 50 ml de água destilada dissolvendo com a ajuda de uma vareta.
- 2) transferir para um balão de 100 ml e completar com água destilada.

3) guardar a solução num frasco devidamente rotulado.

D – Padronização da solução de tiosulfato de sódio com a solução padrão de iodato de potássio

- 1) preparar uma bureta de 25 ml com a solução de tiosulfato de sódio.
- 2) para um matraz de 250 ml de boca larga medir com uma pipeta volumétrica 20,00 ml da solução padrão de iodato de potássio.
- 3) adicionar ao matraz 12 ml de solução de iodeto de potássio a 10%.
- 4) adicionar ao matraz na haste 3,5 ml de ácido sulfúrico a 1 M.
- 5) adicionar o tiosulfato da bureta à solução do matraz até o líquido ficar com cor amarelo claro (deve gastar cerca de 13 ml). Não é necessário registar este volume, e não deve voltar a encher a bureta, porque apenas interessa o volume final.
- 6) nesta altura deve interromper a adição de tiosulfato e diluir a solução do matraz até aproximadamente 150 ml com água destilada e adicionar 2 ml de solução de cozimento de amido.
- 7) prosseguir a titulação, com o mesmo matraz, até viragem da cor da solução de azul para incolor. Registar o volume total de tiosulfato de sódio gasto (deve gastar mais cerca de 2 ml, dando um volume total de aproximadamente 15 ml).

$$C_{Tiosulfato} = \frac{6 \times CKIO_3 \times VKIO_3}{V_{Tiosulfato}} \quad Eq. (3)$$

$$1^{\circ} \text{ensaio: } C_{TIO1} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,35} = 0,1292 \text{ mol/L (20)}$$

$$2^{\circ} \text{ensaio: } C_{TIO2} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,45} = 0,1283 \text{ mol/L (21)}$$

$$3^{\circ} \text{ensaio: } C_{TIO3} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,40} = 0,1288 \text{ mol/L (22)}$$

sendo assim,

$$\bar{C}_{Tiosulfato} = 0,1288 \text{ mol/L}$$

Anexo IV - Procedimento para a Lavagem do diesel

Nesta fase:

- ① Medir o volume de diesel produzido e adicionar 50% do respetivo valor em água destilada;
- ② Agitar de forma mecanizada recorrendo a um agitador magnético durante 5 minutos a baixas rotações (cerca de 100 rpm);
- ③ No final deve-se realizar uma nova separação de fases, onde a fase leve rica em diesel sintético e uma fase pesada rica em água estão misturados;
- ④ Seguindo o procedimento descrito, realizar se a 3 lavagens ao diesel.
 - ✧ 1ª lavagem ficou na ampola durante 1 dia;
 - ✧ 2ª lavagem ficou a repousar durante 1 manhã;
 - ✧ 3ª lavagem ficou no decantador de bromo durante cerca de 60 minutos, até que se observe uma fase uma fase de diesel relativamente límpida, não sendo necessário efetuar mais lavagens.

Anexo V–Procedimento para a determinação da Massa específica

Reagentes: Água destilada, diesel.

material: Picnómetro, Balança analítica, Termómetro da marca arterial.

esta determinação é realizada de acordo com a Norma np 938 (1998), onde os resultados são apresentados em Kg/m³:

- ① medir as seguintes massas em gramas (g):
 - ✧ m₁: massa do picnómetro vazio;
 - ✧ m₂: Massa do picnómetro cheio de água destilada;
 - ✧ m₃: massa do picnómetro cheio de diesel.
- ② Calcular a impulsão sofrida no ambiente do prato da balança analítica pelo picnómetro (A. Expresso em gramas (g).

$$A = 0,0012 \times (m_2 - m_1). \quad Eq. (4)$$

- ③ Determinar a capacidade do picnómetro (V_t em cm³):

$$V_t = \frac{m_2 - m_1 + A}{\rho_{H_2O T}} \quad Eq. (5)$$

Sendo $\rho_{H_2O T}$ a massa volúmica da água à temperatura ambiente T, sendo V_t igual a 0.01006 m³.

(Os valores da massa volúmica da água para a temperatura ambiente podem ser obtidos através de tabelas provenientes das literaturas).

$$\rho_{diesel T} = \frac{m_3 - m_1 + A}{V_t} \quad Eq. (6)$$

- ④ Determinar a massa volúmica do diesel à temperatura de referência, em g/cm³:

$$\rho_{diesel T} = \frac{m_3 - m_1 + A}{V_t} \quad Eq. (6)$$

Conversão para unidades de de SI de acordo com a Norma EN 14214.

$$1 \frac{g}{cm^3} \times \frac{1kg}{1000g} \times \frac{10^3 \times 10^3 cm^3}{1m^3} = 1 \times 10^3 \frac{cm^3}{m^3}$$

⑤ Determinar a massa volúmica do diesel a 15°C, em kg/m³:

$$\rho = \rho_{diesel\ T} + 0,723 \times (T - 15) \text{ Eq. (7)}$$

Onde:

T . É a temperatura ambiente para gamas de temperatura de 20°C a 60°C.

Anexo VI– Procedimento para a determinação da Índice de acidez

Reagentes: Diesel, Éter dietílico, Etanol 95%, Fenolftaleína, Hidróxido de potássio (KOH) a 0,1 mol/L.

Material: Balança analítica, Balão Erlenmeyer, Microbureta, pipeta, Proveta graduada.

- ① Preparar a mistura na razão de 1:1 de éter dietílico e etanol que servirá de dissolvente para o diesel. Em seguida, preparar a bureta graduada com a solução de KOH a 0,1 mol/L que será o titulante.
- ② Colocar o balão Erlenmeyer na balança analítica e pesar 20 g do diesel.
- ③ Com o auxílio de uma proveta de 100 ml, medir 100 ml da mistura de éter dietílico e etanol, verter para o balão Erlenmeyer e adicionar ainda 4-5 gotas de fenolftaleína ao balão.
- ④ Titular a amostra com a solução de KOH a 0,1 mol/L até se verificar uma mudança de coloração transparente para rosa. Agitar e verificar a permanência da cor rosa durante 15 segundos. Finalmente, registrar o volume gasto na titulação (v).

Com o volume de titulante registado deve-se utilizar o seguinte cálculo para a determinação da acidez do diesel sintético:

$$Vácido = \frac{56,1xvxc}{m} \quad Eq. (8)$$

Onde:

$Vácido$ é o valor de acidez do diesel (mg KOH/g);

v é o volume da solução padrão volumétrica de hidróxido de potássio (ml);

c é a concentração da solução padrão volumétrica de hidróxido de potássio (0,1 mol/L);

m é a massa de diesel utilizado para análise (g);

56,1 é a massa molecular do hidróxido de potássio (g/mol) (Ricardo Saiote, 1999).

Anexo VII- Procedimento para a determinação do ÍNDICE DE IODO

Reagentes: diesel sintético, Iodeto de potássio, Tiosulfato de sódio, Gotas de amido, Ciclo hexano, Ácido acético, Reagente Wijs, Água destilada.

Material: Balão Erlenmeyer, Balança analítica.

- ① Pesar entre 0,13 g e 0,15 g de diesel sintético para um balão Erlenmeyer e deixar um vazio para ser o branco.
- ② Adicionar 20 ml de solvente (ciclo hexano e ácido acético na razão 1:1).
- ③ Adicionar 25 ml de reagente Wijs.
- ④ Rolhar o balão Erlenmeyer a guardar durante 1 hora em lugar escuro.
- ⑤ Adicionar 20 ml de iodeto de potássio (100 g/L).
- ⑥ Adicionar 150 ml de água destilada.
- ⑦ Titular com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até a solução ficar amarelo-claro.
- ⑧ Adicionar umas gotas de amido até escurecer bastante a solução.
- ⑨ Continuar a titulação até a solução apresentar uma coloração branca.

O valor de iodo é obtido pelo seguinte cálculo:

$$V = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 12,69}{m} \text{ Eq. (9)}$$

Onde:

V é o valor de iodo do diesel (g iodo/100g FAME);

V_b é o volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco (ml);

V_a é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do diesel (ml);

C é a concentração de tiosulfato de sódio (0,1 mol/L);

m é a massa de diesel (g). (Kaewbudde, 2020)

Anexo VIII – Gráficos da análise da estabilidade oxidativa (Rancimat 743)

