

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Orientação:



**À minha mãe**

**Agradecimentos**

Aos meus Pais pelo esforço, dedicação, apoio e oportunidade concedida

À Cris pelo apoio e omnipresença

Ao Engenheiro Crispim pela orientação, persistência e ajuda

À Engenheira Alzira pela introdução ao mundo da cortiça

Às Engenheiras Marília e Paula e ao Engenheiro Tomás pela ajuda laboratorial

À Engenheira Filomena Pinto pelo apoio concedido

## Resumo

Este trabalho teve como objectivo a avaliação da actual situação da indústria corticeira, o levantamento de eventuais possibilidades de inovação e o estudo de um caso promissor. Como caso promissor, decidiu-se estudar o efeito da pirólise nos resíduos de cortiça.

A análise da situação actual da indústria corticeira aponta para a procura de novos produtos no sentido de alargar o mercado e promover um melhor escoamento deste recurso natural. Apesar de todos os esforços efectuados até ao momento, verifica-se que a indústria vinícola continua a ser o principal mercado da cortiça.

O avanço da tecnologia tem permitido o desenvolvimento de novos produtos, alguns ainda em fase de desenvolvimento, e aponta para um potencial de inovação a vários níveis: ao nível do processo de transformação, no sentido da sua optimização; ao nível do desenvolvimento de novos produtos dado o potencial já demonstrado pela cortiça em desenvolvimentos recentes; ao nível da valorização de resíduos como, por exemplo, a consolidação de processo de recuperação de taninos da água de cozedura, a obtenção de suberina e poliois do pó e aparas de cortiça e a pirólise das aparas e pó de cortiça.

Como estudo de caso, efectuou-se o estudo do efeito da pirólise em resíduos de cortiça natural, para se poder conhecer as características dos produtos obtidos bem como as condições óptimas de operação. Nesta fase inicial e optou-se por se analisar as propriedades parte sólida de modo a saber as alterações sofridas durante a pirólise e estas podem apresentar uma mais-valia para o mercado corticeiro. Para efectuar o respectivo trabalho, recorreu-se a um forno pirolítico horizontal tipo Splitz e utilizou-se cortiça natural com granulometria entre 2,88 e 4,00mm.

A pirólise foi realizada entre a gama de temperaturas de 400 e 900°C e para duas rampas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min. O estudo experimental revela que na gama de temperaturas entre os 600 e 800°C é onde a carbonização do resíduo está completa, sendo para essa mesma gama de temperaturas que se verifica, no resíduo carbonoso, um maior teor de carbono. Relativamente às rampas de aquecimento estas não apresentam efeitos significativos nas massas e teores de carbono no resíduo carbonoso final. Verificou-se também, que o teor de hidrogénio diminui com o aumento da temperatura.

Conclui-se que a pirólise consegue degradar os resíduos de cortiça levando à libertação de compostos que poderão ser uma mais-valia.

**Palavras-chave:** cortiça, inovação, pirólise.

## **Abstract**

This work aimed to evaluate the current situation of the cork industry, the survey on the possibility of innovation and a case study promising. As if promising, we decided to study the effect of pyrolysis in cork waste.

The analysis of the current situation of the cork industry points to the demand for new products to broaden the market and promote a better flow of this natural resource. Despite all the efforts, it appears that the wine industry remains the main market of the cork.

The evolution of technology has allowed the development of new products, some still under development, and points to a potential for innovation at various levels: the level of the transformation process in the sense of optimization, the level of development of new products such a potentially already demonstrated by recent developments in cork, at the level of recovery of waste, for example, the consolidation process of recovery of tannins from the cooking water, to obtain polyols and suberin from cork powder or chips and pyrolysis of chips and cork powder.

As a case study, we carried out the study of the effect of pyrolysis residues on natural cork, in order to know the characteristics of the products obtained and the optimal operation. At this early stage, we chose to analyze the properties of the solid, in order to know the changes made by the pyrolysis and if these may have an added value to the market for cork. To this work, we used a horizontal type pyrolytic oven Splitz. Cork was used with a particle size between 2.88 and 4.00 mm.

Pyrolysis was made between the temperature range of 400 to 900 ° C and for two heating rate of 5 ° C / min and 10 ° C / min. The experimental study reveals that, in the temperature range between 600 and 800 ° C, the carbonization of the residue is complete, and for this same range of temperatures that occurs in the carbonaceous residue, a higher carbon content. The heating rates do not have significant effects on mass and concentration of carbon in the final carbonaceous residue. It was also found that the hydrogen content decreases with increasing temperature.

It is concluded that the pyrolysis can degrade the waste cork leading to the release of compounds that may be an added advantage.

**Keywords:** cork, innovation, pyrolysis

## Índice

1	Objectivo e Fundamentação do trabalho	9
2	A indústria corticeira	10
2.1	A origem da cortiça	10
2.2	Composição e características da cortiça	11
2.3	A Indústria Transformadora	12
2.3.1	Sectores de Transformação	12
2.3.2	Produção de rolhas de cortiça natural	13
2.3.3	Produção de granulados	16
2.3.4	Produção de aglomerado puro	16
2.3.5	Produção de aglomerado composto	17
2.4	Produtos de cortiça	17
2.5	Produtos de Cortiça por sector	18
2.5.1	Alimentar	18
2.5.2	Construção Civil	19
2.5.3	Desporto	20
2.5.4	Calçado	21
2.5.5	Vestuário	22
2.5.6	Acessórios	22
2.5.7	Indústria em geral	22
2.6	Impacto Ambiental da Indústria Corticeira	23
2.7	Potencial de inovação no sector da cortiça	24
3	Avaliação do potencial de inovação no sector corticeiro	26
3.1	Inovação na área do processo e produtos	26
3.1.1	Inovação no processo de transformação	26
3.1.2	Inovação no desenvolvimento de novos produtos	26
3.2	Inovação na área ambiental e valorização dos resíduos	27
3.2.1	Consolidação do processo de recuperação de taninos da água de cozedura	27
3.2.2	Obtenção de suberina e poliois a partir da cortiça	28
3.2.3	Pirólise das aparas e pó da cortiça e seu potencial energético	29
4	Estudo da pirólise e potencial energético dos resíduos de cortiça	30
4.1	Introdução	30
4.2	Trabalho experimental	31
4.3	Resultados e Discussão	33
5	Conclusões	38



## **Índice de Figuras**

Figura 2.1 - Distribuição Mundial e Nacional de Sobreiros	11
Figura 2.2 - Distribuição Nacional das Indústrias Transformadoras	12
Figura 2.3 - Diagrama do processo de produção típico das Rolhas de Cortiça Natural (Fonte: Guia Técnico da Indústria da Cortiça)	15
Figura 2.4 - Diagrama do processo de produção típico da Actividade Granuladora (Fonte: Guia Técnico da Indústria da Cortiça)	16
Figura 2.5 - Diagrama do processo de produção típico do Aglomerado Negro (Fonte: Guia Técnico da Indústria da Cortiça)	17
Figura 2.6 - Distribuição de Vendas de Cortiça por Produto	18
Figura 4.1 - Esquema representativo da instalação utilizada nos ensaios	32

## **Índice de Tabelas**

Tabela 4.1 – Valores dos teores de Carbono (C), Hidrogénio (H) e Azoto (N) existentes nos resíduos carbonosos para as duas rampas de aquecimento e as diferentes temperaturas estudadas

36

## **1 Objectivo e Fundamentação do trabalho**

Numa época de grande instabilidade financeira, é natural que as indústrias, de um modo geral, procurem novos e diferentes produtos para fazer face à instabilidade dos mercados, de modo a garantirem a sobrevivência num meio cada vez mais difícil e competitivo. Assim, as indústrias apostam cada vez mais numa diversificação dos seus produtos de modo a poderem concorrer em diferentes áreas de mercado, libertando-se assim de uma excessiva dependência de apenas uma área de negócio.

Uma indústria que apresenta uma excessiva, senão quase total, dependência de apenas um mercado de negócio, é a indústria corticeira, sendo essa pertença relativa ao sector rolheiro. Como é do conhecimento geral, as rolhas são o expoente máximo, no que a comércio diz respeito, da indústria da cortiça. No entanto, não é neste produto que se esgota a aplicação da cortiça. Actualmente, a cortiça, além do sector vinícola, tem aplicação nos sectores da construção, do vestuário, ambiental, do desporto, da indústria automóvel, entre outros[1]. Apesar desta variedade de aplicações da cortiça, a verdade é que as rolhas representam mais de 60% do que é produzido [2], sendo que o restante não apresenta um valor de mercado capaz de libertar a indústria corticeira da dependência do sector vinícola. A grande visibilidade que o sector vinícola provoca na cortiça através das rolhas pode criar a ilusão de que esta é a única aplicação que a cortiça tem. De forma a libertar-se, a corticeira está a tentar colocar a cortiça na “moda”, através de campanhas de sensibilização/informação, bem como a apostar na I&D de modo a conseguir obter produtos com um peso efectivo no sector de negócio da cortiça. Como a maioria dos materiais, a cortiça apresenta vantagens e desvantagens. Uma vantagem é o facto de ser um produto natural e com propriedades únicas além de ser um material amigo do ambiente. As desvantagens prendem-se com o seu aspecto característico, que não é fácil de agradar, e com o seu preço, que nem sempre é competitivo.

A justificação para este trabalho prende-se com o facto de o mercado da cortiça representar uma parte importante do PIB, o que faz dele um dos sectores mais importantes, bem como tentar libertar este mercado da excessiva dependência do sector vinícola.

Assim, este trabalho teve como objectivo a avaliação da actual situação da indústria corticeira, o levantamento de eventuais possibilidades de inovação e o estudo de um caso promissor. Como caso promissor, decidiu-se estudar o efeito da pirólise nos resíduos de cortiça.

## 2 A indústria corticeira

### 2.1 A origem da cortiça

A cortiça provém do sobreiro, cujo nome científico é *Quercus suber L.*, que é uma espécie de carvalho, angiospérmica e dicotiledónea que pertence ao género *Quercus* e à família *Fagaceae* [3].

Vulgarmente, a cortiça é conhecida com a casca do sobreiro. A nível científico, a cortiça define-se como “o parênquima suberoso originado pelo meristema súbero-felodérmico do sobreiro (*Quercus suber L.*), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos” [1].

A extracção da cortiça do sobreiro tem o nome de descortiçamento e é realizada manualmente por operadores especializados. Existem já máquinas de descortiçamento, no entanto ainda se encontram em fase de implementação não sendo utilizadas na prática [3]. A extracção manual é realizada com auxílio de um machado e a cortiça é obtida em forma de pranchas curvas e rectangulares. A primeira extracção de cortiça, por lei, só pode ser realizada quando o sobreiro tiver 70cm de perímetro a uma altura de 1,30m do solo, estando estas características disponíveis aproximadamente ao fim de 25 anos [1]. A primeira cortiça que se obtém chama-se cortiça virgem e tem uma superfície muito irregular. O segundo descortiçamento ocorre passados nove anos e a cortiça obtida tem o nome de cortiça secundeira, apresentando menos irregularidades que a cortiça virgem. O produto principal, onde se reúnem as melhores características para utilização, aparece após o terceiro descortiçamento, sendo o produto de aí em diante denominado de cortiça amadia. Os descortiçamentos são definidos na lei e devem ter um período mínimo de 9 anos entre cada um, podendo excepcionalmente ser de 7 ou 8 anos. O Decreto-Lei nº 169/2001 de 25 de Maio define a legislação para a protecção do sobreiro e da azinheira. A época de descortiçamento ocorre geralmente entre o mês de Maio e de Agosto [3].

Cerca de um terço da área mundial de sobreiros está situada em Portugal, da qual mais de 70% está localizada no Alentejo. A figura 2.1 permite verificar a distribuição mundial e nacional da área de sobreiros [2].

## Distribuição Mundial e Nacional de Sobreiros

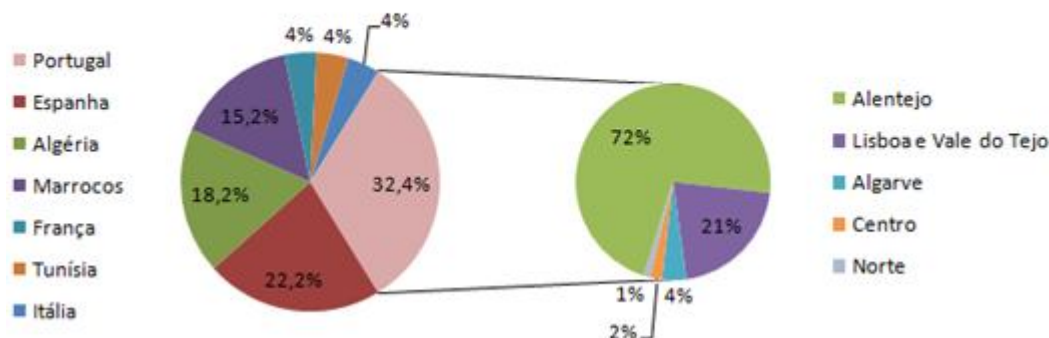


Figura 2.1 - Distribuição Mundial e Nacional de Sobreiros [2]

### 2.2 Composição e características da cortiça

A composição da cortiça já é estudada desde há muitos anos, não sendo uma tarefa fácil dada a complexidade da sua matriz [1]. Geralmente a composição química da cortiça é dividida em cinco grupos:

Suberina (ácidos gordos), Lenhina; Polissacáridos, Taninos e Ceróides.

Devido ao facto de a cortiça ser um material natural, é normal que a quantidade dos seus constituintes sofra algumas variações influenciadas pelas diferentes condições e formas de crescimento do sobreiro. Outro factor que pode influenciar esses dados de autor para autor são as diferentes técnicas de análise utilizadas. Essas variações estão patentes nas composições descritas por diferentes autores. Os valores usualmente considerados como representativos são os seguintes [1]:

Suberina – 45%, Lenhina – 27%, Polissacáridos – 12%, Taninos – 6%, Ceróides – 5% e Cinzas – 5%

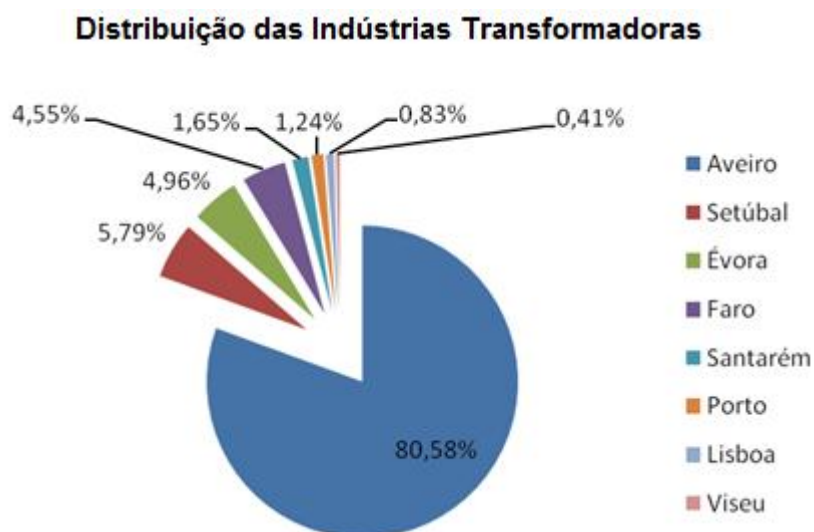
A cortiça é constituída por células, dispostas de modo compacto, sem espaços livres e de uma forma regular, sendo a parede celular constituída por cinco camadas. As duas camadas mais interiores são suberificadas e são as que conferem a impermeabilidade à cortiça, a camada intermédia é lenhificada e é a que confere rigidez e estrutura, e as duas camadas mais exteriores são as que formam as cavidades celulares [1]. As células apresentam uma forma de prisma pentagonal e por vezes hexagonal [4]. As suas dimensões variam entre 30 e 40µm de largura e entre os 35 e 45µm de altura [1].

A cortiça possui determinadas características que a tornam num material único. É um material leve, elástico, praticamente impermeável a gases e líquidos, isolante térmico e

eléctrico e absorvedor acústico e vibrático, sendo também inócuo e praticamente imputrescível, apresentando a capacidade de ser comprimido sem expansão lateral [1]. Dada a variedade de características, a cortiça pode assim ser aplicada em áreas tão diferentes como a indústria alimentar, construção civil, desporto, vestuário e calçado, industrial, ambiental, manutenção/limpeza de equipamentos, decoração e mobiliário, entre outras.

### 2.3 A Indústria Transformadora

Apesar de quase 75% da área de montado estar situada na zona Sul do país, cerca de 80% da indústria transformadora situa-se na zona Centro Norte, mais propriamente no distrito de Aveiro. Estes dados foram obtidos através do anuário 2009 da Associação Portuguesa de Cortiça (APCOR) e apenas faz referência às suas empresas associadas. No entanto, no sítio [pelandatureza.pt](http://pelandatureza.pt) [5], há referência de que as 250<sup>1</sup> empresas associadas da APCOR são responsáveis por cerca de 80% da produção nacional, ou seja, representam a grande maioria da indústria corticeira nacional. A figura 2.2 permite visualizar a distribuição das empresas pelo país (fonte APCOR) [6]. (n.d.r: O anuário de 2009 apenas faz referência a 242 empresas e não às 250 do site.)



**Figura 2.2** - Distribuição Nacional das Indústrias Transformadoras

#### 2.3.1 Sectores de Transformação

Como já foi referido, o descortiçamento deve ser realizado de acordo com o Decreto-Lei nº 169/2001 de 25 de Maio. Após o descortiçamento, as pranchas são empilhadas de forma a garantir a estabilização da cortiça, sendo esse empilhamento efectuado de acordo com as regras definidas pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras [4].

Segundo este Código, entre outras restrições, as pilhas não devem estar em contacto directo com o solo nem sobre materiais que possam contaminar a cortiça. Devem estar ao ar livre, de forma a facilitar a circulação do ar e num plano inclinado de forma a permitir o escoamento da água, e o seu tempo de repouso deve ser no mínimo de 6 meses, aconselhando o Código que as pranchas de cortiça estabilizem até ao Inverno seguinte à campanha da tiradia [7].

Após o período de estabilização, as pranchas de cortiça sofrem um processo de cozedura que tem como finalidade limpar a cortiça, extrair as substâncias hidro-solúveis, aumentar a espessura, reduzir a densidade da cortiça e torná-la mais macia e elástica. Este processo de cozedura é realizado em água com uma temperatura à volta dos 100°C e por um período mínimo de uma hora [7].

Depois do processo de cozedura, as pranchas de cortiça voltam a ter novo período de estabilização, que deve ser compreendido entre duas e quatro semanas, e tem como objectivo aplanar as pranchas e permitir o seu repouso. Após este processo considera-se que a cortiça já possui a consistência necessária para ser transformada em rolhas [4].

Finalmente as pranchas de cortiça são seleccionadas de acordo com a especificidade das rolhas que se pretendem produzir.

Após este processo de preparação, para além das pranchas para transformação, são obtidos refugos de cozimento, aparas e desperdícios, sendo estes dois últimos utilizados na produção de granulados [8].

### **2.3.2 Produção de rolhas de cortiça natural**

O processo produtivo das rolhas de cortiça consiste essencialmente nos seguintes processos [4], [7], [9]:

-Rabaneação: processo onde as pranchas de cortiça são cortadas com uma largura superior ao comprimento das rolhas a fabricar;

-Brocagem: processo de perfuração das tiras de cortiça efectuada através de um tubo com dimensões ligeiramente superiores ao diâmetro da rolha a fabricar;

-Pré-secagem: processo que serve para garantir a estabilidade dimensional das rolhas antes da rectificação das suas dimensões;

-Rectificação: processo no qual são obtidas as dimensões especificadas e permite regularizar a superfície da rolha

-Seleção: processo no qual as rolhas são seleccionadas de acordo com a sua qualidade que vai de Extra, Superior, 1ª até 6ª qualidade;

-Lavagem e secagem: processos englobados nas operações finais de limpeza. A secagem é igualmente importante para evitar que um possível excesso de humidade torne a cortiça mais susceptível a contaminações microbiológicas;

-Colmatagem: processo que consiste em obturar os poros da superfície das rolhas.

-Marcação: processo no qual a rolha é impressa com um logótipo ou outra marcação pretendida;

-Embalagem: processo em que as rolhas são embaladas em sacos plásticos repletos de SO<sub>2</sub>, gás inibidor do desenvolvimento microbiológico.

De seguida é apresentada na figura 2.3 o processo pormenorizado da produção de rolhas de cortiça natural.

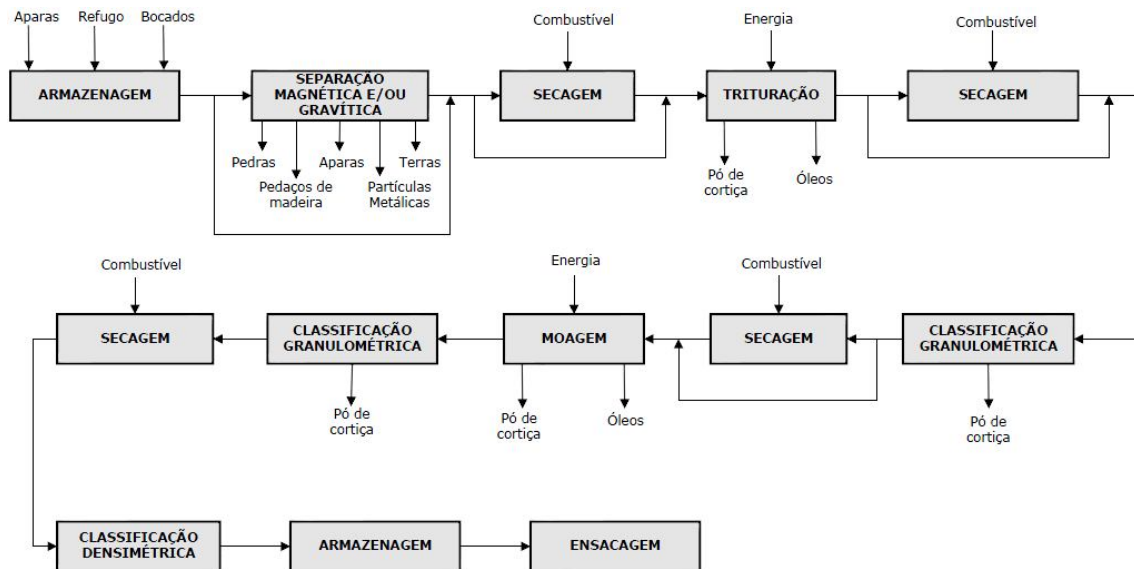


### 2.3.3 Produção de granulados

Os granulados são obtidos a partir da cortiça virgem, bocados, refugos, desperdícios de outras operações de processamento e a falca, tecido misto de cortiça virgem, entrecasco e lenho. O granulado também pode ser obtido pela trituração das rolhas recicladas. [9],[10]

O processo de granulação tem como objectivo produzir granulado para comercializar e necessário para a produção de aglomerados.

A figura 2.4 apresenta o diagrama do processo de fabrico de granulados.

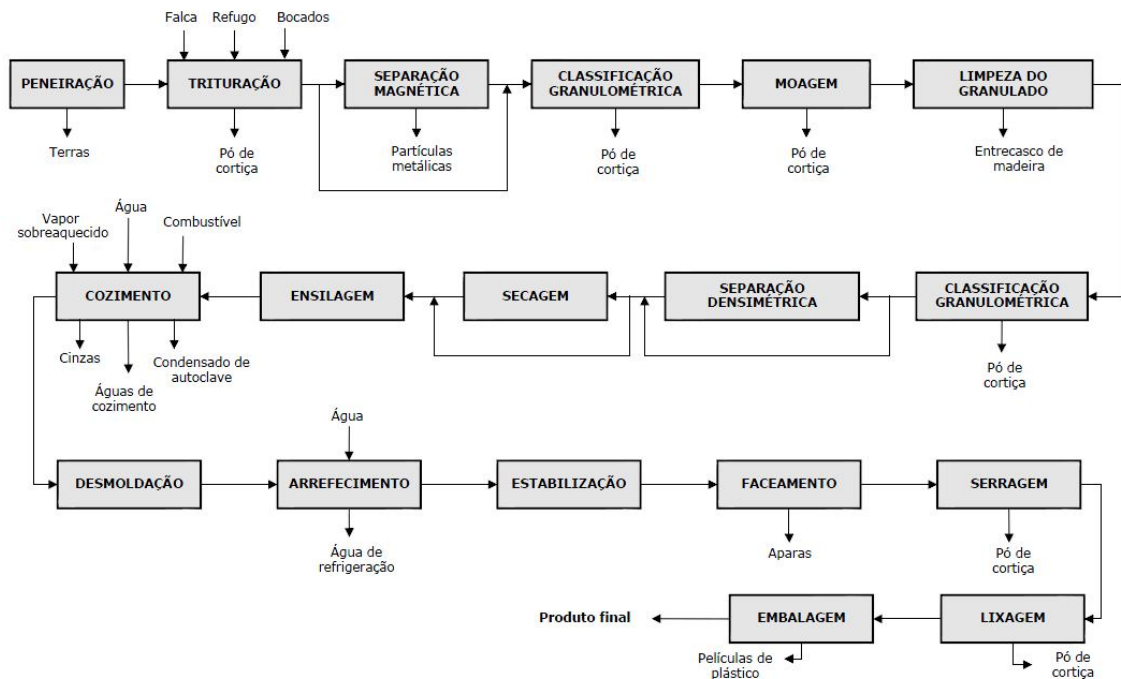


**Figura 2.4** - Diagrama do processo de produção típico da Actividade Granuladora (Fonte: Guia Técnico da Indústria da Cortiça)

### 2.3.4 Produção de aglomerado puro

O aglomerado puro ou negro é obtido através da aglutinação de cortiça de qualidade inferior já em forma de grânulos. A aglutinação ocorre através da expansão volumétrica e da resina natural da cortiça, por acção de um fluido térmico que normalmente é vapor de água à temperatura superior a 300°C. Neste tipo de aglomerado não existe a utilização de quaisquer tipos de colas e/ou aditivos, o que leva a que este tipo de aglomerado também seja denominado de aglomerado puro de cortiça. [8], [9], [10]

A figura 2.5 representa o diagrama de produção do aglomerado puro.



**Figura 2.5** - Diagrama do processo de produção típico do Aglomerado Negro (Fonte: Guia Técnico da Indústria da Cortiça)

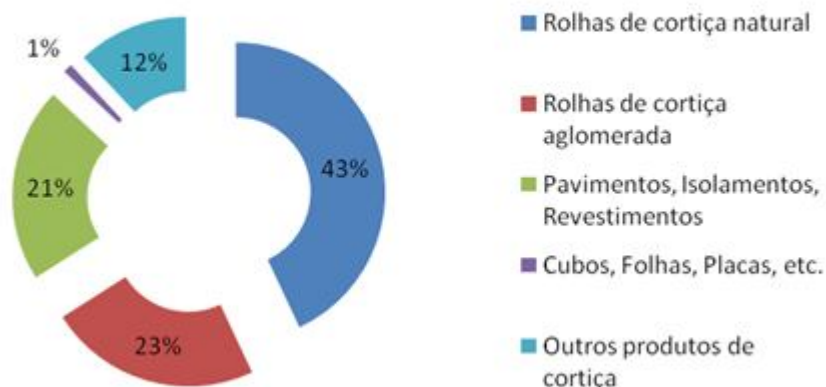
### 2.3.5 Produção de aglomerado composto

No aglomerado composto existe o recurso a materiais “externos” para a sua produção como é o caso das colas, plásticos, asfalto, borracha, resinas sintéticas entre outros. O facto deste tipo de aglomerado ser obtido com recorrência a materiais tão distintos, permite uma variedade de produtos e aplicações, provando a versatilidade da cortiça em variadíssimas utilizações [8], [10].

## 2.4 Produtos de cortiça

Os produtos de cortiça são normalmente apresentados, ou na forma de cortiça natural ou na forma de aglomerado. A cortiça pura é utilizada principalmente na produção de rolhas naturais, sendo responsável por 43% do valor total de vendas em 2009 (Fonte: realcork.org). Já os aglomerados, no que concerne às rolhas, são responsáveis por 23% do valor de vendas; nos pavimentos, isolamentos, revestimentos, etc, representam 21% do valor de vendas. A figura 2.6 permite verificar a percentagem de vendas de cortiça por tipo de produtos (Fonte: realcork.org) [11].

## Vendas de Cortiça por Produto



**Figura 2.6** - Distribuição de Vendas de Cortiça por Produto [2]

Como é de conhecimento geral, o principal produto da cortiça são as rolhas, sendo estas classificadas conforme a sua qualidade, que vai de Extra, Super, 1<sup>a</sup> até 6<sup>a</sup>. As rolhas podem ser de cortiça natural ou de cortiça aglomerada. As rolhas de cortiça natural são obtidas directamente da prancha de cortiça natural através da brocagem, já as rolhas de cortiça aglomerada são obtidas pela aglomeração dos resíduos provenientes da produção das rolhas de cortiça natural [8].

Os aglomerados de cortiça são o segundo produto mais importante da indústria corticeira e geralmente podem ser divididos em dois grupos: o aglomerado puro ou negro e o aglomerado composto.

## 2.5 Produtos de Cortiça por sector

### 2.5.1 Alimentar

É neste sector que a cortiça tem maior aplicação e na qual se torna conhecida da maioria da população. As rolhas de cortiça são principalmente aplicadas em vinhos, sendo defendido por alguns enólogos que as transferências que ocorrem da rolha e através desta para o vinho são um factor importante para uma melhor maturação do vinho na garrafa e, conseqüentemente, a obtenção de um melhor produto, leia-se vinho, final. Outros, por sua vez, referem-se ao TCA (2,4,6 Tricloroanisol), que dá origem ao característico sabor a “rolha” ao vinho, como um factor que influencia negativamente a qualidade final do vinho. No entanto, esse problema já foi ultrapassado devido a uma unificação de esforços de alguns países na década de 90, através de laboratórios públicos e privados, no sentido de definir

regras básicas de operação evitando assim que o chamado “gosto a rolha” se fizesse sentir nos vinhos com rolha de cortiça. De referir que esse “gosto a rolha” não é totalmente da exclusividade das rolhas, visto o TCA ser um produto contaminante exterior às rolhas, ao vinho ou às madeiras, podendo no entanto ser facilmente transmitido para estes produtos [12].

Como já foi referido anteriormente, o mercado das rolhas representa cerca de 66% do valor de vendas da cortiça, dos quais 43% correspondem a rolhas de cortiça natural e o restantes a outro tipo de rolhas que são rolhas compostas por aglomerados. A este nível, as rolhas dividem-se em: rolhas técnicas, rolhas de cortiça com cápsula, rolhas de champanhe, rolhas colmatadas, rolhas aglomeradas e discos de cortiça aglomerada com spot de vinil ou alumínio. As rolhas deste tipo são feitas com aglomerado composto [8].

Neste mercado, o importante para garantir a subsistência do sector corticeiro são os vinhos correntes e de consumo rápido, pois esses é que permitem uma constante utilização das rolhas de cortiça, ao contrário dos vinhos de alta qualidade que podem permanecer longos anos numa garrafa sem a extracção da rolha.

Na Austrália e Nova Zelândia desenvolveram-se rolhas de rosca metálicas chamadas *screw-caps*, para os seus vinhos, garantindo que estas não têm os problemas que uma rolha de cortiça pode ter, como o TCA ou quebra durante a abertura, e que permitem uma boa maturação do vinho na garrafa. No entanto, a estanquicidade deste tipo de rolhas, no que se refere à transferência de oxigénio entre o exterior e o interior da garrafa, não será o mais aconselhado no caso de vinhos que necessitem de uma maturação dentro da garrafa [13], [14].

Já nos Estados Unidos da América e em alguns países da América do Sul como a Argentina e o Chile, são utilizadas as rolhas sintéticas, que são feitas de materiais poliméricos [13].

### **2.5.2 Construção Civil**

Sendo a construção civil um sector potenciador da economia, a corticeira poderá ter neste sector um aliado para uma expansão da sua área de actuação que permita uma libertação da excessiva dependência do mercado das rolhas de cortiça. Podendo este sector ser uma solução, a tarefa não será fácil, dado os materiais concorrentes que existem, bem como a longevidade da sua aplicação.

Nesta área, a cortiça pode ser utilizada no isolamento térmico, acústico e vibrático, na pavimentação, no revestimento de paredes e tectos, em rodapés, em juntas de dilatação/compressão e em forma de granulado para mistura com argamassas. Cada um destes materiais exige características diferentes consoante a sua aplicação. No ramo da construção civil a cortiça é utilizada principalmente sob a forma de aglomerado [8].

O aglomerado negro pode ser utilizado para o isolamento térmico, acústico e vibrático. O isolamento térmico com este material pode ser realizado em tectos, telhados, paredes, coberturas planas ou pisos. Já o isolamento acústico com este material é utilizado principalmente em paredes ou tectos, quer exteriores quer interiores. De referir que o aglomerado negro, ao ser aplicado, pode servir para ambas as funções, devendo a sua escolha ser de acordo com o fim pretendido mais importante [8].

O aglomerado composto é principalmente utilizado em pavimentos, quer em revestimentos quer em pisos flutuantes. Os revestimentos podem ser formados por uma folha simples de aglomerado, por um conjunto de folhas aglomeradas sobrepostas ou por um compósito de materiais que são obtidos por conjugação de uma folha simples de aglomerado sobreposta com outro tipo de materiais, como a madeira ou materiais poliméricos, entre outros. Neste tipo de revestimentos, o acabamento superficial utilizado pode ser de várias formas, como o envernizamento, a pintura, o enceramento, entre outras. Os pisos flutuantes são geralmente obtidos pela conjugação de um aglomerado de madeira, normalmente MDF ou HDF, com uma folha de aglomerado de cortiça na parte inferior e uma folha de aglomerado de cortiça de alta densidade na parte superior [10].

O “corkrubber” ou “rubbercork” consoante a percentagem de cortiça é maior ou menor do que a borracha, é um aglomerado composto de cortiça e borracha. Este tipo de aglomerado é utilizado principalmente em juntas e em pavimentos com muito tráfego [10].

### **2.5.3 Desporto**

A cortiça, apesar da variedade de aplicações que pode ter no desporto, não se encontra implementada com grande ênfase. Existem referências de aplicação nos volantes de badminton e em bolas de hóquei, críquete e basebol. É usada também em raquetes de ténis de mesa, nos alvos das setas de tiro com arco e nas buchas dos cartuchos [8]. Existem também produtos para o ski, a pesca, o fitness, o tracking, ténis e softball [15].

No yoga a cortiça também pode ser utilizada na forma de um bloco que serve para apoio lombar e protecção para posições sentadas [16], [17].

Uma aplicação de sucesso da cortiça é nos kayaks, onde foram a parte interior do mesmo permitindo, segundo a bibliografia, maior estabilidade térmica e resistência ao impacto do kayak. Esta aplicação não se ficou pelo protótipo, estando actualmente em utilização na construção dos kayaks [18].

Surgiu também uma bola de futebol, em que a parte exterior é de cortiça, tendo já sido utilizada num jogo de carácter amigável. Encontra-se agora em fase de homologação para poder ser utilizada em provas oficiais. De referir que, a par desta bola, foram desenvolvidas camisolas e chuteiras de cortiça [17], [19].

Foi na pesca que surgiram as aplicações mais antigas da cortiça onde esta é utilizada como flutuante, nas bóias de pesca, mas também nos cabos das canas de pesca na zona da pega.

#### **2.5.4 Calçado**

A indústria do calçado é um sector onde as propriedades da cortiça se encaixam na perfeição. Como previamente referido, a cortiça é um material leve, elástico e que não apresenta expansão lateral quando comprimida, além de ser praticamente impermeável e bom isolante. Assim, é possível obter-se um calçado leve e confortável através da aplicação da cortiça principalmente ao nível da base do calçado.

Neste sector, a cortiça apresenta uma notável visibilidade através da sua aplicação nas solas dos sapatos. Esta aplicação é quase na sua totalidade, senão mesmo na totalidade, realizada em sapatos de senhora. Nos sapatos em cunha é muito usual ver-se cortiça assim como em chinelos, perfazendo a totalidade da sola.

No calçado também é possível aplicar a cortiça em palmilhas não sendo esta aplicação uma raridade, podendo também utilizar-se a cortiça para a concepção de cunhas que normalmente se colocam na zona do calcanhar. A cortiça é igualmente utilizada em compósitos em calçado para tempos livres (ex: sandálias).

Actualmente, a pele de cortiça permite que todo o sapato seja em cortiça, no entanto esta aplicação poderá não ser de fácil implementação dado a concorrência e forte implementação de outros materiais nessa aplicação.

### **2.5.5 Vestuário**

Com a pele de cortiça surgem as roupas de cortiça, as quais já entraram em desfiles e se encontram à venda no mercado. A entrada neste mercado é mais uma ideia arrojada e bem elucidativa da versatilidade da cortiça. Actualmente existe em roupa para homem e para senhora na forma de calças, casacos, vestidos, tops e bikinis, entre outras [20].

### **2.5.6 Acessórios**

É na parte dos acessórios que se encontra uma inumerável gama de produtos de cortiça. Recorrendo à cortiça natural, aos aglomerados ou à pele de cortiça, podem ser obtidos materiais da mais variada utilidade, sendo a originalidade o limite para a produção de objectos.

Assim, recorrendo à pele de cortiça podem ser obtidas carteiras, porta-moedas, gravatas, cintos, pastas, malas, bolsas, guarda-chuvas, aventais, bonés e chapéus, base de bancos, podendo a pele de cortiça também ser utilizada para o revestimento exterior de materiais dando uma superfície de cortiça a diversos objectos, sem que percam qualquer tipo de funcionalidades [20].

Relativamente aos aglomerados, estes podem ser utilizados na concepção de bijutarias como brincos, colares e anéis, suportes para canetas, capa de protecção para telemóveis, acessórios de cozinha como bases de panelas e copos, toalhetes, invólucros de copos, suporte de fruta ou outros alimentos, acessórios de casa de banho como suporte de sabonete e bases de lavatórios, bases de bancos, quadros de fixação, entre variadíssimas aplicações diferentes.

A cortiça natural pode ser aplicada em qualquer situação anteriormente descrita nos aglomerados, no entanto não será tão usual a sua aplicação dada a maior facilidade de se obter os produtos finais através de aglomerados, bem como o facto de os aglomerados compósitos serem capazes de oferecer um produto final com melhores características face ao objectivo de utilização. No entanto, a cortiça natural é bastante utilizada na concepção de bijutarias.

### **2.5.7 Indústria em geral**

A indústria em geral é outro dos sectores onde a cortiça pode ser aplicada nas mais variadas situações. As aplicações da cortiça no sector da construção civil aplicam-se também na indústria em geral.

Na forma de anti-vibrático a cortiça pode ser utilizada, sob a forma de aglomerado expandido, “rubbercork” ou “corkrubber”, como plataforma de equipamentos. O “corkrubber” é também utilizado como isolante para transformadores e comutadores eléctricos e pára-raios [8].

Na indústria automóvel, este material é utilizado nas juntas de motores e embraiagens. Existe também um protótipo com aplicação directa de cortiça que forra o habitáculo do veículo, constatando-se uma diminuição do peso mesmo em relação aos automóveis convencionais. Outro protótipo a surgir nesta indústria são os bancos interiores de automóvel feitos à base de cortiça que, tal como com a aplicação no habitáculo, permitem uma redução no peso total do veículo [8], [21].

## **2.6 Impacto Ambiental da Indústria Corticeira**

A utilização da cortiça em qualquer tipo de produto é, por si só, já um factor de benefício ambiental, dado tratar-se de um material natural, reciclável e ecológico, que durante o seu crescimento é responsável pela captura de uma elevada quantidade de CO<sub>2</sub>, quando comparada com outro produto. Além disso, a cortiça, na forma de resíduo, pode ser utilizada no tratamento de outros resíduos com vista à redução da sua carga poluente.

A nível de limpeza de materiais frágeis, a cortiça é utilizada na forma de jacto, substituindo o jacto de areia. A dureza da cortiça permite uma limpeza e consequente polimento do material sem o danificar. Estes “jactos de cortiça” podem ser utilizados na limpeza dos isoladores eléctricos dos postes de alta tensão que estão sujeitos a diversas intempéries [8].

As águas de cozedura da cortiça também podem ser reutilizadas na indústria dos curtumes, devido à carga de taninos que possui e que são essenciais no processo de tratamentos dos curtumes. Este processo, além de permitir uma alternativa à utilização de taninos, apresenta também uma solução para os efluentes líquidos da indústria da cortiça [22].

Os condensados provenientes da produção do aglomerado expandido, podem ser utilizados na produção de solventes para posterior aplicação em madeiras ou de produtos para protecção de toros cortados ou de árvores. Estes condensados podem funcionar como matéria-prima, para a obtenção de produtos para a química fina e farmacêutica que, após tratamento, permite obter produtos com variadas aplicações, como por exemplo adjuvante de vacinas. Existem ainda relatos de estudos em tratamentos anti-cancerígenos e anti-fágicos para insectos [23].

O pó de cortiça é o resíduo que se produz em maior quantidade na indústria corticeira, como tal é importante uma correcta gestão deste tipo de resíduo. Como os outros tipos de resíduos da corticeira, o pó de cortiça também tem diferentes aplicações, uma das quais no tratamento das águas ruças, efluente proveniente da produção do azeite e que possui alta carga poluente, reduzindo assim a sua carga poluente e originando um produto que é uma mais-valia, pois pode ser utilizado como fertilizante ou como biomassa para queima e produção de energia [24].

Outra aplicação do pó de cortiça é na produção de energia através da queima, processo muitas vezes utilizado nas indústrias, produzindo energia para o próprio sector. A maior parte do pó da cortiça é utilizada para este fim. Os químicos presentes no pó de cortiça podem ser aproveitados através de uma extracção por reacção directa ou indirecta dando origem a variados produtos, alguns utilizados para fins medicamentosos. O pó de cortiça também é utilizado na colmatação de rolhas e na produção de aglomerados [8].

A cortiça também pode ser utilizada como adsorvente de limpeza durante o derramamento de óleos, solventes ou compostos orgânicos, podendo mesmo ser aplicada em derrames na água [25].

A utilização da cortiça como adsorvente também pode ser aplicada para a remoção de metais pesados (como o chumbo, crómio, níquel, zinco e ferro), em regime contínuo, em soluções aquosas [26].

Apesar de a cortiça ser um material natural e biodegradável, têm surgido várias iniciativas para a reciclagem de cortiça, principalmente através da recolha de rolhas usadas. Estas rolhas recolhidas, por lei não podem ser novamente utilizadas para esse efeito, nem mesmo na forma de aglomerado. Assim são trituradas e utilizadas para a produção de aglomerados ou granulados [27].

O aglomerado negro também pode ser reciclado (retriturado) para a obtenção do regranulado para a produção de betões leves.

## **2.7 Potencial de inovação no sector da cortiça**

A indústria corticeira, como todas as outras, tem de estar em constante busca de novos processos, produtos ou sistemas no sentido de aumentar a sua competitividade face à crescente concorrência nos seus mercados. Esta busca deve ter em conta não só o processo de transformação da cortiça para os mais diversos fins, como também os seus impactos ambientais e energéticos.

Assim, o potencial de inovação no sector corticeiro deve estar ao nível da optimização do processo de transformação, desenvolvimento de novos produtos, redução do impacto ambiental e valorização dos seus resíduos.

Apresentam-se, nos capítulos 3 e 4 algumas ideias no sentido de promover a exploração do referido potencial, quer ao nível do processo de transformação e de novos produtos, quer ao nível do impacto ambiental e da valorização dos resíduos.

### **3 Avaliação do potencial de inovação no sector corticeiro**

#### **3.1 Inovação na área do processo e produtos**

No que respeita ao processo de transformação e a novos produtos, a avaliação da situação actual aponta para a existência de potencial de inovação:

- Quanto ao processo de transformação, no sentido de otimizar a produção no sentido da redução de custos energéticos e na implementação de novas metodologias processuais promovendo a redução de custos de fabrico e a qualidade dos produtos;
- No desenvolvimento de novos produtos dado o potencial já demonstrado pela cortiça em desenvolvimentos recentes.

##### **3.1.1 Inovação no processo de transformação**

Estando nos dias de hoje em divulgação constante a eficiência energética, esta poderá ser uma altura ideal para uma análise nos sistemas produtivos actuais. Mais do que numa alteração ao processamento da cortiça propriamente dito, a inovação no processo de transformação pode surgir na eficiência energética do sistema. Uma análise séria e profunda aos sistemas de produção poderá detectar desperdícios de energia que, com algumas modificações, umas mais simples do que outras, poderiam trazer reduções substanciais nos custos de processamento.

Por outro lado, o avanço da tecnologia, nomeadamente à escala nano, pode permitir o desenvolvimento de melhorias, quer ao nível da eficiência do parque de máquinas quer ao nível da qualidade do produto. Como exemplo, lembra-se o problema das rolhas na aplicação das bebidas brancas, ainda por resolver e que, se resolvido, promoveria um aumento significativo do mercado, nomeadamente nos países do Leste da Europa.

##### **3.1.2 Inovação no desenvolvimento de novos produtos**

Actualmente a cortiça é utilizada numa infinidade de aplicações que vão do calçado à bijuteria, da construção civil ao desporto, do sector alimentar ao automóvel, entre outros. Contudo, a cortiça poderá ter outras particularidades no sentido de conquistar outros mercados.

Uma das particularidades pode ter em conta os seus extraíveis, não muito falados mas com elevado potencial. Como já foi referido anteriormente, existem relatos da

capacidade de alguns extraíveis serem utilizados em fármacos e produtos anti-cancerígenos.

Actualmente já existe a confirmação das capacidades adsorventes da cortiça, quer no tratamento de águas residuais, quer na adsorção de óleos, solventes e compostos orgânicos [25]. Assim poderá ser útil o desenvolvimento de estudos concretos no sentido de aprofundar e concretizar esta possível aplicação da cortiça e seus resíduos como pó e aparas.

### **3.2 Inovação na área ambiental e valorização dos resíduos**

No que respeita ao impacto ambiental e à valorização de resíduos, a análise efectuada aponta para o seguinte:

- Consolidação de processo de recuperação de taninos da água de cozedura
- Obtenção de suberina e poliois do pó e aparas de cortiça
- Pirólise das aparas e pó de cortiça e seu potencial energético

#### **3.2.1 Consolidação do processo de recuperação de taninos da água de cozedura**

A água proveniente da cozedura da cortiça, entre outros compostos, contém taninos que podem ser utilizados na indústria dos curtumes após a sua recuperação. Conforme divulgado pela APCOR, o projecto REICLAR (reutilização de efluentes da indústria de cortiça para a aplicação na indústria de curtumes) permitiu estudar e concluir a viabilidade técnica e económica desta aplicação. No entanto, não se verificou a aplicação desta alternativa aos taninos usualmente utilizados.

Numa altura em que a crise económica e as restrições ambientais se fazem sentir rigorosamente, será um bom momento para reavaliar a sinergia entre estas duas indústrias de modo a que a utilização dos taninos provenientes da água de cozedura da cortiça seja efectivamente aplicada.

Tendo este estudo cerca de quatro anos, actualmente poderão existir novas tecnologias que permitam uma optimização do processo e conseqüente redução dos custos de operação. Como tal, poderá ser proveitoso reavaliar este processo e tentar realmente que a sua utilização seja efectiva, aumentando a competitividade das indústrias e reduzindo a despesa feita ao exterior na compra de produtos químicos como os taninos.

Sugere-se um estudo mais exaustivo da filtração da água de cozedura por membranas, tendo em conta o constante avanço desta tecnologia e no sentido de obter um

licor tânico mais concentrado. Por outro lado, este licor pode ser tratado de forma a que a sua interacção com a pele seja mais efectiva.

### **3.2.2 Obtenção de suberina e poliois a partir da cortiça**

#### **3.2.2.1 Suberina**

A suberina pode ser obtida da cortiça através de uma despolimerização por metanólise alcalina. O processo de despolimerização é antecedido de uma extracção no soxhlet, onde o pó de cortiça sofre uma extracção de 8h sequevemente com diclorometano, etanol e água. Já sem os extractivos, o pó de cortiça é seco e então submetido a uma metanólise alcalina [28].

De acordo com estudos prévios, a metanólise alcalina é o método menos duro de despolimerização [29].

Outro processo para a obtenção de suberina recorre a celulases, hemicelulases e peptinases e ao *dioxane*. Tal como no método anterior, realiza-se uma primeira extracção com diclorometano, etanol e água, sendo o tratamento seguinte realizado sequencialmente com celulose, hemicelulose e peptinase, obtendo-se um resíduo sólido. O resíduo obtido sofre uma extracção com uma solução *dioxane*/água, onde se obtém um resíduo sólido que é separado da solução por filtração, sendo esse resíduo rico em suberina. A solução é evaporada para se remover o *dioxane* e depois é centrifugada, obtendo-se um material sólido que é a suberina polimérica [30].

#### **3.2.2.2 Poliois**

Vários tipos de resíduos de recursos naturais como o pó de cortiça têm sido submetidos à oxipropilação usando diferentes condições de processamento para modificar a sua estrutura, morfologia e propriedades e assim oferecer novas possibilidades de uso como materiais ou aditivos. A liquefação é outro método directo de obter poliois a partir da biomassa. As misturas viscosas de polioli obtidas de recursos naturais podem ser usadas sem processamento prévio como precursor na síntese de poliuretano [31].

A oxipropilação pode ser realizada com recurso a *pellets* de KOH comercial ultra puro e óxido de propileno comercial puro. A mistura (KOH e cortiça) é insolúvel no óxido de propileno e a reacção pode ser realizada com agitação constante e com um aumento gradual da temperatura entre os 100 e 145°C, podendo dar-se um aumento súbito da temperatura entre 170 e 260°C [32].

A liquefação pode ser realizada por diferentes solventes orgânicos como o fenol, o polietilenoglicol ou o glicerol, e com diferentes catalizadores como ácido hidrocloreídrico ou o ácido sulfúrico [33].

### **3.2.3 Pirólise das aparas e pó da cortiça e seu potencial energético**

As aparas e o pó de cortiça são dois subprodutos da indústria corticeira com elevado potencial energético e que carecem ser explorados devidamente nesta área. Actualmente, o pó de cortiça já é utilizado na própria indústria com fim energético, ao ser queimado nas caldeiras para a produção da energia térmica necessária a vários sectores do processo produtivo. No entanto, esta poderá não ser a única forma de se produzir energia a partir dos resíduos de cortiça, podendo a pirólise apresentar uma via mais amiga do ambiente para a produção de energia. A pirólise, além da produção de gases e óleos para queima, poderá dar origem a outros produtos que podem apresentar uma mais-valia como o carbonizado após activação. Com o objectivo de avaliar a real valia do processo de pirólise, quando aplicado à cortiça, poderá ser interessante um investimento na investigação da pirólise da cortiça de forma a concluir a viabilidade deste processo na obtenção de energia e de outros produtos.

Assim, e tendo em conta a existência de um forno pirolítico no Laboratório de Tecnologia do ISEP, decidiu-se fazer uma pré-avaliação desta possibilidade que se apresenta no Capítulo 4.

## 4 Estudo da pirólise e potencial energético dos resíduos de cortiça

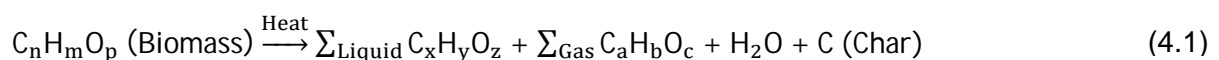
### 4.1 Introdução

A pirólise é um processo de degradação termoquímica de biomassa ou de outros resíduos e é efectuada numa atmosfera isenta de oxigénio ou de qualquer outro composto oxidante, sendo realizada normalmente num dado intervalo de temperaturas, dependendo do produto final que se pretende obter. Durante o processo da pirólise o que ocorre é a quebra de ligações em moléculas de cadeia longa dando origem a moléculas mais pequenas.

A pirólise é um dos passos da gasificação, sendo nessa fase que ocorre a formação dos produtos que posteriormente serão gasificados [34].

Este processo dá origem a três diferentes produtos: o carbonizado, o gás e os alcatrões, sendo a obtenção de cada um destes produtos altamente afectada pelas condições em que decorre a pirólise. As condições que afectam de maneira mais significativa a formação destes produtos são a rampa de aquecimento do resíduo e a temperatura a que ocorre a pirólise, sendo também o tempo de residência do resíduo outro factor a ter em atenção consoante o produto que se pretende obter [35].

Os produtos iniciais da pirólise são uma mistura de gases, líquido e sólido carbonizado. Por sua vez, os gases dividem-se em gases condensáveis e não condensáveis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). O processo da pirólise pode ser demonstrado pela seguinte equação genérica [34]:



O gás obtido, depois de limpo, pode ser queimado num queimador apropriado para produzir calor para o processo ou para outro fim. O sólido pode ser utilizado, por exemplo, como produto comercial na forma de carvão activado, ou pode também ser utilizado como combustível. Os líquidos podem ser processados e utilizados como combustíveis ou na química fina, caso possuam algum componente de elevado valor [36].

Como anteriormente referido, a temperatura da pirólise, bem como a rampa de aquecimento, são dois factores que se devem controlar com rigor em sequência do produto final pretendido. Se o produto final pretendido for o carbonizado (char), a rampa de aquecimento deve ser lenta e a temperatura de pirólise de aproximadamente 400°C. Por sua vez, se o produto final pretendido for o gás, a rampa de aquecimento deve ser rápida e a temperatura de pirólise de aproximadamente 1000°C. Para a produção de líquidos, a rampa de aquecimento deve ser rápida e a temperatura de aproximadamente 650°C [34].

Outro factor importante é o tamanho da partícula pois, segundo [37] a razão de difusão térmica diminui com o aumento da partícula, o que resulta numa menor razão de aquecimento. Assim, a formação de líquidos é favorecida pela pirólise de pequenas partículas com altas razões de aquecimento e altas temperaturas, ao passo que o carbonizado é maximizado pela pirólise de partículas maiores com baixas razões de aquecimento e baixas temperaturas.

Existe ainda a denominada pirólise convencional que dá origem a todos os produtos da pirólise (carbonizado, gás e líquido), em quantidades consideráveis, sendo realizada com uma rampa de aquecimento lenta [38].

## **4.2 Trabalho experimental**

O trabalho experimental realizado incidiu na obtenção de um resíduo carbonoso, resultante da pirólise de cortiça, tendo como objectivo determinar o grau de degradação da cortiça. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

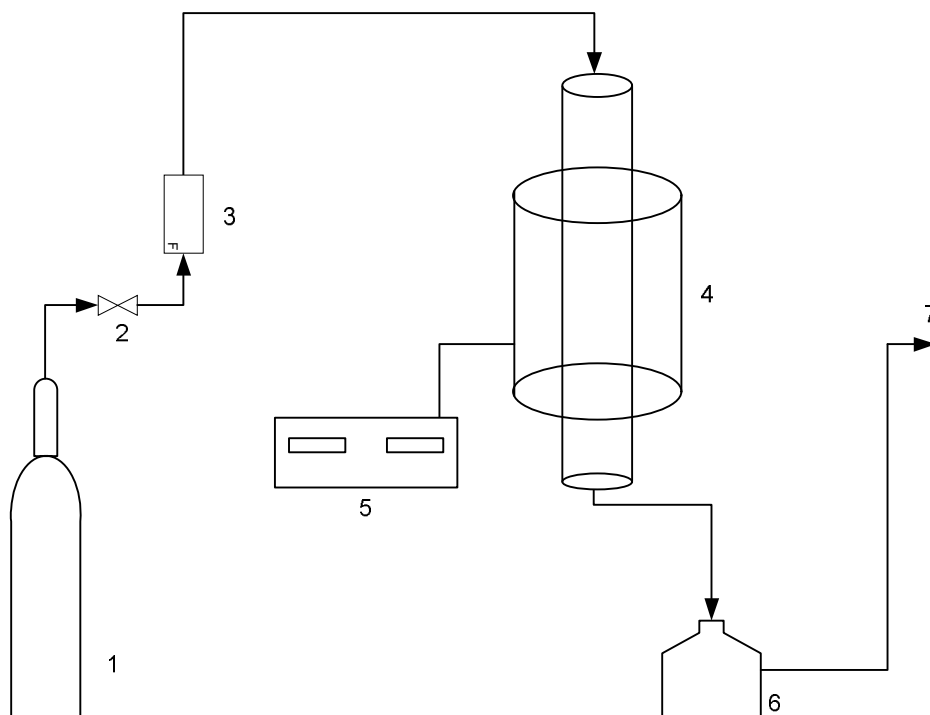
Foi estudada a influência de dois dos parâmetros fundamentais na pirólise: a temperatura de ensaio e a rampa de aquecimento.

Apesar de o processo pirólítico produzir, como previamente referido, três tipos diferentes de produtos, o carbonizado, os alcatrões e os gases, apenas se procedeu à recolha e análise do carbonizado pelo facto de não se dispor de meios adequados para a avaliação imediata dos gases e para recolha do líquido.

O resíduo utilizado foi granulado de cortiça natural existente no Laboratório proveniente de uma empresa de Santa Maria de Lamas. Após peneiração, seleccionou-se os resíduos com granulometria ente 2,88 e 4mm. Dado não apresentarem uma forma homogénea não é associado nenhum diâmetro médio ao tamanho das partículas.

As condições operatórias, no que diz respeito às temperaturas utilizadas durante a pirólise, foram de 400°C, 600°C, 800°C e 900°C, sendo estas utilizadas para duas rampas de aquecimento diferentes, uma a 5°C/min e outra a 10°C/min. No que concerne à pressão de operação do reactor e ao gás de arraste utilizado, ambos os ensaios foram realizados à pressão atmosférica, sendo o gás de arraste utilizado o N<sub>2</sub> a um caudal de 200 cm<sup>3</sup>/min.

A instalação utilizada, montada no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto, é representada na figura 4.1.



<b>Legenda</b>	
1	Garrafa de Azoto
2	Válvula de admissão de gás
3	Rotâmetro
4	Forno Pirólítico
5	Unidade de programação e controlo
6	Recipiente de recolha de condensados
7	Exaustão

**Figura 4.1** - Esquema representativo da instalação utilizada nos ensaios

Esta instalação tem como componentes principais um reactor e um forno vertical tipo SPLIT. O reactor utilizado é um tubo de alumina com a seguinte dimensão: 35x29x1000mm. Durante o ensaio os extremos do reactor são selados por duas falanges de inox.

O aquecimento do forno é realizado com o auxílio de 8 resistências em fio Kanthal A1 com diâmetro 2,8mm e comprimento 2680mm cada, cuja temperatura máxima de funcionamento é de 1200°C e potência máxima de 2000W. O controlo da temperatura é realizado por dois termopares que estão situados na metade superior e inferior do forno, e que estão ligados directamente aos controladores, neste caso o controlador programador SHIMADEN FP21-1Y\_24000 e o controlador SHIMADEN SR25 – 1Y – N00400000.

O gás de arraste utilizado durante o ensaio é introduzido no reactor pela parte superior, através da falange, e os produtos formados, com excepção do carbonizado, são

retirados pela parte inferior do reactor através da outra flange e conduzidos por um tubo de plástico, para um kitasato onde se recolhem os alcatrões, sendo o gás enviado para um extractor de gases.

O resíduo, com granulometria entre 2,88 e 4,00 mm, foi colocado dentro de um cesto de malha de aço que, de seguida, foi introduzido dentro do reactor para o aquecimento à temperatura desejada. A massa utilizada nos ensaios variou entre 2.1702 e 2.4001g. Esta variação de massa deve-se ao facto de a forma dos resíduos não ser uniforme e de se ter utilizado o cesto sempre cheio. Após atingida a temperatura de ensaio, o resíduo manteve-se dentro do forno a essa temperatura durante mais 1h. De referir que, antes do início do aquecimento do forno, se fez passar N<sub>2</sub> durante 10 minutos de forma a garantir uma inertização do meio de ensaio. Na fase de arrefecimento manteve-se a mesma atmosfera inerte.

Para cada ensaio realizado, foi retirada uma amostra de resíduo carbonizado que foi pesado e avaliado quanto ao teor de C, H e N.

O granulado de cortiça utilizado também foi avaliado relativamente ao seu teor de C, H e N.

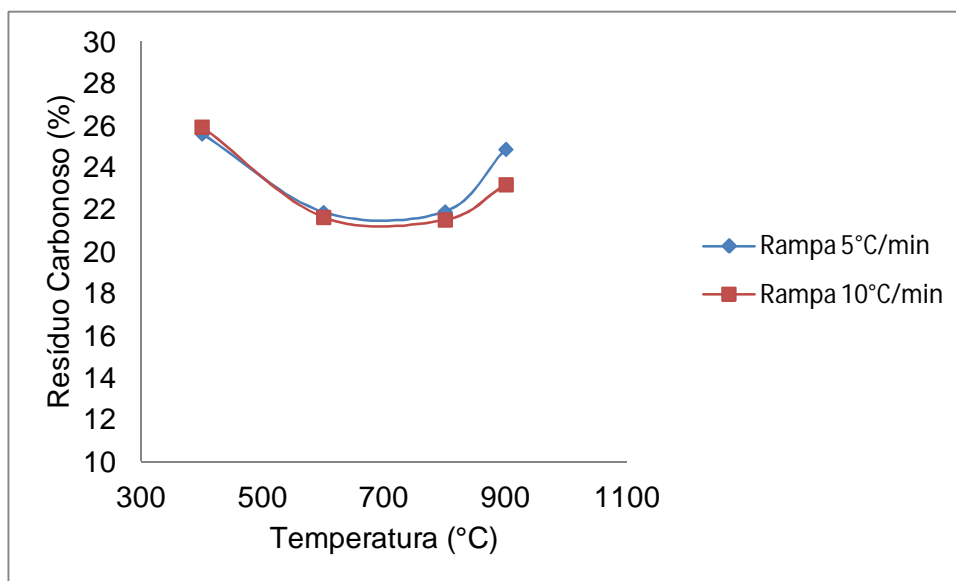
### **4.3 Resultados e Discussão**

Neste trabalho, foram estudados os efeitos de dois parâmetros na produção de resíduo carbonoso por pirólise: o efeito da temperatura e da rampa de aquecimento.

Os resultados obtidos são de difícil comparação com a literatura, dado não ter sido encontrado nenhum estudo de pirólise de cortiça onde cada um destes parâmetros tenha sido estudado numa instalação com características semelhantes à utilizada. De facto, um dos factores que torna difícil a comparação dos resultados com outros autores é a diferença entre o tipo de reactores utilizados na pirólise, que podem ter grande influência nos resultados obtidos.

Numa tentativa de ter um termo de comparação, consultou-se a literatura relativa à pirólise de biomassa.

O primeiro parâmetro estudado foi o efeito da temperatura no rendimento do resíduo carbonoso final, estudando-se de seguida a influência da rampa de aquecimento no teor de resíduo carbonoso final. Estes resultados podem ser verificados pela análise da figura 4.2 a seguir apresentada.



**Figura 4.2** - Variação do resíduo carbonoso final em função da Temperatura e da rampa de aquecimento de 5 e 10°C/min

Como é possível constatar pela figura anterior, para ambas as rampas de aquecimento, o teor de resíduo carbonoso final tem tendência a diminuir com o aumento da temperatura. Esta ocorrência vai de acordo com a informação existente na literatura, na qual se pode ler que, com o aumento da temperatura, é esperada uma diminuição do resíduo carbonoso final. Para ambas as rampas de aquecimento, a figura pode ser dividida em três intervalos de temperatura: 1º intervalo entre 400 e 600°C, 2º intervalo entre 600 e 800°C e 3º intervalo entre 800 e 900°C.

O 1º intervalo é onde se verifica a taxa de variação de massa mais acentuada, o que poderá ser justificado com o facto de ser essa a gama de temperaturas onde a desvolatilização do resíduo se dá quase na totalidade, levando assim a que a variação da massa de carbonizado seja maior. A desvolatilização sofrida poderá ter dado origem à formação de gases e a alcatrões. Esta tendência poderá ser justificada pelo facto de a degradação dos dois principais constituintes da cortiça, suberina e lenhina, ter lugar a temperaturas inferiores a 600°C, como verificou N. Cordeiro et al [28], que relata que a degradação térmica da suberina, isoladamente, tem início por volta dos 300°C e cerca de 80% a 470°C e P.J. de Wild et al [39], que descreve que a lenhina apresenta uma degradação térmica gradual entre os 250 e 500°C.

No 2º intervalo, localizado entre os 600 e os 800°C, a variação do teor de carbonizado é praticamente nula, o que poderá acontecer devido à tendência para a estabilização da degradação do resíduo. Assim, o resíduo poderá ter atingido o ponto máximo de degradação, não sendo de esperar que a diminuição da massa de resíduo aumente para temperaturas mais elevadas. Esta tendência também foi verificada por P.J.M.

Carrot et al [40], durante um ensaio de carbonização de cortiça para a produção de carvão activado, apesar das características do ensaio serem diferentes e o reactor utilizado ter orientação horizontal.

No 3º intervalo, ao contrário dos intervalos anteriores, o que se verifica é um aumento no teor de resíduo carbonoso. Este fenómeno poderá ter ocorrido devido a reacções secundárias, denominadas de cracking secundário, que ocorrem nos gases e alcatrões formados durante a desvolatilização. Apesar de se ter um caudal de gás de arraste durante todo o ensaio, o facto de o resíduo se encontrar dentro de uma cesta pode levar a que nem todos os alcatrões sejam arrastados para fora do reactor, conduzindo a que sofram uma reacção secundária na superfície do resíduo carbonoso existente, dando origem a compostos com maior massa molecular e maior número de átomos de carbono do que os compostos iniciais que, sendo sólidos em condições normais de pressão e temperatura, podem ter contribuído para um aumento na sua massa final.

Relativamente à influência da rampa de aquecimento na produção de resíduo carbonoso, pela Figura 7 verifica-se que esta é praticamente nula, sofrendo apenas um desvio para a gama de temperaturas entre 800 e 900°C, com maior teor de carbonizado para a rampa de 5°C/min. Este desvio poderá ser justificado pelo facto de, com uma rampa de aquecimento menor, a degradação do carbonizado ser menor, oferecendo maior área de superfície no cracking dos alcatrões, dando origem a uma maior deposição, aumentando assim a massa de carbonizado.

Outro aspecto a referir é relativo à reprodutibilidade da amostra. Apesar de a granulometria utilizada ser sempre a mesma, entre 2,88 e 4mm, acontece que a morfologia do granulado varia consideravelmente. O facto de os granulados constituintes das amostras terem morfologias diferentes poderá ter influência a forma como ocorre a difusão dos compostos libertados na degradação da amostra, bem como a forma como se dá a transferência de calor na amostra. Assim, devido a não se poder controlar a morfologia da amostra, os dois parâmetros que podem ser afectados poderão alterar a constituição/formação do resíduo final.

Quanto ao caudal de azoto utilizado, este também poderá ter tido alguma influência nos resultados obtidos, dado não ser possível fixar o valor de caudal de arraste pretendido, verificando-se ao longo de todos os ensaios uma oscilação na posição do medidor do rotâmetro com essas oscilações a variarem entre a posição 20 e 30.

A análise elementar foi realizada no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), sendo os resultados obtidos para os teores de Carbono, Hidrogénio e Azoto apresentados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Valores dos teores de Carbono (C), Hidrogénio (H) e Azoto (N) existentes nos resíduos carbonosos para as duas rampas de aquecimento e as diferentes temperaturas estudadas

	%C		%H		%N	
Matriz	61,4		8,3		0,6	
RA T(°C)	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min	5°C/min	10°C/min
400	78,6	78,3	4,3	4,2	1,2	1,1
600	82,0	82,9	2,7	2,6	0,9	0,9
800	82,6	82,4	1,7	1,6	0,9	0,8
900	75,8	75,5	1,5	1,5	0,5	0,7

Na tabela anterior são comparados os valores do teor de carbono, hidrogénio e azoto obtidos pela análise elementar dos carbonizados resultantes da pirólise e da amostra inicial (cortiça natural). Em relação à matriz, o teor de carbono aumentou para todos os ensaios, assim como o teor de azoto, com excepção do ensaio relativo à rampa de aquecimento 5°C/min e temperatura de 900°C. Já em relação ao hidrogénio, este diminui para todos os ensaios realizados.

Como é possível verificar pelos valores apresentados na tabela, da temperatura de 400°C até 800°C dá-se um aumento no teor de carbono sofrendo uma diminuição para a temperatura de 900°C. Na primeira fase, o aumento do teor de carbono, poderá ser resultado da desvolatilização da biomassa, devido ao efeito da temperatura, sendo maior essa desvolatilização com o aumento da temperatura, levando a uma maior concentração de carbono no resíduo final. A diminuição do teor de carbono pode ficar a dever-se ao facto de, à temperatura de 900°C, poder ocorrer o cracking do resíduo carbonoso, levando à diminuição do teor de carbono no resíduo.

A diminuição do teor de hidrogénio verifica-se para todos os ensaios, o que poderá estar relacionado com a desvolatilização da biomassa. A desvolatilização dá origem a compostos como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [34], o que poderá justificar a diminuição do teor de hidrogénio no resíduo carbonoso.

Relativamente aos teores de azoto detectados, tal como o teor de carbono, estes podem ser justificados devido à desvolatilização da biomassa, devido ao efeito da temperatura, levando a uma maior concentração de azoto no resíduo final. No entanto, pelo facto de o seu teor inicial ser muito reduzido, os valores obtidos podem ter sofrido uma

grande variação para pequenas alterações, sendo assim mais susceptíveis de erro, além do facto de o gás de arraste utilizado ser também o azoto. Este facto pode ter levado a que, para as temperaturas menores, possa ter ficado algum azoto retido no resíduo carbonoso, afectando deste modo os valores obtidos.

Comparando o efeito das rampas de aquecimento na composição do carbonizado, verifica-se que não apresentam grande influência. Este facto pode verificar-se devido às rampas de aquecimento terem valores relativamente próximos.

## 5 Conclusões

Este trabalho teve como objectivo a avaliação da actual situação da indústria corticeira, o levantamento de eventuais possibilidades de inovação e o estudo de um caso promissor. Como caso promissor, decidiu-se estudar o efeito da pirólise nos resíduos de cortiça.

A análise da situação actual da indústria corticeira aponta para a procura de novos produtos no sentido de alargar o mercado e promover um melhor escoamento deste recurso natural. Apesar de todos os esforços efectuados até ao momento, verifica-se que a indústria vinícola continua a ser o principal mercado da cortiça.

O avanço da tecnologia tem permitido o desenvolvimento de novos produtos, alguns ainda em fase de desenvolvimento, mas aponta para um potencial de inovação a vários níveis:

- Ao nível do processo de transformação, no sentido de otimizar a produção no sentido da redução de custos energéticos e na implementação de novas metodologias processuais promovendo a redução de custos de fabrico e a qualidade dos produtos;
- No desenvolvimento de novos produtos dado o potencial já demonstrado pela cortiça em desenvolvimentos recentes;
- No aspecto de valorização de resíduos como: consolidação de processo de recuperação de taninos da água de cozedura; obtenção de suberina e poliois do pó e aparas de cortiça; pirólise das aparas e pó de cortiça e aproveitamento do seu potencial energético.

Neste trabalho estudou-se o efeito da pirólise na cortiça, de forma a pré-avaliar a aplicação deste processo na obtenção de energia e de outros produtos. Para tal, seleccionaram-se as temperaturas de 400, 600, 800 e 900°C, e duas rampas de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min. Assim, pelos resultados obtidos, conclui-se que com o aumento da temperatura de pirólise a massa de resíduo tem tendência a diminuir, o que demonstra que a temperatura tem um efeito directo na degradação do resíduo. Constata-se também que entre as temperaturas de 600 e 800°C se poderá ter atingido o ponto máximo de degradação. Já a degradação do material, em termos de perda de massa, é mais rápida entre as temperaturas de 400 e 600°C.

Relativamente ao efeito das rampas de aquecimento, estas não apresentam influência na massa nem na composição final do resíduo carbonoso, no que diz respeito ao teor de Carbono, Hidrogénio e Azoto.

Pela análise elementar do resíduo carbonoso, pode concluir-se que durante a degradação do material há a libertação efectiva de átomos de hidrogénio, visto o seu teor diminuir para todas as temperaturas estudadas, sendo maior a sua libertação quanto maior a temperatura de ensaio. No entanto não foi objecto de estudo a forma em que se liberta esse hidrogénio, se na forma de  $H_2$  ou combinado como por exemplo  $H_2O$  ou  $CH_4$ . No que concerne ao teor de carbono, pode concluir-se que aumenta com o aumento da temperatura, atingindo um valor máximo para as temperaturas entre 600 e 800°C. A diminuição do teor de carbono para temperaturas mais elevadas poderá ser devido ao cracking do resíduo que pode levar a uma ruptura do material carbonoso. Relativamente ao azoto, apesar de este aumentar o seu teor relativamente ao teor inicial, não é possível retirar conclusões efectivas, visto este ter aumentado para a temperatura de 400°C mas diminuir para as restantes temperaturas quando comparado com a temperatura de 400°C. O facto de o gás de arraste usado ser o azoto, pode ter afectado os valores obtidos, além de o seu teor inicial ser muito reduzido, lavando a que os valores obtidos possam ter sofrido uma grande variação para pequenas alterações, sendo assim mais susceptíveis de erro.

Como conclusões finais, pode-se dizer que para as gamas de temperatura entre os 600 e 800°C é onde se consegue obter uma menor massa de resíduo carbonoso e um maior teor de carbono. Relativamente à degradação mais rápida do material esta verifica-se entre os 400 e 600°C. Como já referenciado ao longo do trabalho, as temperaturas a que se realiza a pirólise são seleccionadas tendo em atenção que produtos se pretende obter. Assim, uma sugestão para trabalhos futuros poderá ser a recolha de umas amostras de alcatrões e gases libertados, para se poder verificar a sua composição de modo a encontrar as melhores condições de operação tendo em vista o fim pretendido (produção de gás, alcatrões ou carbonizado). Poderão também ser variados os padrões de ensaios tais como as rampas de aquecimento, o caudal de gás de arraste ou tempo final em que o resíduo carbonoso fica à temperatura da pirólise. As temperaturas encontradas neste trabalho poderão servir de intervalo para as sugestões anteriores.

Verificou-se assim a possibilidade da pirólise dos resíduos da cortiça no sentido da obtenção de produtos com mais valia significativa.

Sugere-se a continuidade deste trabalho em instalação dotada de todos os meios adequados à caracterização e quantificação dos produtos obtidos de forma a que se possa fazer uma real avaliação da viabilidade desta possibilidade.

## **Bibliografia**

- [1] Gil, L., 1998. Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação. INETI
- [2] Realcork. Associação Portuguesa da Cortiça: [www.realcork.org](http://www.realcork.org) (acedido em 30 de Maio de 2011).
- [3] Silva, J.S. [Coord. Ed.]. Os Montados - Muito para além das árvores. Vol. III dea Sande Silva [Coord. Ed.], 2007. Colecção Árvores e Florestas de Portugal. Jornal Público/ Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento/ Liga para a Protecção da Natureza. Lisboa. 9 vol.
- [4] Cortiça: Factos e História. Cork Information Bureau, 2008.
- [5] pelanatureza.pt. APCOR: <http://pelanatureza.pt/empresas/apcor--associacao-portuguesa-de-cortica/> (acedido em 25 de Agosto de 2011).
- [6] Anuário Yearbook 2009, 2009. APCOR.
- [7] Código Internacional das Práticas Rolheiras, 1999. Confédération Européene du Liège. 3ª ed. Versão Portuguesa.
- [8] Forum Projecto, 2005. A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça. Vol.III. Colecção Leituras de Propriedade Industrial. Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- [9] Figueiredo, J. [Coord. Ed.] Guia Técnico Indústria da Cortiça, 2001. INETI.
- [10] Gil, L., A cortiça como material de construção – Manual Técnico. APCOR.
- [11] Cortiça. Cultura, Natureza Futuro. Cortiça em Números. Cork Information Bureau 2010
- [12] Kit Técnico Sobre Rolhas de Cortiça. APCOR.
- [13] C.I.C Comércio de Cápsulas. Screwcap – Uma questão de bom gosto: <http://www.cic-capsulas.com/screwcaps/porque.php> (acedido em 28 de Junho de 2011)
- [14] O Mundo do Vinho. Análise de três tipos de rolhas: <http://www.nelsonmendes.net/vinhos/category/a-rolha/> (acedido em 28 de Junho de 2011)
- [15] Kbrinca: <http://www.kbrinka.pt/produtos.html#calcado> (acedido em 29 de Junho de 2011)
- [16] Portugal Global, 2011. Sector da Cortiça. Vendas Novas. AICEP
- [17] Cortiça não pára de surpreender. Coluna do sector corticeiro. APCOR.

[18] Amorim NewsLetter. Notícias do Grupo Amorim. Abri/Mai/Jun 2007

[19] Inovações em Cortiça. Desportos com Cortiça: <http://inovacoesemcortica.blogspot.com/2010/12/desportos-com-cortica.html> (acedido em 29 de Junho de 2011)

[20] Pelcor – produtos de moda: <http://www.pelcor.pt/pt/> (acedido em 29 de Junho de 2011)

[21] Protótipo da Mercedes revestido com cortiça, In Autohoje.pt: [http://www.autohoje.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=74928&Itemid=360](http://www.autohoje.com/index.php?option=com_content&task=view&id=74928&Itemid=360) (acedido em 30 de Junho de 2011)

[22] Resíduos de cortiça utilizados pelos curtumes In notícias apcor. Ed. 47. Abril/Maio/Junho 2007

[23] Gil, L. Usos alternativos da cortiça. Naturlink.pt: [www.naturlink.sapo.pt/article.aspx?menuid=3&cid=3243&bl=1&viewall=true](http://www.naturlink.sapo.pt/article.aspx?menuid=3&cid=3243&bl=1&viewall=true) (acedido em 16 de Junho de 2011)

[24] Investigador da UTAD cria processo inovador de tratamento de resíduos dos lagares, 2007. CiênciaHoje.pt: [www.cienciahoje.pt/index.php?oid=24504&op=all](http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=24504&op=all) (acedido em 29 de Junho de 2011)

[25] Corksorb – sustainable absorbents: [www.corksorb.com](http://www.corksorb.com) (acedido em 1 de Setembro de 2011)

[26] Indústria e Ambiente. Prémio Nacional de Inovação Ambiental 2007 [www.industriaeambiente.pt](http://www.industriaeambiente.pt) (acedido em 27 de Junho de 2011)

[27] Reciclagem. [www.apcor.pt/artigo/278.htm](http://www.apcor.pt/artigo/278.htm) (acedido em 1 de Julho de 2011)

[28] Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto, C., Gandini, A., 1997. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules* 22 (1998) 71–80.

[29] Lopes, M.H., Gil, A.M., Silvestre, A.J.D., Neto C.P., 2000. Composition of Suberin Extracted upon Gradual AlkalineMethanolysis of *Quercus suber* L. Cork. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 383-391.

[30] Rocha, S.M., Goodfellow, B.J., Delgadillo, I., Neto, C.P., Gil, A.M., 2000. Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L.. *International Journal of Biological Macromolecules* 28 (2001) 107–119.

- [31] Briones, R., Serrano, L., Younes, R.B., Mondragon, I., Labidi, J., 2011. Polyol production by chemical modification of date seeds. *Industrial Crops and Products* 34 (2011) 1035–1040.
- [32] Evtiouguina, M., Barros, A.M., Cruz-Pinto, J.J., Neto, C.P., Belgacem, N., Pavier, C., Gandini, A., 1999. The oxypropylation of cork residues: preliminary results. *Bioresource Technology* 73 (2000) 187-189.
- [33] Jin, Y., Ruan, X., Cheng, X., Lü, Q., 2010. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource Technology* 102 (2011) 3581–3583.
- [34] Basu, Prabir, 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design*. Elsevier.
- [35] Becidan, M., Skreiberg, Ø., Hustad, J. E., 2006. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 207 – 213.
- [36] González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., 2008. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal.*
- [37] Dr. Samy Sadaka, P.E., P.Eng. *Pyrolysis*. Iowa State University 1521 West F. Ave. Nevada, IA 50201. *Appl. Pyrolysis* 85, (2009)- 134 – 141.
- [38] Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 3147 – 3157.
- [39] Wild, P.L., den Uil, H., Reith, J.H., Kiel, J.H.A., Heeres, H.J., 2008. Biomass valorization by staged degasification. A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 124-133
- [40] Carrott, P.J.M., Ribeiro, M.M.L., Lima, R.P., 1998. Preparation of activated carbon “membranes” by physical and chemical activation of cork. *Carbon* 37 (1999) 515-517.