

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA AMBIENTAL

PAULA DAOLIO SILVEIRA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA PIRÓLISE DE RESÍDUOS
SÓLIDOS URBANOS COMO PROCESSAMENTO TERMOQUÍMICO
PARA RECUPERAÇÃO DE MATÉRIA E ENERGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2015

PAULA DAOLIO SILVEIRA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA PIRÓLISE DE RESÍDUOS
SÓLIDOS URBANOS COMO PROCESSAMENTO TERMOQUÍMICO
PARA RECUPERAÇÃO DE MATÉRIA E ENERGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Sordi

Co-Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão
Bineli

LONDRINA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Avaliação do potencial da pirólise de Resíduos Sólidos Urbanos como processamento termoquímico para recuperação de matéria e energia

por

Paula Daolio Silveira

Monografia apresentada no dia 25 de junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexandre Sordi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu atual co-orientador, e antigo orientador, Aulus R. R. Bineli, por me apresentar um tema tão interessante e por me auxiliar durante todas as etapas da realização desse trabalho, sempre disponível a tirar minhas dúvidas e a colaborar com o mesmo. Além disso, gostaria de agradecer-lo por estar disponível para presenciar minha apresentação.

Agradeço também ao meu atual orientador, Alexandre Sordi, por ter dedicado seu tempo a me ajudar e contribuir com novas ideias relevantes ao trabalho, me auxiliando em todos os momentos. Agradeço também pela presença em minha apresentação.

Fico também agradecida ao professor Alexei Pinheiro, por ter aceitado participar das bancas e pelos comentários feitos a fim de aprimorar meu trabalho.

Gostaria de agradecer também aos meus pais Suleica e Amaury, por terem sempre me propiciado as melhores oportunidades, e nunca economizaram seus recursos e energia para me fazer ter sempre a melhor educação possível, além de me motivarem e apoiarem em tudo.

Agradeço também aos meus queridos amigos da faculdade Jessica, Rafael, Lucas e Guilherme, pelas tardes e noites de estudos, pelos grupos, trabalhos e atividades, e por fazerem esses 5 anos serem os mais agradáveis possíveis, também por todos os outros (as) amigos (as) que colaboraram durante algum período da faculdade. Agradeço também às minhas amigas do NPF, por estarem sempre me apoiando e algumas me ajudando com a elaboração deste trabalho.

Agradeço ao meu namorado, Vinícius, por todo apoio e suporte durante a faculdade e a elaboração deste trabalho, bem como pelas horas privadas ao seu convívio para me dedicar a este.

Por fim, agradeço a todos os colaboradores desse trabalho.

RESUMO

SILVEIRA, Paula Daolio. **Avaliação do potencial da pirólise de resíduos sólidos urbanos como processamento termoquímico para recuperação de matéria e energia.** Monografia (Graduação) – Curso Superior de Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2015

O presente trabalho se refere ao controle de um dos maiores problemas ambientais enfrentados atualmente no Brasil, a disposição inadequada dos resíduos sólidos urbanos. O país aterra de maneira regular aproximadamente 60% do total do resíduo que é coletado nas residências, deixando o restante depositado de forma irregular, o que contribui para a deterioração do meio ambiente. Assim, torna-se desafiador a busca por soluções que minimizem a disposição destes resíduos. Uma das alternativas para a disposição dos RSU são os processos termoquímicos, que diminuem o volume de resíduo gerado, bem como a demanda por áreas para aterros, aproveitam o potencial energético dos resíduos e recuperam alguns compostos químicos e minerais. Um processo que tem ganhado destaque atualmente devido ao grande potencial de transformação dos resíduos em combustíveis ou mesmo em matéria-prima é a pirólise. Este processo consiste no aquecimento dos resíduos em temperaturas que variam comumente até 700°C (dependendo de seu objetivo) em atmosfera isenta de oxigênio. Nestas condições, o material é decomposto formando novos produtos: o coque (char), o óleo pirolítico (tar) e outros gases, sendo tais produtos possuem valores energéticos que variam entre 11 e 35 MJ/kg. Portanto, este trabalho objetivou submeter uma amostra de RSU ao processo de pirólise, sob três diferentes temperaturas (400°C, 500°C e 600°C), e avaliar a influência da temperatura no percentual e composição de cada uma das frações formadas. Pode se observar que com o aumento da temperatura houve uma maior formação de produtos gasosos e uma diminuição da fração líquida. A quantidade de carvão aumentou na temperatura de 500°C e diminuiu em 600°C. Além disso, foi verificado que outros fatores influenciaram na formação dos produtos, como a baixa vazão do gás de arraste que resultou numa maior permanência dos gases e vapores dentro do reator, propiciando as reações secundárias e uma alta formação das frações sólidas, e a permanência do carvão no reator também contribuindo para reações secundárias. Por fim, o processo foi conduzido com sucesso o que resultou na formação das três frações (sólida, líquida e gasosa) e mostrando o potencial da técnica e que é possível tratar os resíduos sólidos urbanos, transformando-os em uma fonte limpa de energia.

Palavras-chave: Resíduos sólidos urbanos, pirólise, óleo pirolítico, combustíveis, energia.

ABSTRACT

SILVEIRA, Paula Daolio. **Evaluation of the pyrolysis potential of Municipal Solid Waste as thermochemical processing in order to recovery matter and energy.** Monograph (Graduation) – Bachelor Degree in Environmental Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2015.

The present work refers to the control of one of the biggest environmental issues faced by Brazil: the inappropriate disposal of Municipal Solid Waste. The country lands properly almost 60 per cent of the waste collected in residences, leaving the rest of it disposed on irregular places, contributing to the environment deterioration. Thus, the search for solutions that minimize waste disposal become even more challenging. One alternative to the disposal of MSW is the thermal treatment, which minimizes the volume of the waste and consequently diminishes the demand for landfill areas. They also utilize the energetic potential of wastes and recover some chemical and mineral compounds. Pyrolysis is a process that is currently highlighted due to its huge potential of transforming wastes into fuels and even feedstock. The process consists in heating the wastes to temperatures of up to 700°C (depending on its goal) under an oxygen free atmosphere. These conditions favour the decomposition of the material to new products: chat, tar and gases, with energetic content varying between 11 – 35 MJ/kg. Therefore, the work objective is to submit a sample of MSW to the pyrolysis process to three different temperatures (400°C, 500°C and 600°C) and evaluate the influence of the temperature in the percentage and composition of each formed fraction. It was found that as the temperature is increased, the percentage of gaseous products is also increased, and liquid products decreases. The solid fraction increased at 500°C and decreased at 600°C. Besides, there are other factors that also influence the formation of the products, as the lower flow rate of the nitrogen resulting in a higher permanence of the gases and vapours inside the reactor, favouring the secondary cracking and the formation of the solid products, also the permanency of the char on the reactor, contributing as well to the secondary reactions. Finally, it wasn't possible to calculate the energetic value of the products because the data regarding its elementary composition wasn't complete. Nevertheless the process was successful conducted, resulting in all of the three distinct fractions and showing it is possible to treat the MSW by transforming them in a clean energy source.

Key words: Municipal solid waste, pyrolysis, oil, fuel, energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa dos municípios com disposição final adequada e inadequada no Paraná.....	18
Figura 2 - Diferença nos processos termoquímicos, de acordo com os produtos primários e secundários	22
Figura 3: Reator de leito fluidizado borbulhante e circular, respectivamente.....	28
Figura 4: Amostras dos tipos de resíduos separadamente: plástico (PEAD), outros (madeira e tecido), papel (sulfite, papelão, off-set) e matéria orgânica (resto de frutas)	32
Figura 5: Amostra do RSU	33
Figura 6: Esquema e imagem do Reator	34
Figura 7: Forno elétrico para aquecimento do reator.....	34
Figura 8: Esquema da planta de pirólise.....	36
Figura 9: Esquema da planta de pirólise.....	36
Figura 10: Cromatógrafo a gás e <i>bag</i> conectado ao sistema de injeção.....	39
Figura 11: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 1.	42
Figura 12: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 2.	42
Figura 13: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 3.	42
Figura 14: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 1.....	44
Figura 15: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 2.....	44
Figura 16: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 3.....	45
Figura 17: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 1.	46
Figura 18: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 2.	46
Figura 19: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 3.	47
Figura 20: Liberação de gases da pirólise de biomassa influenciada pela temperatura	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Gravimétrica dos RSU no Brasil em 2012	14
Tabela 2: Características operacionais de diferentes processos de pirólise	27
Tabela 3: Características da amostra de RSU (continua).....	32
Tabela 4: Parâmetros dos ensaios de pirólise	37
Tabela 5: Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos.	38
Tabela 6: Análise elementar do RSU.	40
Tabela 7: Características dos produtos líquidos gerados.	41
Tabela 8: Características dos produtos sólidos gerados.	44
Tabela 9: Compostos gasosos e suas quantidades do Ensaio 3.....	4747
Tabela 10: Composição do gás coletado.	4848
Tabela 11: Balanço de massa do processo	4949
Tabela 12: Balanço de massa dos elementos no gás.....	5050

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
4 REFERENCIAL TEÓRICO	12
4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	12
4.1.1 Composição dos RSU	12
4.1.2 Tipos de disposição final de RSU	14
4.1.3 Contextualização dos RSU no Brasil	16
4.1.4 Contextualização dos RSU no Estado do Paraná	17
4.1.5 Problemas ambientais causados pela disposição irregular dos RSU	19
4.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	21
4.3.1 Combustíveis derivados dos resíduos (CDR)	23
4.3.2 Pirólise	23
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	31
5.2 PROCESSO DE PIRÓLISE DAS AMOSTRAS DE RSU	33
5.2.1 Planta de Pirólise	33
5.2.2 Realização dos experimentos	36
5.2.3 Caracterização dos produtos da pirólise	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RSU	40
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	40
6.2.1 Fração líquida	41
6.2.2 Fração sólida	43
6.2.3 Fração gasosa	45
6.2.4 Comparações	49
7 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerada no mundo vem aumentando paralelamente à demanda por novos produtos. O aumento de produtos descartáveis, com diferentes embalagens, de vida-útil curta ou que utilizem pilhas e baterias para seu funcionamento, bem como o rápido desenvolvimento de novas tecnologias que tiram itens recentes do mercado são o reflexo de uma sociedade atual baseada no consumo. O Brasil não se difere desse contexto, gerando pouco mais de 76 milhões de toneladas de RSU no ano de 2013 comparados com as 72,5 milhões de toneladas em 2011. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, 2014)

Os Resíduos Sólidos Urbanos, de acordo com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) – Lei 12.305/10 – podem ser classificados tanto como resíduos domiciliares, ou seja, que possuam sua origem em atividades domésticas nas residências urbanas, quanto resíduos de limpeza urbana, sendo estes “os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana” (BRASIL, 2010). Também de acordo com a lei supracitada, o Art. 36, inciso VI apresenta que é responsabilidade do órgão público “dar disposição final ambientalmente adequada aos resíduos e rejeitos oriundos dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos” (BRASIL, 2010)

Os exemplos mais comuns de disposição final dos resíduos tratados no Brasil, de responsabilidade tanto de municípios como de consórcios entre os mesmos, são aterros sanitários, aterros controlados e lixões. De acordo com Obladen, Obladen e Barros (2009) os lixões são grandes áreas de disposição de resíduos sólidos a céu aberto, geralmente locais inadequados que comprometem a qualidade ambiental do entorno. Os aterros controlados são locais onde o ambiente também é comprometido, porém em menor escala, já que ele possui alguns fatores de proteção ambiental, como impermeabilização do solo ou cobertura de terra sobre os resíduos, porém não é composto por todos os fatores necessários para ser considerado adequado, e por fim os aterros sanitários, que são obras de engenharia de disposição dos resíduos que possuem algumas características mínimas, como impermeabilização do solo, tratamento de percolados e dos gases liberados.

Com a criação da PNRS, em agosto de 2010, foi dado um prazo máximo de quatro anos para a adequação da disposição final dos rejeitos urbanos, fazendo-se necessário cessar as atividades dos lixões, aterros controlados ou quaisquer outras formas irregulares da disposição final dos resíduos, porém, passado esse prazo, pouquíssimos municípios brasileiros tinham se adequadado, sendo prorrogado o prazo para agosto de 2018. Tratando-se de aterro sanitário, isso significa que teria-se que ampliar a área efetiva em 42% no país para que se dispusesse de forma ambientalmente correta os RSU coletados em todo o Brasil.

A PNRS também define outros processos de destinação ambientalmente adequada de RSU, entre eles estão a recuperação e o aproveitamento energético dos RSU. Assim, para tais atividades, podem ser utilizados processos através de vias bioquímicas ou termoquímicas. (BRASIL, 2010)

As vias termoquímicas envolvem o tratamentos dos RSU antes deles serem dispostos em aterros, e são divididas em três tecnologias, a combustão, a pirólise e a gaseificação. A mais comum delas, segundo Stantec Consulting Ltda. (2011) implantada em grande parte na Europa, Ásia e América do Norte, é a combustão, sendo a queima dos resíduos num ambiente com excesso de oxigênio promovendo a formação de vapor de água, dióxido de carbono e liberando calor, que pode ser convertido em eletricidade. A pirólise é a decomposição térmica dos RSU na ausência de oxigênio que irá converter os resíduos em produtos sólidos, líquidos e gasosos com propriedades combustíveis, e por fim, a gaseificação é um processo de conversão dos resíduos num ambiente com uma quantidade de oxigênio abaixo da estequiométrica que visa a produção de um gás combustível, o gás de síntese, composto por hidrogênio e monóxido de carbono.

Das tecnologias termoquímicas mencionadas acima, o presente trabalho terá como enfoque a pirólise dos RSU como principal produtor de matéria prima para combustíveis e produtos químicos, tendo em vista as análises de composição dos produtos e o seu potencial energético. (CHITTI; KEMIHA, 2013, MORGADO; FERREIRA, 2006, STANTEC CONSULTING LTDA., 2011)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar o potencial do processo de pirólise no tratamento dos resíduos sólidos urbanos visando à melhoria da qualidade do meio ambiente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a quantidade de resíduos sólidos urbanos dispostos irregularmente no país e os problemas ambientais causados pelo seu mau gerenciamento;
- Apresentar tecnologias térmicas disponíveis para o tratamento dos RSU com geração de energia e matéria prima;
- Obter dados da composição gravimétrica dos RSU no Brasil;
- Levantar parâmetros dos RSU como sua composição elementar e umidade, seguindo a gravimetria encontrada;
- Conduzir o experimento da pirólise;
- Realizar a análise elementar das frações sólidas do processo e a análise cromatográfica das frações gasosas.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos sólidos são considerados um problema mundial, agravado a partir da Revolução Industrial devido ao aumento no padrão de consumo da sociedade, produzindo assim diversos tipos de embalagens e produtos de diferentes materiais, que foram e ainda são rapidamente substituídos e descartados em função da inovação e desenvolvimento das tecnologias. Consequentemente é gerado um alto volume de resíduos a serem dispostos no ambiente, o que afeta a qualidade ambiental, principalmente nos países em desenvolvimento, onde as restrições legais são menos impostas do que em países desenvolvidos. (SISINNO; OLIVEIRA, 2003).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10.004, os resíduos sólidos são definidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004)

Na definição acima é abrangido todo tipo de resíduo sólido gerado por diferentes atividades, como industrial, de serviço de saúde e doméstico.

Além disso, a Política Nacional dos Resíduos Sólidos classifica, de acordo com sua origem, os resíduos sólidos urbanos, que são tanto os resíduos sólidos domiciliares, os quais são constituídos de atividades domésticas proveniente de residências urbanas, quanto os resíduos originários da limpeza pública, das atividades de varrição e limpeza urbana, como das vias públicas. (BRASIL, 2010). Também pode se considerar RSU os resíduos sólidos gerados em estabelecimentos comerciais. (BOSCOV, 2008).

4.1.1 Composição dos RSU

A composição gravimétrica dos resíduos sólidos domiciliares é variável de acordo com diversos fatores. Boscov (2008) cita alguns fatores sociais, econômicos e ambientais. Dentre os fatores sociais destacam-se os hábitos de uma sociedade, como o tipo de alimentação, além da renda da população, já que lugares de renda mais alta normalmente possuem uma situação de maior consumo de produtos industrializados e tecnológicos, gerando assim mais material não putrescível proveniente de embalagens – plástico e papel – e produtos usualmente descartáveis, como pilhas, baterias e lâmpadas. Em lugares onde a renda é menor, há uma maior produção de resíduos orgânicos derivados principalmente de restos de alimentação. Um dos fatores econômicos relevantes para a composição dos resíduos é o tipo de atividade econômica dominante da sociedade, já que atividades industriais geram menos RSU do que atividades comerciais, pois as indústrias que são obrigadas, de acordo com a PNRS, a oferecer tratamento e destinação de seus resíduos, diminuindo a quantidade de RSU a ser tratado e disposto pelo município. Por fim, um dos fatores ambientais considerados é o clima da região. Regiões mais quentes tendem a aumentar o consumo de líquidos, podendo aumentar assim a geração de resíduos de embalagens, por exemplo, garrafas plásticas e latas de alumínio.

Conhecer a composição dos RSU e a sua quantidade gerada numa determinada região é de fundamental importância para o seu gerenciamento, já que cada componente apresenta diferentes riscos e impactos ao ambiente e à saúde, bem como potenciais energéticos variados, podendo assim analisar qual tipo de tratamento ou de destinação é mais adequado. (RIBEIRO E LIMA, 2000)

De acordo com o IPEA (2012) no Brasil mais da metade dos resíduos sólidos gerados são compostos por matéria orgânica. A Tabela 1 expõe a composição gravimétrica dos RSU no Brasil para o ano de 2010.

Tabela 1 - Composição Gravimétrica dos RSU no Brasil em 2012

Tipo de Resíduo	%
Matéria Orgânica	51,4
Metal	2,9
Papel/Papelão/Tetrapak	13,1
Plásticos	13,5
Vidro	2,4
Outros (têxteis, madeira, couro, etc.)	16,7
Total	100

Fonte: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) (2012).

4.1.2 Tipos de disposição final de RSU

A PNRS define como um dos seus objetivos para o gerenciamento adequado dos resíduos sólidos a seguinte prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010). Ou seja, somente haverá disposição final daquilo que não tiver nenhuma outra forma de destinação, como reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação ou aproveitamento energético.

Além disso, o art. 3º inciso VII define a disposição ambientalmente adequada como: “distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos”. No Brasil pode se contar com três tipos mais comuns de disposição final: aterros sanitários, aterros controlados e vazadouros a céu aberto (lixões).

4.1.2.1 Aterro Sanitário

Segundo a ABNT/NBR 8.419, aterro sanitário é classificado como:

“Uma técnica de disposição de resíduos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996)

No aterro sanitário são adotadas algumas medidas para proteger o meio ambiente e mitigar os impactos ambientais. Algumas dessas medidas, de acordo com Castilhos Jr. et al. (2006), são: a seleção de áreas adequadas que levem em consideração os fatores ambientais com o intuito de preservar o meio físico, biológico e antrópico; a implementação de barreiras no entorno dos resíduos através de geomembranas ou solos compactados, tendo em vista a contenção do lixiviado; o confinamento do resíduo em células, através da compactação dos mesmos, além da sua cobertura diariamente com solo ou outro material, para a redução da proliferação dos vetores; execução de sistema de drenagem de águas pluviais definitivas e temporárias, para evitar a formação do lixiviado e erosão dos taludes; a construção de sistemas de drenagem de gás e lixiviado, além de ambos os tratamentos, para redução da contaminação do ambiente; o isolamento da área e o controle das pessoas para que haja uma redução no riscos de acidentes e contaminação por elas, e por fim, um sistema de monitoramento eficiente das águas subterrâneas e superficiais para monitorar se a água permanece com qualidade;

4.1.2.2 Aterro controlado

Os aterros controlados são aqueles que possuem algumas características dos aterros sanitários, como por exemplo a compactação do solo ou até mesmo sua cobertura, porém lhes faltam outras particularidades importantes para que não prejudique o meio ambiente e a segurança e saúde pública, como a impermeabilização do solo, drenagem e tratamento do gás e do lixiviado (BOSCOV, 2008). Apesar de possuírem algumas características de aterro sanitário como a restrição dos catadores e o espalhamento do material em seu entorno, essa medida é inadequada para a disposição final dos RSU, visto que não controla todo o impacto ambiental causado pelos resíduos.

4.1.2.3 Vazadouros a céu aberto (lixões)

Os lixões, para Ribeiro e Lima (2000), podem ser identificados como grandes depósitos a céu aberto onde ocorre a descarga dos resíduos sem nenhum controle da qualidade ambiental do entorno. Este tipo de disposição agrava os problemas causados ao meio ambiente e à saúde humana através da infiltração do lixiviado no solo e nos lençóis freáticos, a liberação de gases sem tratamento na atmosfera e a presença de vetores, além de catadores informais que estão expostos a todos os tipos de doenças.

4.1.3 Contextualização dos RSU no Brasil

O gerenciamento de resíduos sólidos urbanos no Brasil é muito distinto nas cinco regiões do país, devido às diversas características socioeconômicas de cada região, tanto na geração, coleta e disposição final dos RSU.

De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2013, elaborado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe) o Brasil gerou 76.387.200 toneladas de RSU no ano de 2013, uma média de 209.280 toneladas/dia. porém, somente 69.064.935 toneladas foram coletadas no mesmo ano, ou seja, 189.219 toneladas/dia. (ABRELPE, 2014)

Dos resíduos coletados, 58,26% são dispostos adequadamente (aterros sanitários) e 41,74% são dispostos irregularmente (aterros controlados, lixões), conforme indica o Gráfico 1.

Processos como incineração, compostagem e reciclagem se enquadram como tratamento dos RSU, e não disposição final.

Apesar da quantidade de RSU disposto adequadamente ser mais de 50% do seu peso coletado, a maioria dos municípios ainda estão fazendo a destinação inadequadamente. Dos 5.570 municípios brasileiros que fazem o destino final dos resíduos, somente 2.226 o fazem nos aterros sanitários, representando 40%. O Gráfico 2 representa o número de municípios de cada região do Brasil que fazem a destinação em aterros sanitários, aterros controlados ou lixões. (ABRELPE, 2014)

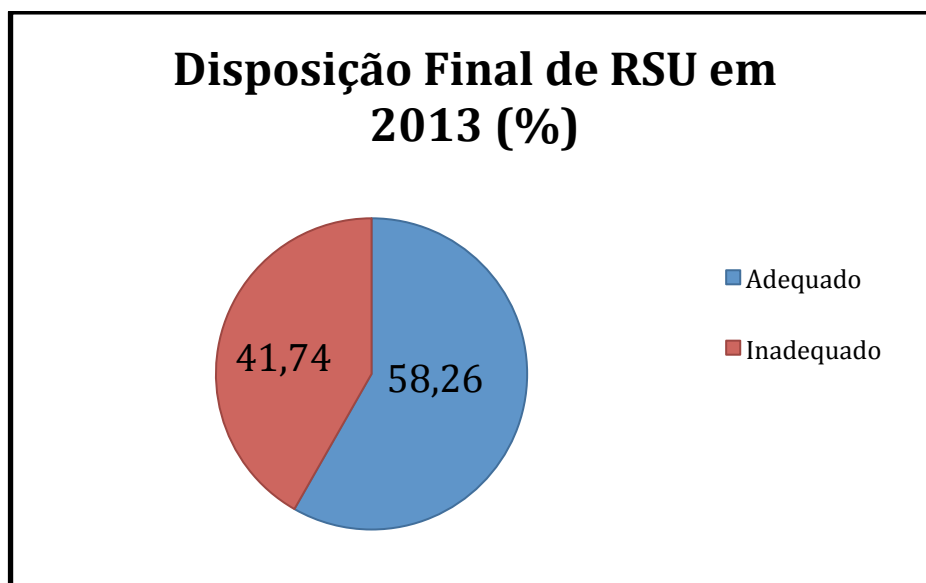


Gráfico 1 - Disposição dos RSU no Brasil em 2013

Fonte: Abrelpe (2014).

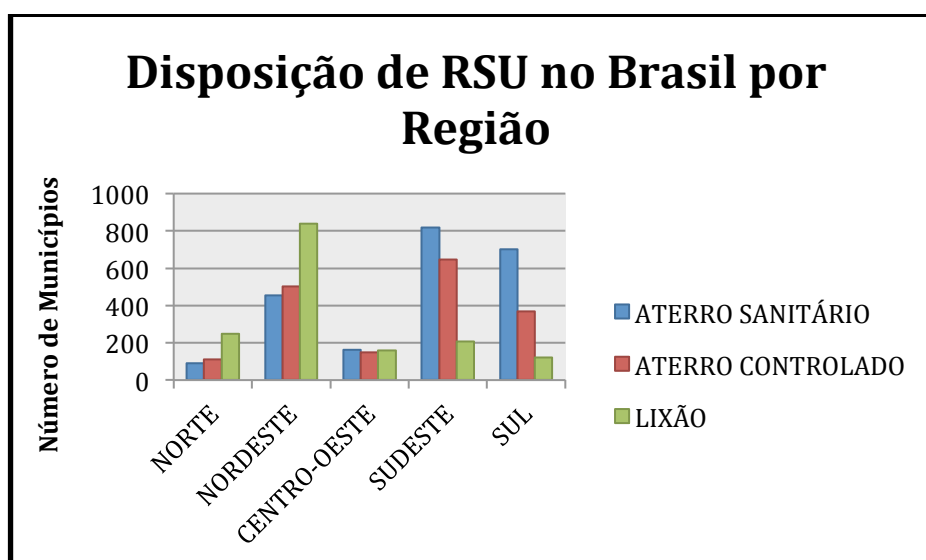


Gráfico 2 - Quantidade de municípios de cada tipo de disposição final de RSU em cada região do país

Fonte: Abrelpe (2014).

4.1.4 Contextualização dos RSU no Estado do Paraná

Dos 399 municípios presentes no Estado do Paraná, 165 ainda dispõe o RSU de maneira irregular. Foram realizados investimentos na implantação de

aterros sanitários tanto municipais quanto em consórcios, porém a sua operação não foi acompanhada apropriadamente, fazendo com que fossem abandonadas ao longo do ano e transformadas em lixões ou aterros controlados. (PARANÁ, 2013)

Na Figura 1 é representada a destinação final dos RSU nos municípios do Estado do Paraná no ano de 2012, com 41% dos municípios operando de maneira incorreta. (PARANÁ, 2013)

Em relação ao peso de RSU, segundo Paraná (2013) de 8.638 toneladas/dia que foi gerada no ano de 2013 no Estado do Paraná, somente 8.123 toneladas/dia foi coletada, e dessa quantidade coletada, 70,0% é disposta regularmente em aterros sanitários, 19,7% em aterros controlados e 10,3% em lixões.

Apesar da média disposta adequadamente ser maior que a do Brasil (70% no Paraná para 58,26% no Brasil), 30% de RSU dispostos irregularmente (2.437 toneladas/dia) ainda é um valor consideravelmente grande e que causa sérios prejuízos ao meio ambiente e consequentemente à saúde humana. (ABRELPE, 2014)

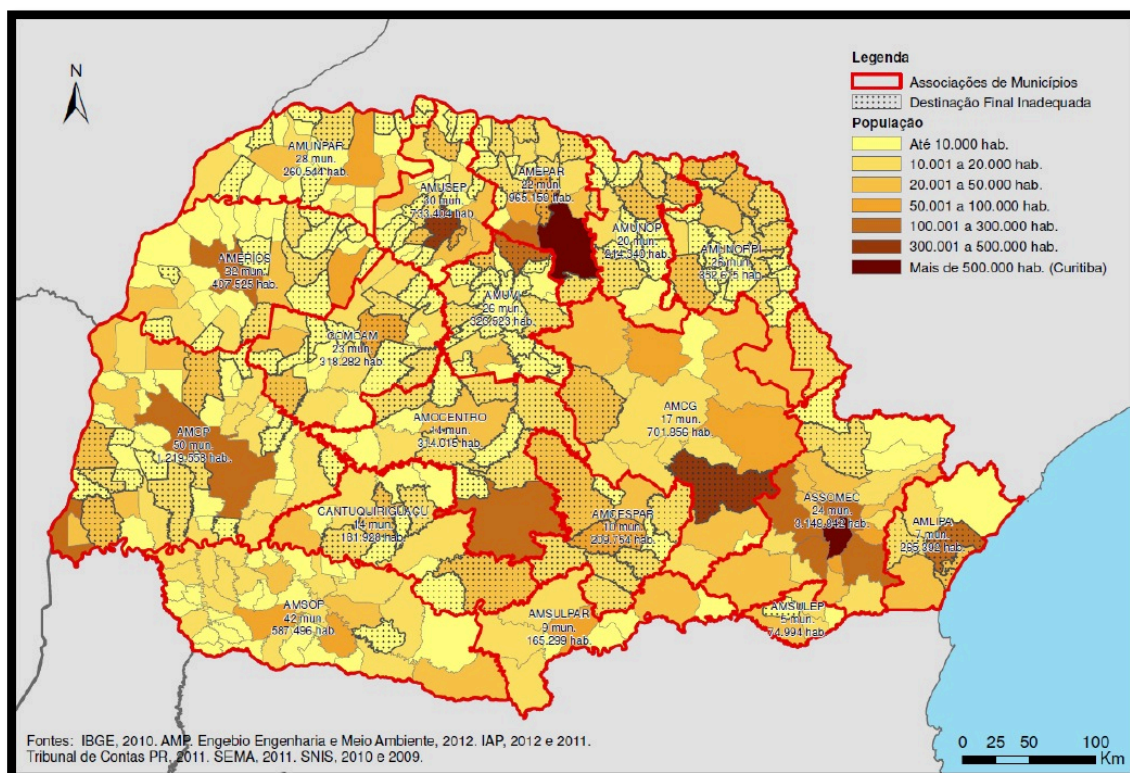


Figura 1 - Mapa dos municípios com disposição final adequada e inadequada no Paraná

Fonte: Paraná (2013).

4.1.5 Problemas ambientais causados pela disposição irregular dos RSU

A elevada disposição inadequada dos resíduos sólidos urbanos no Brasil pode acarretar em sérios danos ao meio ambiente. Soma-se a isso o gerenciamento irregular dado por algumas indústrias, que ilegalmente despejam seus resíduos industriais – com substâncias que podem ser tóxicas – agravando ainda mais a situação do ambiente. (FELLENBERG, 1980)

Os impactos mais comuns causados nas áreas contaminadas são no solo, na água subterrânea e superficial e no ar, além da saúde humana.

Um dos problemas ocasionado tanto pela disposição irregular de RSU quanto por aterros sanitários é a diminuição de área útil no país para disposição de resíduos, construções civis ou agricultura. Fellenberg (1980) estima que uma tonelada de lixo ocupa um volume de aproximadamente 4 a 5 m³, isso significa que para dispor todo o resíduo gerado anualmente no Brasil, utiliza-se um volume de aproximadamente 380 milhões de metros cúbicos. Ainda, levando em conta o aspecto físico, não são todos os terrenos que são adequados para a construção de um aterro, já que devem ter distâncias razoáveis de corpos d'água, aglomerados humanos ou de áreas de preservação permanentes, para não comprometer a qualidade ambiental do entorno. (SISINNO; OLIVEIRA, 2003)

Outros fatores físicos que comprometem a degradação do meio ambiente são a poluição visual e a deposição de resíduos em encostas, aumentando a chance de deslizamentos. (CASTILHOS JR. et al., 2006)

O resíduo depositado nos aterros controlados ou lixões, mesmo não sofrendo a compactação, após certo tempo cria um ambiente anaeróbio, fazendo com que os microrganismos anaeróbios fermentem a matéria orgânica de acordo com a temperatura, umidade e acidez da massa residual, ocorrendo assim a produção do biogás, composto em sua maioria por metano e dióxido de carbono. De acordo com o relatório dos Indicadores de Desenvolvimento Sustentável produzido pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o metano e o dióxido de carbono são considerados gases do efeito estufa pois tem a capacidade de reter na atmosfera o calor irradiado pela superfície da Terra. Além disso, o metano possui um potencial 21 vezes maior do que o dióxido de carbono na intensificação do efeito estufa. (IBGE, 2012)

Para Sisinnio e Oliveira (2003), ainda pode haver combustão espontânea do lixo através do metano, que é um gás inflamável, na presença de ar, ou mesmo a queima do lixo proposital, aumentando as concentrações de dióxido de carbono e comprometendo a qualidade do ar. Outro problema causado no ar é a compactação e cobertura dos resíduos em aterros controlados, que liberam partículas em suspensão para o entorno, proveniente tanto dos resíduos quanto do solo de cobertura, problema este que pode ocorrer também em aterros sanitários.

As consequências causadas ao meio aquático, normalmente são devidas à produção de percolado, também chamado de lixiviado, ou popularmente chorume. Estes, de acordo com Silva (2002), são líquidos escuros que possuem um alto teor de compostos orgânicos e inorgânicos, formados na decomposição do lixo. Alguns fatores para a formação do percolado são a umidade presente nos RSU depositados no aterro, a umidade do ar no local, a umidade gerada da decomposição dos materiais orgânicos e a infiltração pela água da chuva, que é considerada sua fonte principal, além de ser a principal forma de transporte e migração dos contaminantes para o solo. (SISINNO; OLIVEIRA, 2003)

Christensen et al. (2001) define alguns poluentes que podem conter na pluma do percolado, que são: matéria orgânica dissolvida, expressa pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), incluindo ácidos graxos voláteis, ácidos fólicos e húmicos; alguns macro componentes inorgânicos (cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônio, ferro, manganês, cloro, etc.); metais pesados (cádmio, cromo, chumbo, cobre, níquel e zinco), compostos orgânicos xenobióticos (COXs), geralmente em concentrações muito baixas no percolado, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados. As concentrações de cada substância variam muito de acordo com o tipo de resíduos depositados no aterro.

Para Fellenberg (1980), o percolado pode tanto atravessar o solo por infiltração, contaminando assim as águas subterrâneas, e através desta alcançarem as águas superficiais, quanto alcança-las somente pelo escoamento superficial da chuva. A carga orgânica presente no percolado (DBO) reduz a quantidade de oxigênio dissolvido na água, atuando assim na mortandade dos seres vivos presentes no meio aquático. As substâncias químicas podem ser tóxicas para o ambiente, ou bioacumulativas para a cadeia alimentar. Caso estejam presentes fósforo e nitrogênio entre os componentes inorgânicos, é possível que ocorra a

eutrofização dos corpos hídricos, o que também diminui a concentração de oxigênio e resulta na morte de alguns seres vivos. (CASTILHOS JR. et al., 2006)

Outro agravante é a contaminação dos solos, que possuem efeitos nocivos ao meio ambiente já que o solo não se renova tão rapidamente como a água e o ar, assim os poluentes que são depositados no solo podem permanecer lá por muito tempo. Após a contaminação do solo, mesmo não havendo mais deposição de RSU na área, seu uso fica comprometido para diversas atividades, como por exemplo a agricultura, já que os vegetais podem assimilar as substâncias químicas depositadas no solo, e a construção civil, já que algumas substâncias podem ser corrosivas para certos tipos de materiais de construção. (SISINNO; OLIVEIRA, 2003)

4.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Antes de serem encaminhados à disposição final, os resíduos sólidos urbanos podem ser tratados, agregando a eles um valor econômico devido ao seu potencial energético, além da diminuição de alguns tipos de impactos ambientais citados anteriormente. O RSU, por possuir uma quantidade relativamente grande de matéria orgânica em sua composição, pode ser um combustível adequado para processos de produção de energia, bem como para a recuperação de seus produtos

O tratamento termoquímico dos RSU, segundo Belgiorno et al. (2002), promove a transformação da estrutura química dos mesmos na presença de altas temperaturas. Os três processos principais de tratamentos termoquímicos são a combustão, a gaseificação e a pirólise, que diferem na forma de operação e conseqüentemente nos produtos gerados. A Figura 2 mostra a diferença entre os três processos de acordo com o tipo de produto primário e secundário gerado por cada um.

A combustão é o processo mais utilizado no tratamento dos RSU, ocorrendo em altas temperaturas – 700 °C a 1400 °C – e sua queima se dá através do excesso de oxigênio. Os principais produtos da conversão são o dióxido de carbono (CO₂) e o vapor de água (H₂O), que são utilizados principalmente para o aquecimento e produção de eletricidade. (BASU, 2010)

A gaseificação é a degradação térmica dos resíduos na presença de um agente químico – o oxigênio em condições sub-estequiométricas, o ar ou vapor d'água. A temperatura de gaseificação é na faixa de 500 °C a 1300 °C e o principal produto gerado é o gás de síntese, mais conhecido como *syngas*, composto por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) que pode ser convertido em diferentes produtos químicos, além de combustíveis renováveis e limpos. (BASU, 2010; Stantec, 2011)

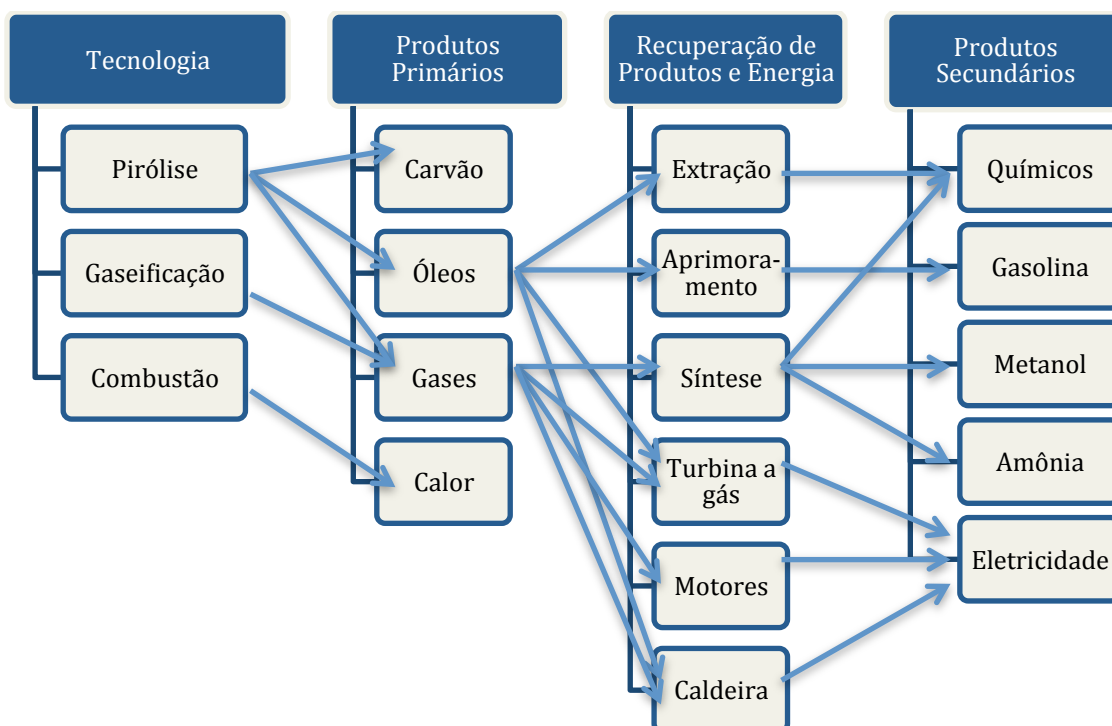


Figura 2 - Diferença nos processos termoquímicos, de acordo com os produtos primários e secundários

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 1994 (apud BELGIORNO et al, 2003).

O terceiro processo, denominado pirólise, ocorre em temperaturas relativamente mais baixas, podendo variar entre 250 °C e 700 °C de acordo com o tipo de produto que se deseja obter, e na total ausência de oxigênio. Os produtos da pirólise são o carvão, óleo pirolítico (ou bio-óleo), e um gás, composto por hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄). (CHHITI; KEMIHA, 2013, Stantec, 2011)

A importância dos processos termoquímicos no tratamento dos RSU, segundo Stantec (2011) são diversos, já que eles reduzem o volume do resíduo

gerado, conseqüentemente diminuindo a demanda por áreas de disposição; aproveitam o potencial energético dos resíduos; recuperam compostos químicos e minerais, que podem ser reutilizados para outras finalidades, além de extinguirem alguns contaminantes que podem estar presentes nos RSU e causarem a degradação do meio ambiente.

4.3.1 Combustíveis derivados dos resíduos (CDR)

A biomassa é um dos recursos utilizados no processo termoquímico para a produção de energia e produtos químicos. Sua definição, de acordo com Yaman (2003) é de substâncias que consistem em sua maioria de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, além de enxofre e material inorgânico em pequenas quantidades. Isso significa que a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, sendo pouco mais de 50% de sua composição total, pode ser considerado uma fonte de biomassa.

O RSU bruto possui características muito heterogêneas, devido a quantidade diversificada de material presente, como material orgânico, plásticos, vidros, papéis, tecidos e metais, além de alta umidade, possuindo um poder calorífico médio de aproximadamente 9 MJ kg^{-1} . Assim, uma das maneiras de fazer com que haja um melhor aproveitamento energético dos RSU é transformando-os em combustíveis derivados de resíduos (CDR) que consistem em uma matéria mais homogênea que podem melhorar a eficiência dos processos termoquímicos. Esse processo de transformação de RSU em CDR envolve a separação e retirada dos materiais não combustíveis, como metais e vidros e reduzir a porcentagem de umidade, formando assim compostos denominados de *pellets*, que são reduzidos a aproximadamente 36% em peso, porém a 70% da sua energia original, aumentando seu PCI para aproximadamente 19 MJ kg^{-1} e um tamanho de cerca de 10 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento. (BUAH; CUNLIFFE; WILLIAMS, 2007)

4.3.2 Pirólise

Outra tecnologia térmica aplicada para o tratamento dos RSU é a pirólise. Há algumas décadas esse processo tem sido estudado constantemente devido ao fato de que produz produtos líquidos com uma densidade de energia muito elevada, podendo de ser aprimorado para combustíveis limpos e produtos químicos de valores muito altos. (WILLIAMS; BESLER, 1996)

Basu (2010) define a pirólise como o aquecimento de um combustível (RSU) a determinada taxa de aquecimento até atingir uma temperatura máxima, denominada temperatura de pirólise. Após atingir essa temperatura deve-se mantê-la por um tempo específico. O processo ocorre na total ausência de oxigênio (ou numa quantidade tão pequena que não permite ocorrer a gaseificação) e pode ou não ser realizado na presença de um gás mediador, como o nitrogênio. Este processo necessita de energia externa para ser iniciado, porém alguns de seus produtos como o carvão, que possui um alto valor energético, pode ser utilizado através da sua queima para fornecer energia para dar continuidade ao processo. (

Dependendo das condições de reação, ele produz diferentes quantidades de produtos sólidos, líquidos ou gasosos. A equação geral da pirólise é definida, de acordo com Basu (2010), por:



onde a biomassa ao ser submetida a uma fonte de calor se transforma em componentes líquidos, gasosos, vapor d'água e carbono.

4.3.3.1 Produtos da pirólise

Os produtos da pirólise, de acordo com Basu (2010), Chen et al. (2014) e Chhiti e Kemiha (2013), são:

- Fração sólida: o carvão, estrutura de carbono porosa (aprox. 85% de carbono), que pode conter minerais ou até mesmo frações de hidrogênio ou oxigênio, caso a reação seja incompleta. Ele pode ser utilizado como

combustível, através de briquetes, possuindo um poder calorífico inferior (PCI) de aproximadamente 32 MJ/kg, ou pode ser aprimorado para a produção de carbono ativado. Além disso, a fração sólida contribui para que o processo seja autossuficiente, já que sua queima produz energia para dar continuidade ao processo.

- Fração líquida: denominada bio-óleo, ou óleo de pirólise, é uma mistura entre água, oxigênio e diversos compostos hidro carbonados de estruturas complexas, entre eles os hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos. Possuem um PCI de aproximadamente 13 – 18 MJ/kg e podem ser aprimorados em combustíveis e diversos produtos químicos.
- Fração gasosa: é composta por dois tipos de gases, os gases condensáveis, que ao serem resfriados se condensam formando compostos que fazem parte da fração líquida dos produtos da pirólise, e os gases não condensáveis, como o H₂, CO₂, CO e CH₄. O PCI dos gases pode variar entre 11 a 20 MJ/kg, dependendo da temperatura de pirólise.

4.3.3.2 Fatores do processo de pirólise com influência na formação de produtos

Além do tipo de resíduo e reator utilizado na pirólise, quatro parâmetros operacionais importantes influenciam a formação dos diferentes tipos de produtos, sendo eles o tamanho da partícula de RSU, a taxa de aquecimento da biomassa, a temperatura de pirólise e o tempo de residência no reator, podendo ser classificadas em pirólise lenta, rápida, *flash* e ultrarrápida. (CHHITI; KEMIHA, 2013)

Em relação ao tamanho das partículas dos RSU, quanto menor a partícula, maior a sua área superficial, desse modo a taxa de aquecimento da partícula é maior, promovendo uma liberação acelerada dos vapores orgânicos condensáveis – assim, caso o tempo de residência dos vapores seja pequeno, haverá uma maior recuperação de líquidos. (CHEN et al., 2014)

A pirólise lenta pode ser dividida entre carbonização e pirólise convencional. Segundo Basu (2010) a carbonização ocorre quando se deseja a obtenção do carvão. Assim, a biomassa é aquecida a uma temperatura de pirólise relativamente

baixa (em torno de 400 °C) numa taxa de aquecimento muito lenta (menor que 5 °C/min, e o tempo de residência no reator pode ser de até alguns dias, fazendo com que os vapores condensáveis reajam entre si otimizando a produção de carvão.

A pirólise convencional produz parcelas tanto de carvão, bio-óleos e gases. A temperatura final da pirólise convencional é em torno de 500 a 600°C, a biomassa é aquecida numa taxa de aquecimento mais alta que para carbonização, porém ainda baixa, e o tempo de residência dos vapores no reator varia de 5 a 30 minutos. Assim, os vapores condensáveis que se formam no reator sofrem reações entre si, formando o carvão, mas uma parcela do mesmo somado aos vapores não condensáveis ainda são ejetados, podendo ser resfriados formando o óleo de pirólise e os gases. (MOHAN et al., 2006)

A pirólise rápida é realizada com o intuito de otimizar a produção de bio-óleo e gases. Para a produção de bio-óleo a taxa de aquecimento da biomassa é muito baixa, e a temperatura de pirólise é baixa, não excedendo os 650°C ou até 1000°C, caso deseje-se a produção de gás. O tempo de residência dos vapores no reator é muito baixo, impossibilitando assim a formação de reações secundárias entre os vapores condensáveis e aumentando a fração de bio-óleo (BASU, 2010). Chhiti e Kemiha (2013) afirmam que o processo de pirólise rápida a baixas temperaturas forma em média de 60% a 75% de bio-óleo, 15% a 25% de carvão e 10% a 20% de gases não condensáveis.

Todos os processos acima são realizados na presença do nitrogênio, argônio ou sem nenhum gás mediador. Porém há um outro tipo de processo, utilizado para aumentar a fração de bio-óleo, onde o gás mediador utilizado é o hidrogênio. Esse processo é denominado hidro pirólise, onde o hidrogênio se liga aos fragmentos de radicais livres, estabilizando-os em hidrocarbonetos de baixa massa molar e aumentando a fração volátil presente no reator, produzindo assim mais bio-óleo. (BASU, 2010)

A Tabela 2 identifica as características de operação de cada processo de pirólise, bem como os produtos gerados.

De acordo com o produto que se deseja obter através da pirólise e com as variáveis que influenciam o processo mencionadas acima, são utilizados diferentes tipos de reatores. Os mais comuns são os de leito fluidizado borbulhante e circular e leito fixo, porém alguns outros exemplos como o cone rotativo e reator ablativo também são utilizados. (BASU, 2010, GOMEZ et al., 2000)

Tabela 2: Características operacionais de diferentes processos de pirólise

Processo	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura de Pirólise (°C)	Produtos
Carbonização Convencional	Dias 5 a 30 min	Muito baixa Baixa	400 600	Carvão Carvão, bio-óleo, gás
Rápido	< 2s	Muito alta	~500	Bio-óleo
<i>Flash</i>	< 1s	Alta	<650	Bio-óleo, químicos, gás
Ultrarrápida	< 0,5 s	Muito alta	~1000	Químicos, gás
Hidro pirólise	<10 s	Alta	< 500	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de Basu (2010).

4.3.3.3 Pirólise em reator de leito fluidizado

O processo de pirólise em reatores de leito fluidizado pode ser tanto borbulhante como circulante (Figura 3).

O reator borbulhante possui uma alta taxa de aquecimento devido ao contato homogêneo do fluido presente em seu interior com a biomassa, sendo ideal para a produção do bio-óleo, porém, deve-se remover o carvão assim que ele é produzido, pois ele age como catalisador do processo de craqueamento do vapor, acelerando assim reações secundárias entre os vapores não condensáveis e minimizando a fração líquida dos produtos. O leito fluidizado circulante, como mostra a Figura 4-b, funciona no mesmo processo, porém a velocidade do gás de arraste é maior que no leito borbulhante, fazendo com que os sólidos inertes, juntamente com partículas de carvão deixem o reator para serem capturados por um ciclone. Após serem capturados, são transportando-os para uma câmara onde carvão irá sofrer combustão, transferindo calor para as partículas inertes, que irão retornar ao reator aquecidas e irão se misturar ao gás de fluidização para recomençar o ciclo.

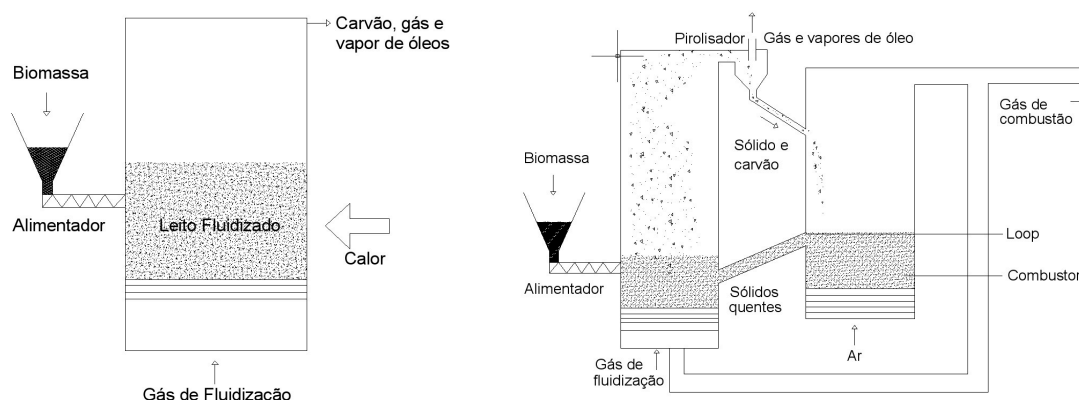


Figura 3: Reator de leito fluidizado borbulhante e circular, respectivamente

Fonte: Adaptado de Basu (2010).

4.3.3.4 Pirólise em reator de leito fixo

O reator de leito fixo é utilizado principalmente para a produção de carvão, já que a taxa de aquecimento do resíduo é lenta e o tempo de permanência do produto na zona de pirólise é alto. O seu processo ocorre através de uma fonte externa de aquecimento do reator, ocasionando a degradação dos RSU, e a temperatura do reator é controlada através de injeções de oxigênio dentro do reator, podendo ocorrer uma combustão reduzida no tratamento. O gás formado pelas reações é retirado do reator pela sua expansão do volume, mas pode também receber auxílio de um gás mediador sobrando assim o carvão. O gás que foi retirado passa por um sistema de resfriamento e condensação fora do reator para a coleta do óleo pirolítico. (BASU, 2010; NURUL ISLAM et al, 2005)

4.3.3.5 Poluição gerada pelo processo de pirólise e tecnologias de tratamento

Apesar do processo de pirólise ser menos poluente do que a combustão, as frações sólidas, líquidas e gasosas dos produtos não são completamente isentos de contaminantes. Os estudos de impactos ambientais causados pela pirólise ainda são

escassos, entretanto alguns autores realizaram experimentos e detectaram diferentes poluentes presentes no processo.

Um estudo de Miscolczi, Ates e Borsodi (2013) verificou a presença de diversos contaminantes nos produtos da pirólise de RSU obtidos em um aterro sanitário, e como resultado obteve-se que a fração gasosa da pirólise continha enxofre, cloro e bromo, já a fase líquida dos produtos continham mais contaminantes, entre eles potássio, enxofre, fósforo, cloro, cálcio, zinco, ferro, cromo, bromo e antimônio. A pirólise do plástico libera radicais de cloro e bromo, que reagem com o hidrogênio, também proveniente da pirólise, formando ácidos clorídricos e bromídricos (HCl e HBr, respectivamente). Dos contaminantes da fase líquida, cálcio, zinco e antimônio são provenientes dos aditivos do plástico, e ferro, cromo e chumbo são derivados de tintas de papéis, têxteis ou até mesmo de fertilizantes de solo. Para a contenção de alguns tipos de metais, o autor sugere a utilização de catalisadores – principalmente formados por metais como Alumínio, que podem reduzir a quantidade de alguns contaminantes em até 35%.

No estudo de Yuan et al. (2014) foi encontrado HCl derivado da decomposição do policloreto de vinila (PVC), podendo este ser minimizado dependendo de parâmetros no processo da pirólise.

Mohr, Nonn e Jager (1997) realizaram experimentos para verificar a liberação de dioxinas e furanos da pirólise num reator de forno rotativo na temperatura final de 600°C, e através de um balanço de massa final e inicial, obteve-se os resultados que as dioxinas deixam o reator em menor quantidade do que entram (aproximadamente 50% do total inicial), enquanto a quantidade de furanos na saída do reator é maior que na entrada (126% a mais na saída), devido a presença de precursores nos resíduos sólidos como clorobenzenos e clorofenóis.

Um estudo realizado por Bernardo et al. (2010) mostrou que na pirólise de plásticos, pinheiros e pneus, foi observada uma concentração de metais pesados na fração sólida dos resíduos, como cádmio, chumbo, zinco, cobre, mercúrio e arsênio, além de componentes orgânicos não voláteis, como hidrocarbonetos pesados e derivados, fazendo com que o carvão seja classificado como resíduos perigosos e tóxicos.

Bridgwater, Meier e Radlein (1999) obtiveram como resultado de um estudo do processo de pirólise rápida de resíduos de madeira contaminados com sais de cromo, cobre e boro, que a maior parte dos metais presentes nos resíduos ficam

impregnados na fração sólida do produto, variando de 31561 ppm a 267 ppm de cromo na fração sólida, em contrapartida 13 ppm a 2 ppm na fração líquida, e o cobre variou de 22560 ppm a 270 ppm na fração sólida e de 16 ppm a 5 ppm na líquida.

Caso se deseje um gás de síntese limpo para usos como combustíveis, Chen et al. (2014) descreve o processo termo seletivo. Ele constitui em uma série de reações, iniciando-se com a gaseificação, que promove o craqueamento da fração líquida em gás de síntese, onde o mesmo irá deixar o processo em torno de 1200 °C. A etapa posterior irá minimizar a produção de dioxinas e furanos, resfriando o gás formado anteriormente através de um jato de água rapidamente até aproximadamente 95°C. O jato de água possui um pH ácido (~2), que irá dissolver os metais pesados e os compostos clorados e fluorados, removendo-os do gás de síntese. A próxima etapa irá passar o gás através de um desumificador e purificadores alcalinos, que removerão o restante dos ácidos clorídricos e fluorídricos que restarem no gás, seguindo por um purificador que irá remover o sulfeto de hidrogênio (H_2S), transformando-o em enxofre (S^0). Por fim, o gás irá passar por outro purificador composto de trietilenoglicol para que ele possa ao final ser utilizado como combustível.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desse trabalho se deu através da pirólise de uma amostra de RSU em três diferentes temperaturas para caracterizar os produtos sólidos, líquidos e gasosos produzidos pelo processo.

A análise experimental foi realizada no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

A primeira etapa do experimento foi dada pela caracterização de uma amostra de RSU.

Nessa amostra, a massa de cada tipo de resíduo foi estabelecida de acordo com a sua porcentagem na composição gravimétrica média descrita na Tabela 1, para uma massa final da amostra de 15 gramas (quantidade pré-estabelecida de acordo com a capacidade do reator). Assim, após a determinação das massas, cada tipo de resíduo foi pesado numa balança semi-analítica e posteriormente misturados uns aos outros (Figuras 4 e 5).

A Tabela 3 mostra os tipos de resíduos e sua composição utilizada para a amostragem, a composição gravimétrica utilizada no experimento, a massa de cada tipo de resíduo, levando em consideração uma amostra de 15 gramas, e a massa final da amostra excluindo os valores de massa do metal e do vidro.

Tabela 3: Características da amostra de RSU

Tipo de RSU	Composição	Composição Gravimétrica (%)	Massa TOTAL (g)	Massa FINAL (g)
Matéria orgânica	Resíduo de processador – frutas	51,4	7,71	7,71
Metal	-	2,9	0,43	0
Papel	Papel sulfite, papel off-set e papelão ondulado	13,1	1,96	1,96
Plástico	PEAD	13,5	2,03	2,03
Vidro	-	2,4	0,36	0
Outros	Madeira e Tecido	16,7	2,51	2,51
TOTAL	-	100	15	14,21

O vidro e o metal foram excluídos da amostra devido a sua baixa porcentagem na composição gravimétrica, que conseqüentemente gera uma massa relativamente baixa numa escala de laboratório para uma amostra de 15 gramas de RSU. Além disso, segundo a Fundação Estadual do Meio Ambiente (2012), ambos materiais não sofreriam decomposição pelo processo, sendo liberados ao final juntamente com o produto sólido formado.

Após concluída a amostra final de RSU, ela foi dividida em três sub-amostras de aproximadamente 2,50 gramas, para a inserção nos reatores, uma sub-amostra de pouco mais de 1 grama para medir sua umidade através de um Analisador de Umidade por Infra-Vermelho modelo IV2000, da marca Gehaka, e uma última, com a massa restante, para a realização da análise elementar das mesmas, que foi realizada no equipamento Analisador Elementar Perkin Elmer 2400, com objetivo de se conhecer as porcentagens iniciais de seus componentes (C, H, N). O modelo Perkin Elmer 2400 não realiza a medição de oxigênio e de enxofre.

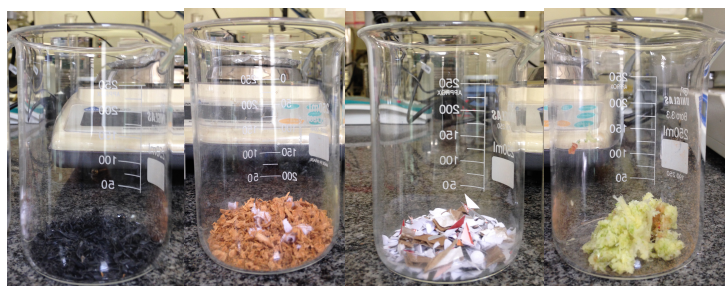


Figura 4: Amostras dos tipos de resíduos separadamente: plástico (PEAD), outros (madeira e tecido), papel (sulfite, papelão, off-set) e matéria orgânica (resto de frutas)



Figura 5: Amostra do RSU

5.2 PROCESSO DE PIRÓLISE DAS AMOSTRAS DE RSU

Para a realização da pirólise dos RSU, as amostras passaram primeiramente por um pré-tratamento, onde ela foi triturada, padronizando assim o tamanho das partículas afim de que de garantir uma boa transferência de calor no resíduo e evitar a ocorrência de reações secundárias (BASU, 2010). Esse pré-tratamento foi realizado anteriormente à caracterização das amostras, e os resíduos já estavam de um tamanho adequado e homogêneo para a sua inserção no reator, como mostra as Figuras 4 e 5.

5.2.1 Planta de Pirólise

O processo de pirólise foi realizado através da inserção das sub-amostras de RSU em um reator, construído em aço inox, com medidas de 130 mm de comprimento e um diâmetro interno de 10,75 mm, com seu leito fixo disposto entre os 30 mm da entrada do reator e 30 mm do fundo, com 70 mm de comprimento. Na

Figura 6 caracteriza-se um esquema do reator e suas medidas (em mm) e sua representação original.

O reator foi inserido e aquecido dentro de um forno elétrico com dimensões de 100 mm x 100 mm x 163 mm, circundado por uma manta de lã de vidro, fazendo papel de isolante térmico (Figura 7).

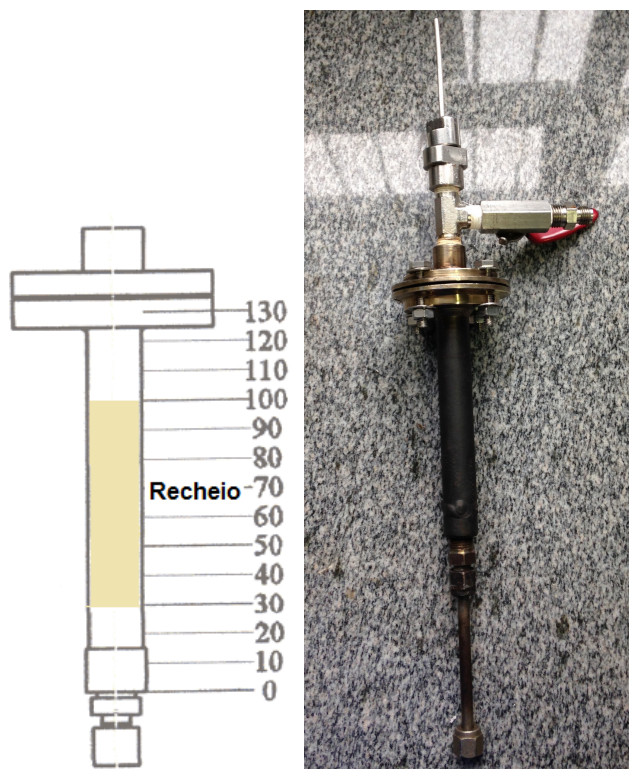


Figura 6: Esquema e imagem do Reator

Fonte: Perez (2010).



Figura 7: Forno elétrico para aquecimento do reator.

Esses equipamentos fazem parte da planta de pirólise, onde a Figura 8 representa o equipamento e a Figura 9 representa o sentido da operação. A planta é composta pela válvula de entrada do gás de arraste – para o experimento foi utilizado o gás nitrogênio (Figura 8-a), por um medidor de pressão do gás de arraste que passa pelo reator (Figura 8-b), pelo conjunto forno-reator supracitado para a realização da pirólise dos RSU (Figura 8-c), por um *trap*, envolvido num banho de gelo, cloreto de sódio e álcool contendo um coletor de líquidos no seu interior, para recuperação da fase líquida (Figura 8-d), por *bags* de 5L dispostos após o coletor de líquidos, para a coleta dos gases (Figura 8-e). Para a medição da vazão do gás de arraste que passa pelo reator, foi utilizado um medidor de vazão do tipo bolhômetro (Figura 8-f), e por fim, um sistema de controle da temperatura (Figura 8-g), somados a dois termopares, um dentro do reator e o outro no forno.

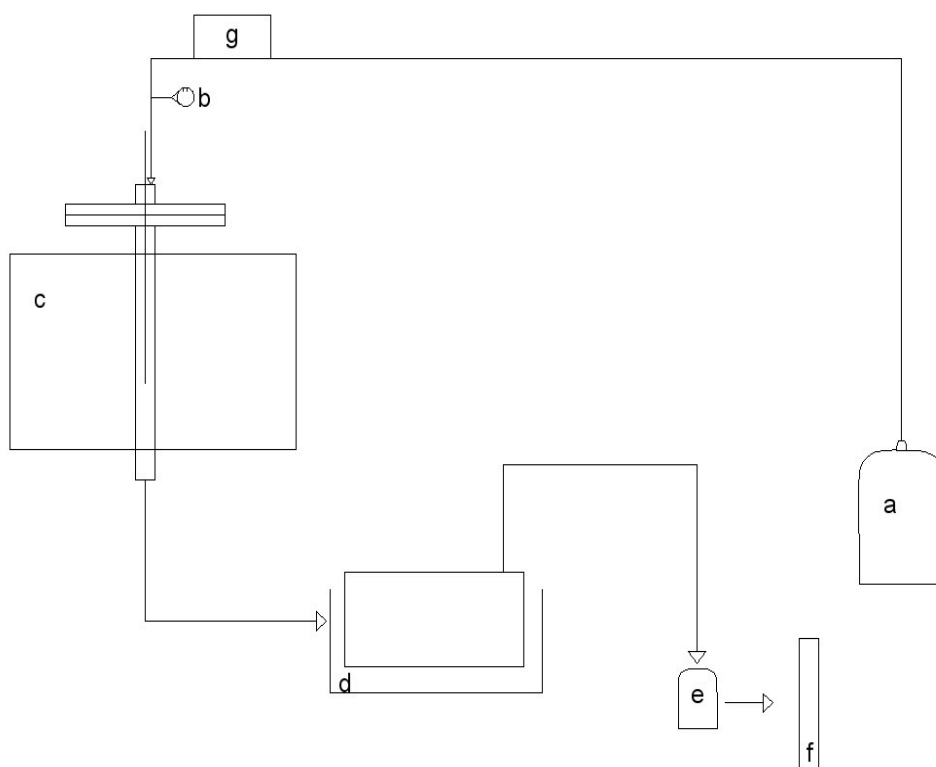


Figura 8: Esquema da planta de pirólise.

Fonte: Adaptado de Perez (2010)



Figura 9: Esquema da planta de pirólise.

5.2.2 Realização dos experimentos

Três ensaios de pirólise foram realizados, através da variação da temperatura final da pirólise em 400°C, 500°C e 600°C. A realização dos três ensaios foram iguais, variando somente as temperaturas.

Primeiramente houve a preparação do reator, adicionando uma quantidade específica de lã de vidro para bloquear a saída dos resíduos do reator para o coletor de líquido e gases, e por cima desse material foi adicionado os resíduos, até 1 a 2 cm abaixo da borda do reator. Posteriormente o reator foi acoplado ao forno e aquecido até as temperaturas finais da pirólise. A taxa de aquecimento foi estabelecida através do tempo levado para o reator atingir a temperatura desejada, não sendo possível haver o controle sobre ela, devido ao tipo de controlador de temperatura do sistema.

Após o aquecimento do reator às respectivas temperaturas finais, a reação teve início. O tempo de reação foi igual para os três ensaios, com duração de 1 hora.

Ao final da reação, foi retirado o coletor de líquidos, o *bag* e o reator, para análise dos produtos finais. A Tabela 4 mostra alguns parâmetros de cada ensaio realizado.

Tabela 4: Parâmetros dos ensaios de pirólise

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Temperatura final de pirólise (°C)	400	500	600
Massa de resíduos (g)	2,49	2,49	2,51
Massa lã de vidro (g)	0,03	0,04	0,04
Taxa de aquecimento do reator (°C/min)	8,93	13,26	14,26
Tempo de reação	1h	1h	1h
Fluxo gás de arraste (ml/min)	90	80	80

5.2.3 Caracterização dos produtos da pirólise

A análise das frações sólidas e líquidas foram realizadas através de análise elementar pelo mesmo processo da caracterização dos RSU, num Analisador Elementar Perkin Elmer 2400. No processo de análise elementar, as amostras foram oxidadas em atmosfera de oxigênio e os produtos (CO₂, vapor de água e nitrogênio) foram produzidos na zona de combustão e detectados em função da sua condutividade térmica. Assim, foram convertidos em porcentagens de C, H e N nas amostras.

Já para os gases coletados nos *bags* foi realizada uma análise da fração gasosa por meio de um cromatógrafo a gás (CG) Agilent modelo 7890A. O cromatógrafo contém dois detectores, um *Flame Ionization Detection* (FID) e um *Thermal Conductive Detection* (TCD), além de duas colunas capilares (HPlot e

Molsiever) e três válvulas de controle (uma no sistema de injeção e duas para controlar o fluxo nas colunas).

O CG foi primeiramente calibrado por três vezes, através de uma série de amostras padrão para diversos gases (CO₂, CO, H₂, metano, etano, butano, propano e etileno). Essas amostras foram calibradas cada uma em uma concentração diferente e conhecida, conforme frações molares na Tabela 5, formando assim a curva de concentração obtida pelo eixo Y representando o a área do sinal e o eixo X a concentração do componente. Após a curva de calibração estar pronta, verificou-se uma linearidade da curva através do coeficiente de correlação. Quanto mais próximo de 1 for esse coeficiente, mais linear está essa curva, ou seja, maior a probabilidade de existir uma relação linear entre x e y. As curvas de calibração da primeira calibração estão dispostas no Anexo I.

Tabela 5: Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos.

	%mol/mol							
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Padrão 01	35%	15%	45%	4,5%	0%	0,5%	0%	0%
Padrão 02	6%	51%	15%	11%	5%	3%	4%	5%
Padrão 03	60%	5%	25%	3%	3%	0%	3%	1%

Após o CG já estar calibrado, os *bags* resultantes da pirólise foram conectados ao equipamento e a amostra foi inserida no equipamento. O tempo de análise dos gases foi de 16 minutos para cada análise. A Figura 10 mostra o *bag* conectado ao CG durante a análise dos gases presentes no mesmo.

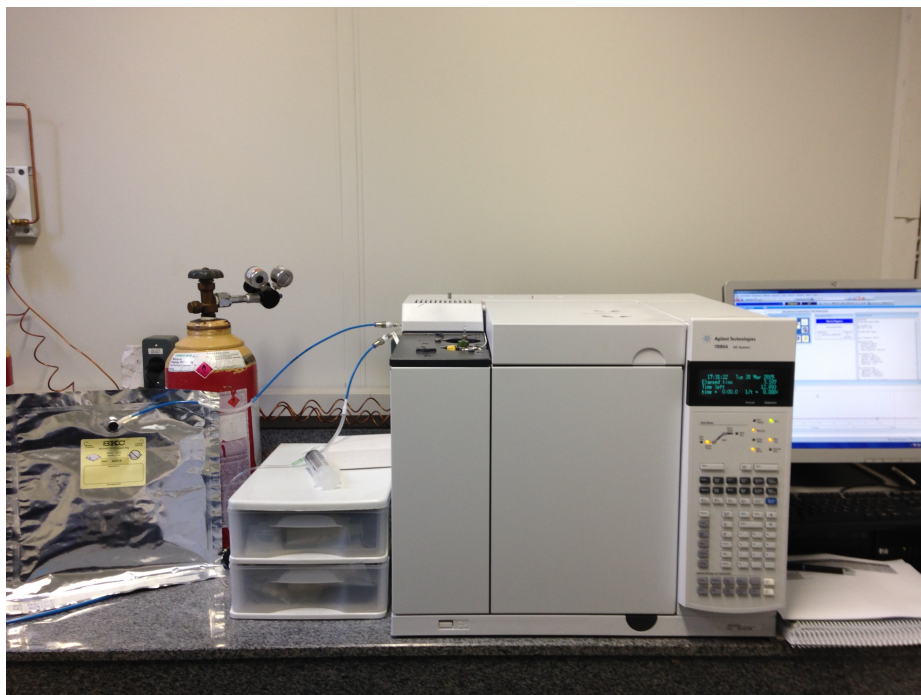


Figura 10: Cromatógrafo a gás e *bag* conectado ao sistema de injeção.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RSU

O RSU utilizado para o processo de pirólise obteve as seguintes características, mostradas na Tabela 6:

Tabela 6: Análise elementar do RSU.

Parâmetros	
Umidade (%)	36,6
Composição Elementar (%m/m)	
Carbono	45,33
Hidrogênio	6,33
Nitrogênio	1,22

Como a matéria orgânica representa mais de 50% da massa de resíduos, e sua umidade é bastante elevada, é de se esperar que a umidade total dos RSU também será elevada.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

Após a realização da pirólise dos RSU, os produtos foram separados numa fração gasosa, coletada no *bag*, uma fração líquida, coletada no *trap*, e uma fração sólida, que permaneceu no reator. As frações foram levadas para análise, conforme citado na metodologia, e as características de cada tipo de produto foram listadas a seguir.

6.2.1 Fração líquida

A fração líquida resultante da pirólise de RSU é composta por água, devido à alta umidade dos resíduos, oxigênio, e diversos compostos hidro carbonados. Além disso, em alguns casos há a presença do carvão devido ao arraste dos mesmos através do reator para o coletor de líquidos. Neste trabalho foi feita a análise elementar dos óleos em cada ensaio. As características da fração líquida estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Características dos produtos líquidos gerados.

Parâmetros	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Temperatura final de pirólise (°C)	400	500	600
Massa (g)	1,73	1,2	0,55
Óleo presente na massa total (%)	68,65	47,43	21,57
Carbono (% m/m)	3,9 (±0,1)	6,3 (±0,5)	7,5 (±0,1)
Hidrogênio (% m/m)	11,5 (±0,1)	11 (±0,2)	9,52 (±0,04)
Nitrogênio (% m/m)	< 0,05	< 0,05	0,13 (±0,01)

As Figuras 11, 12 e 13 mostram o óleo de pirólise após ser retirado do coletor no Ensaio 1, Ensaio 2 e Ensaio 3, respectivamente. Foi observado que para cada aumento de temperatura a quantidade de óleo diminuiu. Analisando a quantidade de fração sólida formada, observa-se que com o aumento de 400°C para 500°C aumentou a quantidade do carvão, e de 500°C para 600°C aumentou a quantidade do gás. Assim, a o aumento da temperatura pode ter influenciado na formação dos outros compostos, diminuindo a quantidade de óleo.

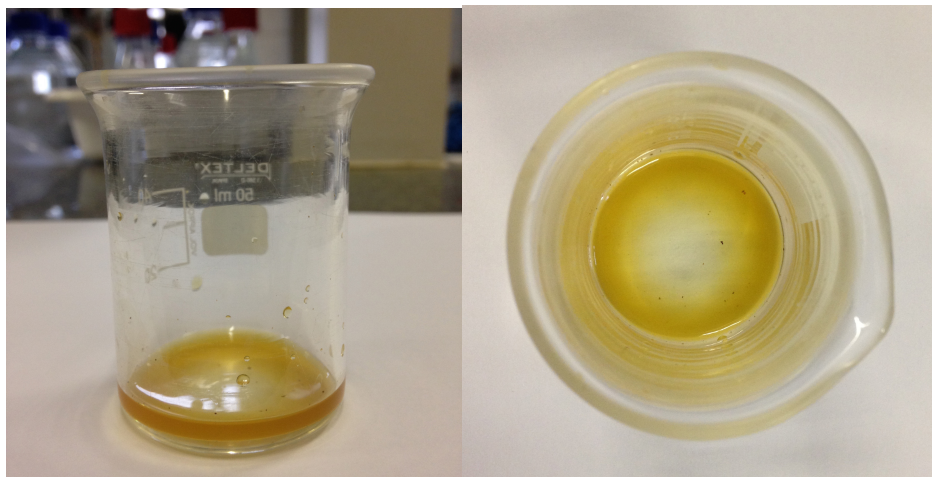


Figura 9: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 1.

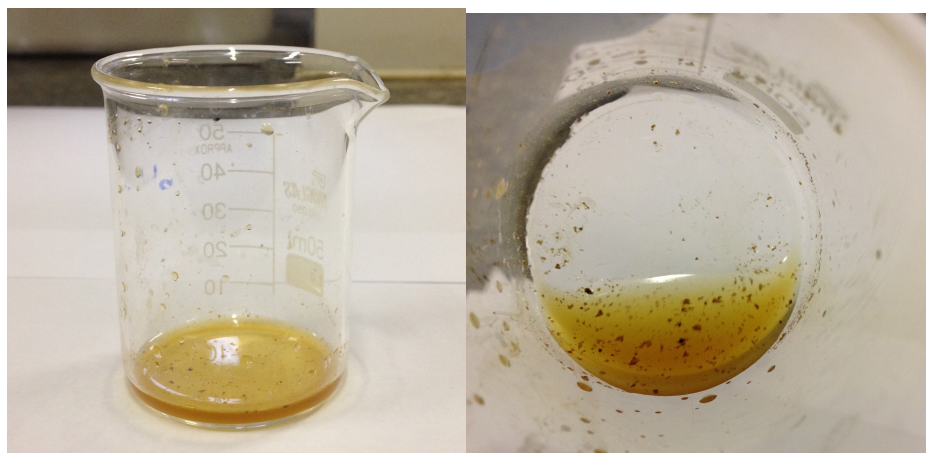


Figura 10: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 2.

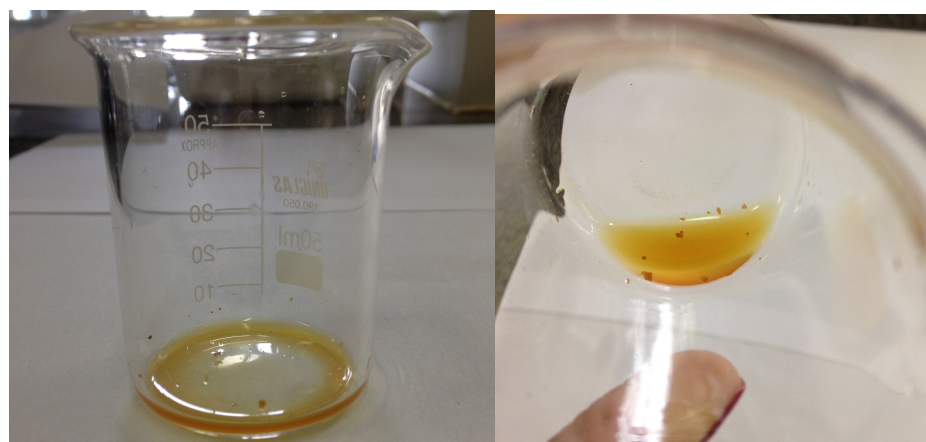


Figura 11: Amostras do óleo de pirólise produzido pelo Ensaio 3.

Como não foi possível calcular a fração de oxigênio através da análise elementar, foram realizadas algumas comparações da análise elementar dos produtos com as da literatura.

A análise elementar do bio-óleo indicou que a porcentagem de carbono presente no bio-óleo foi de 3,9% a 7,5%. Num experimento de pirólise de RSU realizado por Velghe et al. (2011), a porcentagem de carbono no bio-óleo foi de 70% para pirólise lenta a 550 °C. Uma das hipóteses que podem ser adotadas para a diferença tão grande na porcentagem de carbono seria o fato de que num reator de leito fixo, o carvão produzido pela pirólise continua no reator após sua produção, e ele pode agir como catalisador no craqueamento de vapor, acelerando as reações secundárias que ocorrem no sistema, formando componentes sólidos a base de carvão. Somado a isto, a vazão do gás de arraste era baixa (aprox. 85 ml/min), fator este que também contribuiu para reações secundárias, já que os gases demoram para sair do reator, e seu tempo de permanência influencia na ocorrência das reações secundárias.

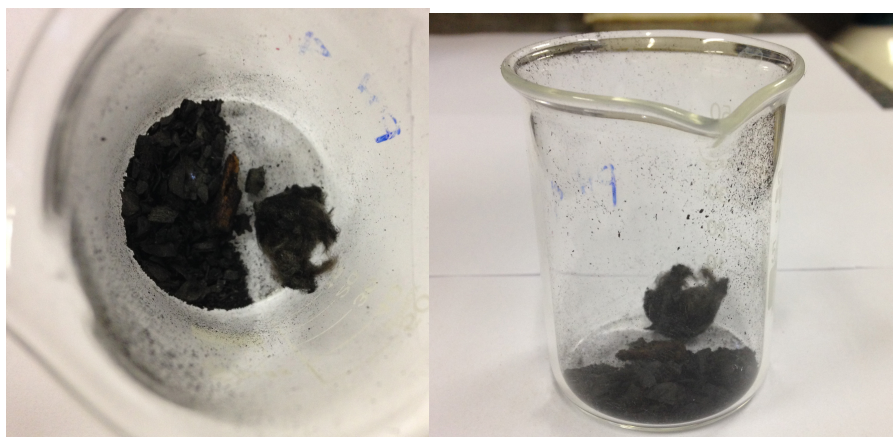
Outro fator que poderia contribuir para a baixa presença do carbono seria uma fração elevada de água presente no bio-óleo, já que a umidade dos RSU iniciais era elevada. Porém esse fator só poderia ser confirmado mediante análise da fração mássica da água e do oxigênio presente no óleo.

6.2.2 Fração sólida

A fração sólida retirada do reator era composta pelo carvão, juntamente com a lã de vidro, que se manteve inerte durante o processo. Após retirada do reator, a amostra foi pesada, separada da lã de vidro e posteriormente encaminhada à análise elementar. A Tabela 8 aponta as características do sólido de acordo com as temperaturas de pirólise. A Figura 14 mostra o carvão produzido pelo Ensaio 1, a Figura 15 o carvão produzido pelo Ensaio 2 e a Figura 16 o carvão gerado do Ensaio 3.

Tabela 8: Características dos produtos sólidos gerados.

Parâmetros	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Temperatura final de pirólise (°C)	400	500	600
Massa (g)	0,42	0,53	0,49
Relação carvão/ massa total (%)	16,67	20,95	19,22
Carbono (% m/m)	66 (± 1)	65 (± 2)	60 (± 1)
Hidrogênio (% m/m)	2,8 ($\pm 0,02$)	1,8 ($\pm 0,1$)	1,84 ($\pm 0,04$)
Nitrogênio (% m/m)	0,82 ($\pm 0,02$)	0,67 ($\pm 0,01$)	0,60 ($\pm 0,03$)

**Figura 12: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 1.****Figura 13: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 2.**

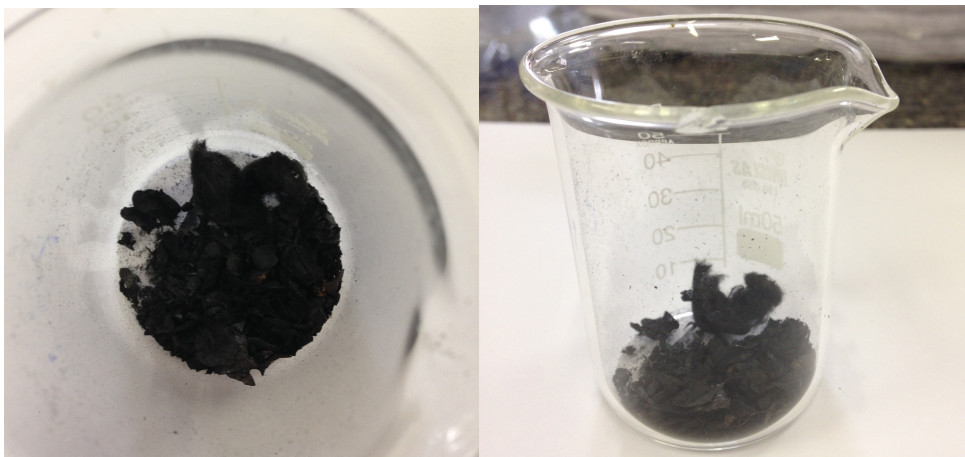


Figura 14: Amostras do carvão produzido pelo Ensaio 3.

Na análise elementar do carvão no estudo Buah, Cunliffe e Williams (2007), a porcentagem do carbono é menor do que a encontrada neste trabalho, variando de 55,13% para temperatura final de 400°C até 52,37% na temperatura final de 600°C.

Apesar das quantidades de carbono estarem maiores no presente trabalho do que nos trabalhos encontrados na literatura, esse valor diminuiu conforme aumentou a temperatura final de pirólise. Para Basu (2010), menores temperaturas a baixas taxas de aquecimento favorecem a formação de carvão devido a reações secundárias, e conforme a temperatura aumenta, juntamente com a taxa de aquecimento, aumenta a produção de gases condensáveis e não condensáveis, que são retirados do reator através do gás de arraste.

6.2.3 Fração gasosa

A fração gasosa obtida nos *bags* foi analisada pelo CG. Os resultados são mostrados pelas Figuras 17, 18 e 19, que representam o Ensaio 1, 2 e 3, respectivamente e pela Tabela 9, que representa o Ensaio 3. Pode-se observar que na análise dos gases do Ensaio 1 e 2 não foram obtidas quantidades significativas dos gases obtidos da pirólise, o que se pode observar apenas são picos muito pequenos (intensidade do sinal em pA). Já o Ensaio 3 obteve melhores resultados na quantificação dos gases, com frações significativas de etileno, etano, butano,

metano, CO e H₂, como observa-se no gráfico da Figura 22. Há também outros dois compostos não identificados, um próximo ao butano e outro após o pico do H₂, este último devido à sua quantidade conclui-se que é o N₂, utilizado como gás de arraste.

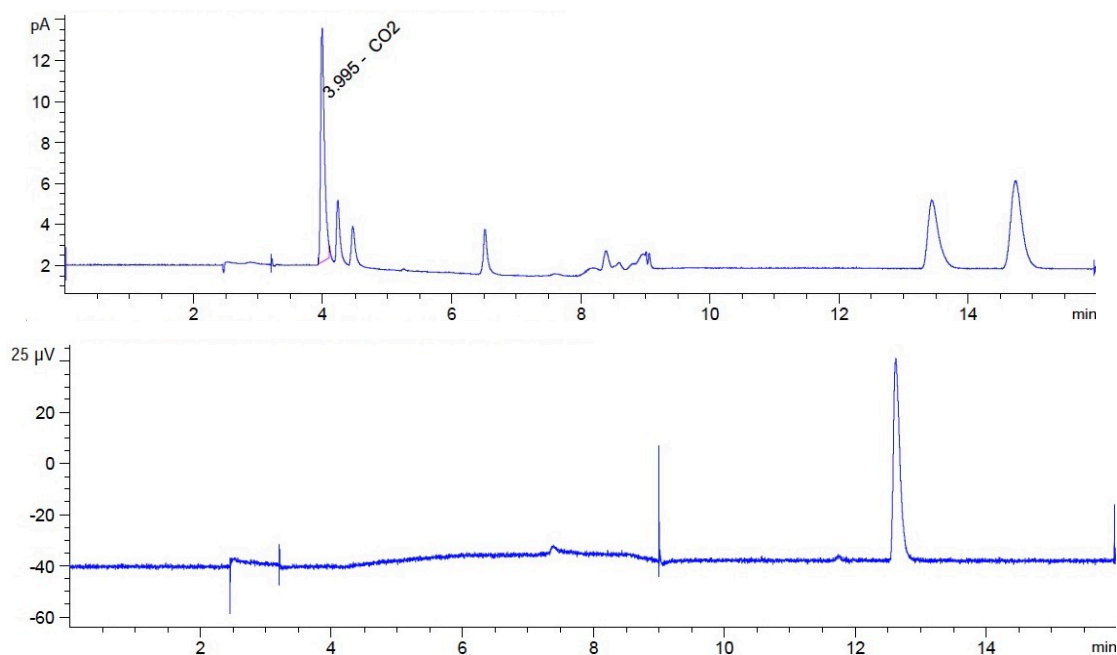


Figura 15: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 1.

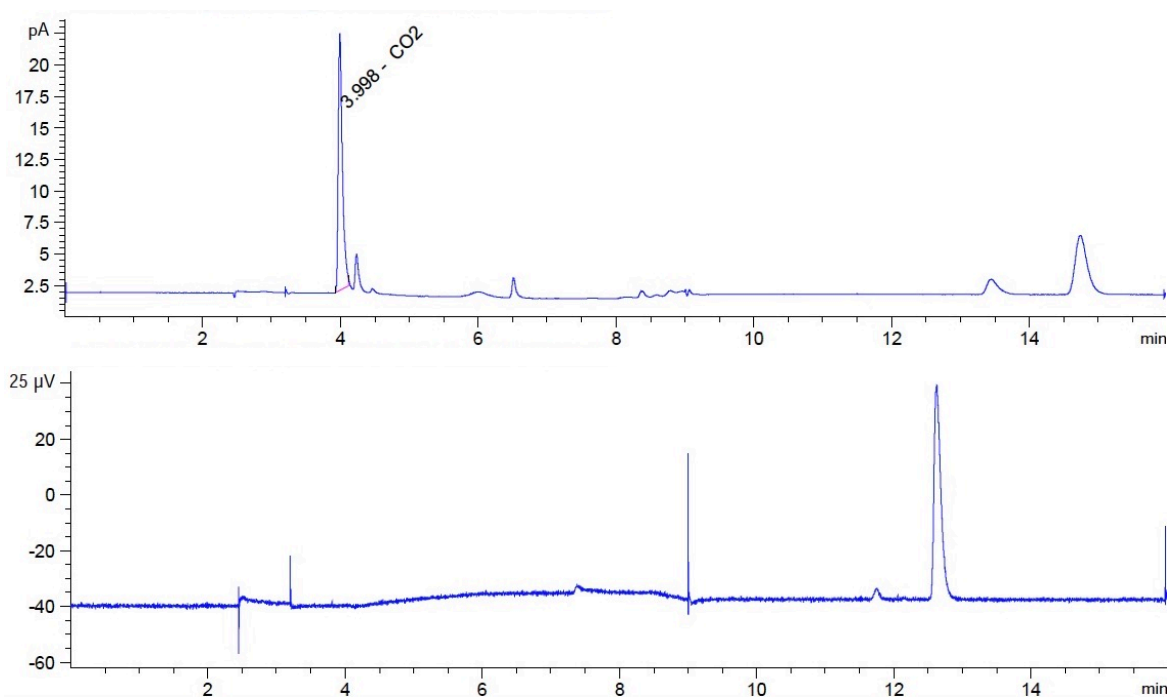


Figura 16: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 2.

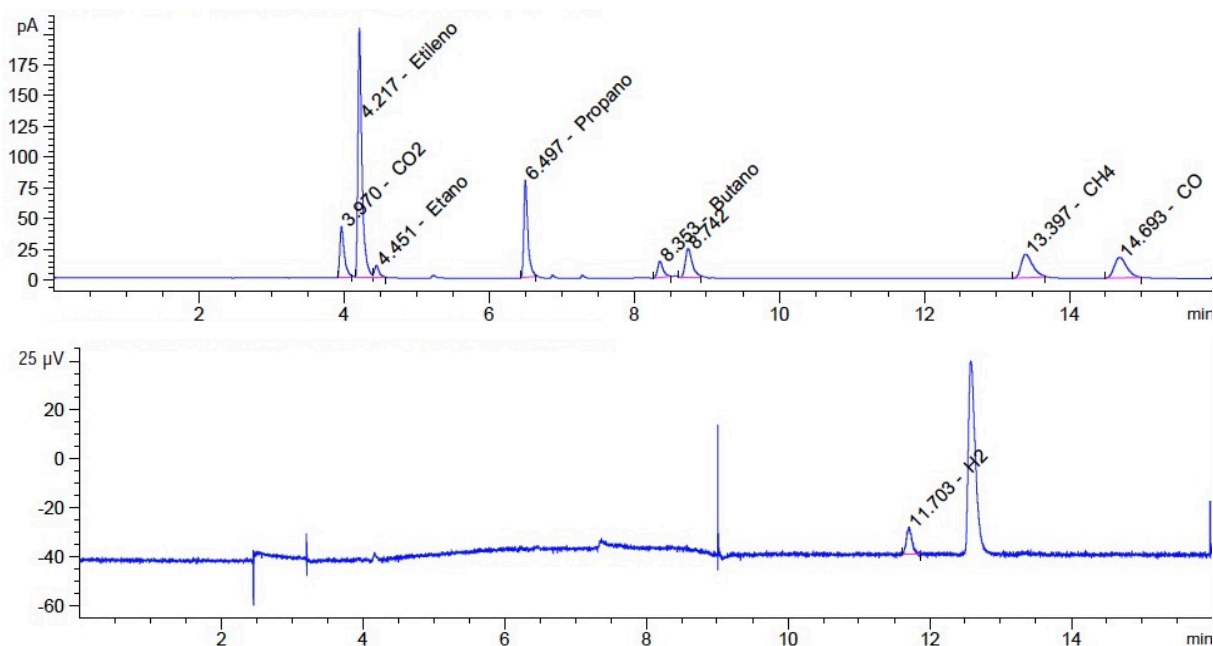


Figura 17: Resultados da CG para os produtos gasosos da pirólise pelo Ensaio 3.

Tabela 9: Compostos gasosos e suas quantidades do Ensaio 3.

Gás	Quantidade (%mol/mol)
CO ₂	0,00
Etileno	1,12336e-7
Etano	6,91274e-9
Propano	0,00
Butano	-
CH ₄	4,94991e-8
CO	9,07774e-8
H ₂	1,21501e-7

Para a produção de gases, pode-se observar que em temperaturas de 400°C e 500°C não foi possível a identificação dos gases pelo CG, somente na temperatura de 600°C, provavelmente pelo mesmo motivo citado acima, que foi de um aumento das reações secundárias e produção de maior fração sólida para menores temperaturas. As curvas dos gases para temperatura final de 600°C estão presentes no Anexo II.

Os gases identificados na cromatografia gasosa foram compatíveis com os gases do experimento de Buah, Cunliffe e Williams (2007), com exceção do dióxido

de carbono, que não foi detectado em quantidade significativa neste trabalho. Ao invés disso, houve uma produção de elevada quantidade de etileno, conforme Tabela 10.

Tabela 9: Composição do gás coletado.

	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄ - etileno	C ₂ H ₆ - etano	C ₃ H ₈ - propano	C ₄ H ₁₀ - butano	N tot
n [mol]	2,05E-07	0,00E+00	9,08E-08	4,95E-08	1,12E-07	6,91E-09	0,00E+00	0,00E+00	4,65E-07
Fração molar (sem N ₂)	0,441	0,000	0,195	0,107	0,242	0,015	0,000	0,000	1,000

A Figura 20 mostra um gráfico da liberação de alguns gases com o aumento da temperatura da pirólise para a biomassa. Embora as porcentagens dos gases obtidas neste trabalho nas temperaturas de 400°C e 500°C não possuam semelhança com os resultados de Basu (2010) por não ter havido uma liberação significativa dos mesmos, percebe-se que para temperatura de 600°C as frações molares dos gases foram produzidas numa mesma ordem, o hidrogênio com 44%, o monóxido de carbono com 19,5%, metano 10%, etileno com 24 % e etano com 1%.

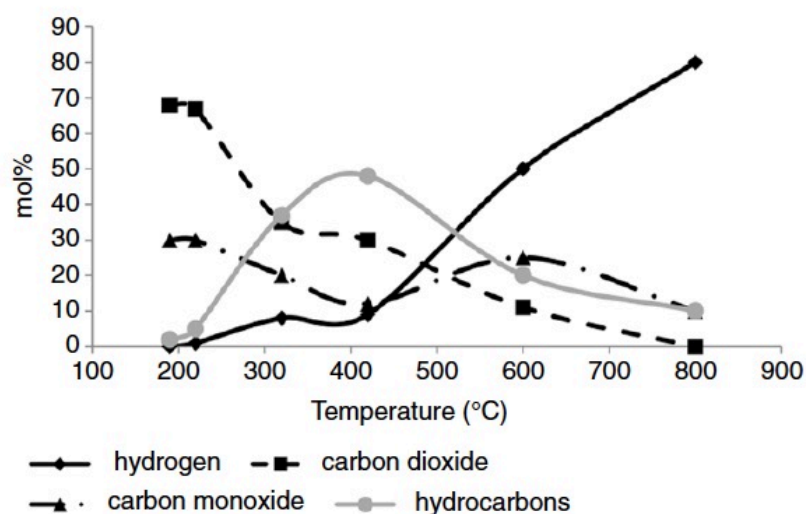


Figura 18: Liberação de gases da pirólise de biomassa influenciada pela temperatura

Fonte: Basu (2010).

Um dos pontos importantes observados nos produtos gasosos do processo é a presença do hidrogênio e o monóxido de carbono, os quais podem ser convertidos através do processo conhecido como Fischer-Tropsch em metanol, que dependendo da origem do resíduo pode vir a ser um processo renovável e sustentável.

6.2.4 Comparações

Para finalizar o trabalho, foi realizado um balanço de massa simples para cada Ensaio. O balanço de massa foi feito pela igualdade entre as massas iniciais de RSU e as massas dos produtos finais, obtendo assim os valores das massas que deveriam estar contidas no gás (desconsiderando que pode ter havido incrustações do produto sólido e líquido no reator), dispostas na Tabela 11:

Tabela 10: Balanço de massa do processo

	RSU (g)	Massa Fração Sólida (g)	Massa Fração Líquida (g)	Massa Fração gás (g)
Ensaio 1	2,49	0,42	1,73	0,34
Ensaio 2	2,49	0,53	1,2	0,76
Ensaio 3	2,51	0,49	0,55	1,47

Além disso, foi realizado o balanço de massa para cada elemento a partir da análise elementar, através da equação:

Massa de entrada x fração mássica do elemento de entrada = Σ (massa de saída x fração mássica do elemento de saída)

Deste modo, os valores do balanço de massa para as massas de componentes em cada gás, onde na Tabela 12, Massa C é a massa do carbono no gás, Massa H é a massa do hidrogênio presente no gás e Massa N é a massa do nitrogênio presente no gás:

Tabela 11: Balanço de massa dos elementos no gás.

	Massa C (g)	Massa H (g)	Massa N (g)
Ensaio 1	0,78	-0,0538	0,2607
Ensaio 2	0,7086	0,0161	0,0262
Ensaio 3	0,8025	0,0967	0,0269

A partir dos resultados acima, foi verificado que para o Ensaio 1 o balanço de massa não foi equivalente à somatória do balanço da massa de cada elemento, já que não é possível obter 0,78 g de carbono na amostra de um gás que possui 0,34 g de massa, bem como uma massa negativa de hidrogênio.

O Ensaio 2 obteve a massa do gás igual à soma das massas de cada elemento (C, H, N), entretanto, deve-se considerar que há uma fração de oxigênio e enxofre ainda presente no RSU diferente de zero, que também deve estar presente nos produtos.

Por fim, o Ensaio 3 obteve uma massa de gás superior à soma das massas de cada componente, e como não se conhece a fração do oxigênio, não é possível fazer um balanço exato.

O não fechamento no balanço de massas pode ter ocorrido devido ao fato de que o RSU que foi levado para a análise elementar não estava completamente homogêneo e também pode ter perdido umidade, influenciando nas composições dos elementos.

7 CONCLUSÃO

Os experimentos foram realizados através de três ensaios de pirólise do RSU em temperaturas diferentes 400°C, 500°C e 600°C para obtenção dos produtos. Pelos resultados foi possível concluir que quanto maior a temperatura e a vazão do gás de arraste maior a concentração de gases não condensáveis formados, já que por um balanço de massa a 400°C observou uma menor quantidade de gases formados (0,34 g), se comparado com os produtos sólidos e líquidos, e a 500°C e 600°C a massa de gases aumentou em relação aos sólidos e líquidos, com 0,76g e 1,47g (desconsiderando a incrustação nas paredes do reator). As quantidades dos produtos líquidos diminuíram com o aumento na temperatura de 400°C para 500°C e 600°C (1,73 g, 1,2 g e 0,55 g, respectivamente). Os produtos sólidos, nas mesmas temperaturas, resultaram em massas de 0,42 g, 0,53 g e 0,49 g, sem possuírem uma relação bem estabelecida.

O balanço de massa dos elementos, entretanto, não fechou com o balanço de massa das massas de RSU, e isso foi atribuído ao fato de que o RSU que foi levado para a análise elementar não estava completamente homogêneo, influenciando nas composições dos elementos.

Além disso, não foi possível medir a fração de oxigênio do resíduo e dos produtos na análise elementar, bem como a umidade dos produtos, prejudicando assim os resultados dos estudos, já que não foi possível compreender a composição do bio-óleo, que sofreu divergências da literatura, e não foi possível medir o Poder Calorífico dos produtos para estimar o quanto de energia útil cada composto irá produzir.

Apesar disso, o processamento termoquímico de RSU por meio da pirólise demonstrou um bom funcionamento, produzindo as três frações distintamente e que podem ser utilizadas para diferentes aplicações. Entretanto, ainda são necessários estudos mais detalhados para se conhecer melhor as condições nos quais podem ser obtidos mais produtos de interesse.

Para futuros estudos, sugere-se :

1. A realização de análise elementar de todos os componentes para que seja possível analisar os produtos de forma completa, somados à umidade dos produtos, pois esses dois parâmetros irão providenciar

- dados suficientes para o cálculo da quantidade de energia que é produzida pelo processo da pirólise;
2. Variação nas condições do processo a fim de se estudar diferentes composições dos produtos obtidos;
 3. Melhorar o equipamento de pirólise para se ter maior controle da temperatura e taxa de aquecimento, bem como das incrustações que permaneceram no reator;
 4. Realizar análises Termogravimétricas (TGA) para se conhecer as condições de degradação do material com relação a sua perda de massa;
 5. Realizar a destilação e caracterização do óleo pirolítico;
 6. Verificar a reprodutibilidade dos dados e dos processos, para que se obtenha uma maior clareza sobre os resultados;

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE), **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – 2013**. São Paulo, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____, **NBR 8.419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1996

BASU, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Burlington: Ed. Elsevier, 2010.

BELGIORNO, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003. ISSN 0956-053X.

BERNARDO, M. et al. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. *Waste Management*, v. 30, n. 4, p. 628-635, 2010. ISSN 0956-053X.

BOSCOV, Maria Eugênia Gimenez. Geotecnia Ambiental. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 248p.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União (DOU)**. Poder Legislativo, Brasília, DF. 03 de agosto de 2010. Seção 1, p. 3

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999. ISSN 0146-6380.

BUAH, W. K.; CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 450-457, 2007. ISSN 0957-5820.

CASTILHOS JR, A. B. et al. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos d'Água**: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários. 1. Petrópolis: 2006. 494p.

CHEN, D. et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. **Waste Management**, n. 0, 2014, ISSN 0956-053X.

CHHITI, Y.; KEMIHA, M., Thermal Conversion of Biomass, Pyrolysis and Gasification: A Review. 2013. **The International Journal of Engineering And Science**, v. 2, n.3 p. 75-85.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7–8, p. 659-718, 2001. ISSN 0883-2927. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292700000822> >.

FELLENBERG, Gunter. Introdução aos problemas da poluição ambiental. São Paulo, SP: EPU: 1980. xvi, 196 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos**: Guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012. Disponível em <http://www.em.ufop.br/ceamb/petamb/cariboost_files/aproveitamento_20energ_c3_a9tico.pdf>. Acesso em 06 de maio de 2015.

GOMEZ, Edgardo O., *et al.* Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/default_2012.shtm> Acesso em: 05 de setembro de 2014.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**: Relatório de Pesquisa. Brasília, 2012.

MISKOLCZI, N.; ATEŞ, F.; BORSODI, N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technology*, v. 144, n. 0, p. 370-379, 2013. ISSN 0960-8524.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR., Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuel*, v. 20 n. 3 p. 848 – 889, 2006.

MOHR, K.; NONN, C.; JAGER, J. Behaviour of PCDD/F under pyrolysis conditions. *Chemosphere*, v. 34, n. 5–7, p. 1053-1064, 1997/4// 1997. ISSN 0045-6535.

MORGADO, Túlio C., FERREIRA, Osmar M., **Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos, Aproveitamento na Co-Geração de Energia. Estudo para a Região Metropolitana de Goiânia**. Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2006

NURUL ISLAM, Mohammad; RAFIQU ALAM BEG, Mohammad; ROFIQUL ISLAM, Mohammad. Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization. *Renewable Energy*, v. 30, n. 3, p. 413-420, 2005.

OBLADEN, Nicolau L. OBLADEN, Neiva T. R. BARROS, Kelly R. - **Guia para Elaboração de Projetos de Aterros Sanitários para Resíduos Sólidos Urbanos, Volume II**. Curitiba: CREA-PR, 2009. Disponível em <http://www.crea-pr.org.br/crea3/html3_site/doc/manuais/aterros_volumell.pdf> Acesso em: 30 de junho de 2014

PARANÁ. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Plano de Gestão Integrada e Associada de Resíduos Sólidos Urbanos do Estado do Paraná**. Curitiba, 2013

PEREZ, Ana P. G. **Produção de Gás de Síntese a partir da Glicerina**. 2010. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RIBEIRO, Túlio. F.; LIMA, Samuel do C. Coleta Seletiva de Lixo Domiciliar - Estudo de Casos. *Caminhos da Geografia, Uberlândia*, v. 2, p. 50-69, 2001.

SILVA, Alessandra. C. Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado. 2002. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002

SISINNO, Cristina Lucia Silveira; OLIVEIRA, Rosália Maria de (Org.). **Resíduos sólidos, ambiente e saúde: uma visão multidisciplinar**. Rio de Janeiro, RJ: FIOCRUZ, 2003. 138 p.

Stantec Consulting Ltd., **WASTE TO ENERGY: A Technical Review of Municipal Solid Waste Thermal Treatment Practices – Final Report**. Burnaby, BC, 2011

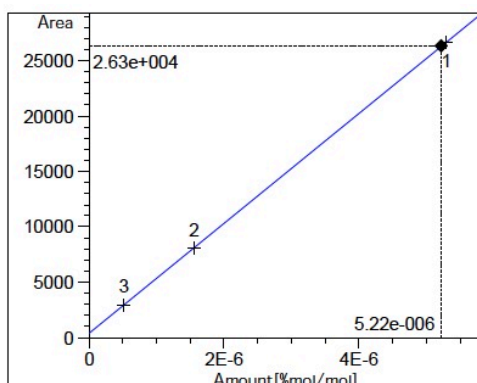
VELGHE, I. et al. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p.366 – 375, 2011.

WILLIAMS, Paul. T.; BESLER, Serpil. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, v. 7, n. 3, p. 233-250, 1996.

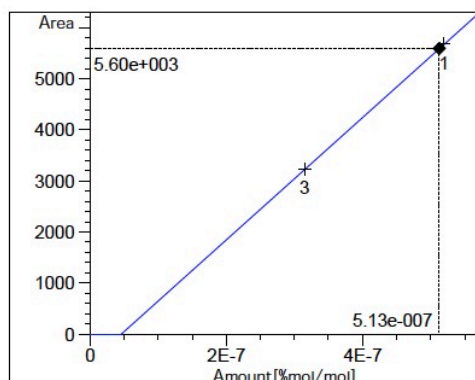
YAMAN, Serdar. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.

YUAN, G. et al. High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gas–liquid fluidized bed reactor. *Waste Management*, v. 34, n. 6, p. 1045-1050, 2014. ISSN 0956-053X.

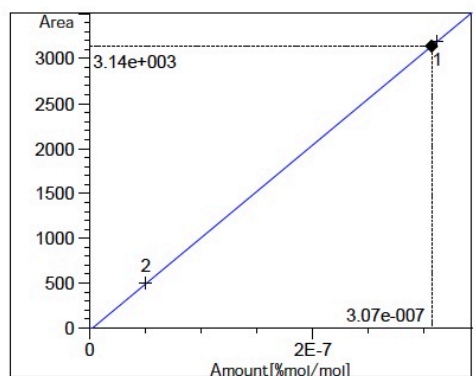
ANEXO I – Curvas de calibração do Padrão 1



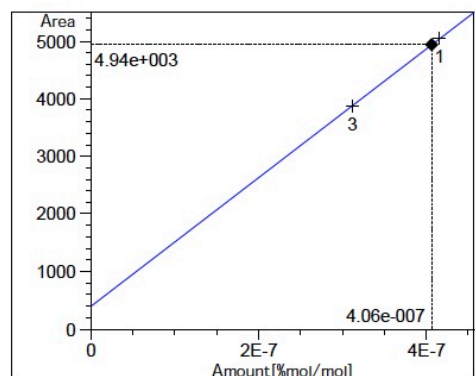
CO2 at exp. RT: 3.987
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 26.58636
 Formula: $y = mx + b$
 m: 4.97056e9
 b: 366.18506
 x: Amount
 y: Area



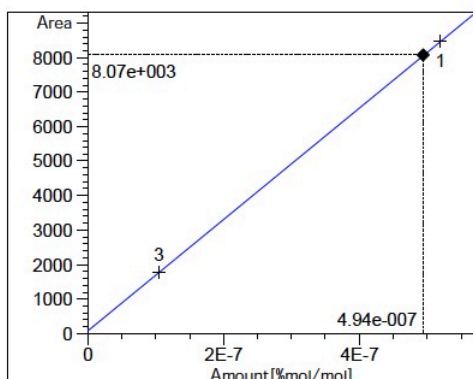
Etileno at exp. RT: 4.233
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.20028e10
 b: -553.05040
 x: Amount
 y: Area



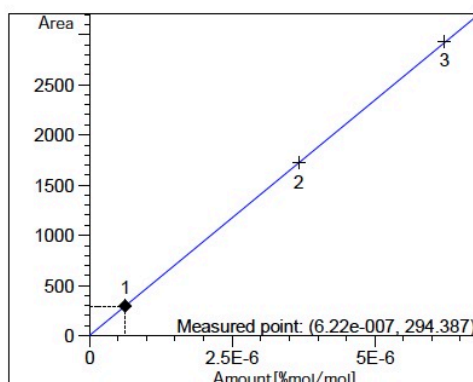
Etano at exp. RT: 4.465
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.03382e10
 b: -26.05587
 x: Amount
 y: Area



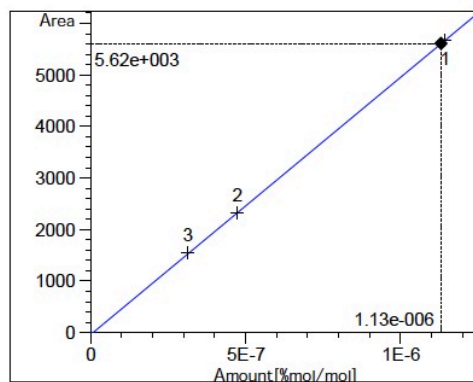
Propano at exp. RT: 6.489
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.12037e10
 b: 390.42698
 x: Amount
 y: Area



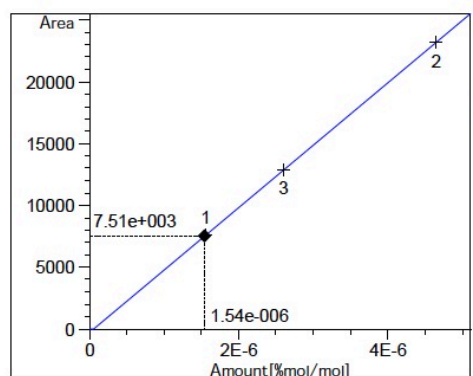
Butano at exp. RT: 8.396
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.61913e10
 b: 66.52638
 x: Amount
 y: Area



H2 at exp. RT: 11.756
 TCD2 B, Back Signal
 Correlation: 0.99999
 Residual Std. Dev.: 6.06758
 Formula: $y = mx + b$
 m: 4.69863e8
 b: 2.16312
 x: Amount
 y: Area

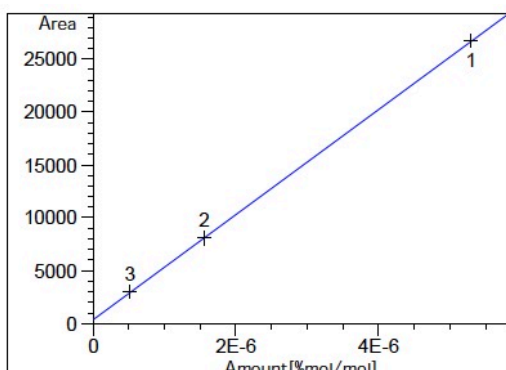


CH4 at exp. RT: 13.441
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 5.31296
 Formula: $y = mx + b$
 m: 5.00119e9
 b: -36.02739
 x: Amount
 y: Area

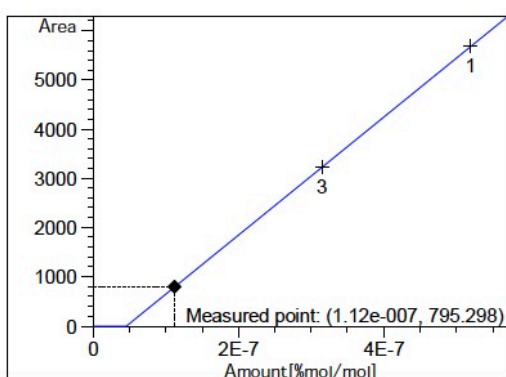


CO at exp. RT: 14.717
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 24.03901
 Formula: $y = mx + b$
 m: 5.04686e9
 b: -259.02973
 x: Amount
 y: Area

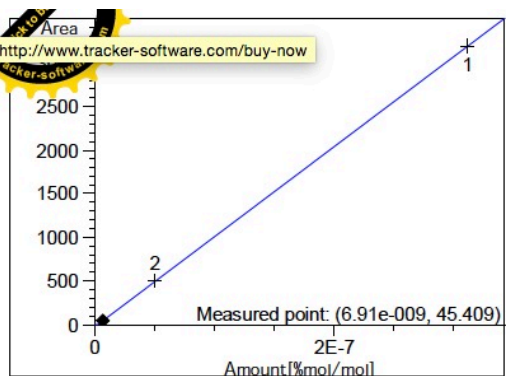
ANEXO II – Curvas de calibração do Ensaio 3



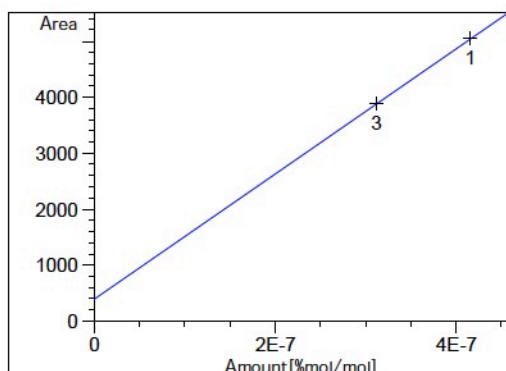
CO2 at exp. RT: 3.987
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 26.58636
 Formula: $y = mx + b$
 m: 4.97056e9
 b: 366.18506
 x: Amount
 y: Area



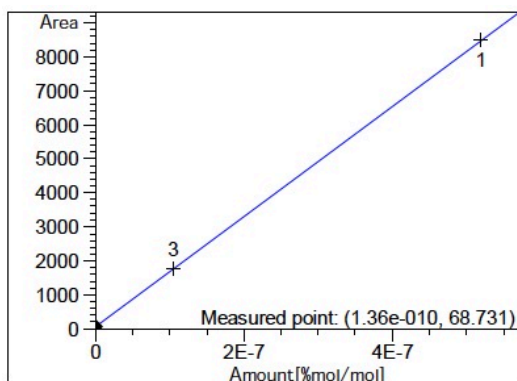
Etileno at exp. RT: 4.233
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.20028e10
 b: -553.05040
 x: Amount
 y: Area



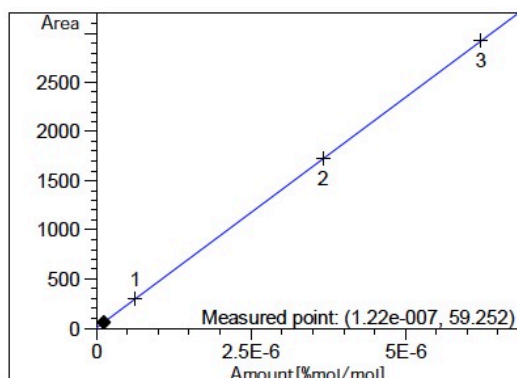
Etano at exp. RT: 4.465
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.03382e10
 b: -26.05587
 x: Amount
 y: Area



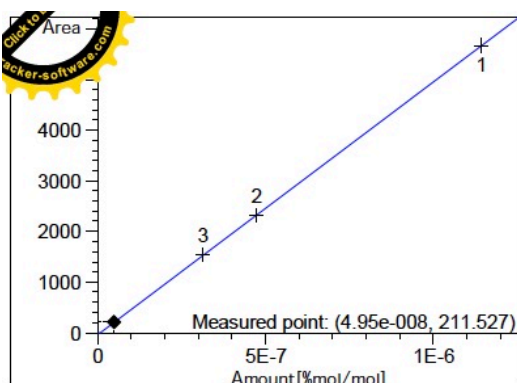
Propano at exp. RT: 6.489
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.00000
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1.12037e10
 b: 390.42698
 x: Amount
 y: Area



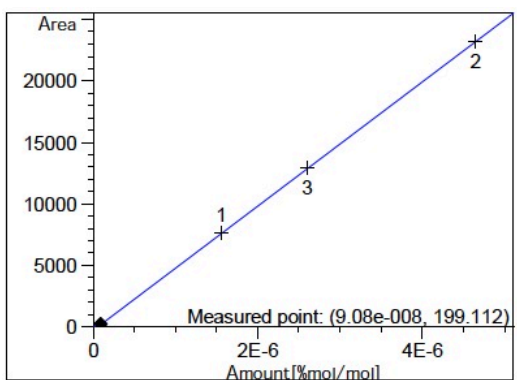
Butano at exp. RT: 8.396
FID1 A, Front Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 0.00000
Formula: $y = mx + b$
m: 1.61913e10
b: 66.52638
x: Amount
y: Area



H2 at exp. RT: 11.756
TCD2 B, Back Signal
Correlation: 0.99999
Residual Std. Dev.: 6.06758
Formula: $y = mx + b$
m: 4.69863e8
b: 2.16312
x: Amount
y: Area



CH4 at exp. RT: 13.441
FID1 A, Front Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 5.31296
Formula: $y = mx + b$
m: 5.00119e9
b: -36.02739
x: Amount
y: Area



CO at exp. RT: 14.717
FID1 A, Front Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 24.03901
Formula: $y = mx + b$
m: 5.04686e9
b: -259.02973
x: Amount
y: Area