

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**EFEITO DO USO DE PLÁSTICOS RECICLADOS**  
**E ÓLEO DE COZINHA SOBRE A QUALIDADE**  
**DO COQUE**

**Alison Frederico Medeiros Ferreira**

**Belo Horizonte**

**2012**

**EFEITO DO USO DE PLÁSTICOS RECICLADOS  
E ÓLEO DE COZINHA SOBRE A QUALIDADE  
DO COQUE**

**Alison Frederico Medeiros Ferreira**

**Alison Frederico Medeiros Ferreira**

# **EFEITO DO USO DE PLÁSTICOS RECICLADOS E ÓLEO DE COZINHA SOBRE A QUALIDADE DO COQUE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de resíduos sólidos

Orientadora: Liséte Celina Lange

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2012

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder sabedoria, disciplina e determinação durante a elaboração deste trabalho. E principalmente por estar sempre presente na minha vida.

A professora Liséte pela orientação e apoio incondicional durante os momentos mais difíceis desta caminhada, se fazendo sempre presente através do seu otimismo e persistência. E acima de tudo pelo exemplo ético, profissional e de respeito ao seu orientado. Muito obrigado por tudo!

Aos meus pais, por sempre zelarem pela minha formação, sem pouparem esforços para que chegasse até aqui. Em especial ao meu querido e amado Pai, que se despediu de mim na etapa final desta caminhada, minha eterna gratidão e admiração.

A minha linda noiva, pelo companheirismo, incentivo e compreensão durante todos momentos de ausência, para que este sonho se tornasse realidade.

A minha irmã e toda minha família pelo carinho e atenção.

A empresa onde os experimentos foram executados pela confiança e permissão para realização deste trabalho. A toda equipe do meio ambiente, laboratório de matérias-primas e da coqueria pelo profissionalismo e colaboração.

A equipe do laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos do DEMET pela concessão dos polímeros. Em especial ao Anderson por toda atenção e prestatividade.

Aos grandes colegas e incentivadores, Sydnei, Artur, Adilson, Guilherme, Erick, Múcio, Helder por acreditarem no meu trabalho e me apoiarem em todo momento.

Ao meu “braço direito”, Ivan, que sem o seu apoio incondicional durante os experimentos, não seria possível a realização dos ensaios.

Ao meu grande “irmão” Filipe pela motivação diária, e pelos inúmeros momentos de reflexão, leitura e correções.

E a todos meus amigos e pessoas que de alguma forma torceram por mim e contribuíram para consecução deste trabalho.

*“Não devemos ter medo das novas idéias!  
Elas podem significar a diferença entre o triunfo e o fracasso.”*

**Napoleon Hill**

*“Idéias ousadas são como as peças de xadrez que se movem para a frente;  
podem ser comidas, mas podem começar um jogo vitorioso.”*

**Johann Goethe**

## RESUMO

O consumo e o descarte de plástico usado no Brasil tem aumentado de forma significativa ao longo dos últimos anos, apresentando uma contribuição significativa na composição dos resíduos sólidos urbanos-RSU de aproximadamente 10,9%, o que corresponde a geração de 6,6 milhões de toneladas de plásticos por ano. Atualmente, as principais formas de reciclagem existentes no Brasil não conseguem absorver todo o plástico gerado em função do seu grau de impureza.

Outro resíduo estudado foi o óleo vegetal usado, que se disposto de forma inadequada, pode provocar sérios danos ambientais, como entupimento de tubulações, redução da eficiência de sistemas de tratamento, entre outros problemas. Desta forma, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica da reciclagem energética de plástico e óleo vegetal usado em fornos de coqueificação.

Foi preparada uma composição típica dos principais plásticos existentes nos RSU, composta de 33% PEAD, 5% PEBD, 10% PP, 21% PET, 24,8% PS, 5,2% PVC e 1% de celulose e 0,5% de óleo vegetal usado. Os resíduos foram adicionados a misturas de carvão mineral nas proporções de 1%, 2% e 3% de plásticos e 0,5% de óleo vegetal, visando avaliar a interferência destes materiais na qualidade do coque produzido.

Dois tipos de experimentos foram realizados. O primeiro em um forno de soleira aquecida com temperaturas de até 900 °C e com 7 horas de duração. O segundo ensaio foi realizado em um forno piloto de coqueificação através de *box test*, que consiste no enforamento das misturas de carvão e plástico em latas de 18 L, por aproximadamente 20 horas a uma temperatura de 1050-1100 °C.

Os parâmetros de qualidade do coque avaliados foram CSR, CRI, Cinzas, Matéria Volátil e Enxofre, visando identificar a influência do plástico e óleo vegetal na qualidade do coque. Os resultados de CSR no FSA apresentaram um valor médio de 52,3% e nos ensaios de *box test* de 54,9%. Os resultados de CRI variaram em uma faixa de 26,6% a 35,79%. Considerando as diferenças existentes entre experimentos realizados e o forno industrial, conclui-se que os resultados obtidos encontram-se coerentes para os ensaios desenvolvidos, confirmando a viabilidade de utilização de plásticos no processo siderúrgico.

**Palavras-chave:** Plásticos, óleo vegetal, reciclagem energética, *box test*, forno de soleira.

## ABSTRACT

The consumption and disposal of used plastic in Brazil have increased significantly over recent years, with a significant contribution to the composition of the municipal solid waste-MSW of about 10.9%, which represents a generation of 6.6 million tonnes per year of plastics. Currently, the main existing forms of recycling in Brazil cannot absorb all the plastic generated because of its degree of impurity.

The other solid waste studied, was the used vegetable oil. Disposed in an inappropriate way it can cause serious environmental damage, such as clogging of pipes, efficiency reduction of treatment systems, among other problems. Thus, this study aims to evaluate the technical feasibility of the energetic recycling of plastic and used vegetable oil in coking ovens.

It was prepared a typical composition of the existing MSW plastics, consisting of 33% HDPE, LDPE 5%, 10% PP, PET 21%, 24.8% PS, PVC 5.2%, 1% of cellulose and 0.5% of used vegetable oil. The wastes were added to the coal mixtures in a proportion of 1%, 2% and 3% of plastics and 0.5% of vegetable oil in order to evaluate the interference of these materials on the coke quality.

There were two types of experiments. The first was made in a hearth heating furnace- FSA with temperatures up to 900 °C and 7 hours. The second assay was performed in test box, which consists in put the mixtures of coal and plastic in cans of 18 L inside the pilot coke oven for about 20 hours at a temperature of 1050-1100 °C.

The parameters of coke quality CSR, CRI, Ash, Volatile Matter and Sulfur were evaluated to identify the influence of the plastic and the used vegetable oil in the quality of coke. The results of CSR in the FSA showed a mean of 52.3% and 54.9% for the test box assays. The results of CRI varied in a range from 26.6% to 35.79 %. Considering the differences between the experiments made and the industrial furnace, it can be concluded that the results obtained are consistent for the tests carried confirming the possibility of using plastic in the steelmaking process.

**Keywords:** Plastics, vegetable oil, energetic recycling, box test, hearth heating furnace.

# SUMÁRIO

|                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                                                               | <b>IX</b> |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....</b>                                       | <b>XI</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>                                                                     | <b>2</b>  |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....                                                                     | 2         |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                                             | 2         |
| <b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                                        | <b>3</b>  |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADE DOS PLÁSTICOS .....                                        | 3         |
| 3.1.1 <i>Panorama geral do consumo de plásticos</i> .....                                   | 5         |
| 3.1.2 <i>Composição dos plásticos existentes nos resíduos sólidos urbanos</i> .....         | 8         |
| 3.1.3 <i>Poder calorífico dos plásticos e seu comportamento frente a temperatura</i> .....  | 11        |
| 3.1.4 <i>Técnicas atuais de reciclagem do Plástico no Brasil e no Mundo</i> .....           | 12        |
| 3.2 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO .....                                                         | 14        |
| 3.3 MISTURAS DE CARVÃO E CARACTERÍSTICAS DO COQUE .....                                     | 17        |
| 3.3.1 <i>Parâmetros de qualidade do carvão</i> .....                                        | 18        |
| 3.3.2 <i>Parâmetros de qualidade do coque</i> .....                                         | 21        |
| 3.4 UTILIZAÇÃO DE PLÁSTICO NA SIDERURGIA.....                                               | 23        |
| 3.5 PROBLEMÁTICA DOS PLÁSTICOS E LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS APLICÁVEIS .....                    | 28        |
| 3.6 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL USADO E LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS.....                      | 30        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                          | <b>33</b> |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS .....                                     | 34        |
| 4.1.1 <i>Polímeros e óleo utilizados</i> .....                                              | 34        |
| 4.1.2 <i>Carvão mineral</i> .....                                                           | 36        |
| 4.2 INSTRUMENTOS E APARATOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS .....                                  | 39        |
| 4.2.1 <i>BOX-TEST</i> .....                                                                 | 39        |
| 4.2.2 <i>Forno Piloto de Coqueificação</i> .....                                            | 41        |
| 4.2.3 <i>Forno de Soleira Aquecida - FSA</i> .....                                          | 42        |
| 4.3 ANÁLISES LABORATORIAIS REALIZADAS.....                                                  | 43        |
| 4.3.1 <i>Ensaio de CRI- Coke Reactivity Index e CSR- Coke Strength after Reaction</i> ..... | 43        |
| 4.3.2 <i>Matéria Volátil e Cinzas</i> .....                                                 | 45        |
| 4.3.3 <i>Enxofre Total</i> .....                                                            | 46        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                        | <b>47</b> |
| 5.1 RESULTADOS OBTIDOS DE CRI E CSR.....                                                    | 47        |
| 5.2 RESULTADOS OBTIDOS DE CINZAS, ENXOFRE E MATÉRIA VOLÁTIL .....                           | 52        |
| 5.3 CORRELAÇÃO E ESTATÍSTICA BÁSICA DOS PARÂMETROS CRI E CSR.....                           | 55        |
| 5.4 GANHOS AMBIENTAIS E ECONÔMICOS .....                                                    | 58        |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>                                                                    | <b>61</b> |
| <b>7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>                                                     | <b>63</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Tipos de polímeros naturais e sintéticos .....                                                             | 3  |
| <b>Figura 2:</b> Distribuição do consumo mundial de plásticos.....                                                          | 6  |
| <b>Figura 3:</b> Demanda de resinas termoplásticas, no Brasil e no Mundo. ....                                              | 7  |
| <b>Figura 4:</b> Consumo de plásticos por setor no Brasil.....                                                              | 7  |
| <b>Figura 5:</b> Principais resinas existentes nos RSU do Japão e do Brasil .....                                           | 10 |
| <b>Figura 6:</b> Comparação do poder calorífico de alguns polímeros com os principais combustíveis existentes.....          | 11 |
| <b>Figura 7:</b> Curvas de decomposição térmica para vários tipos de resinas plásticas e do carvão Goonyella. ....          | 12 |
| <b>Figura 8:</b> Esquema do processo produtivo de coque .....                                                               | 15 |
| <b>Figura 9:</b> Comportamento da carga durante o processo de coqueificação e avanço das linhas isotermas.....              | 16 |
| <b>Figura 10:</b> Temperaturas do processo de coqueificação.....                                                            | 16 |
| <b>Figura 11:</b> Resultados de DI e CSR da Nippon Steel.....                                                               | 25 |
| <b>Figura 12:</b> Fluxograma geral dos experimentos.....                                                                    | 34 |
| <b>Figura 13:</b> Polímeros e celulose utilizadas nos ensaios.....                                                          | 35 |
| <b>Figura 14:</b> Adição de óleo e homogeneização da amostra.....                                                           | 37 |
| <b>Figura 15:</b> Composição das três misturas de carvões mineral por origem .....                                          | 38 |
| <b>Figura 16:</b> Vista dos furos para saída dos materiais voláteis .....                                                   | 40 |
| <b>Figura 17:</b> Etapas do processo de <i>box test</i> no forno piloto .....                                               | 41 |
| <b>Figura 18:</b> Estruturas do forno piloto utilizado nos ensaios .....                                                    | 42 |
| <b>Figura 19:</b> Vista do forno de soleira aquecida. ....                                                                  | 43 |
| <b>Figura 20:</b> Ciclo de aquecimento do ensaio de CRI.....                                                                | 44 |
| <b>Figura 21:</b> Forno utilizado no ensaio de CRI e fluxograma do processo .....                                           | 44 |
| <b>Figura 22:</b> Ensaio de CSR.....                                                                                        | 45 |
| <b>Figura 23:</b> Leco TGA-701 .....                                                                                        | 46 |
| <b>Figura 24:</b> Leco SC-132.....                                                                                          | 46 |
| <b>Figura 25:</b> Resultados de CSR estratificados por percentual de plástico aplicado .....                                | 49 |
| <b>Figura 26:</b> Resultados consolidados de CRI e CSR para <i>Box test</i> e FSA variando os percentuais de plásticos..... | 51 |
| <b>Figura 27:</b> Projeção dos resultados de CRI e CSR obtidos no <i>Box test</i> no forno industrial ...                   | 52 |
| <b>Figura 28:</b> Gráfico com os resultados de cinzas.....                                                                  | 54 |
| <b>Figura 29:</b> Gráfico com os resultados de enxofre.....                                                                 | 54 |
| <b>Figura 30:</b> Gráfico com os resultados de matéria volátil.....                                                         | 55 |
| <b>Figura 31:</b> Correlação do CRI x CSR e estatística descritiva dos resultados do FSA.....                               | 56 |
| <b>Figura 32:</b> Correlação do CRI x CSR e estatística descritiva dos resultados do <i>box test</i> .....                  | 57 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Comparação da geração do RSU nos diferentes países do mundo .....                                                           | 8  |
| <b>Tabela 2:</b> Comparação Internacional da Composição do RSU .....                                                                         | 9  |
| <b>Tabela 3:</b> Composição dos diversos materiais existentes nos RSU.....                                                                   | 9  |
| <b>Tabela 4:</b> Poder calorífico dos principais materiais encontrados nos RSU .....                                                         | 11 |
| <b>Tabela 5:</b> Disposição/Tratamento dos RSU em diversos países .....                                                                      | 13 |
| <b>Tabela 6:</b> Composição química dos combustíveis sólidos.....                                                                            | 17 |
| <b>Tabela 7:</b> Classificação de carvões conforme o seu grau dureza .....                                                                   | 19 |
| <b>Tabela 8:</b> Resumo dos testes de tamboramento realizados por diversos padrões internacionais .....                                      | 22 |
| <b>Tabela 9:</b> Comparação entre as análises químicas de carvão pulverizado, óleo e plástico ....                                           | 24 |
| <b>Tabela 10:</b> Resultados de CRI e CSR com diferentes percentuais e plásticos triturados ou briquetados .....                             | 26 |
| <b>Tabela 11:</b> Resultados de DI, CRI e CSR com diferentes misturas de plásticos, carvão e óleo .....                                      | 27 |
| <b>Tabela 12:</b> Consumo total de óleos vegetais no Brasil segundo o tipo de uso em 2006 .....                                              | 30 |
| <b>Tabela 13:</b> Percentuais de plásticos existentes nos RSU e utilizados em misturas de carvão                                             | 36 |
| <b>Tabela 14:</b> Caracterização das misturas de carvão mineral utilizadas.....                                                              | 39 |
| <b>Tabela 15:</b> Resultados de Cinzas, Material Volátil e Enxofre das misturas de carvão .....                                              | 39 |
| <b>Tabela 16:</b> Massas de plásticos utilizados para cada ensaio .....                                                                      | 40 |
| <b>Tabela 17:</b> Resultados de CSR obtidos no FSA e no <i>Box test</i> .....                                                                | 47 |
| <b>Tabela 18:</b> Resultados de CRI obtidos no FSA e no <i>Box test</i> .....                                                                | 50 |
| <b>Tabela 19:</b> Resultados de Cinzas, Enxofre e Matéria Volátil obtidos no FSA e no <i>Box test</i> ..                                     | 53 |
| <b>Tabela 20:</b> Quantidade potencial de plásticos reciclados e possíveis ganhos financeiros devido a não aquisição do carvão mineral ..... | 58 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABID- Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

ABIPLAST- Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABRELPE- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ASTM- *American Society for Testing and Materials*

BT- *Box test*

CEMPRE- Compromisso Empresarial para Reciclagem

CSR- *Coke Strength after Reaction*

CRI- *Coke Reactivity Index*

DI- *Drum Index*

EPE- Empresa de Pesquisa Energética

EVA- Poli(acetato de etileno vinil)

FEAM- Fundação Estadual do Meio Ambiente

FSA- Forno de Soleira Aquecida

GAF- Gás de Alto-forno

GCO- Gás de Coqueria

HGI- *Hardgrove Grindability*

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas

MV- Material Volátil

PEAD- Polietileno de alta densidade

PEBD- Polietileno de baixa densidade

OECD- *Organisation for Economic Co-operation and Development*

PWMI- *Plastic Waste Management Institute*

PVC- Poli(cloreto de vinila)

PP- Polipropileno

PS- Poliestireno

PET- Poli(tereftalato de etileno)

PU- Poliuretano

PNRS- Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSU- Resíduos Sólidos Urbanos

S- Enxofre

*TGA- Analysis Thermogravimetric*

Ta- temperatura de início de amolecimento

Ti- temperatura de início de inchamento

Tm- temperatura de máxima fluidez

Tv- temperatura de desvolatilização máxima

Tr- temperatura de ressolidificação

# 1 INTRODUÇÃO

Os plásticos são materiais de grande utilidade para a sociedade moderna, utilizados na fabricação e embalagem de diversos produtos duráveis e não-duráveis, fazendo parte do cotidiano das pessoas. A partir da segunda metade do século XX, apresentou uma evolução significativa no que se refere as suas aplicações, aumentando ano após ano seu consumo e descarte no Brasil e no Mundo.

Em função do volume de resíduos plásticos gerados e dos possíveis impactos que estes materiais podem provocar no meio ambiente, como a morte de peixes e animais marinhos, emissões tóxicas e a redução da vida útil dos aterros, torna-se necessário o desenvolvimento de novas formas de tratamento e reciclagem destes materiais.

Atualmente a reciclagem mecânica é a principal forma de reciclagem de plásticos no Brasil, apesar de ser uma excelente técnica de reciclagem não consegue absorver toda a geração de resíduos plásticos, seja pelas limitações econômicas ou operacionais, como coleta, segregação e transporte, além das restrições quanto qualidade dos materiais. Sendo assim, o estudo de tecnologias de reciclagem mais robustas com menores níveis de exigências de qualidade dos plásticos, já aplicadas em países de primeiro mundo, podem contribuir para a redução da disposição de plásticos em aterros sanitários e até mesmo em ambientes aquáticos.

Neste contexto, a reciclagem energética de plástico em coqueria, assim como realizada em algumas siderúrgicas do Japão, apresenta-se como uma alternativa promissora para o aproveitamento da energia existente no plástico.

Além do plástico, outro resíduo utilizado neste estudo foi o óleo vegetal de cozinha usado, que quando disposto de forma incorreta no meio ambiente também provoca vários problemas ambientais, como entupimento de tubulações, redução da eficiência dos sistemas de tratamento biológico, redução de trocas gasosas e impedimento da penetração de luz em ambientes aquáticos.

Desta forma, no presente trabalho são avaliadas as principais influências provocadas pela adição de plásticos e óleo vegetal usado, na qualidade do coque produzido em processos de coqueificação piloto. Apesar da existência de pesquisas voltadas para a aplicação de plásticos em coquerias em alguns países como Espanha, Japão e China, não foi identificado nenhum trabalho deste tipo no Brasil, principalmente utilizando uma mistura de plástico muito próxima da composição dos plásticos encontrados nos RSU das cidades brasileiras.

Portanto, acredita-se que este trabalho traz significativas contribuições para o desenvolvimento de novas pesquisas acadêmicas, voltadas para reciclagem energética de plásticos em coqueria considerando o enorme potencial desta tecnologia e a realidade do Brasil.

## **2 OBJETIVOS**

### ***2.1 Objetivo geral***

Avaliar a influência da adição de plástico e óleo de cozinha usado na qualidade do coque em fornos piloto de coqueificação.

### ***2.2 Objetivos específicos***

- Avaliar os parâmetros CRI, CSR, matéria volátil, cinzas e enxofre, após a adição de plástico e de óleo vegetal usado na mistura de carvão mineral;
- Definir o melhor percentual de plástico a ser adicionado em misturas de carvão;
- Verificar o tipo de correlação existente entre o CRI e CSR produzido no forno de soleira aquecida e no forno piloto;
- Avaliar o desempenho dos processos de coqueificação em forno piloto e em forno de soleira aquecida.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Caracterização e propriedade dos plásticos

Os plásticos são formados pela união de grandes cadeias moleculares denominadas polímeros, que são unidas por ligações covalentes através de unidades menores chamadas monômeros. Os polímeros podem ser caracterizados pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares, podendo ser de origem natural como a seda, celulose, fibras de algodão; ou de origem sintética como os plásticos, elastômeros, fibras, adesivos obtidos a partir de reações químicas, conforme figura 1 (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

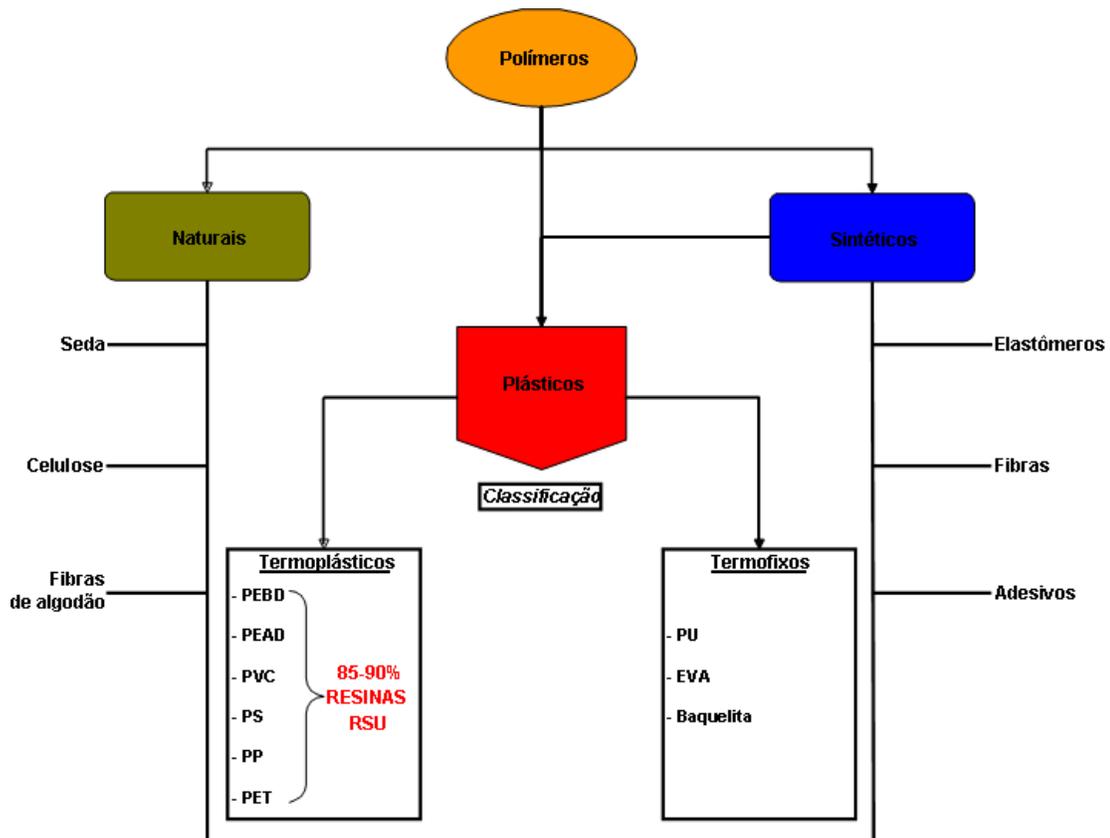


Figura 1: Tipos de polímeros naturais e sintéticos

Uma das primeiras reações poliméricas ocorreu em 1839 com Charles Goodyear, que descobriu, acidentalmente, um processo no qual o enxofre reagia com a borracha bruta tornando-a mais elástica e durável, atualmente conhecido como vulcanização. Em 1846, Charles Schonbein, químico suíço, descobriu outro polímero, a nitrocelulose, ao derramar uma mistura de ácido sulfúrico em um pedaço de algodão. Posteriormente, John Hyatt em 1870 fez a nitrocelulose reagir com a cânfora, gerando o celulóide, polímero plástico que foi

utilizado em filmes fotográficos, bolas de sinuca e placas dentárias. Finalmente em 1909 um químico chamado Leo Baekeland descobriu o primeiro polímero realmente sintético, que foi a baquelite, misturando fenol e formaldeído (FREUDENRICH, 2012).

De acordo com Kunita (2005) os polímeros sintéticos podem ser classificados sob alguns aspectos, tais como: 1) em relação aos grupos funcionais presentes; 2) quanto ao estado físico; 3) ao grau de cristalinidade (cristalinos, semi-cristalinos e amorfos); 4) ao comportamento frente à temperatura, que são os termoplásticos e os termofixos, sendo esta última classificação a mais utilizada.

Os termoplásticos, são materiais que podem ser reprocessados várias vezes, sem perda significativa das suas propriedades mecânicas. Quando submetidos ao aquecimento a determinadas temperaturas, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados (IPT/CEMPRE, 2000).

Neste grupo se destacam o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET).

O polietileno é o polímero mais comum dentre os plásticos, feito a partir de monômeros de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). O primeiro polietileno produzido foi o de baixa densidade (PEBD), em 1934, denominado desta forma por flutuar em uma mistura de álcool e água. No PEBD, as fibras de polímero são entrelaçadas e organizadas imprecisamente, sendo desta forma macio e flexível. Inicialmente foi utilizado para isolar fios elétricos, mas atualmente, é utilizado para filmes, embalagens, garrafas, luvas descartáveis e sacos de lixo.

Segundo Freudenrich (2012) na década de 50, Karl Ziegler polimerizou o etileno na presença de vários metais. O polímero polietileno resultante era composto principalmente por polímeros lineares. Essa forma linear produzia estruturas mais firmes, densas e organizadas, e é chamada atualmente de polietileno de alta densidade (PEAD). O PEAD é um plástico rígido com ponto de fusão mais alto do que o PEBD, e que encolhe em uma mistura de álcool e água. O PEAD foi apresentado pela primeira vez em bambolês, mas hoje é usado principalmente em recipientes de lubrificantes automotivos, detergentes, tambores de tinta, tampas, geossintéticos, entre outros.

O PVC é formado quando o cloreto de vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ) sofre polimerização. Após a produção, ele fica frágil, desta forma os fabricantes costumam inserir um líquido plastificante para torná-lo macio e maleável. O PVC é muito utilizado para tubulações e encanamentos, mangueiras, garrafas de água, produtos de limpeza e higiene pessoal.

Em 1953, Karl Ziegler e Giulio Natta, trabalhando independentemente, prepararam o polipropileno a partir de monômeros de propileno ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ). O polipropileno é utilizado em acabamentos de carros, embalagens de bateria, garrafas, tubos, filamentos e sacolas.

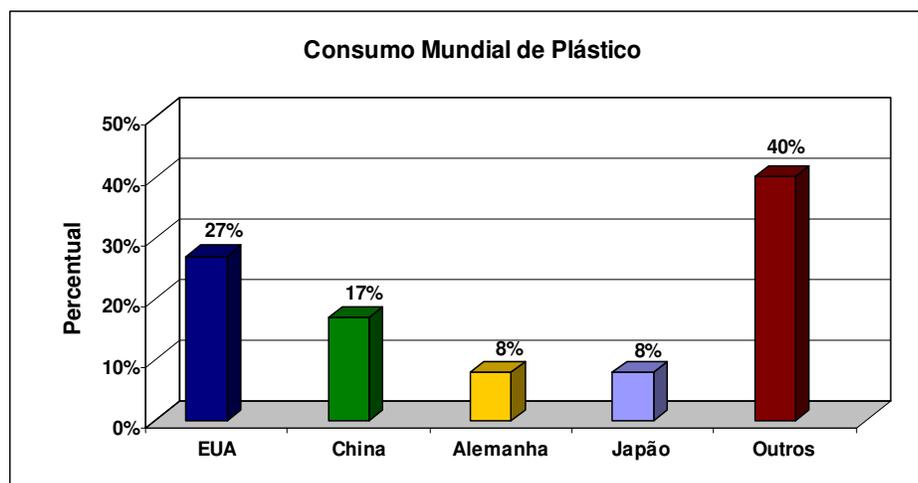
O poliestireno é formado por moléculas de estireno, através de dupla ligação entre o  $\text{CH}_2$  e as partes de  $\text{CH}$ . É caracterizado por um plástico rígido e resistente a impactos para móveis, gabinetes, copos e utensílios. Quando o poliestireno é aquecido com ar na mistura, forma o isopor.

John Rex Whinfield inventou um novo polímero em 1941 ao condensar etilenoglicol com ácido tereftálico. A substância condensada foi o tereftalato de polietileno (PET). O PET é um termoplástico que pode ser reduzido a fibras (Dácron) e filmes (Mylar). É o plástico principal das embalagens para alimentos e líquidos como garrafas de refrigerantes, isotônicos, óleos e fibras têxteis (FREUDENRICH, 2012).

Os termofixos, por sua vez, são insolúveis e infusíveis. Quando moldados por um dos processos usuais de transformação, não podem mais sofrer novos ciclos de processamento, pois não se fundem novamente. O exemplo mais clássico é a baquelita, aplicada em cabos de panela, além do poliuretano (PU), poli(acetato de etileno vinil) (EVA) (IPT/CEMPRE, 2000).

### **3.1.1 Panorama geral do consumo de plásticos**

No mundo o consumo mundial de plásticos ultrapassou 230 milhões de toneladas/ano em 2005, apresentando uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 5,2% nos últimos 30 anos (*PLASTICS EUROPE apud* ABID, 2009). Os Estados Unidos é o maior consumidor de plásticos do mundo com o percentual de 27%, seguido pela China com 17%, Alemanha e Japão com 8%, conforme figura 2.

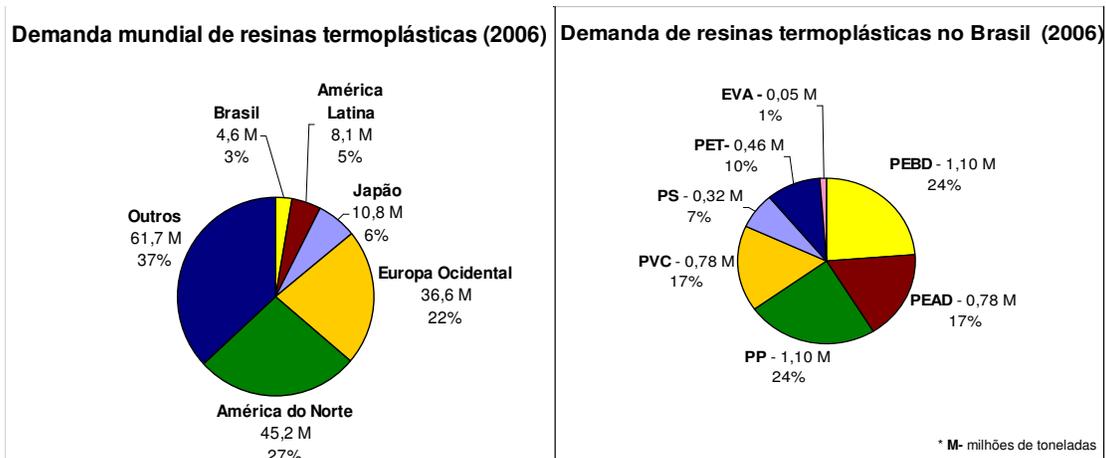


**Figura 2:** Distribuição do consumo mundial de plásticos  
**Fonte:** Souza e Gorayeb (2008) *apud* ABID (2009)

Segundo a *Plastics Europe* o consumo per capita no mundo em 2005 foi de 30 kg por habitante, porém, com uma grande heterogeneidade entre os países, uma vez que a demanda de plásticos depende do nível de renda, número de habitantes, predominância do tipo de indústria, entre outros fatores. Enquanto nos EUA, Canadá e Europa Ocidental a demanda per capita se situou em torno de 100 kg/ano e no Japão em 89 kg/ano, na América foi de 21 kg/ano. De acordo com a ABIPLAST o consumo per capita de plásticos no Brasil avançou de 23,38 kg em 2005 para 32,6 kg em 2010 (ABIPLAST, 2010).

Considerando os diversos tipos de resinas existentes que se enquadram como termoplásticas, termofixas ou até mesmo como plásticos de engenharia, há uma predominância mundial e nacional no consumo das resinas termoplásticas. No Brasil, o consumo deste tipo de resina representa em torno de 85% do volume de venda dos plásticos, devido à sua aplicação nas diversas tipologias industriais (ABID, 2008).

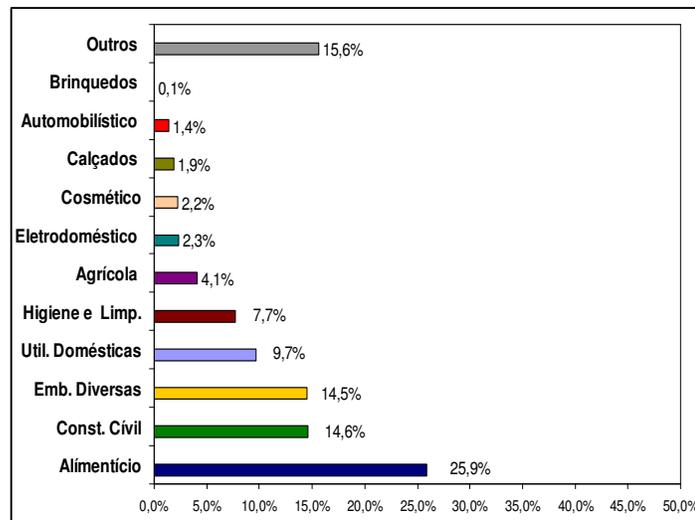
Em 2006, a demanda mundial de resinas termoplásticas era de 167 milhões de toneladas, ocorrendo o maior consumo na América do Norte de 45,2 milhões de toneladas. O consumo brasileiro por sua vez, representava apenas 3% do total com 4,6 milhões de toneladas, conforme mostra a Figura 3. De 2006 para 2010, no Brasil, houve um crescimento de 22,2% alcançando um consumo de 5,92 milhões de toneladas (ABIPLAST, 2010).



**Figura 3:** Demanda de resinas termoplásticas, no Brasil e no Mundo.  
**Fonte:** ABID (2008), adaptado.

Em 2010, os polietilenos (PE's) são responsáveis por 39% do consumo de resina termoplástica no Brasil, o polipropileno (PP) 25%, poli(cloreto de vinila) (PVC) 19%, poli(tereftalato de etileno) (PET) 9%, poliestireno (PS) 7%, poli(acetato de etileno vinil) (EVA) 1% (ABIPLAST, 2010). Estes plásticos são aplicados em diversos setores da atividade econômica nacional, como se pode verificar na Figura 4.

Segundo Costa (2006) na Europa Ocidental, as percentagens mais elevadas de utilização de plásticos situam-se nos setores de embalagem com 37,2% seguido pela indústria de construção civil com 18,5%, por outro lado no Brasil a indústria alimentícia é maior consumidora de plásticos com 25,9%, aparecendo também em segundo lugar a indústria de construção civil com 14,6%.



**Figura 4:** Consumo de plásticos por setor no Brasil.  
**Fonte:** ABIPLAST (2010), adaptado

Levando em conta que quase a totalidade dos plásticos utilizados na indústria alimentícia são aplicados como embalagens no acondicionamento de alimentos, tem-se um percentual, estimado de aproximadamente 40% do consumo de plástico, o que corresponde a 2,3 milhões de toneladas. Apenas alguns tipos de plásticos são usados como material de embalagem, tais como PEAD, PEBD que são os mais utilizados, seguido do PP. Do total de PEAD e PEBD consumidos, cerca de 60% são utilizados em embalagens (COSTA, 2006).

### 3.1.2 Composição dos plásticos existentes nos resíduos sólidos urbanos

Assim como o aumento no consumo de resinas e plásticos, nos últimos anos tem sido observado uma grande geração de resíduos plásticos. Esta condição tem contribuído para o crescente aumento dos resíduos sólidos urbanos, uma vez que os plásticos representam um percentual considerável (10,9%- 18,5%) dos resíduos gerados.

De acordo com o Associação Brasileira de Empresa de Limpeza Pública em 2010 no Brasil foram gerados 60,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, representando um aumento de 6,8% em relação a 2009. A geração per capita de resíduos neste ano foi 378,4 kg/hab.ano, perfazendo uma quantidade diária de 1,21 kg/hab (ABRELPE, 2010). Segundo os dados apresentados pela OECD (2011) os Estados Unidos possui a maior geração de resíduos e contribuição per capita do mundo, conforme pode se verificar na tabela 1.

**Tabela 1:** Comparação da geração do RSU nos diferentes países do mundo

| País                       | Geração<br>(ton x 1000/<br>ano) | Per-capita<br>(kg/hab.ano) |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| <b>Estados Unidos</b>      | 220.410                         | 720                        |
| <b>Japão</b>               | 48.110                          | 380                        |
| <b>Alemanha</b>            | 48.100                          | 590                        |
| <b>China</b>               | 157.340                         | 250                        |
| <b>Brasil*<sup>1</sup></b> | 60.868                          | 378                        |
| <b>Rússia</b>              | 63.080                          | 440                        |

**Obs.:** \*1- Dados obtidos no relatório da ABRELPE/2010;  
Demais dados de 2009 extraídos do relatório da  
OECD/2011;

**Fonte:** ABRELPE (2010) e OECD (2011), adaptado

A composição dos resíduos sólidos urbanos pode ser dividida de acordo com os tipos de materiais existentes: reciclável, não reciclável e outros. Normalmente, em nações

desenvolvidas como Estados Unidos e países da União Européia a parcela reciclável é predominante em relação a parcela não reciclável, no entanto nas principais capitais brasileiras esta situação se apresenta de forma contrária, com pode ser visualizado na tabela 2.

**Tabela 2:** Comparação Internacional da Composição do RSU

| <b>Classificação dos materiais</b> | <b>Estados Unidos (2006)</b> | <b>União Européia (2005)</b> | <b>Capitais Brasileiras (2002-06)</b> |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Não recicláveis                    | 38,2%                        | 38,0%                        | 61,8%                                 |
| Recicláveis                        | 58,5%                        | 54,0%                        | 32,3%                                 |
| Outros                             | 3,3%                         | 8,0%                         | 5,9%                                  |

**Fonte:** EPE (2008)

Após a avaliação da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos em 7 capitais brasileiras apresentada pela Empresa de Pesquisa Energética-EPE, observa-se que os plásticos variam de 10,9 a 18,5 % dos RSU, conforme Tabela 3 (EPE, 2008). O percentual médio de plástico encontrado nos resíduos urbanos da Alemanha em 2005 foi de 22%, sendo o país com maior consumo de resinas da Europa. Especificamente, em países desenvolvidos este percentual fica entre 11 e 22 % (OECD, 2007).

**Tabela 3:** Composição dos diversos materiais existentes nos RSU

| <b>Material</b>        | <b>São Paulo</b> | <b>Rio de Janeiro</b> | <b>Belo Horizonte</b> | <b>Porto Alegre</b> | <b>Salvador</b> | <b>Manaus</b> | <b>Curitiba</b> | <b>Campo Grande</b> |
|------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------------|
| <b>Não recicláveis</b> | <b>64,0</b>      | <b>65,1</b>           | <b>64,6</b>           | <b>48,7</b>         | <b>54,1</b>     | <b>51,2</b>   | <b>54,5</b>     | <b>62,6</b>         |
| Matéria orgânica       | 57,5             | 61,8                  | 61,6                  | 43,9                | 54,1            | 45,2          | 47,5            | 57,2                |
| Folhas                 | 1,0              | -                     | -                     | -                   | -               | -             | -               | -                   |
| Madeiras               | 1,6              | 0,3                   | 1,0                   | 0,7                 | 0,6             | 3,6           | 1,3             | 0,6                 |
| Panos e trapos         | 3,9              | 1,6                   | 1,0                   | 3,5                 | 0,9             | 1,2           | 5,1             | 4,7                 |
| Couros                 |                  | 0,1                   | 1,0                   | 0,6                 | 0,9             | 1,2           | 0,6             | 0,1                 |
| <b>Recicláveis</b>     | <b>32,1</b>      | <b>34,1</b>           | <b>26,6</b>           | <b>30,4</b>         | <b>21,7</b>     | <b>44,4</b>   | <b>37,9</b>     | <b>35,8</b>         |
| Papel e papelão        | 11,1             | 14,8                  | 9,5                   | 10,9                | 5,3             | 18,9          | 19,8            | 13,2                |
| Plásticos              | 16,8             | 14,7                  | 10,9                  | 11,8                | 12,8            | 18,5          | 9,9             | 18,4                |
| Vidros                 | 1,8              | 2,7                   | 2,9                   | 3,4                 | 1,9             | 2,2           | 4,2             | 1,6                 |
| Borrachas              | 0,2              | 0,3                   | 1,0                   | 0,3                 | -               | 1,2           | 1,1             | 0,9                 |
| Metais                 | 2,2              | 1,6                   | 2,3                   | 4                   | 1,7             | 3,6           | 2,9             | 1,7                 |
| <b>Inertes</b>         | <b>3,9</b>       | <b>0,8</b>            | <b>8,8</b>            | <b>20,9</b>         | <b>21,9</b>     | <b>4,4</b>    | <b>7,6</b>      | <b>1,6</b>          |

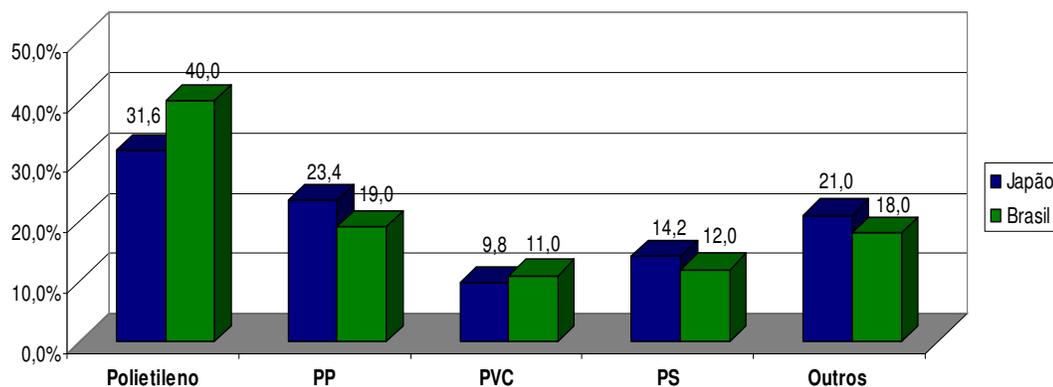
**Fonte:** EPE (2008), adaptado

Segundo a ABRELPE (2010) no Brasil em 2010 foram gerados 60.868.080 t de RSU, se adotarmos um percentual conservador da capital mineira de 10,9%, teríamos aproximadamente 6,6 milhões de toneladas de resíduos plásticos. De acordo com a *Plastics Europe* em 2010 na Europa Ocidental foram gerados 24,7 milhões de toneladas, sendo 57,9% recuperados e 42,1 % descartados. No Japão, em 2009, foram gerados 9,12 milhões de toneladas de resíduos plásticos, sendo 4,44 milhões proveniente de resíduos urbanos e 4,68 milhões de resíduos industriais (PWMI, 2009).

Apesar da grande quantidade de resinas existentes, os termoplásticos PEBD, PEAD, PP, PS, PET e PVC são responsáveis por 85% do consumo de plásticos no Brasil, e por consequência, aparecem em maiores quantidades nos RSU (IPT/CEMPRE, 2000).

No Brasil existem algumas referências que apresentam a composição dos plásticos existentes nos RSU, dentre estas destaca-se Piva e Wiebeck (2005) que apresentam a composição típica de PE-37%, PVC-14%, PET-21%, PP-10% e outros 18% e Zanin e Mancini (2009) relatam a composição típica de algumas cidades, como Botucatu (1997-2000) PEAD-20,4%, PEBD-4,6%, PVC-2,4%, PET-33,6%, PP-6,2% e outros 33,1% e Araraquara (1997-2001) PEAD-28,1%, PEBD-0,3%, PVC 2,1%, PET-63,6%, PS-1,2, PP-3,2% e outros 1,5%, observando variações significativas nos valores de PVC e PET, que pode ser influenciado pelos diferentes níveis socioeconômico entre as cidades pesquisadas.

Quando comparamos a composição dos resíduos gerados no Brasil com os resíduos do Japão, verifica-se que a maior diferença está no PE, conforme observado na Figura 5.



**Figura 5:** Principais resinas existentes nos RSU do Japão e do Brasil

Fonte: PWMI (2009) e Costa (2006), adaptado

### 3.1.3 Poder calorífico dos plásticos e seu comportamento frente a temperatura

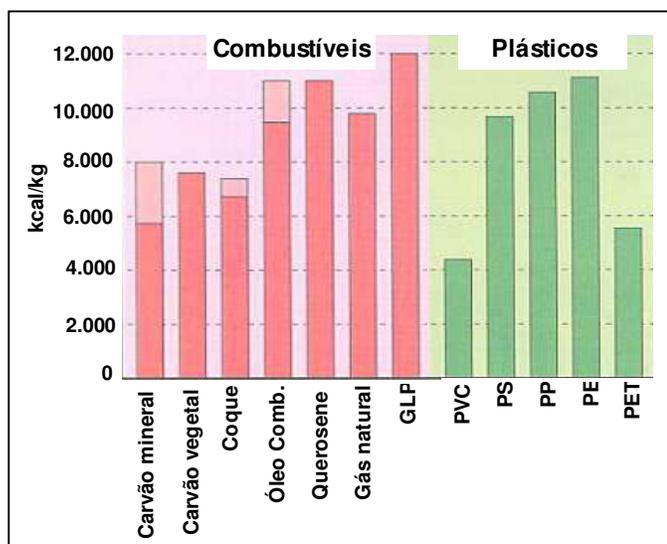
Dentre os materiais existentes nos resíduos sólidos urbanos, o plástico possui um dos maiores potenciais energéticos em termos de kcal/kg, ficando abaixo apenas da borracha como pode ser visualizado na tabela 4. Existem diversos processos como a pirólise, gaseificação, liquefação entre outros, que de forma direta ou indireta, aproveitam esta energia contida nos plásticos para a produção de combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos.

**Tabela 4:** Poder calorífico dos principais materiais encontrados nos RSU

| Material  | kcal/kg |
|-----------|---------|
| Plásticos | 6300    |
| Borracha  | 6780    |
| Couro     | 3630    |
| Têxteis   | 3480    |
| Madeira   | 2520    |
| Alimentos | 1310    |
| Papel     | 4030    |

Fonte: EPE (2008)

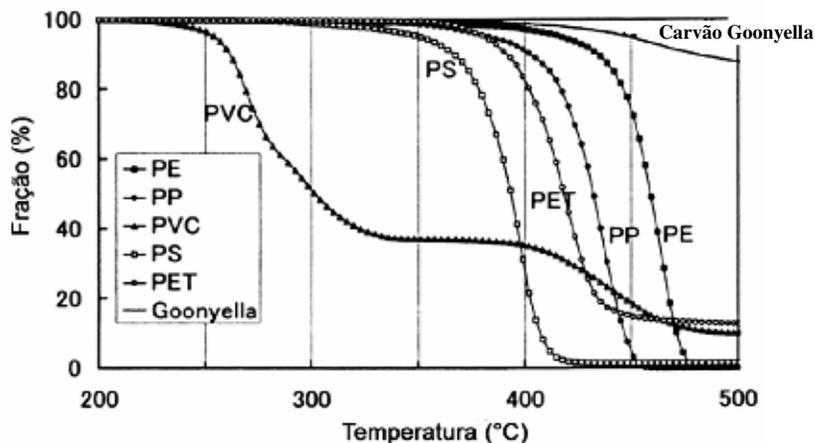
Quando se avalia este potencial por tipo de resina, verifica-se que o polietileno possui o maior potencial energético dos plásticos, cabendo destacar, que é o polímero com maior participação nos resíduos sólidos urbanos. Ademais, quando compara-se os plásticos com outros combustíveis tradicionais utilizados na siderurgia, por exemplo, observa-se um potencial energético médio muito semelhante ao carvão vegetal, mineral e ao coque, como apresentado na figura 6 a seguir.



**Figura 6:** Comparação do poder calorífico de alguns polímeros com os principais combustíveis existentes

Fonte: PWMI (2008), adaptado

Os principais termoplásticos iniciam seu processo de amolecimento e fusão na faixa entre 70 e 170 °C, variando de acordo com o tipo de resina, pureza do material e existência de aditivos. A degradação térmica dos polímeros ocorre quando há a quebra das moléculas, por meio da despolimerização dos plásticos entre 200 e 500 °C, conforme apresentado no gráfico abaixo.



**Figura 7:** Curvas de decomposição térmica para vários tipos de resinas plásticas e do carvão Goonyella.

Fonte: Kato et al. (2002)

A partir da figura 7, verifica-se que os plásticos se decompõem a uma temperatura bem menor do que o carvão mineral, que a 450 °C está apenas iniciando seu processo de gaseificação. Desta forma, a inserção de plásticos no carvão favorece a redução da temperatura de amolecimento do carvão, sendo considerada uma interferência positiva (DIEZ et al., 2009).

### 3.1.4 Técnicas atuais de reciclagem do Plástico no Brasil e no Mundo

De acordo com a Sociedade Americana de Ensaio de Materiais-ASTM, existem quatro tipos de reciclagem de plásticos (ZANIN e MANCINI, 2009):

- **Reciclagem Primária-** consiste na conversão de resíduos de processo em produtos com propriedades semelhantes a resina virgem;
- **Reciclagem Secundária-** conversão de resíduos poliméricos provenientes de resíduos sólidos urbanos com propriedades inferiores a resina virgem;
- **Reciclagem Terciária-** processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir da decomposição química dos resíduos poliméricos;
- **Reciclagem Quartenária-** quando o processo utilizado para reciclar o plástico tem por base sua decomposição térmica, aproveitando seu conteúdo energético.

A reciclagem primária e secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, a terciária como química e a quaternária como energética.

No Brasil, a reciclagem mecânica é o processo mais utilizado, com um índice de reciclagem mecânica de 19,4% dos resíduos plásticos (ABRELPE, 2010). Segundo Piva e Wiebeck (2005) na Europa são encontrados os quatro processos de reciclagem de forma estruturada, sendo que, em alguns países a reciclagem energética é a mais empregada, atingindo 50% de utilização em relação às outras, de acordo com a tabela 5.

**Tabela 5:** Disposição/Tratamento dos RSU em diversos países

| País           | Reciclagem         | Compostagem | Recuperação energética <sup>(1)</sup> | Aterro sanitário          |
|----------------|--------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Holanda        | 39%                | 7%          | 42%                                   | 12%                       |
| Suíça          | 31%                | 11%         | 45%                                   | 13%                       |
| Dinamarca      | 29%                | 2%          | 58%                                   | 11%                       |
| Estados Unidos | 24%                | 8%          | 13%                                   | 55%                       |
| Austrália      | 20%                | <<1%        | <1%                                   | 80%                       |
| Alemanha       | 15%                | 5%          | 30%                                   | 50%                       |
| Japão          | 15%                | -           | 78%                                   | 7%                        |
| Israel         | 13%                | -           | -                                     | 87%                       |
| França         | 12% <sup>(2)</sup> | n.i         | 40%                                   | 48%                       |
| <b>Brasil</b>  | <b>8%</b>          | <b>2%</b>   | <b>-</b>                              | <b>90%</b> <sup>(3)</sup> |
| Reino Unido    | 8%                 | 1%          | 8%                                    | 83%                       |
| Grécia         | 5%                 | -           | -                                     | 95% <sup>(3)</sup>        |
| Itália         | 3%                 | 10%         | 7%                                    | 80%                       |
| Suécia         | 3%                 | 5%          | 52%                                   | 40%                       |
| México         | 2%                 | -           | -                                     | 98% <sup>(3)</sup>        |

(1) Basicamente incineração

(2) As estatísticas incluem a compostagem

(3) Incluem aterros controlados e lixões

**Fonte:** Empresa de Pesquisa Energética-EPE (2008)

Verifica-se que no Brasil a forma preponderante de disposição final dos resíduos ocorre em aterros sanitários, controlados ou lixões, havendo portanto, um grande potencial de desenvolvimento para o processo de recuperação energética. Considerando que temos uma significativa parcela dos RSU composta por plástico, papel e papelão e borrachas que são materiais com alto poder calorífico.

O Japão é o país com maior percentual de recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos. No que se refere aos resíduos plásticos possui a melhor gestão mundial, que teve início em 1970 com a criação da primeira lei de gerenciamento de resíduos. Na sequência, em

1971, foi criado o Instituto de Gerenciamento de Resíduos Plásticos-PWMI que gerencia todo o processo de reciclagem de plásticos no país e auxília o governo na criação das diretrizes.

Segundo a PWMI (2009) o Japão possui uma taxa de reciclagem de 79% de plástico, que corresponde a 7,18 milhões de toneladas. Dispõe de diversas tecnologias de reciclagem, sendo a incineração com geração de energia elétrica a mais empregada com 36%, seguida da reciclagem mecânica com 22%, entre outros processos que se somam em 21%. Dentre estas outras tecnologias que se classificam como reciclagem de matéria-prima e algumas como química, se enquadram os processos de aplicação dos plásticos em altos fornos, coqueiras, gaseificação e liquefação, distribuídas em diversas cidades do Japão.

São 19 fábricas sendo 2 de monomerização, 3 altos fornos, 6 coqueiras, 6 gaseificação e 2 liquefação. Estas tecnologias somam uma capacidade de processamento maior do que 500.000 toneladas por ano, sendo os processos de coqueira e gaseificação com maiores capacidades.

### **3.2 Processo de coqueificação**

A coqueificação é um processo de pirólise do carvão mineral, que ocorre em atmosfera redutora, na ausência de oxigênio a uma temperatura de 1.100 a 1.350 °C, obtendo como principais produtos o alcatrão, óleo leve, gás de coqueira e o coque (SILVA, 2008).

Segundo Carneiro (2003) o coque é um resíduo carbonoso, poroso com alta resistência mecânica, que exerce várias funções fundamentais na produtividade do Alto-forno, tais como:

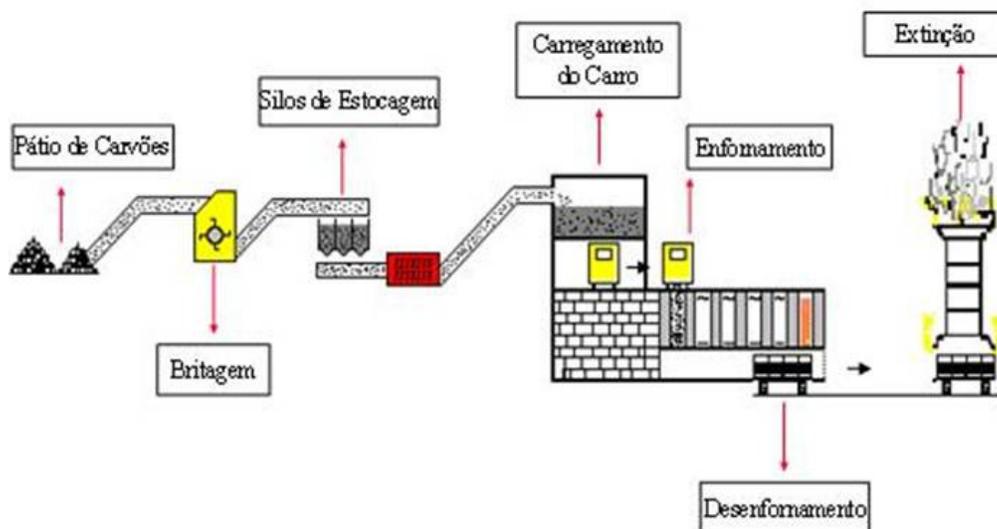
- **Térmico**- Suprir a maior parte do calor/energia requerida pelo processo;
- **Químico**- Atua como agente redutor do minério, fornecendo o carbono necessário para produção do monóxido de carbono (gás redutor);
- **Físico**- Sustentação da carga metálica do Alto-forno e atua como meio permeável para a ascensão dos gases e descida do metal líquido;
- **Carburação do gusa**- Ocorre entre 750 e 1150° C, quando o ferro combina com o carbono.

Atualmente, o coque pode ser produzido em baterias de fornos verticais ou horizontais. Sendo o primeiro tipo de fornos, existentes em Coqueiras Convencionais ou “*By-products*”, mais

comumente utilizada no mundo na produção de coque metalúrgico. Os fornos horizontais são encontrados em Coquearias *Heat Recovery*, em que não há geração de coprodutos sendo os gases queimados no próprio processo.

Uma coqueria convencional, com recuperação de subprodutos, é constituída de fornos verticais geralmente de 11 a 15 m de comprimento, de 3 a 7 m de altura e de 300 a 550 mm de largura média. O número de fornos de uma bateria de fornos de coque é bastante variado podendo ser entre 12 e 60 fornos (SILVA, 2008).

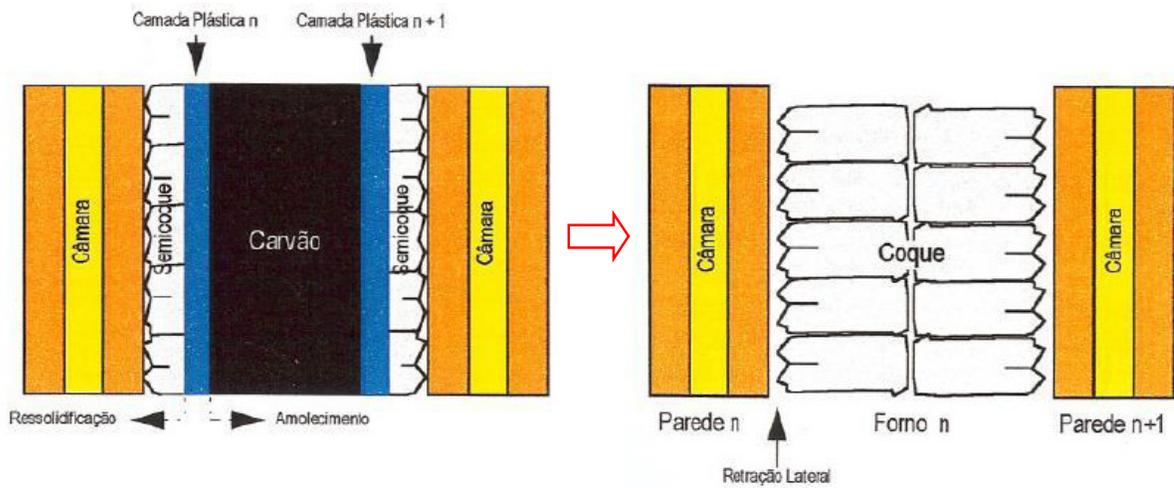
O processo produtivo de coque se inicia com o recebimento de diversos carvões, normalmente importados, que em seguida são direcionados a britagem para redução da granulometria e padronização. Posteriormente, são enviados para os silos de estocagem, seguido do processo de dosagem e mistura mecânica, para posterior envio ao sistema de carregamento do carro, conforme figura 8. A mistura é enformada pelos carros de carregamento, no topo da bateria, realizando na sequência o nivelamento da carga e o aquecimento indireto do forno com a queima de combustíveis (Gás de Alto-forno-GAF e Gás de Coqueria-GCO) nas câmaras de combustão.



**Figura 8:** Esquema do processo produtivo de coque  
**Fonte:** Ulhôa (2003), adaptado

O calor é transmitido, por condução, iniciando de cada parede duas superfícies planas isotérmicas que caminham para o centro da carga, a primeira delas representada pela temperatura de amolecimento “ $T_a$ ” e a outra, mais próxima da parede, pela temperatura de ressolidificação “ $T_r$ ”. A velocidade de avanço das isotermais (Figura 9) constitui o *coking rate*

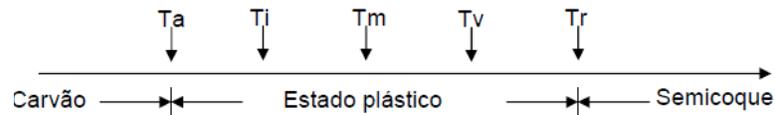
e o processo de coqueificação finaliza com o encontro destas duas frentes plásticas (SILVA, 2011).



**Figura 9:** Comportamento da carga durante o processo de coqueificação e avanço das linhas isotermas

**Fonte:** Ulhôa (2003)

O processo de coqueificação pode ser representado ainda, em função das temperaturas considerando as propriedades plásticas do carvão, como mostra a figura 10 a seguir.



**Figura 10:** Temperaturas do processo de coqueificação

**Fonte:** Monteiro (1980) *apud* Silva (2011)

- Ta – temperatura de início de amolecimento;
- Ti - temperatura de início de inchamento;
- Tm – temperatura de máxima fluidez;
- Tv – temperatura de desvolatilização máxima;
- Tr – temperatura de ressolidificação.

Durante a temperatura de inchamento “Ti” e a temperatura desvolatilização “Tv” ocorre a dilatação ou inchamento que é causado pela resistência oferecida pelo carvão à liberação dos gases, devido à baixa permeabilidade da massa plástica. A pressão produzida durante o fenômeno de dilatação do carvão é transmitida ao longo da carga e resulta em esforços contra a parede dos fornos. Se esse esforço superar o limite de segurança que é de 1,5 psi para a estabilidade dimensional das paredes de aquecimento, pode haver uma deteriorização dos fornos (VIEIRA, 2009).

Normalmente, o processo dura de 13 a 24 horas a uma temperatura de 1.100 a 1.350 °C, no primeiro estágio na faixa de temperatura de 350 e 550 °C entre “Ta” e “Tr”, ocorre o desprendimento dos hidrocarbonetos e de todo o alcatrão. Em um segundo estágio após a “Tr”, na faixa de 550 a 900 °C ocorre a transformação do semi-coque em coque, não havendo mais desprendimento de alcatrão. Por fim, o coque é desenformado e extinto, podendo ser a seco com a injeção de nitrogênio ou a úmido com a utilização de água.

### **3.3 Misturas de carvão e características do coque**

O carvão mineral é uma rocha sedimentar resultante da decomposição da matéria orgânica sobre pressão, temperatura e a ação de microrganismos ao longo de milhões de anos. Durante o período de carbonificação o carvão passa por sete fases: madeira, turfa, linhito, carvão, antracito e grafite conforme é apresentado na tabela 6. Deste grupo são considerados combustíveis sólidos somente a turfa, linhito, carvão betuminoso e o antracito (VIANA FILHO, 2007).

Verifica-se que no processo de transformação da madeira ao grafite ocorre um aumento no teor de carbono e consequente redução do oxigênio e hidrogênio. Este processo de enriquecimento de carbono é conhecido como carbonificação (SILVA, 2011).

A presença de carvão mineral na crosta terrestre é bastante freqüente, embora não haja um equilíbrio geográfico na distribuição das reservas pelo mundo. É encontrado em todos os continentes e em mais de 70 países, e em nove estão concentrados quase 90% das reservas recuperáveis onde as maiores estão nos EUA, China, Rússia e Índia. Atualmente, os principais exportadores para a produção de coque de alto-forno são a Austrália, Canadá e Estados Unidos (SILVA, 2008).

**Tabela 6:** Composição química dos combustíveis sólidos

| <b>Combustível</b> | <b>Madeira</b> | <b>Turfa</b> | <b>Linhito</b> | <b>Carvão Betuminoso</b> | <b>Antracito</b> | <b>Grafite</b> |
|--------------------|----------------|--------------|----------------|--------------------------|------------------|----------------|
| <b>Composição</b>  |                |              |                |                          |                  |                |
| Carbono (%)        | 44 - 52        | 50 - 68      | 55 - 75        | 74 - 96                  | 90 - 96          | 100            |
| Oxigênio (%)       | 43 - 42        | 35 - 28      | 26 - 19        | 20 - 3                   | 3 - 0            | 0              |
| Hidrogênio (%)     | 5 - 6          | 7 - 5        | 6 - 9          | 5 - 1                    | 3 - 1            | 0              |

**Fonte:** Ulhôa, 2003.

Segundo a norma ASTM-D388 os carvões são classificados em quatro classes: linhítico, sub-betuminoso, betuminoso e antracítico, sendo o sistema de classificação mais utilizado na siderurgia conhecido como Rank. Outra forma de classificação mais simples, também utilizada há anos baseia-se apenas em material volátil (MV), como alto voláteis (MV>31%), médio voláteis (24%<MV<31%) e baixo voláteis (MV<20%) (ABM, 2008).

Para o processo de coqueificação é necessário que o carvão possua propriedades coqueificantes, isto é, quando aquecido na ausência de ar ele deve atingir seu estágio plástico de amolecimento e inchamento, aglomerar e, finalmente, solidificar na forma de um sólido poroso e rico em carbono formando o coque (ABM, 2008). As propriedades coqueificantes do carvão estão diretamente relacionadas com suas características físicas, químicas e petrográficas.

A escassez de carvões coqueificáveis faz com que na maior parte do mundo, inclusive no Brasil, se utilize uma mistura de vários tipos de carvões, cujo somatório de suas propriedades possibilita produzir um coque adequado (ABM, 2008). No processo siderúrgico costuma-se empregar uma mistura de sete a doze carvões diferentes, buscando-se obter o coque de melhor qualidade possível para atendimento das características necessárias para o Alto-forno.

### **3.3.1 Parâmetros de qualidade do carvão**

Os carvões coqueificáveis são caracterizados pelas suas propriedades físicas, químicas, petrográficas e plásticas avaliadas por ensaios laboratoriais ou métodos de previsão que simulam aspectos do processo de coqueificação e o desempenho que o coque pode ter no alto-forno.

#### **3.3.1.1 Caracterização química**

O carvão mineral não apresenta uma composição uniforme, desta forma não pode ser representado por uma fórmula química definida. Basicamente, a caracterização do carvão mineral pode ser realizada por dois tipos diferentes de análises químicas: a análise imediata e a análise elementar (SILVA, 2011).

A análise imediata consiste na determinação da umidade, cinzas, material volátil e o carbono fixo calculado por diferença. Sua avaliação é de grande importância, uma vez que caracteriza o carvão como combustível, e permite sua comparação com outras alternativas energéticas.

A análise elementar, por sua vez determina os elementos individuais do carvão, como o carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio por diferença. Estes elementos podem sofrer gaseificação e liberar ou absorver calor durante as etapas de combustão.

### 3.3.1.2 Caracterização física

A caracterização física do carvão pode ser avaliada prioritariamente pela moabilidade do carvão e pela distribuição granulométrica. O índice de moabilidade (*HGI-Hardgrove Grindability*) avalia a britabilidade ou a facilidade de pulverização de uma amostra de carvão, comparando resultado com uma amostra padronizada (SILVA, 2011).

O HGI consiste em moer uma amostra de carvão de 50g na faixa de 16 a 30 mesh, em um moinho padronizado, submetendo-o a 60 revoluções. A amostra de carvão moído é peneirada em 200 mesh e através do passante obtido calcula-se o HGI, classificando o grau de dureza conforme a tabela 7 a seguir.

**Tabela 7:** Classificação de carvões conforme o seu grau dureza

| HGI      | Grau de Friabilidade |
|----------|----------------------|
| < 37     | Muito Duro           |
| 38 - 57  | Duro                 |
| 58 - 77  | Médio                |
| 78 - 98  | Macio                |
| 99 - 118 | Muito Macio          |

Fonte: Chaves (2002) *apud* Silva (2011)

A análise granulométrica consiste na separação de um carvão britado por tamanho, através de uma série de peneiras com malha e frequência de vibração padronizadas. Em determinadas condições possibilita controlar a quantidade finos evitando perturbações operacionais na coqueria como depósito de carbono nos tubos de ascensão, teto e paredes dos fornos, aumento dos insolúveis no alcatrão e de poluição ambiental, originadas pela maior presença de finos.

### 3.3.1.3 Caracterização Petrográfica e Plástica

A petrografia permite avaliar o potencial coqueificante do carvão e a previsibilidade de qualidade do coque a ser produzido, a partir de diversos parâmetros, sendo os mais utilizados a análise de macerais e a medida de reflexão da vitrina (ULHÔA, 1992 *apud* SILVA, 2011).

A avaliação petrográfica é determinada por microscopia ótica usando seções polidas de amostras granuladas de carvão embutidas em resina epoxy ou poliéster. A quantificação dos constituintes do carvão (macerais) é feita pela técnica de contagem de pontos e a avaliação do grau de carbonização (“rank”), que envolve a determinação de refletância média do maceral vitrinita, sob imersão em óleo (VIANA FILHO, 2007).

De forma sucinta, o carvão mineral é constituído por macerais, minerais e água inclusa nos poros. Os macerais são constituintes microscópicos elementares, originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonificação se processa (SHAPIRO, 1970 *apud* SILVA, 2011).

Para fins práticos, os macerais são divididos em três grupos de acordo com a sua capacidade de refletir a luz, chamada de reflectância:

- **Vitrinita** → Possuem reflectância média, é o maceral mais abundante nos carvões;
- **Exinita** → Possuem uma reflectância inferiores a da vitrinita;
- **Inertinita** → Possuem uma reflectância superiores a da vitrinita.

No processo de coqueificação, os macerais são classificados como reativos no qual se fundem e ressolidificam, funcionando como ligante na coqueificação; e inerte que não sofre fusão, permanecendo inalterados e que devem ser aglomerados no processo de coqueificação (VIEIRA, 2009).

As propriedades plásticas são avaliadas pelos ensaios de fluidez, dilatação e aglutinação. A fluidez aparente do carvão aglutinante é avaliada pelo teste de plastometria Gieseler, que mede o número de voltas que uma haste (dial) com 100 divisões, submetida a um torque constante de 300 rpm, realiza por minuto (ddpm) no seio de uma amostra de carvão aquecida a uma taxa de 3 °C/min entre 300 e 500 °C. O dial passa por um máximo de rotação durante a fase plástica do carvão, entre 430 e 480 °C, até parar de girar, momento que a amostra deixa a fase plástica e começa a solidificar novamente com temperatura ligeiramente inferior a 500°C. Este teste gera como resultado a fluidez máxima, temperatura de amolecimento, temperatura de fluidez máxima e temperatura de ressolidificação. Carvões que apresentam fluidez entre 100 e 30.000 ddpm possuem boa característica aglutinante/coqueificante (SILVA, 2008).

A dilatometria tem como finalidade fundamental determinar o poder de coqueificação do carvão em função da sua dilatação durante o processo de aquecimento. E de acordo com Viana Filho (2007) a aglutinação ou *Cake Index* determinar a capacidade de aglutinação de partículas de carvão no estágio plástico, quando misturadas às partículas de inertes.

### **3.3.2 Parâmetros de qualidade do coque**

Segundo Loison, Foch e Boyer (1989) *apud* Vieira (2009), as características de qualidade do coque para alto-forno podem ser agrupadas em características químicas, físicas e estruturais.

#### **3.3.2.1 Caracterização química**

Os principais parâmetros de caracterização química do coque são: umidade, cinza, material volátil e enxofre. A umidade não depende das propriedades do carvão, mas sim do seu processo de extinção ou estocagem. Para o alto-forno, o teor de umidade do coque deverá ser o mais baixo possível, contudo, deve haver um controle para evitar a geração de pó durante o manuseio e o carregamento no alto-forno.

Segundo Silva (2011) as cinzas constituem um material inerte que afetam a geração de escória e conseqüentemente o desempenho do alto-forno, absorvendo determinada quantidade de calor para sua incorporação na escória.

A matéria volátil é proveniente dos carvões, e constituída especialmente de oxigênio e dióxido de carbono. O teor destes elementos no coque deve ser mantido em valores menores ou iguais a 1% (VIEIRA, 2009).

O coque contém sulfetos provenientes, principalmente, do enxofre orgânico do carvão, mas que também pode ser formado a partir do enxofre pirítico. Quanto à utilização do coque, não há grande interesse em distinguir os dois tipos de enxofre, o que se faz na prática é apenas a determinação do enxofre total. O teor de enxofre do coque exerce uma influência muito sensível sobre a marcha do alto-forno, o custo do gusa torna-se mais elevado, devido à necessidade do uso de aditivos junto à carga ou de se proceder a dessulfuração do gusa após a saída do alto-forno (SILVA, 2011).

### 3.3.2.2 Caracterização física

As características físicas aplicadas ao coque referem-se ao tamanho e principalmente a sua resistência ao impacto e a abrasão. O coque deve ter uma faixa de distribuição granulométrica adequada sendo compatível com o resto da carga do forno, evitando assim problemas operacionais e a presença indesejável de finos de coque no forno.

A resistência de coque é definida como sendo a sua capacidade em resistir à fragmentação por solicitações mecânicas (impacto e/ou abrasão) durante a produção do gusa. Essa propriedade depende, principalmente, da reflectância média (parâmetro de carbonificação–rank) e da fluidez máxima (parâmetro de aglutinação) da mistura de carvões, que apresentam efeitos diretos sobre a textura e a estrutura do coque (VIEIRA, 2009).

Existem diversos modelos de previsibilidade da resistência do coque a partir do carvão, baseando-se nos resultados de: análise petrográfica, análises estatísticas de dados industriais e/ou coqueificação em escala piloto. Dentre estes modelos destacam-se o MOF, Schapiro e Gray que são mais utilizados pelas siderúrgicas brasileiras (SILVA, 2011).

Além destes modelos para a avaliação da resistência física após a produção do coque, existem testes de tamboramento utilizados para medir a resistência a frio do coque de alto-forno ao impacto, compressão e abrasão conforme Tabela 8, simulando parcialmente o efeito das cargas suportadas pelo coque na zona de preparação do alto-forno.

**Tabela 8:** Resumo dos testes de tamboramento realizados por diversos padrões internacionais

| Características específicas dos testes | MICUM      | IRSID            | JIS                                               | ASTM                                  |
|----------------------------------------|------------|------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Norma                                  | MO3-046    | MO3-046          | K2151                                             | D294-64                               |
| Peso da Amostra (kg)                   | 50         | 50               | 10                                                | 10                                    |
| Dimensões do Tambor (m)                | 1,0 x 1,0  | 1,0 x 1,0        | 1,5 x 1,5                                         | 0,914 x 0,457                         |
| Símbolo dos índices                    | M40<br>M10 | I40<br>I20 e I10 | DI <sup>30</sup><br>15<br>DI <sup>150</sup><br>15 | Estabilidade (+25mm)<br>Dureza (+6mm) |

Fonte: Silva (2008), adaptado

### 3.3.2.3 Caracterização Estrutural

De acordo com Neto (2003) *apud* Vieira (2009), o coque no alto-forno, além da degradação por impacto e abrasão, está sujeito a outros fatores de natureza termoquímica que contribuem para a perda de massa e queda de sua integridade estrutural.

Desta forma, a avaliação da reatividade do coque ao CO<sub>2</sub> se faz necessária, uma vez que durante o processo de produção do gusa há um enfraquecimento na textura do coque e redução gradual da sua resistência. Segundo Souza (1988) *apud* SILVA (2011), diferentes modelos foram desenvolvidos para a previsão de *CRI-Coke Reactivity Index* ou *CSR-Coke Strength After Reaction* em função de: parâmetros petrográficos, composição química da cinza, fatores de fabricação do coque, índices de resistência a frio e diferentes combinações dos modelos anteriores.

Outra forma de obtenção do CRI e CSR, é a partir de ensaios laboratoriais que serão detalhados no item 4.3.1. O CRI é o índice de reatividade do coque, representado pelo percentual de massa perdida durante o ensaio de injeção de CO<sub>2</sub> em condições pré-estabelecidas, podendo ser influenciado tanto pela natureza dos carvões quanto pela temperatura máxima atingida pelo coque durante o processo de coqueificação (COELHO, 2003 *apud* CASAGRANDE, 2010).

O coque remanescente do teste de CRI é submetido ao teste mecânico denominado CSR, que avalia a quantidade de coque retida em uma peneira de 9,52 mm. Segundo Casagrande (2010), o CSR é influenciado pelas características dos carvões, granulometria da mistura, densidade de carga e temperatura de coqueificação impactando diretamente na micro e macro resistência do coque.

Quanto menor o valor de CRI melhor, sendo um valor de referência obtidos em fornos industriais < 26%. Por um outro lado, o CSR quanto maior melhor tendo como referência no processo produtivo valores > 65 % (ULHÔA, 2003).

## 3.4 Utilização de Plástico na Siderurgia

As primeiras utilizações de plástico na siderurgia ocorreram na Alemanha e no Japão, como combustível e agente redutor em altos-fornos. Na Alemanha os testes se iniciaram em 1993 em uma planta piloto da empresa Stahlwerke Bremen, e no Japão em 1996 na siderúrgica Nippon Kokan-NKK (GORNI, 2006).

Em 1999 três altos fornos alemães usaram rotineiramente o processo de injeção de sucata de plástico em substituição ao óleo. Mas foi no Japão que esta técnica apresentou grande aperfeiçoamento, saindo de um patamar de 5000 t/ano em 1996 para 110.000 t/ano em 2001, na siderúrgica japonesa NKK em suas duas unidades de Keihin e Fukuyama (GORNI, 2004). De acordo com Okuwaki (2004), em 2003 as empresas JFE Steel e Kobe Steel também utilizaram resíduos plásticos em seus altos fornos, nas quantidades de 80.000 e 10.000 t/ano, respectivamente.

Os primeiros testes com plásticos em coqueria tiveram início em 2000, na siderúrgica Nippon Steel em suas unidades de Nagoya e Kimitsu (KATO et al., 2002). Em 2003 já processavam 140.000 t/ano de resíduos plásticos em diversas unidades deste mesmo grupo (OKUWAKI, 2004).

A utilização de plásticos na siderurgia foi estimulada devido às similaridades químicas existentes entre o plástico, carvão e o óleo, conforme apresentado na tabela 9. Estas características motivaram especialistas alemães e japoneses, a desenvolverem estudos técnicos avaliando a utilização dos plásticos em altos fornos e coquearias.

Em 2002, Kato et al. descreveram a experiência da empresa japonesa Nippon Steel, quanto a utilização de resíduos plásticos em suas coquearias. O plástico pós-consumo é inicialmente limpo, processado e transformado em briquetes de 20 mm. A composição mássica da mistura utilizada era de 21% PE, 25% PS, 16% PET, 14% PP, 5% PVC e 19% outras resinas e sua composição química de 72,6% C, 9,2% H, 0,3% N, 0,04% S e 5% de cinzas.

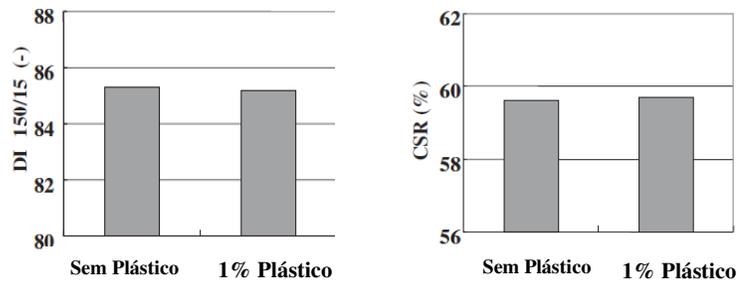
**Tabela 9:** Comparação entre as análises químicas de carvão pulverizado, óleo e plástico

| % em peso | Agente Redutor |        |          |
|-----------|----------------|--------|----------|
|           | Carvão         | Óleo   | Plástico |
| C         | 79,6           | 85,9   | 83,74    |
| H         | 4,32           | 10,5   | 12,38    |
| S         | 0,97           | 2,23   | 0,05     |
| Cinzas    | 9,03           | 0,05   | 3,08     |
| Cl        | 0,2            | 0,04   | 0,75     |
| Pb        | 0,005          | 0,0001 | 0,0002   |
| Cr        | 0,0013         | 0,0002 | 0,0013   |
| Ni        | 0,0028         | 0,0075 | 0,0011   |
| V         | 0,0045         | 0,06   | 0,0002   |
| Zn        | 0,0065         | 0,0001 | 0,0073   |
| Cu        | 0,0015         | 0,0001 | 0,0013   |
| K         | 0,2656         | 0,001  | 0,017    |
| Na        | 0,0816         | 0,001  | 0,02     |

Fonte: Lindenberg (1996) *apud* Gorni (2004)

Durante o processo de coqueificação, os resíduos plásticos não sofrem dissociação molecular como nos altos-fornos, mas sim destilação, por trabalhar com temperaturas inferiores, da ordem de 1.000 a 1.300 °C. O rendimento médio do plástico é de 40% de óleo, 40% de gás e 20% de coque. Cabendo destacar, que a maior parte dos plásticos alifáticos como o PE, PET e PVC se transformam em gás. E os aromáticos, como o PS, geram maiores quantidades de óleo e coque (KATO et. al, 2002).

O uso de rejeito de plástico como material coqueificável é justificável, desde que não afete as características de qualidade desejadas do coque, tais como DI, CRI e CSR. Em seu artigo Kato et. al (2002) concluíram que a adição de até 1% de plástico não afetam a resistência mecânica do coque a frio (DI) e a resistência mecânica do coque após a reação com CO<sub>2</sub> (CSR). O valor de CSR obtido com 1% de plástico foi de aproximadamente 59,6% e o DI de 85,25%, de acordo com a figura 11. Concluíram que adições de plástico superiores a 2% não são aconselháveis, pois acarretam em queda significativa na resistência mecânica do coque.



**Figura 11:** Resultados de DI e CSR da Nippon Steel

Fonte: Kato et al. (2002)

Por outro lado, Liao et al. (2006) realizaram alguns experimentos em um forno piloto com capacidade de 230 kg, utilizando plásticos de resíduos sólidos somente triturados ou briquetados e variaram os percentuais de plásticos na mistura de carvão de 1 a 4%. Os melhores resultados de CRI e CSR obtidos foram na mistura de 2% de plástico briquetado conforme apresentado na tabela 10 a seguir:

**Tabela 10:** Resultados de CRI e CSR com diferentes percentuais e plásticos triturados ou briquetados

| Amostra                      | CRI (%) | CSR (%) |
|------------------------------|---------|---------|
| <b>Plásticos triturados</b>  |         |         |
| Branco                       | 26,1    | 59,4    |
| 1%                           | 31,4    | 54,1    |
| 2%                           | 31,9    | 52,4    |
| 4%                           | 29,8    | 51,9    |
| <b>Plásticos briquetados</b> |         |         |
| Branco                       | 33,1    | 46,9    |
| 2%                           | 31,6    | 57      |
| 3%                           | 31,9    | 54,7    |
| 4%                           | 32,8    | 53,9    |

Fonte: Liao et al. (2006), adaptado

Em 2009, Diez et al. realizaram um experimento em um forno piloto com capacidade de 15 kg, utilizando uma mistura de plásticos com granulometria menor que 10 mm, composta de 70% PEAD, 5% PEBD, 20% PP, 5% PET e um pouco de celulose. Além do plástico, foi adicionado óleo leve e óleo pesado, gerados no processo de manutenção de uma siderúrgica. O percentual adicionado na mistura foi de 2% de plásticos e 2% de óleo, sendo realizado sete ensaios: a) carvão-blend a, b) carvão-blend b, c) carvão + plásticos, d) carvão + óleo leve, e) carvão + óleo pesado, f) carvão + plásticos + óleo leve, g) carvão + plástico + óleo pesado.

Observou-se que os dois óleos se apresentaram como excelentes solventes, reduzindo a temperatura inicial de amolecimento do plástico para 125 °C e do carvão para 398 °C. O óleo pesado exerceu influência positiva sobre a fluidez da carga aumentado de 352 ddpm (carvão) para 392 ddpm (carvão + óleo pesado), e contribuiu ainda para redução da pressão nas paredes do forno. Quanto aos parâmetros de qualidade do coque DI, CRI e CSR, tanto a inserção do plástico quanto do óleo apresentaram pouca influência na qualidade final, obtendo melhor desempenho na mistura c (carvão + plásticos), com resultados alcançados de  $DI_{15}^{150}=77\%$ ,  $CRI=28\%$ ,  $CSR=65\%$ . Na tabela 11, é possível visualizar os resultados de qualidade do coque obtidos nos diversos ensaios.

Verificaram que a fluidez é afetada principalmente pelo PET e PS, podendo ser estabelecida uma representação da influência na fluidez, de acordo com o tipo de polímero:  $PET>PS>>PP>PEBD>PEAD$ .

**Tabela 11:** Resultados de DI, CRI e CSR com diferentes misturas de plásticos, carvão e óleo

| Amostra                           | DI (%) | CRI (%) | CSR (%) |
|-----------------------------------|--------|---------|---------|
| a) Carvão                         | 78     | 29      | 61      |
| b) Carvão                         | 76     | 29      | 62      |
| c) Carvão + Plástico              | 77     | 28      | 65      |
| d) Carvão + óleo leve             | 71     | 29      | 60      |
| e) Carvão + óleo pesado           | 76     | 28      | 62      |
| f) Carvão + plástico+ óleo leve   | 76     | 29      | 63      |
| g) Carvão + plástico+ óleo pesado | 77     | 29      | 62      |

**Fonte:** Diez et al. (2009), adaptado

Melendi et al. (2011) desenvolveram um experimento variando a composição de alguns polímeros na mistura de carvão, avaliando em seguida a influência na qualidade do coque (DI, CRI e CSR), propriedades termoplásticas (fluidez) e parâmetros de processo (pressão de coqueificação). Foram utilizados seis tipos de plástico diferentes, tais como PEAD, PEBD, PP, PS, PET, PVC, outros e celulose, triturados em pedaços laminados menores que 10 mm. A quantidade de plástico adicionada na mistura também foi de 2% em um forno piloto de 15 kg a uma temperatura de 1.010 °C.

Prepararam seis misturas diferentes (W1A, W1B, W1C, W2, W3, W4), sendo que as misturas W1A, W1B e W1C foram enriquecidas com maior quantidade de poliolefinas, contendo 70% PEAD e 20% PP, e a mistura W4 com 10,7% PEAD e 5,4% PP. Os polímeros PS e PE, em todas as misturas, variaram entre 0 a 20%. As misturas W2 e W3 foram preparadas a partir da mistura W4, acrescentando apenas mais PEAD.

Concluíram que as poliolefinas PE e PP melhoram a qualidade dos parâmetros de resistência do coque (DI e CSR), porém aumentam a pressão nas paredes dos fornos, podendo gerar grandes danos nos refratários das coquerias. Os resultados de CSR variaram de 56 a 64% e CRI ficaram na faixa de 28 a 32%.

Desta forma a definição e a compatibilização da quantidade de cada resina a ser utilizada, constitui ainda um grande desafio no aumento dos percentuais de plásticos utilizados nas

misturas de carvão, sem que afete a qualidade do coque necessários a produção de gusa nos altos-fornos.

### **3.5 *Problemática dos plásticos e legislações ambientais aplicáveis***

Considerando o baixo índice de reciclagem de plásticos e o grande volume destes resíduos gerados no Brasil, o gerenciamento e a disposição final deste material pós consumo ainda é um grande desafio para a sociedade brasileira.

Dentro do processo de gestão dos RSU os plásticos podem gerar diversos impactos, como a redução da vida útil dos aterros sanitários, elevação dos custos de coleta, transporte e destinação final dos resíduos. Nos aterros dificultam o processo de decomposição da matéria orgânica, por criar camadas impermeáveis que afetam as trocas de líquidos e gases gerados no processo de biodegradação (IPT/CEMPRE, 2000).

Caso sejam destinados de forma incorreta alcançando lagos, rios e oceanos oferecem sérios riscos para biota aquática, podendo causar mortandade de peixes e de animais marinhos. Se forem queimados ou incinerados, sem a adoção das medidas de controle necessárias geram emissões tóxicas para os seres vivos, como dioxinas e furanos e gases ácidos.

Desta forma, é necessário incentivar a reciclagem dos plásticos a fim de retardar o esgotamento desta fonte e evitar os impactos causados ao meio ambiente. Neste contexto, as legislações são fundamentais para apoiar e regular as ações de controle a serem adotadas.

No Brasil existem diversas legislações aplicáveis a área ambiental e a gestão de resíduos sólidos, no entanto cabe destacar a Lei n.º 12.305 de agosto de 2010 que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos-PNRS. Esta lei apresenta alguns instrumentos novos, como por exemplo a logística reversa, que inicialmente se aplica a agrotóxicos, pilhas e baterias, pneus, óleo lubrificante, lâmpadas, embalagens em geral e produtos eletroeletrônicos.

A PNRS apresenta como princípio fundamental a responsabilidade compartilhada entre governo, empresas e a população. Uma das principais premissas é a extinção dos lixões e outras formas de disposição inadequada em no máximo quatro anos, incentivando a reciclagem e a reutilização dos resíduos.

Os estados e municípios deverão elaborar Planos de Gestão Integrada dos Resíduos em até 2 anos, que definam metas de redução, reutilização e reciclagem, com vistas a reduzir a quantidade de resíduos encaminhados para os aterros. Não obstante, os fabricantes também deverão desenvolver produtos que facilitem sua reciclagem e reutilização, e serão responsáveis pelo recolhimento e destinação dos produtos, embalagens e resíduos que se enquadrem no processo de logística reversa.

Neste cenário, a reciclagem energética em coqueria se apresenta como uma forma promissora, que poderá contribuir para a reciclagem de plásticos existentes nos RSU que sejam inviáveis sua reciclagem pelos métodos convencionais.

De uma forma geral, a PNRS representa um grande avanço no que diz respeito ao gerenciamento dos resíduos sólidos no Brasil. Contudo, o Brasil, ainda precede de legislações que definam especificamente as diretrizes para o gerenciamento dos resíduos plásticos, como existente em alguns países do exterior, conforme apresentado no quadro a seguir.

**Quadro 1:** Cenário das legislações internacionais

| PAÍS               | LEGISLAÇÕES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>EUA</b>         | - Alguns estados especificam: exigência de porcentagem mínima de 25% de material reciclado nas embalagens, como na Califórnia; a implantação do programa de reciclagem de embalagens de óleo lubrificantes usados (Carolina do Sul); a inclusão de metas de porcentagem de reciclagem.                                                                                                                     |
| <b>Japão</b>       | - Em 1993 foi aprovada a Lei básica do meio ambiente, que considera estratégias de prevenção e controle ambiental. Adota o Princípio do poluidor-pagador. Em 2000, entrou em vigor a lei para promoção de coleta seletiva e reciclagem de recipientes e embalagens.                                                                                                                                        |
| <b>Alemanha</b>    | - Promulgou em 1991 a Lei Töpfer, uma das mais rígidas sobre embalagens, que regulamenta a reutilização das embalagens, conferindo prioridade à reciclagem e responsabilizando todos os setores da indústria e os consumidores pela separação e reciclagem. Sistema de coleta: retorno com depósito autorizado gerenciado pela DSD (Duales System Deutschland); Eco-selo – Green Dot (exigido desde 1993). |
| <b>Bélgica</b>     | - Desde 1990 vigora um acordo voluntário entre as indústrias e o Estado, com o objetivo de atingir o percentual de material incinerado para 66% e a reciclagem para 28%. Eco-taxa; Eco-selo – Green Dot e Sistema de retorno com depósito autorizado.                                                                                                                                                      |
| <b>França</b>      | - Desde 1993 exige-se dos fornecedores de produtos embalados a recuperação de suas embalagens. A reciclagem energética é autorizada. Sistema de coleta (Eco-Emballages S.A.), Eco-selo (Point Eco-Emballages, equivalente ao Green Dot)                                                                                                                                                                    |
| <b>Reino Unido</b> | - Desde 1992, possui um acordo entre alguns setores da indústria para tentar encontrar soluções comuns para o problema das embalagens. Possui Eco-taxas. A legislação não faz distinção entre resíduos de embalagens doméstica e industrial/comercial/institucional (ICI) e faz divisão de responsabilidades: fabricante matéria-prima - 6%, conversores – 11%, embaladores – 36%, vendedores – 47%.       |

Fonte: Xavier et. al. (2006)

### 3.6 Caracterização de óleo vegetal usado e legislações aplicáveis

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamados triglicerídeos (FERREIRA E RABELO, 2008).

Os óleos vegetais podem ser obtidos a partir de frutos (azeites) ou de sementes oleaginosas: Soja, Algodão, Palma, Palmiste, Girassol, Oliva e Amendoim. No Brasil, em 2006, o consumo de óleos vegetais foi de 3,92 milhões de toneladas. O óleo de soja é o mais consumido, chegando à 3,2 milhões de toneladas em 2006. No que se refere aos usos dos óleos vegetais consumidos no Brasil, verifica-se que mais de 84% são utilizados para fins alimentícios e aproximadamente 16% para fins industriais, conforme apresentado na tabela 12 a seguir (NUNES, 2007).

**Tabela 12:** Consumo total de óleos vegetais no Brasil segundo o tipo de uso em 2006

|              | Densidade<br>(g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup> | Alimentar<br>(1000 x t) | Industrial<br>(1000 x t) | Consumo Total<br>(1000 x t) |
|--------------|-------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Soja         | 0,919 - 0,925                                   | 3.021                   | 270                      | 3.291                       |
| Algodão      | 0,918 - 0,926                                   | 171                     | 84                       | 255                         |
| Palma        | 0,899                                           | 39                      | 165                      | 204                         |
| Palmiste     | 0,914                                           |                         | 79                       | 79                          |
| Girassol     | 0,918 - 0,923                                   | 52                      | 0                        | 52                          |
| Oliva        | 0,910 - 0,916                                   | 32                      | 0                        | 32                          |
| Amendoim     | 0,914 - 0,917                                   | 11                      | 0                        | 11                          |
| <b>Total</b> |                                                 | <b>3.326</b>            | <b>598</b>               | <b>3.924</b>                |

Obs.: 1- Res. Anvisa n.º 482/99 a 20°C.

Fonte: USDA (2007) *apud* Nunes (2007), adaptado

Segundo a *World Oil* (2003) *apud* Embrapa (2009), o consumo de óleo per capita no Brasil fica em torno de 20 litros por habitante ano, o que resulta em 3,8 bilhões de litros de óleos considerando a população brasileira apresentada no último censo do IBGE de 2010 (190.732.694 hab). Admitindo-se que 50 a 70% são absorvidos ou perdidos no processo de produção dos alimentos (EMBRAPA, 2009), tem-se de forma conservadora que 30% são descartados, ou seja, 1,14 bilhões de litros.

De acordo com a Eco Óleo (2011) apenas 1% do total gerado é coletado, desta forma aproximadamente 1,12 bilhões de litros ainda são dispostos de forma inadequada em aterros, esgotos sanitários, corpos hídricos ou até mesmo no solo.

Quando descartados de forma irregular podem provocar diversos danos para o meio ambiente, tais como (FEAM, 2009):

- incrustações nas tubulações, pois se emulsifica com a matéria orgânica, formando crostas e retendo resíduos sólidos, podendo ainda atrair vetores de doenças e causar mau cheiro;
- aumento das pressões internas das tubulações, causado pelas incrustações, podendo romper os dutos e contaminar o solo e o lençol freático;
- causa transtornos operacionais nas estações de tratamento de esgoto, interferindo negativamente no desempenho dos decantadores e dos biodigestores anaeróbios, ocasionando maior geração de lodo e espuma;
- prejudica as comunidades aquáticas, impedindo a entrada de luz, reduzindo a interface ar-água, dificultando assim as trocas gasosas e, conseqüentemente, a oxigenação do corpo hídrico;

No Brasil, existem apenas algumas legislações que tratam da reciclagem de óleos vegetais usados, podendo citar a Lei n.º 12.047 do Estado de São Paulo e a Lei n.º 9.789 de Belo Horizonte que definem diretrizes gerais sobre coleta, tratamento e reciclagem de óleos. Ambas abordam esta questão de forma ampla e educativa, sem a regulamentação de diretrizes específicas com metas de reciclagem e definições das possíveis formas de destinação.

As tecnologias mais utilizadas para reciclagem de óleo vegetal usado em frituras são: a saponificação, a produção de biodiesel e a constituição de ração animal. Uma pequena parcela também é destinada a utilização como matéria prima para a fabricação de tintas e massa de vidraceiro (NOGUEIRA E BEBER, 2009).

Quanto a aplicação de óleo vegetal na siderurgia, tem-se a informação que em 2011 a empresa Arcelor Mittal na sua planta de João Molevade realizou alguns testes para aproveitar o óleo vegetal gerado nos seus restaurantes e óleos lubrificantes usados, substituindo o carvão na injeção dos seus Altos Fornos. Relataram a perspectiva de reciclagem de 15 mil litros de óleo vegetal por mês, através do recolhimento de óleo gerado na cidade (O GLOBO, 2011). Contudo, não foram obtidas maiores informações sobre a continuidade deste projeto.

Conforme apresentado nos tópicos anteriores as quantidades de plásticos e óleos reciclados no Brasil, ainda são bastantes pequenas. Portanto, a utilização destes rejeitos em coqueria

pode se revelar uma alternativa promissora, que contribuirá para a redução dos impactos causados pela disposição inadequada dos plásticos e do óleo, trazendo um grande benefício para toda a sociedade. Além de poder, indiretamente, reduzir o custo operacional das siderúrgicas brasileiras.

Sendo assim, a descoberta da mistura e do percentual ideal de plástico a ser acrescentado nas misturas de carvões, poderá tornar esta tecnologia viável à realidade do Brasil.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos em uma planta Siderúrgica de grande porte, localizada na região central de Minas Gerais dentro do quadrilátero ferrífero. Para a avaliação da influência do óleo vegetal e dos plásticos existentes nos RSU na qualidade do coque, foram aplicadas técnicas específicas de coqueificação, em escala piloto, que visam simular as condições operacionais de um forno industrial de coqueificação.

Foram realizados 8 experimentos no forno de soleira e 16 no *box test* através da inserção direta no forno piloto de coqueificação. Os plásticos foram misturados no carvão na proporção de 1, 2 e 3% com e sem óleo de cozinha.

Os ensaios tiveram início em dezembro de 2011 e fim em maio de 2012 divididos em 3 campanhas. Inicialmente, tinha-se a pretensão de realizar os ensaios no *box test* diretamente no forno industrial no meio da carga. Efetuou-se o enformamento de 8 latas durante o período de 15/12/11 a 14/02/12, no entanto, conseguiu-se recuperar apenas duas latas com material, as demais não resistiram ao peso da carga de carvão e ficaram totalmente destruídas. Este imprevisto provocou um atraso nos experimentos, optando-se assim por fazer os ensaios de *box test* em um forno piloto que apresenta características similares ao forno industrial.

A metodologia será apresentada em três partes. A primeira corresponde a caracterização dos materiais e insumos a serem utilizados. Na segunda parte serão descritos os testes de coqueificação aplicados na avaliação e estimativa da qualidade do coque. A terceira e última, irá detalhar os parâmetros a serem utilizados na caracterização final do coque.

Além disto, para avaliação dos resultados obtidos realizou-se uma estatística descritiva básica dos dados, bem como uma correlação dos resultados de CRI e CSR e a representação dos valores em *box-plot*.

Na figura 12 apresenta-se uma síntese da metodologia utilizada através de um fluxograma, com as principais etapas realizadas.

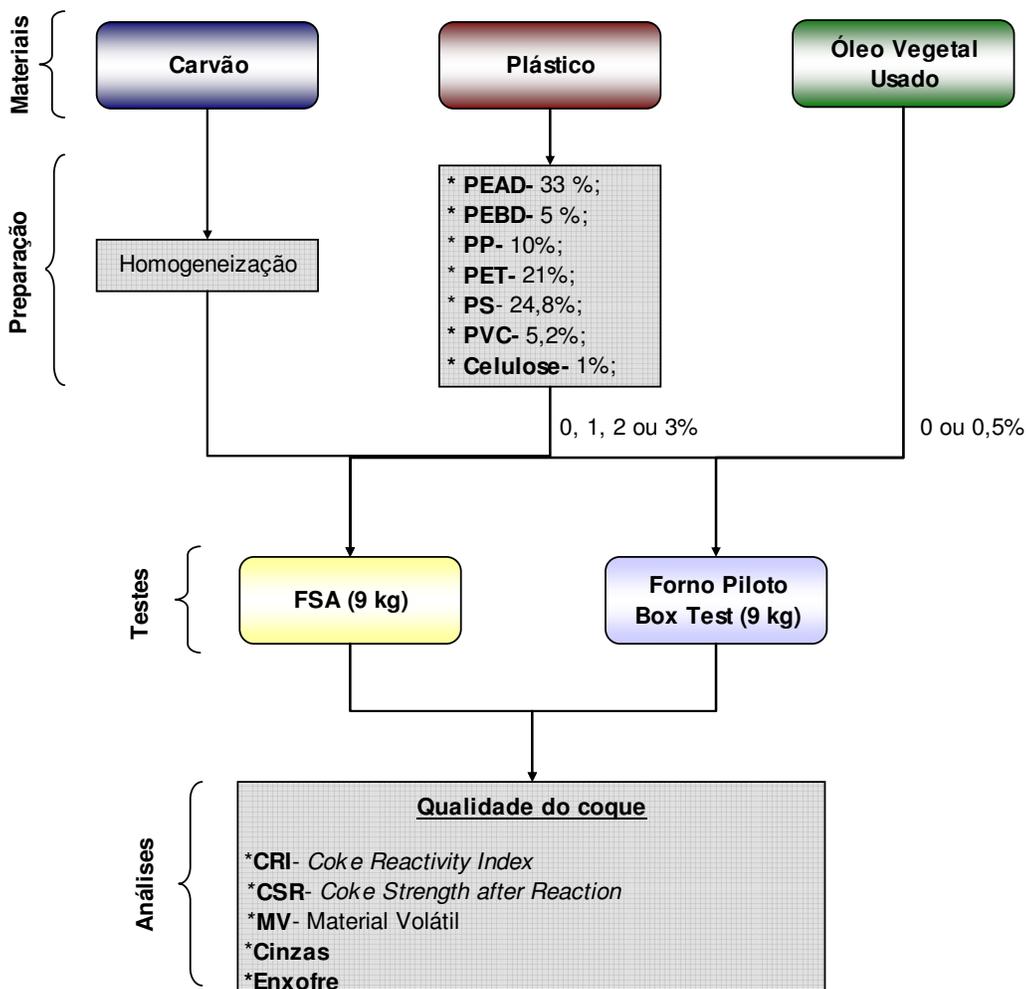


Figura 12: Fluxograma geral dos experimentos

## 4.1 Caracterização das matérias-primas utilizadas

### 4.1.1 Polímeros e óleo utilizados

Os polímeros PEAD, PEBD, PP e PS foram obtidos no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, na forma de granulado virgem com diâmetros em torno de 0,5 cm (Figura 13). O PET e o PVC foram separados e coletados em amostras de resíduos sólidos urbanos após o consumo. Sendo em seguida triturados em um moinho de facas no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos, reduzindo o material em pedaços menores que 1 cm.



### Polímeros



PET

PVC

Serragem

**Figura 13:** Polímeros e celulose utilizadas nos ensaios.

Após a identificação, os polímeros eram armazenados em sacos plásticos de aproximadamente 2 kg para facilitar o manuseio e a utilização. O material foi fracionado em uma balança de precisão no laboratório da siderúrgica onde os testes foram executados.

A definição dos percentuais de cada resina polimérica na mistura, foi efetuada com base nas quantidades existentes nos RSU, após uma avaliação minuciosa da composição apresentada em algumas referências bibliográficas. Levou-se em consideração ainda os percentuais de plásticos já utilizados por alguns autores na mistura de carvão, principalmente a composição utilizada na siderúrgica Nippon Steel em escala industrial, conforme apresentado por Kato et al. em 2002.

Na tabela 13 são demonstradas as composições existentes nos RSU por diversos autores, bem como a composição utilizada.

Após o fracionamento, os plásticos eram misturados e inseridos na mistura de carvão. Para o forno de soleira aquecida foram preparadas duas misturas de plásticos diferentes, uma para cada câmara com 4,5 kg. Já para o *box test* era preparada uma mistura por lata de 9 kg conforme percentual de plástico a ser testado.

**Tabela 13:** Percentuais de plásticos existentes nos RSU e utilizados em misturas de carvão

| Plástico     | Autores                |                         |                               |                        |                           |                       |                           | Utilizada na pesquisa |             |
|--------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------|
|              | Zanin e Mancini (2009) |                         | Diez et. al. (2009)           | Melendi et. al. (2011) | Kato et. al. (2002)       | Piva e Wiebeck (2004) | Spinacé e De Paoli (2005) |                       |             |
|              | RSU - Brasil Botucatu  | RSU - Brasil Araraquara | Ensaio de Laboratório-Espanha |                        | Escala Industrial - Japão | RSU-Brasil            | RSU-Brasil                |                       |             |
| PEAD (%)     | 20,4                   | 28,1                    | 70                            | 70                     | 10,7                      |                       |                           |                       | <b>33</b>   |
| PEBD (%)     | 4,6                    | 0,3                     | 5                             | 5                      | 5,4                       | 21,4                  | 37                        | <b>38</b>             | <b>5</b>    |
| PP (%)       | 6,2                    | 3,2                     | 20                            | 20                     | 39,2                      | 13,7                  | <b>10</b>                 | <b>10</b>             | <b>10</b>   |
| PET (%)      | 33,6                   | 63,6                    | 5                             | 5                      | 18,8                      | 15,5                  | <b>21</b>                 | <b>19</b>             | <b>21</b>   |
| PS (%)       | -                      | 1,2                     | -                             | 0                      | 16,6                      | <b>24,8</b>           |                           |                       | <b>24,8</b> |
| PVC (%)      | 2,4                    | 2,1                     | -                             | 0                      | 1,2                       | <b>5,2</b>            | 14                        | 19                    | <b>5,2</b>  |
| Celulose (%) | 33,1                   | 1,5                     | <b>1</b>                      | <1                     | 1,2                       | 19                    | 18                        | 14                    | <b>1</b>    |
| Outros (%)   |                        |                         |                               |                        | 6,9                       |                       |                           |                       |             |

Para o óleo vegetal usado foi definido um percentual fixo de 0,5% a ser aplicado na mistura. Este percentual foi definido considerando um estudo prévio realizado na empresa onde os ensaios foram desenvolvidos, em que se obteve o melhor ganho de densidade de carga de carvão por quantidade de óleo, com a adição de 0,5% de óleo de cozinha.

O óleo utilizado foi obtido nos restaurantes da empresa, após a utilização em processos de fritura de alimentos. Foram recolhidos 2 litros sendo utilizado apenas 750 mL, fracionados por meio de seringas de 20 mL e gotejados na mistura de carvão.

#### 4.1.2 Carvão mineral

As três misturas de carvões foram coletadas após as balanças dosadoras e o misturador mecânico, na correia transportadora de envio para o *Coal Bunker*, ou seja, a amostra extraída corresponde a mesma mistura que estava sendo utilizada no processo produtivo nas datas de coleta. Considerando, portanto, que as amostras extraídas representam as misturas usuais em um processo de coqueificação convencional.

No total foram coletados 85 sacos plásticos de amostragem, com capacidade média de armazenamento de 5 kg cada, isto corresponde a aproximadamente 425 kg. Por campanha eram coletados em torno de 28 sacos, sendo posteriormente direcionados ao laboratório para misturar, pesar, adicionar os polímeros e o óleo, homogeneizar e armazenar.

Inicialmente, a mistura de carvão era homogeneizada por 3 movimentações sobre a mesa, em seguida adicionava os plásticos e o óleo quando aplicável, passando por mais 6

movimentações com espátulas (Figura 14) para mistura completa da massa, avaliando visualmente a homogeneização completa da amostra. Por fim, o material era colocado no *box test* ou no forno de soleira.



**Figura 14:** Adição de óleo e homogeneização da amostra

Para enchimento do *box test* utilizava-se o cone invertido, que é um instrumento normalmente empregado na avaliação da densidade específica aparente de misturas de carvão. A utilização deste cone teve como objetivo atingir uma densidade de carga mais próxima possível das densidades obtidas nos fornos  $890 \text{ kg/m}^3$ .

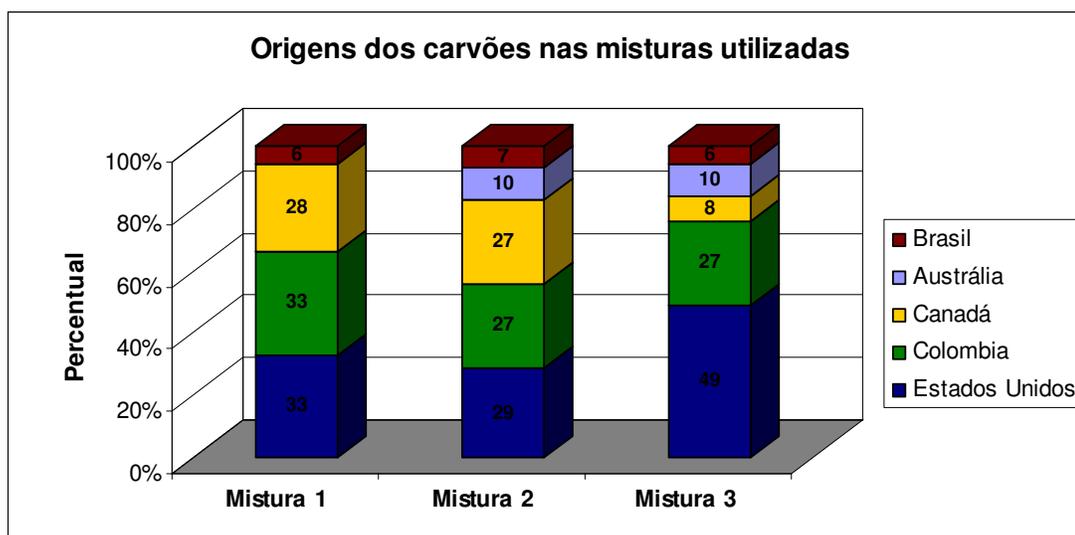
Nos ensaios foram utilizadas três misturas de carvões diferentes que estavam sendo empregadas no processo produtivo. Nos quatro primeiros ensaios realizados no forno de soleira aquecida foi utilizada a mistura 1, já no segundo ensaio do forno de soleira e no primeiro *box test*, ambos somente com plásticos, foram utilizados carvões da mistura 2. Os últimos ensaios de *box test*, utilizando plástico e óleo, foram executados com a mistura 3, conforme apresentado no quadro 2.

Normalmente, a maior parte da composição dos carvões utilizados na siderurgia é importado, por não haver no Brasil carvões que atendam as características de qualidade requeridas pelo processo siderúrgico. Desta forma, as misturas utilizadas eram compostas na sua maior parte por carvões americanos, canadenses e colombianos, conforme apresentado na figura 15.

**Quadro 2:** Misturas de carvões utilizadas nos ensaios

| Ident. | Ensaio                                                | Mistura 1 | Mistura 2 | Mistura 3 |
|--------|-------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 01     | Forno de soleira (FSA)-<br>Plástico + óleo (0,1,2,3%) | X         |           |           |
| 02     | Forno de soleira (FSA)-<br>Plástico (0,1,2,3%)        |           | X         |           |
| 03     | Box Test (BT)-<br>Plástico (0,1,2,3%)                 |           | X         |           |
| 04     | Box Test (BT)-<br>Plástico (0,1,2,3%)                 |           |           | X         |
| 05     | Box Test (BT)-<br>Plástico + óleo (0,1,2,3%)          |           |           | X         |
| 06     | Box Test (BT)-<br>Plástico + óleo (0,1,2,3%)          |           |           | X         |

A mistura 1 era composta por 33% de carvões dos Estados Unidos, 33% da Colômbia, 28% do Canadá e 6% de coque de petróleo nacional. As misturas 2 e 3 possuíam alguns percentuais em comum, de acordo com a sua origem, 27% da Colômbia e 10% da Austrália. Apresentaram maior diferença na quantidade de carvões americanos, com 29 e 49%, e canadenses, com 27 e 8%, para as misturas 2 e 3, respectivamente. A quantidade de alto voláteis das misturas estavam entre 16 a 27%, médio voláteis de 42 a 60% e baixo voláteis de 18 a 29%.



**Figura 15:** Composição das três misturas de carvões mineral por origem

A seguir é possível (Tabela 14) visualizar a composição de acordo com a caracterização de voláteis de cada mistura de carvão utilizada.

**Tabela 14:** Caracterização das misturas de carvão mineral utilizadas

| Parâmetros        | Carvão    |           |           |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
|                   | Mistura 1 | Mistura 2 | Mistura 3 |
| Alto Volátil (%)  | 23        | 27        | 16        |
| Médio Volátil (%) | 44        | 42        | 60        |
| Baixo Volátil (%) | 27        | 24        | 18        |
| Outros (%)        | 6         | 7         | 6         |

A análise imediata e de enxofre das misturas encontram-se descritas na tabela 15. Observa-se um baixo desvio padrão para os resultados de cinza e enxofre da mistura. Por outro lado, o material volátil apresentou um maior desvio padrão de 0,73 variando de 24,85 a 25,53%, contudo, encontra-se dentro das faixas usuais para misturas de carvões utilizadas na siderurgia.

**Tabela 15:** Resultados de Cinzas, Material Volátil e Enxofre das misturas de carvão

| Mistura              | Cinza (%) | Material Volátil (%) | Enxofre (%) |
|----------------------|-----------|----------------------|-------------|
| 01                   | 8,50      | 25,53                | 0,74        |
| 02                   | 8,15      | 26,30                | 0,75        |
| 03                   | 8,32      | 24,85                | 0,77        |
| <b>Média</b>         | 8,32      | 25,56                | 0,75        |
| <b>Desvio Padrão</b> | 0,18      | 0,73                 | 0,02        |

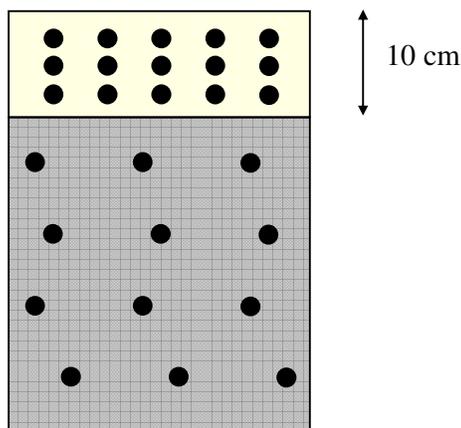
## 4.2 Instrumentos e Aparatos experimentais utilizados

### 4.2.1 BOX-TEST

O *box test* é um instrumento rápido que permite enforar pequenas quantidades de carvão, visando avaliar a qualidade do coque obtido ou rendimento da massa enforada. Este teste é utilizado por algumas siderúrgicas em procedimentos operacionais e também em pesquisas acadêmicas.

O ensaio consiste em inserir uma mistura de carvão dentro de uma lata, normalmente de 18 L, deixando um espaço livre de aproximadamente 10 cm. A lata é furada nas suas laterais

conforme figura 16 para saída dos gases. Antes do enchimento com carvão passa-se uma fita adesiva na parte externa da lata, para que não ocorra perda de material.



**Figura 16:** Vista dos furos para saída dos materiais voláteis

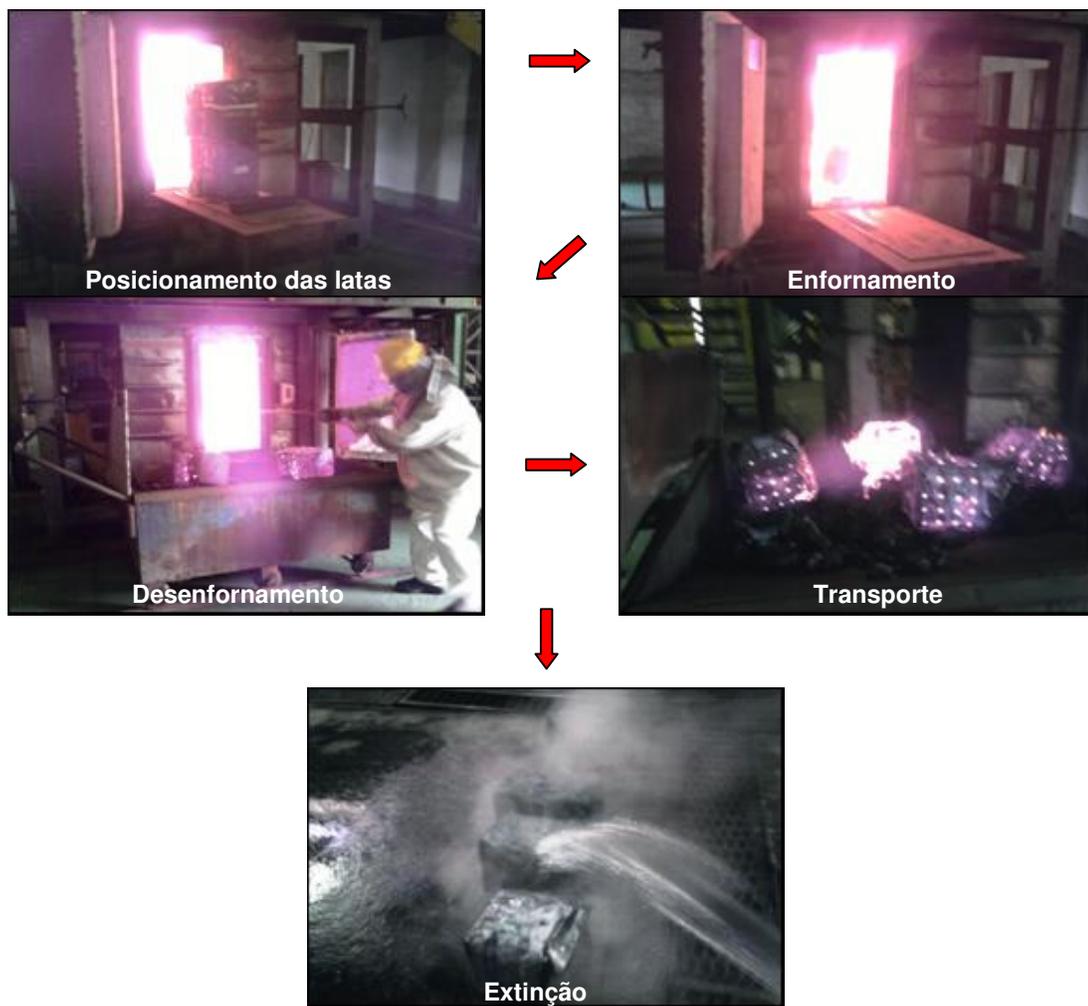
Após o enchimento, a lata era soldada e identificada na tampa com a numeração da mistura. No total foram enfiadas 16 latas com 9 kg de mistura cada, variando os percentuais de plástico em 0, 1, 2 ou 3 %, com ou sem 0,5 % de óleo.

**Tabela 16:** Massas de plásticos utilizados para cada ensaio

| Plástico | Percentual | Quantidades               |         |         |                                   |         |         |
|----------|------------|---------------------------|---------|---------|-----------------------------------|---------|---------|
|          |            | Box Test<br>(9 kg carvão) |         |         | FSA<br>(4,5 kg carvão por câmara) |         |         |
|          |            | 1%                        | 2%      | 3%      | 1%                                | 2%      | 3%      |
| PEAD     | 33%        | 29,7 g                    | 59,4 g  | 89,1 g  | 14,85 g                           | 29,7 g  | 44,55 g |
| PEBD     | 5%         | 4,5 g                     | 9 g     | 13,5 g  | 2,25 g                            | 4,5 g   | 6,75 g  |
| PP       | 10%        | 9 g                       | 18 g    | 27 g    | 4,5 g                             | 9 g     | 13,5 g  |
| PET      | 21%        | 18,9 g                    | 37,8 g  | 56,7 g  | 9,45 g                            | 18,9 g  | 28,35 g |
| PS       | 24,8%      | 22,32 g                   | 44,64 g | 66,96 g | 11,16 g                           | 22,32 g | 33,48 g |
| PVC      | 5,2%       | 4,68 g                    | 9,36 g  | 14,04 g | 2,34 g                            | 4,68 g  | 7,02 g  |
| Celulose | 1%         | 0,9 g                     | 1,8 g   | 2,7 g   | 0,45 g                            | 0,9 g   | 1,35 g  |

Os enfiamentos foram realizados no forno piloto com 04 latas, que eram posicionadas sob uma mesa e empurradas com a ajuda da máquina desenfiadora. Permaneciam no forno por um período de 19 a 20 horas a uma temperatura média de 1.100 °C.

Na figura 17 é possível visualizar as etapas de enfiamento, desenfiamento e extinção do *box test* no forno piloto.



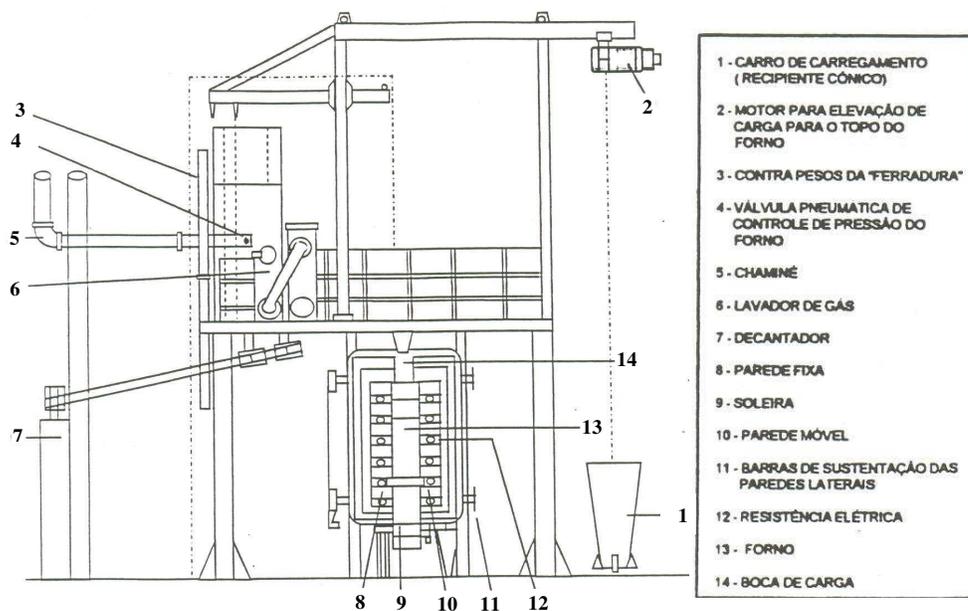
**Figura 17:** Etapas do processo de *box test* no forno piloto

#### 4.2.2 Forno Piloto de Coqueificação

O forno piloto utilizado foi fabricado pela *Carbolite Furnace* em conjunto com a *Coal Research Establishment* na Inglaterra. Possui uma capacidade de 250 kg, sendo constituído por cinco partes principais (Figura 18):

- 1) soleira - constitui o pavimento inferior;
- 2) parede fixa e móvel;
- 3) teto ou ferradura;
- 4) portas- enfornamento e desenfornamento em ambos os lados.

Sua estrutura é constituída de ferro fundido perfilado e chapas grossas, em formato retangular, com uma parede fixa e outra móvel. Dispõe de duas aberturas na parte superior, uma para carregamento e outra para saída dos gases gerados durante a coqueificação. Possui duas portas, em lados opostos, que permitem a inserção do êmbolo da máquina desenfornadora, para a realização do descarregamento.



**Figura 18:** Estruturas do forno piloto utilizado nos ensaios

Fonte: VIANA FILHO (2007)

O aquecimento do forno é elétrico, realizado por meio de setenta e duas resistências de carbeto de silício, em formato espiral duplo, divididas em seis zonas. Em cada uma das zonas centrais do forno existe um termopar ligado a um sistema que controla o excesso de temperatura, desligando a alimentação de energia quando a temperatura atinge 50 °C acima da programada. O sistema de aquecimento do forno permite trabalhar com temperatura até 1250°C.

#### 4.2.3 Forno de Soleira Aquecida - FSA

O forno de soleira, normalmente, é utilizado para ensaios de contração e expansão do carvão, podendo ser utilizado também para testes de coqueificação de misturas. Este forno possui várias diferenças em relação a um forno industrial, como por exemplo a estrutura física, temperatura máxima de processo (900 °C), tempo de coqueificação (7 h) e taxas de aquecimento (10 °C/min). Além disto, apresentam uma diferença de temperatura entre a soleira e o topo de aproximadamente 350 °C.

Os testes foram realizados conforme a norma ASTM D2014, avaliando as variações volumétricas da carga aquecida. O FSA possui dois termopares em cada câmara um inserido na parte superior no meio da carga e outro na lateral próximo a paredes.

O forno utilizado possui 02 câmaras com capacidade de 4,5 kg cada (Figura 19), sendo enfiado portanto, uma amostra total de 9 kg por ensaio. No FSA realizaram-se duas

campanhas, na primeira foram enfiadas misturas com 0, 1, 2 e 3 % de plástico mais 0,5% de óleo, na segunda, somente os plásticos sem o óleo.



**Figura 19:** Vista do forno de soleira aquecida.

As etapas do ensaio no FSA consistem na preparação da carga em amostras de 4,5 kg, carregamento das câmaras, nivelamento da carga, fechamento e por fim a inserção dos termopares. Após o período de coqueificação de sete horas, a amostra permanecia na câmara resfriando por aproximadamente 16 horas até atingir uma temperatura menor do que 50 ° C.

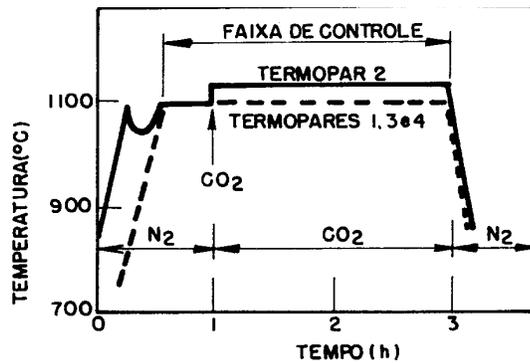
### **4.3 Análises Laboratoriais Realizadas**

#### **4.3.1 Ensaio de CRI- *Coke Reactivity Index* e CSR- *Coke Strength after Reaction***

O CRI é o índice de reatividade do coque com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cujo ensaio é realizado em um forno elétrico (Figura 21). A reatividade do coque ao CO<sub>2</sub> no processo de produção de gusa gera um enfraquecimento da textura do coque e uma deterioração gradual da sua resistência.

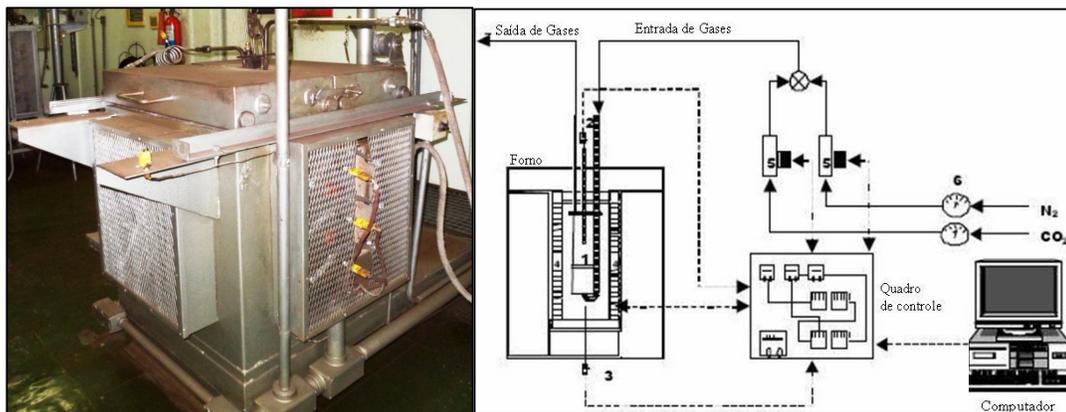
Inicialmente, uma amostra de 200±2g é secada em uma estufa a 150 °C por 1,5 horas, com tamanhos variando entre 19 e 21 mm. Antes de começar o ensaio, passa-se uma corrente de N<sub>2</sub> a vazão de 5 L/min durante 5 minutos no interior da retorta. Sem interromper o fluxo de N<sub>2</sub> carrega-se a retorta com a amostra de coque.

Na figura 20 verifica-se a curva de aquecimento do ensaio de CRI, temperatura versus tempo.



**Figura 20:** Ciclo de aquecimento do ensaio de CRI  
**Fonte:** SOUZA (1988)

Após aquecimento de 30-60 minutos, o coque alcança a temperatura de pré-aquecimento entre 1110 e 1115 °C, quando é feita a troca de fluxo de N<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> mantendo-se a vazão em 5 l/min. Após a troca de N<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> a temperatura na amostra é mantida em 1100 °C por duas horas. Como a reação é endotérmica, poucos minutos após trocar o fluxo de gases de N<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> é percebida uma redução de temperatura na amostra entre 10 a 20 °C, dependendo da menor ou maior reatividade do coque amostrado.



**Figura 21:** Forno utilizado no ensaio de CRI e fluxograma do processo  
**Fonte:** SILVA (2008), adaptado

O CRI representa o percentual de massa perdida durante o ensaio, obtido a partir da fórmula a seguir:

$$\text{CRI} = \frac{100 \times (\text{Peso inicial} - \text{Peso após a reação})}{\text{Peso inicial}}$$

O CSR é definido como a resistência mecânica do coque após a reação com CO<sub>2</sub>. A amostra de coque procedente do ensaio de reatividade é submetida a um tratamento mecânico em um tambor tipo “T” de aço inoxidável com um comprimento interno de 700 mm e diâmetro interno de 130 mm (Figura 22). As espessuras da tampa e do fundo do tambor são de 10 mm. O tambor gira mediante um motor elétrico a uma velocidade de 20 rpm durante 30 minutos, realizando 600 revoluções. Em seguida, o coque é passado por uma peneira de malha quadrada de 9,52 mm.



**Figura 22:** Ensaio de CSR

O CSR é obtido a partir da quantidade de coque retida na malha de 9,52 mm, em percentual conforme fórmula a seguir:

$$\text{CSR} = \frac{100 \times (\text{Peso da fração retida na malha de } 9,52 \text{ mm})}{\text{Peso pós reação}}$$

Para realização dos ensaios de CRI e CSR a norma utilizada foi a ASTM D5341.

#### **4.3.2 Matéria Volátil e Cinzas**

A determinação da matéria volátil e das cinzas no coque é realizada em um forno com condições pré-definidas de aquecimento, avaliando a perda de massa ocorrida durante o processo.

Os ensaios foram realizados no analisador LECO TGA-701 (Figura 23), com capacidade de realização de 9 ensaios simultâneos. Uma amostra cominuída de 0,5 a 1,04 g é colocada no cadinho, para a pesagem inicial. Finalizado o carregamento, a temperatura do forno é elevada

até 106 °C para determinação da umidade, na seqüência o cadinho é tampado, e novamente eleva-se a temperatura para 950 °C obtendo a matéria volátil por diferença de massa.



**Figura 23:** Leco TGA-701

O forno irá se resfriar até 650 °C quando as tampas dos cadinhos são retiradas, para novo aumento da temperatura até 750 °C e mensuração das cinzas remanescentes. As normas utilizadas para análise do coque foram: umidade - norma ISO 589; cinzas - norma ISO 1171; matéria volátil – norma ISO 562.

### **4.3.3 Enxofre Total**

O teor de enxofre é determinado por radiação infravermelha no equipamento automático-LECO SC 132 (Figura 24). Entre 0,2 a 0,3 g o coque é espalhado sob uma navícula e inserida no forno a uma temperatura de 1371 °C.

A amostra é queimada em uma atmosfera com a presença de oxigênio, onde o enxofre é oxidado a trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) e medido por um detector infravermelho.



**Figura 24:** Leco SC-132

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultados obtidos de CRI e CSR

Os resultados de reatividade e resistência (CRI e CSR) obtidos nos ensaios de forno de soleira e *box test* encontram-se apresentados nas tabelas 17 e 18. Estes ensaios são de grande relevância para a siderurgia, uma vez que buscam avaliar qual será a reatividade do coque com CO<sub>2</sub> no Alto-forno e a sua resistência após a reação.

Na tabela 17 são apresentados os dados de CSR categorizados pelo tipo de experimento realizado, FSA ou *box test*, e os percentuais de plásticos aplicados às misturas de carvões com e sem a adição de óleo de cozinha.

**Tabela 17:** Resultados de CSR obtidos no FSA e no *Box test*

| <b>CSR- Coke Strength after Reaction</b> |                                |                          |                                |                                                          |                                |                                |
|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Ident.</b>                            | <b>Ensaio</b>                  | <b>Resultado (%) (a)</b> | <b>Branco de campo (%) (b)</b> | <b>Referência da mistura no forno industrial (%) (c)</b> | <b>Diferença (%) (a) - (b)</b> | <b>Diferença (%) (a) - (c)</b> |
| <b>Forno de Soleira Aquecida - FSA</b>   |                                |                          |                                |                                                          |                                |                                |
| 01                                       | <b>1% Plástico</b>             | 49,41                    | 52,23                          | 67,8                                                     | -2,82                          | -18,39                         |
|                                          | <b>2% Plástico</b>             | 57,69                    | 52,23                          | 67,8                                                     | 5,46                           | -10,11                         |
|                                          | <b>3% Plástico</b>             | 55,02                    | 52,23                          | 67,8                                                     | 2,79                           | -12,78                         |
| 02                                       | <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b> | 46,06                    | 62,03                          | 68,18                                                    | -15,97                         | -22,12                         |
|                                          | <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b> | 48,65                    | 62,03                          | 68,18                                                    | -13,38                         | -19,53                         |
|                                          | <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b> | 56,99                    | 62,03                          | 68,18                                                    | -5,04                          | -11,19                         |
| <b>Box Test - BT</b>                     |                                |                          |                                |                                                          |                                |                                |
| 03                                       | <b>1% Plástico</b>             | 54,86                    | 53,15                          | 67,8                                                     | 1,71                           | -12,94                         |
|                                          | <b>2% Plástico</b>             | 50,41                    | 53,15                          | 67,8                                                     | -2,74                          | -17,39                         |
|                                          | <b>3% Plástico</b>             | 56,47                    | 53,15                          | 67,8                                                     | 3,32                           | -11,33                         |
| 04                                       | <b>1% Plástico</b>             | 53,69                    | 56,22                          | 68,45                                                    | -2,53                          | -14,76                         |
|                                          | <b>2% Plástico</b>             | 55,83                    | 56,22                          | 68,45                                                    | -0,39                          | -12,62                         |
|                                          | <b>3% Plástico</b>             | 52,23                    | 56,22                          | 68,45                                                    | -3,99                          | -16,22                         |
| 05                                       | <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b> | 54,09                    | 43,45                          | 68,45                                                    | 10,64                          | -14,36                         |
|                                          | <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b> | 53,71                    | 43,45                          | 68,45                                                    | 10,26                          | -14,74                         |
|                                          | <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b> | 49,12                    | 43,45                          | 68,45                                                    | 5,67                           | -19,33                         |
| 06                                       | <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b> | 61,31                    | 56,93                          | 68,45                                                    | 4,38                           | -7,14                          |
|                                          | <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b> | 58,17                    | 56,93                          | 68,45                                                    | 1,24                           | -10,28                         |
|                                          | <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b> | 58,57                    | 56,93                          | 68,45                                                    | 1,64                           | -9,88                          |

A partir da tabela acima, observa-se que em três ensaios (03, 05 e 06) realizados no *box test* e nas misturas com 2 e 3% do FSA sem óleo, os resultados de CSR das misturas com adição de plástico foram maiores do que os dados de branco de campo, assim como os valores obtidos por Kato et al. (2002) e Liao et al. (2006) para plásticos briquetados, como demonstrado na figura 11 e tabela 10 deste trabalho. Dos 7 ensaios com misturas de plásticos a 2% realizados por Melendi et al. (2011), cinco também obtiveram valores de CSR acima do branco de campo (mistura sem plástico).

Os dois melhores valores obtidos no FSA foram com as misturas de 2%, somente com plástico, e 3% com plástico e óleo. Em ambos ensaios os valores com 1% se apresentaram menores. Já no *box test* os maiores resultados de CSR se apresentaram na mistura com 3% (56,47 %) de plástico sem óleo e 1% (61,31 %) com óleo.

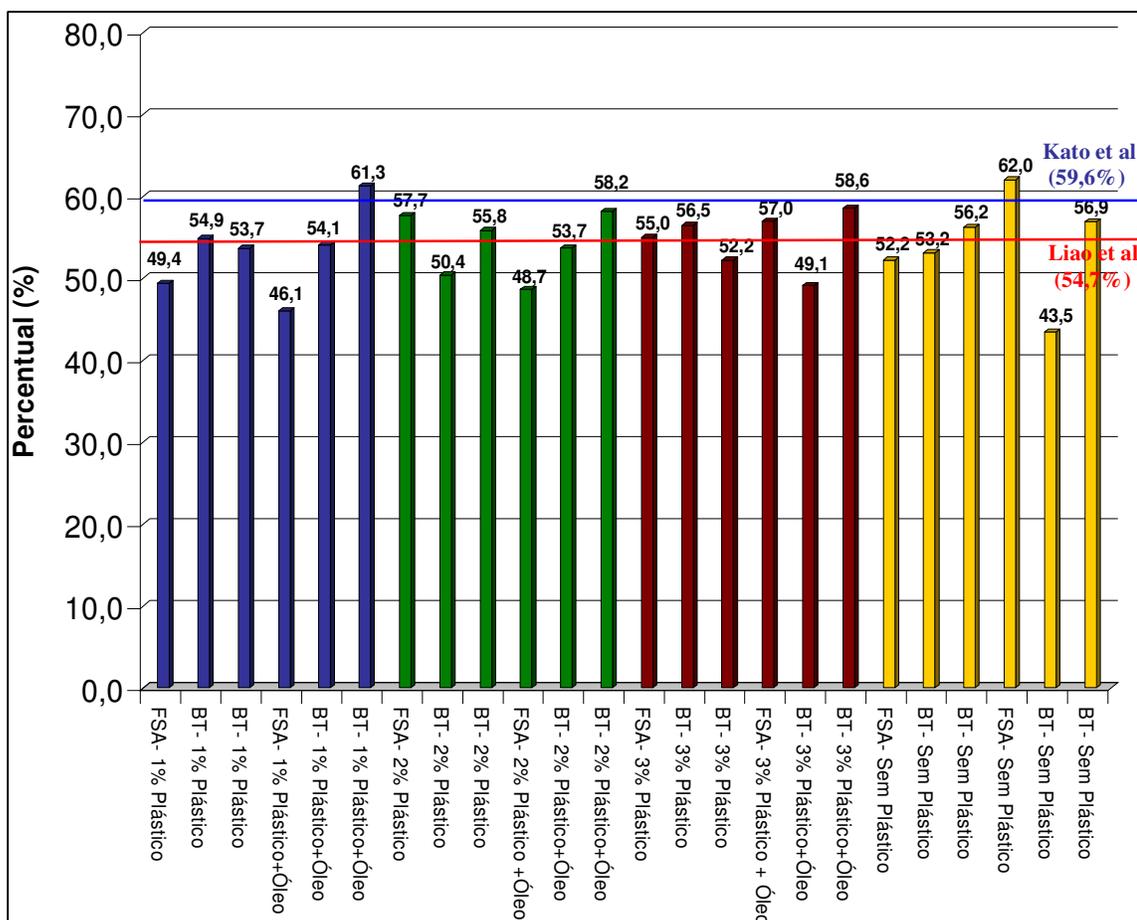
Quando avaliados os resultados de CSR do coque produzido no forno industrial com os valores obtidos nos experimentos (a-c), verifica-se uma diferença superior a 15%. Esta variação é diretamente influenciada pelas diferenças de temperaturas existentes entre os ensaios realizados (FSA-900 °C e BT- 1050 °C) e os fornos industriais que trabalham na faixa de 1100 a 1300 °C. Segundo Silva (2008) estas variações de CSR entre o coque produzido em fornos industriais e em fornos piloto, para misturas de carvões sem plásticos, é de aproximadamente 12 pontos percentuais.

Dos dezoito ensaios realizados com misturas de plástico, apenas 4 apresentaram valores de CSR menores do que 50%, conforme Figura 25. Cabe destacar, que 3 referem-se a ensaios realizados no forno de soleira aquecida e 1 no *box test*. De acordo com a descrição apresentada no item 4.2.3, nas câmaras do FSA ocorre uma diferença de temperatura entre a soleira e o topo, formando um coque com diferentes características, que pode ter exercido alguma influência nestes resultados. Quanto ao *box test*, durante a campanha 05 algumas latas se romperam no momento do desenformamento sendo retiradas individualmente. Mesmo com os cuidados adotados, pode ter ocorrido algum tipo de contaminação do coque produzido a partir da mistura com 3% de plástico + 0,5% de óleo e do branco de campo, uma vez que o coque foi desenformado diretamente no piso do galpão.

Quando comparados os resultados apresentados por Liao et al. (2006), que variam um percentual de plásticos na mistura de carvão de 0 a 4% em um forno piloto de 230 kg,

verifica-se que os resultados de CSR encontrados neste trabalho estão coerentes com os valores apresentados por este autor. No entanto, vale destacar que a maior parte dos resultados de misturas com 3% do FSA e BT deste trabalho, estão superiores a este mesmo percentual aplicado por Liao et al., que obtiveram um valor de CSR de 54,7% com plásticos briquetados.

Comparando-se ainda os dados obtidos (Figura 25) com os valores apresentados por Kato et al. (2002) de CSR aproximado de 59,6 % com a mistura de 1% de plástico, em escala industrial, verifica-se que os resultados encontrados estão compatíveis, considerando obviamente as devidas proporções e os possíveis erros experimentais acumulados.



**Figura 25:** Resultados de CSR estratificados por percentual de plástico aplicado

Na tabela 18 são apresentados os resultados de CRI obtidos nos experimentos, organizados pelo tipo do ensaio realizado, assim como pelas quantidades de plásticos utilizados com ou sem óleo. Para o processo produtivo, quanto menor a reatividade do coque com CO<sub>2</sub>, melhor será a qualidade e a resistência do coque.

As maiores diferenças observadas entre o branco de campo e os resultados obtidos, ocorreram na mistura de plásticos com óleo no FSA e sem óleo no *box test*. Os menores e melhores resultados obtidos foram nas misturas com plástico e óleo (ensaio 06) no *box test*, e também nas misturas com 1% e 3% sem óleo (ensaio 03). Normalmente, quando compara-se os resultados obtidos no FSA e no *box test*, observa-se uma pequena diferença dos resultados, possivelmente impactados pela diferença de temperatura entre os ensaios. Segundo Arent *apud* Silva (2008), variações da ordem de 10 a 20 °C na temperatura de gaseificação podem levar até 7,5 % de variação do CRI.

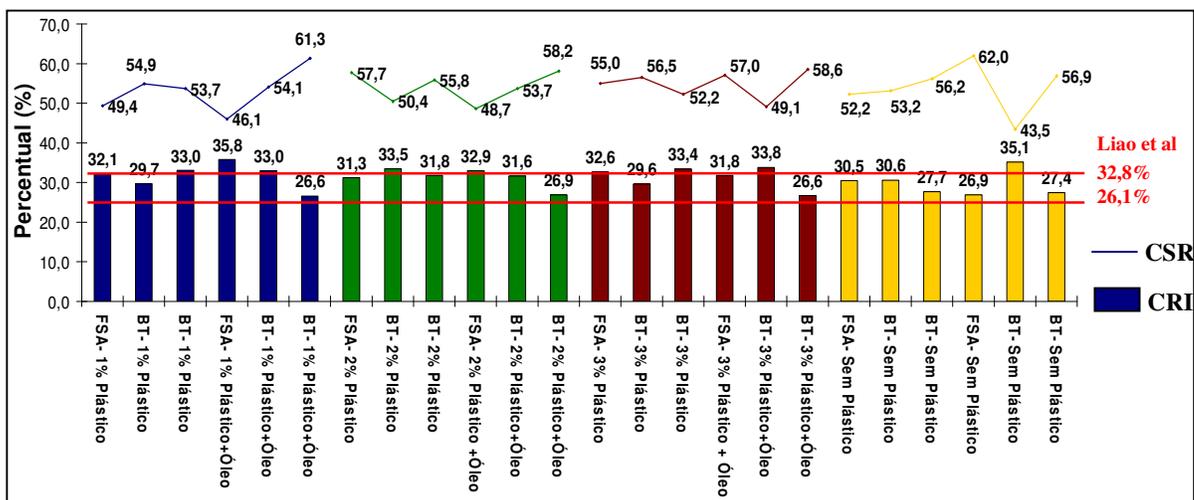
**Tabela 18:** Resultados de CRI obtidos no FSA e no *Box test*

| <b>CRI- Coke Reactivity Índice</b>     |                         |                              |                                    |                                    |
|----------------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Ident.</b>                          | <b>Ensaio</b>           | <b>Resultado (%)<br/>(a)</b> | <b>Branco de campo (%)<br/>(b)</b> | <b>Diferença (%)<br/>(a) - (b)</b> |
| <b>Forno de Soleira Aquecida - FSA</b> |                         |                              |                                    |                                    |
| 01                                     | 1% Plástico             | 32,12                        | 30,45                              | 1,67                               |
|                                        | 2% Plástico             | 31,26                        | 30,45                              | 0,81                               |
|                                        | 3% Plástico             | 32,62                        | 30,45                              | 2,17                               |
| 02                                     | 1% Plástico + 0,5% óleo | 35,79                        | 26,93                              | 8,86                               |
|                                        | 2% Plástico + 0,5% óleo | 32,93                        | 26,93                              | 6                                  |
|                                        | 3% Plástico + 0,5% óleo | 31,75                        | 26,93                              | 4,82                               |
| <b>Box Test - BT</b>                   |                         |                              |                                    |                                    |
| 03                                     | 1% Plástico             | 29,73                        | 30,61                              | -0,88                              |
|                                        | 2% Plástico             | 33,52                        | 30,61                              | 2,91                               |
|                                        | 3% Plástico             | 29,58                        | 30,61                              | -1,03                              |
| 04                                     | 1% Plástico             | 33,04                        | 27,7                               | 5,34                               |
|                                        | 2% Plástico             | 31,79                        | 27,7                               | 4,09                               |
|                                        | 3% Plástico             | 33,43                        | 27,7                               | 5,73                               |
| 05                                     | 1% Plástico + 0,5% óleo | 33,00                        | 35,08                              | -2,08                              |
|                                        | 2% Plástico + 0,5% óleo | 31,64                        | 35,08                              | -3,44                              |
|                                        | 3% Plástico + 0,5% óleo | 33,82                        | 35,08                              | -1,26                              |
| 06                                     | 1% Plástico + 0,5% óleo | 26,60                        | 27,42                              | -0,82                              |
|                                        | 2% Plástico + 0,5% óleo | 26,93                        | 27,42                              | -0,49                              |
|                                        | 3% Plástico + 0,5% óleo | 26,63                        | 27,42                              | -0,79                              |

De uma forma geral, os resultados de CRI se apresentaram acima do usual obtidos em fornos industriais, que variam de 17,53 a 27,1 %, exceto para o ensaio 06 de *box test* com óleo. Neste caso específico, acredita-se que a variação de temperatura tenha sido o principal fator de alteração. Contudo, destaca-se que existem outros aspectos que podem contribuir para esta variação, como o rank da mistura, densidade de carga e a química da cinza (ULHÔA, 2003).

De forma similar observada nos ensaios de CSR, quando comparamos os resultados de CRI obtidos neste estudo com os valores apresentados por Liao et al. (2006) na tabela 10, verifica-se uma coerência dos dados. Tendo em vista, que os resultados de Liao et al. estão variando de 26,1 a 32,8%.

No gráfico a seguir (Figura 26) são demonstrados os resultados de CRI obtidos nos ensaios em formato de barras e de CSR em linha. O objetivo principal deste gráfico é apresentar a variação oposta que ocorre entre o CSR e o CRI. Usualmente, quanto maior o CSR, menor é o CRI, ou seja, quanto maior for a resistência, menor será a reatividade do coque.



**Figura 26:** Resultados consolidados de CRI e CSR para *Box test* e FSA variando os percentuais de plásticos

De acordo com Ulhôa (2003) as especificações desejáveis do coque, quanto a sua reatividade e resistência, para aplicação em Altos Fornos são: CRI < 26% e CSR > 65%. A partir dos dados apresentados, verificou-se que os números obtidos encontram-se fora desta faixa. Esta condição pode ser justificada pelas diferenças existentes entre os ensaios (FSA e BT) realizados e os fornos industriais, entre as quais destacam-se (SILVA, 2008):

- a densidade de carregamento da mistura de carvões que afeta a porosidade do coque;

- o regime de aquecimento, variadas condições de temperatura, os combustíveis para aquecimento das câmaras de coqueificação industrial. A reatividade do coque diminui quando se aumenta a temperatura de coqueificação e numa menor proporção quando se aumenta o tempo de super coqueificação. Baterias de fornos de coque convencionais atingem temperaturas entre 200 e 300 °C superiores às temperaturas dos fornos pilotos de coqueificação.

Para o forno piloto de coqueificação onde os experimentos foram realizados, há duas equações que correlacionam os resultados obtidos no forno piloto com os resultados do forno industrial.

Aplicando esta correlação para os resultados obtidos no *Box Test*, verifica-se a partir da figura 27, que a maior parte dos resultados de CSR poderiam ficar acima de 65% e o CRI entre 17,53 e 27,1%, tornando-se factível a possibilidade de uma avaliação mais minuciosa para os percentuais de plásticos propostos.

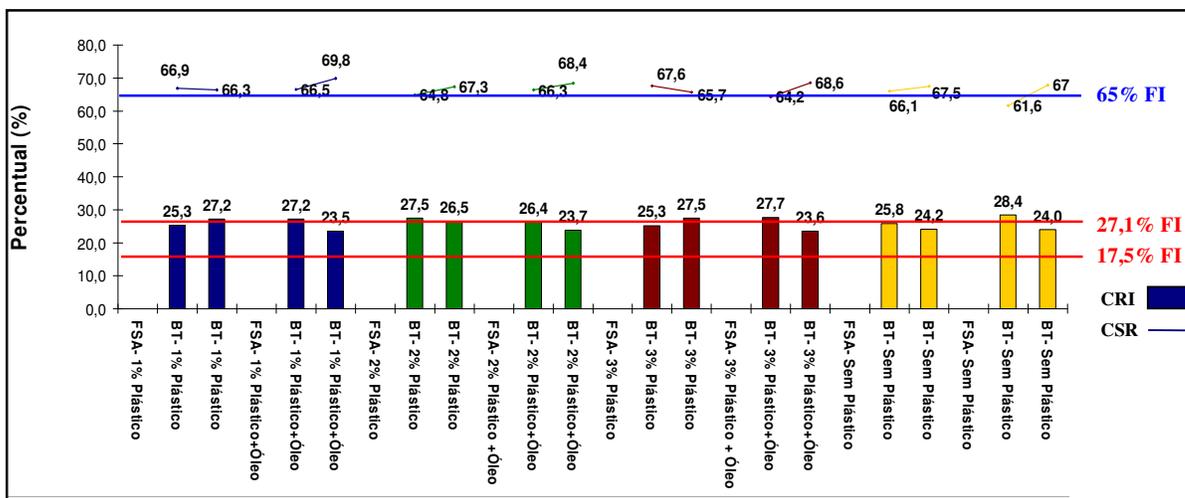


Figura 27: Projeção dos resultados de CRI e CSR obtidos no *Box test* no forno industrial

## 5.2 Resultados obtidos de Cinzas, Enxofre e Matéria Volátil

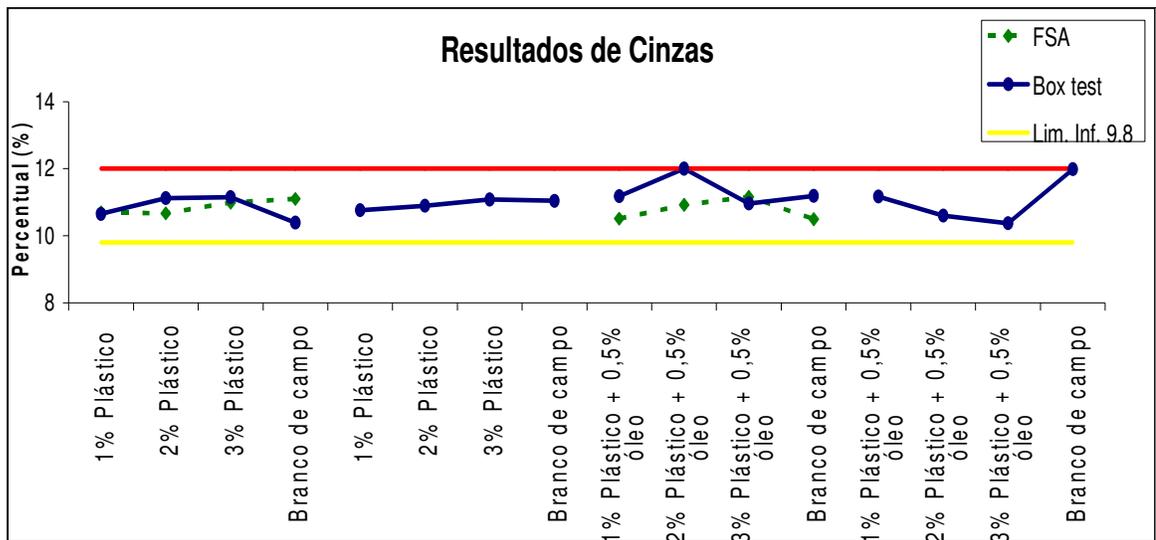
Na tabela 19 verifica-se os resultados de cinza, enxofre e matéria volátil, que são de grande importância para caracterização química do coque obtido, tendo em vista as possíveis interferências que estes elementos podem gerar durante o processo de produção do aço. A cinza, que é constituída de material inorgânico, aumenta a geração de escória e o consumo de energia no alto-forno. O excesso de enxofre no coque prejudica a marcha do alto-forno e

eleva os custos de tratamento do aço, devido à necessidade de aplicação de aditivos para sua remoção.

**Tabela 19:** Resultados de Cinzas, Enxofre e Matéria Volátil obtidos no FSA e no *Box test*

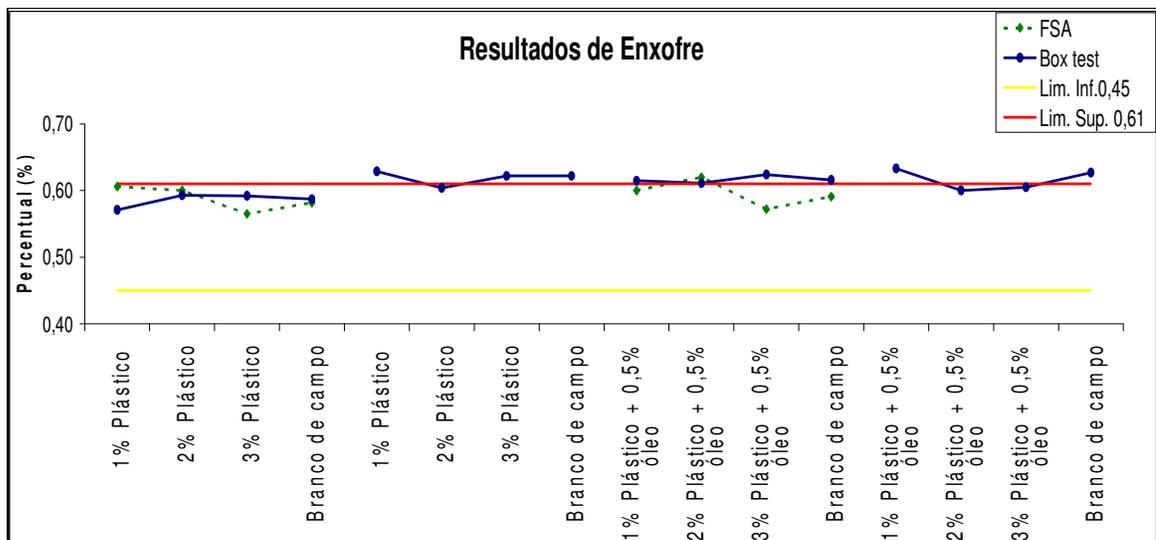
| Ensaio                                 | Cinzas        |                     | Enxofre       |                     | Matéria Volátil |                     |
|----------------------------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|                                        | Resultado (%) | Branco de campo (%) | Resultado (%) | Branco de campo (%) | Resultado (%)   | Branco de campo (%) |
| <b>Forno de Soleira Aquecida - FSA</b> |               |                     |               |                     |                 |                     |
| <b>1% Plástico</b>                     | 10,7          | 11,1                | 0,61          | 0,58                | 5,19            | 3,82                |
| <b>2% Plástico</b>                     | 10,67         | 11,1                | 0,60          | 0,58                | 5,11            | 3,82                |
| <b>3% Plástico</b>                     | 10,99         | 11,1                | 0,57          | 0,58                | 4,19            | 3,82                |
| <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 10,51         | 10,49               | 0,60          | 0,59                | 4,38            | 4,05                |
| <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 10,92         | 10,49               | 0,62          | 0,59                | 4,43            | 4,05                |
| <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 11,16         | 10,49               | 0,57          | 0,59                | 4,68            | 4,05                |
| <b>Box test - BT</b>                   |               |                     |               |                     |                 |                     |
| <b>1% Plástico</b>                     | 10,65         | 10,39               | 0,571         | 0,587               | 1,19            | 1,11                |
| <b>2% Plástico</b>                     | 11,12         | 10,39               | 0,593         | 0,587               | 1,3             | 1,11                |
| <b>3% Plástico</b>                     | 11,15         | 10,39               | 0,592         | 0,587               | 1,47            | 1,11                |
| <b>1% Plástico</b>                     | 10,76         | 11,04               | 0,629         | 0,622               | 1,19            | 1,38                |
| <b>2% Plástico</b>                     | 10,89         | 11,04               | 0,604         | 0,622               | 1,54            | 1,38                |
| <b>3% Plástico</b>                     | 11,08         | 11,04               | 0,622         | 0,622               | 1,21            | 1,38                |
| <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 11,18         | 11,19               | 0,62          | 0,62                | 1,52            | 1,14                |
| <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 12,00         | 11,19               | 0,61          | 0,62                | 1,34            | 1,14                |
| <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 10,96         | 11,19               | 0,62          | 0,62                | 1,33            | 1,14                |
| <b>1% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 11,17         | 11,98               | 0,63          | 0,63                | 1,42            | 1,24                |
| <b>2% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 10,60         | 11,98               | 0,60          | 0,63                | 0,99            | 1,24                |
| <b>3% Plástico + 0,5% óleo</b>         | 10,37         | 11,98               | 0,61          | 0,63                | 1,47            | 1,24                |

A partir dos dados apresentados na tabela 19 e no gráfico a seguir, verifica-se que não ocorreram grandes variações para as cinzas, tanto para os testes realizados no *box test* quanto para os ensaios no FSA. Apresentando apenas um resultado coincidente com o limite máximo de referência para o BT com 2 % de plástico e óleo, e outro branco de campo com valor muito próximo, de 11,98 %.



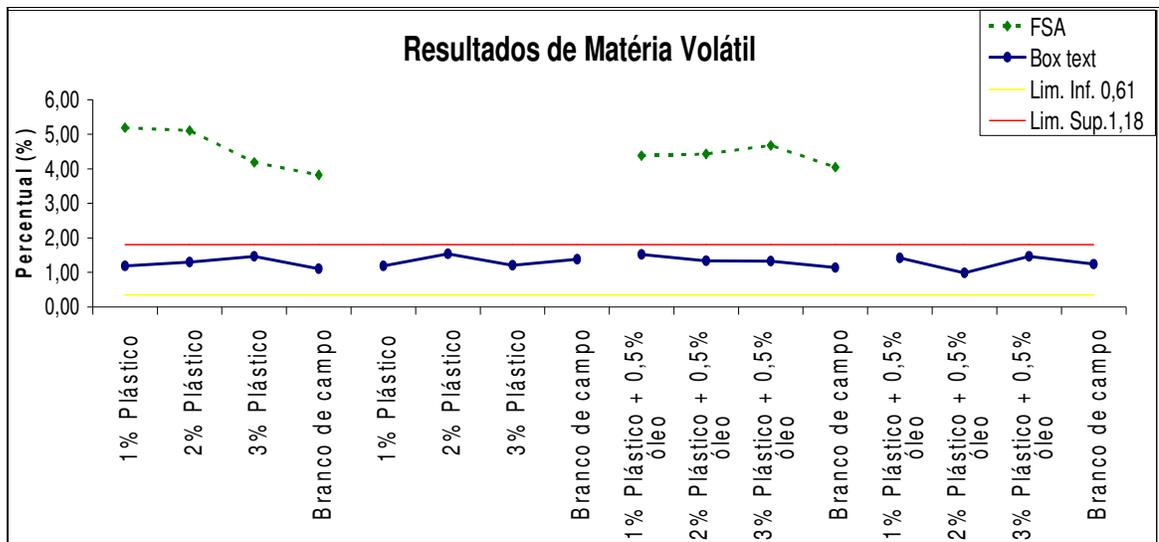
**Figura 28:** Gráfico com os resultados de cinzas

Os resultados de enxofre nos três últimos *box test* se apresentaram acima do limite superior de 0,61% utilizado como referência neste trabalho, conforme figura 29. Contudo, cabe destacar que a mistura de carvão utilizada nestes três últimos ensaios foi a mesma, cujo teor de enxofre (0,77%) era o maior dentre as três misturas utilizadas. Além disto, segundo Ulhôa (2003), outros fatores que podem influenciar no teor de enxofre são: taxa de coqueificação, quantidade e composição da matéria mineral, rank do carvão, entre outros. A taxa de dessulfuração durante a coqueificação é de 40%, sendo liberado sob a forma de H<sub>2</sub>S ou outros compostos de enxofre no gás bruto. No entanto, em algumas empresas o limite superior chega até 0,7%, desta forma estas pequenas oscilações encontradas, não implicariam em restrições de utilização do coque produzido.



**Figura 29:** Gráfico com os resultados de enxofre

A matéria volátil é proveniente da matéria orgânica contida no coque. A partir da figura 30 é possível visualizar uma expressiva variação dos resultados de matéria volátil dos ensaios realizados no FSA. Todos os resultados do FSA ficaram acima do limite de 1,18 utilizado no processo produtivo, e até quatro vezes maiores do que os obtidos no *box test*. Esta variação é justificada pela diferença de temperatura e pelo tempo de coqueificação, uma vez que no FSA trabalhou-se com temperatura de no máximo 900 °C e tempo de processo de 7 horas, não sendo possível a saída de toda matéria volátil.



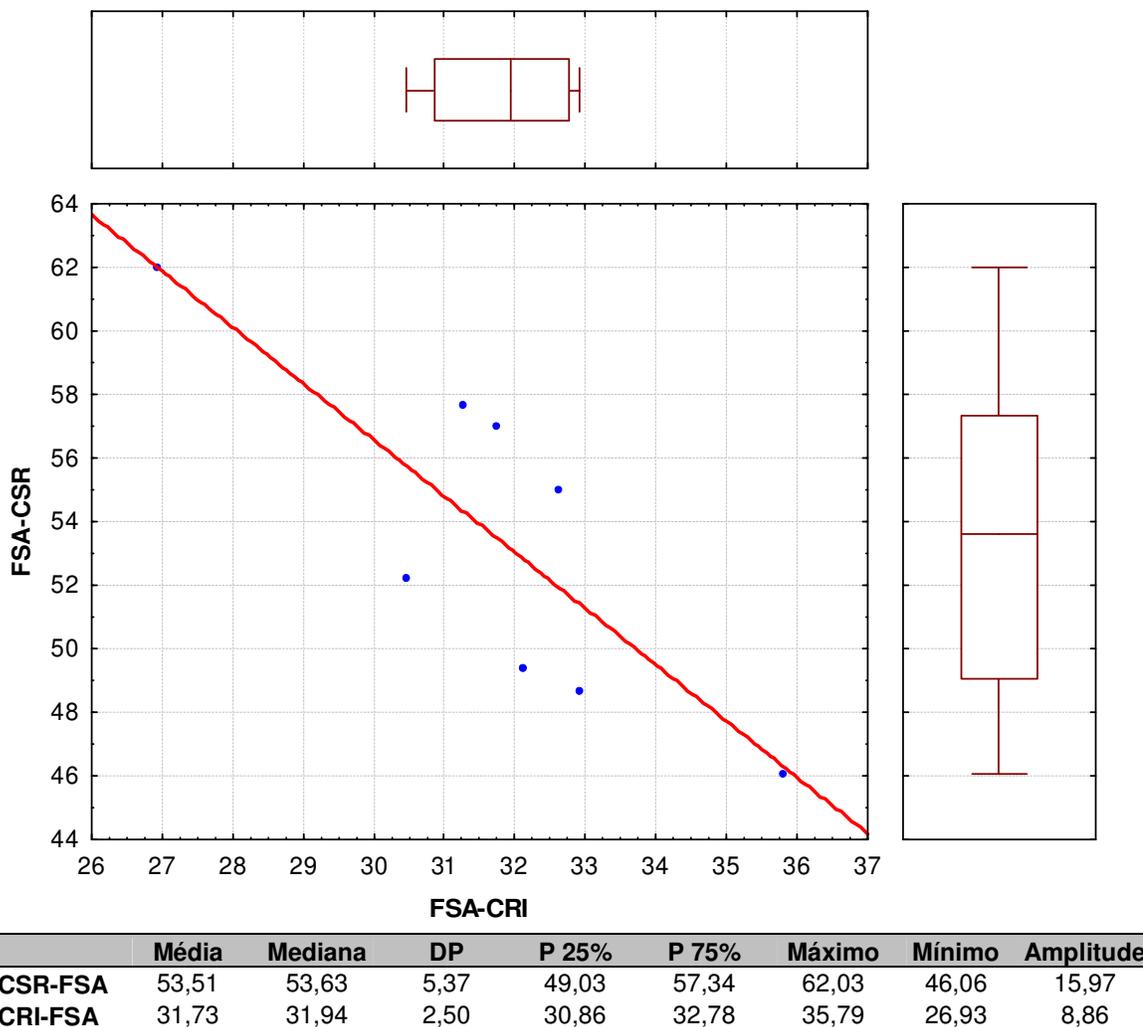
**Figura 30:** Gráfico com os resultados de matéria volátil

### 5.3 Correlação e estatística básica dos parâmetros CRI e CSR

Conforme destacado por Valia e Loison *apud* Silva (2008) normalmente os resultados de CRI e CSR apresentam uma forte correlação. Desta forma, buscou-se verificar se os resultados obtidos nos ensaios do FSA e no *box test* atendem esta premissa, conforme os gráficos apresentados a seguir.

Além disto, realizou-se uma estatística descritiva básica dos dados de CRI e CSR obtidos que podem ser avaliados a partir das tabelas e *box plots* demonstrados na figuras 31 e 32.

Considerado o pequeno número de dados e por não terem sido encontradas diferenças expressivas entre o coque produzido com óleo e sem óleo, os dados de CRI e CSR foram agrupados por tipo de ensaio FSA e *box test*.



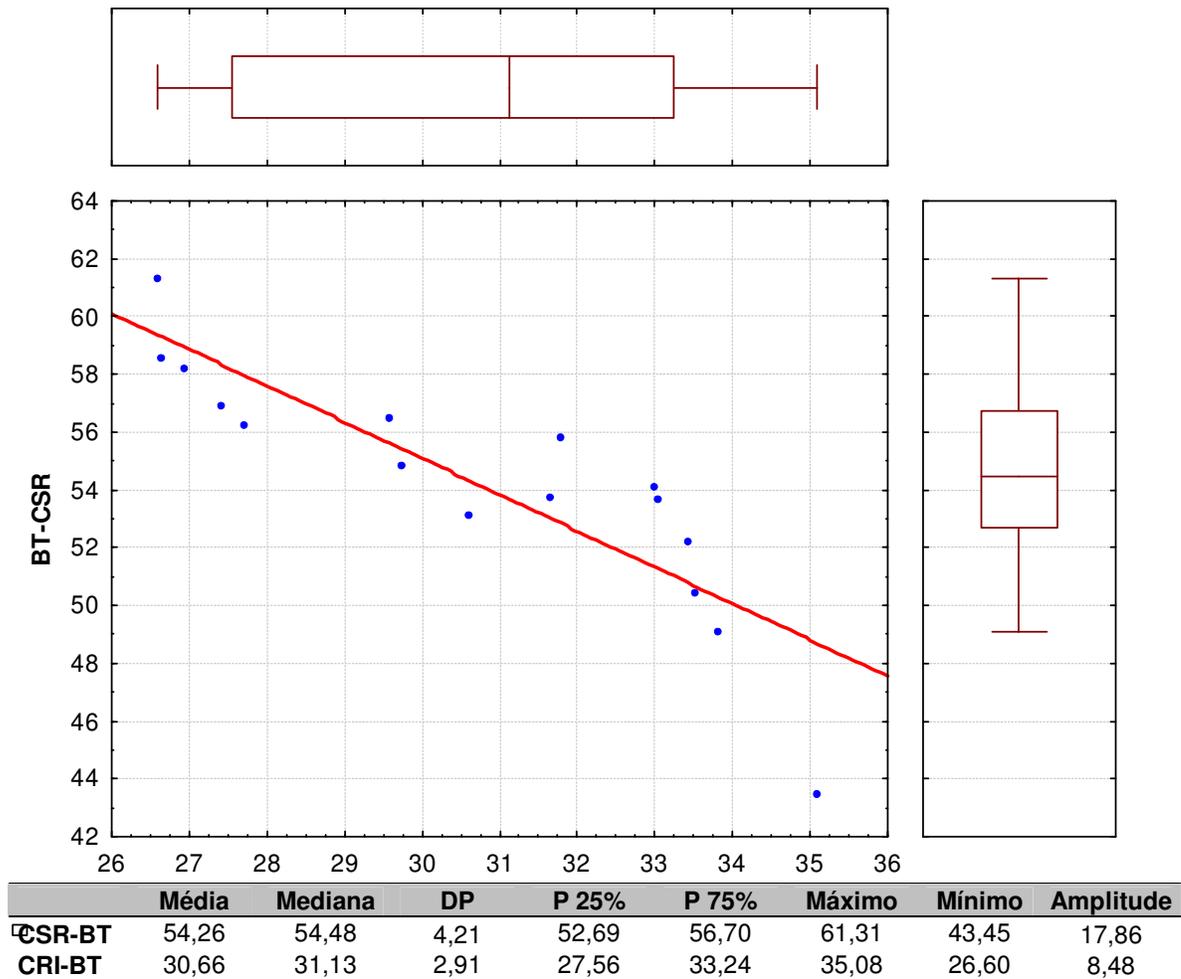
**Figura 31:** Correlação do CRI x CSR e estatística descritiva dos resultados do FSA

A partir do gráfico de correlação e do coeficiente de associação apresentados na figura 31, observa-se uma correlação decrescente ou negativa. Em termos práticos isto significa que o CRI diminui com o aumento do CSR.

O coeficiente de correlação obtido de  $r = -0,824$  demonstra uma correlação forte entre o CSR e CRI obtidos no forno de soleira aquecida. No que se refere a estatística descritiva verifica-se que as medidas de tendência central, média e mediana, apresentaram resultados muito próximas, tanto para o CSR quanto para o CRI.

Nos resultados de CSR observam-se maiores resultados de desvio padrão e amplitude, influenciados principalmente pelos valores mínimo e máximo obtidos na ensaio 02, nas misturas com 1% de plástico e óleo em que o resultado foi de 46,06% e no branco de campo

com resultado de 62,03%. O CRI apresentou a menor variação entre a mediana (P50%) e o percentil 75% de apenas 2,5%, já para o CSR está variação foi de 6,4%.



**Figura 32:** Correlação do CRI x CSR e estatística descritiva dos resultados do *box test*

No gráfico de correlação com os 16 ensaios realizados nos *box test*, a reta obtida também demonstra a correlação negativa, assim como encontrado nos resultados do FSA, reafirmando a correlação inversa entre CRI e CSR. Obteve-se ainda um coeficiente de correlação de  $r = -0,8661$ , caracterizando como forte a correlação existente entre os dois parâmetros.

Os resultados das medidas de dispersão dos ensaios realizados no *box test*, verifica-se novamente maior amplitude e desvio padrão para o CSR, com valores de 17,86 e 4,21% (Figura 32), respectivamente. O melhor valor de CRI alcançado foi de 26,63% no ensaio 06, com a mistura de 3% de plástico e 0,5 % de óleo, e o pior foi no branco de campo do ensaio 05 com 35,08%. Os percentis 75 % para o CSR foi de 56,7% e para o CRI de 33,24%.

Novamente a média aritmética e mediana se apresentaram muito próximas para o CSR e uma diferença de 1,5 % no CRI. Cabe destacar, que esta pequena variação nas medidas de tendência central foram identificadas em ambos parâmetros, tanto nos ensaios realizados no FSA quanto nos de *box test*.

Outro ponto relevante observado foi a ocorrência de maiores valores das medidas de dispersão para o CSR, demonstrado desta forma ser um parâmetro com maiores variações.

Sendo assim, verificou-se que a premissa apresentada por alguns autores também foi identificada neste trabalho, quando em ambos ensaios de FSA e *box test* foram encontrados uma forte correlação entre CRI e CSR.

#### **5.4 Ganhos ambientais e econômicos**

A siderurgia é considerada uma atividade intensiva na consumo de energia, sendo responsável por 5 a 9% da energia consumida no país. O coque e o carvão vegetal tradicionalmente são responsáveis por 60% do total da energia consumida no setor (CGEE, 2010).

As usinas integradas a coque correspondem a 67,8% do mercado brasileiro. Dentro do processo produtivo, o coque, influência com um custo de produção de 30 a 40%. Segundo a EPE em 2010 foram consumidas 11.182.000 t de carvão mineral para coqueificação no Brasil. Se considerarmos a substituição de carvão pelos percentuais apresentados neste trabalho, teríamos as seguintes quantidades de recuperação de plástico e possíveis ganhos estimados devido a redução de aquisição de carvão, conforme apresentado na tabela 20.

**Tabela 20:** Quantidade potencial de plásticos reciclados e possíveis ganhos financeiros devido a não aquisição do carvão mineral

| Percentuais | Quantidade de plástico (t/ano) | Ganho anual (USD) |
|-------------|--------------------------------|-------------------|
| 1%          | 111.820                        | 27.955.000        |
| 2%          | 223.640                        | 55.910.000        |
| 3%          | 335.460                        | 83.865.000        |

**Obs.:**

- 1- Custo estimado da tonelada de carvão mineral de US\$ 250,00;
- 2- Não foram considerados os custos de obtenção, transporte e beneficiamento dos plásticos;

A partir da tabela verifica-se ganhos significativos decorrentes exclusivamente da redução dos custos com a aquisição de carvão. Contudo, destaca-se que esta simulação dos possíveis ganhos financeiros é meramente elucidativa, devendo ser realizado um estudo econômico mais abrangente considerando ganhos de processo e possíveis despesas com triagem, processamento e transporte dos plásticos. Segundo Gorni (2004) este processo poderá se tornar viável com a promulgação de políticas públicas que estabeleçam aos fabricantes e transformadores de material plástico a obrigatoriedade de reprocessarem seus produtos após o fim de sua vida útil, assim como no Japão e na Alemanha. Neste contexto, com o estabelecimento da nova Política Nacional de Resíduos Sólidos através do cumprimento do princípio da logística reversa, esta alternativa poderá se tornar atrativa.

Além disto, outros fatores que contribuiriam para a aceleração deste processo seriam a criação de instrumentos de incentivos fiscais para empresas que utilizassem plásticos em suas coquerias, ou até mesmo o estabelecimento de metas de redução do consumo de energia, como instituído no Japão.

Do ponto de vista da geração das emissões, destaca-se a segurança operacional deste processo, uma vez que a maioria das empresas possuem robustos sistemas de limpeza e tratamento dos gases. Em algumas empresas há ainda plantas carboquímicas, onde os hidrocarbonetos gerados são destilados obtendo-se diversos subprodutos, inclusive a nafta que é matéria-prima para indústria de fabricação de polímeros. Nestes casos, além da reciclagem energética dos plásticos também seria realizada, indiretamente, a reciclagem química.

Levando-se em consideração a redução da quantidade de plásticos dispostos em aterro sanitário o do consumo de carvão, caberia ainda o desenvolvimento de um estudo avaliando a quantidade de emissões de CO<sub>2</sub> evitadas.

Quanto a utilização do óleo vegetal no processo, a aplicação de 0,5 % representaria um total de 55.910 toneladas de óleo por ano. Considerando uma densidade de 915 kg/m<sup>3</sup> teríamos a utilização de 61 milhões de litros de óleo usado por ano. Isto evitaria a contaminação dos recursos hídricos e do solo, devido ao despejo na água ou em aterros.

Desta forma, ficam evidenciados os diversos ganhos que este tipo de reciclagem de plásticos e óleo vegetal poderia trazer para o meio ambiente e toda a sociedade.

Cabe destacar que a utilização de plástico em qualquer processo de coqueificação deve ser precedida de uma avaliação técnica, com o intuito de verificar a condição estrutural das baterias de coque, uma vez que a adição de materiais nas misturas de carvão pode aumentar a pressão nas paredes dos fornos. Portanto, o tipo da coqueria, idade das baterias, condição dos refratários, entre outros fatores, devem ser verificados.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com a pesquisa desenvolvida, pode-se concluir:

- A mistura de plástico utilizada, simulando a composição dos plásticos existentes nos RSU do Brasil, demonstrou-se viável tecnicamente considerando os resultados obtidos de qualidade do coque;
- Não foram verificados melhoria do CRI e CSR em função do inserção de óleo na mistura, devido a redução de finos e da elevação da densidade de carga.
- Os resultados de CSR com misturas de plásticos obtidos no forno de soleira aquecida apresentaram um valor médio de 52,3% e nos ensaios de *box test* de 54,9%, coerentes com os tipos de ensaios desenvolvidos.
- A reatividade do coque avaliada através do CRI variou de 26,6 a 35,79%, demonstrando-se mais reativo principalmente no forno de soleira aquecida por trabalhar com temperaturas inferiores e menor tempo de processo;
- Verificada variações de CSR superiores a 15% e de CRI de 1 a 7% em relação aos valores usuais obtidos em fornos industriais, ocasionada por diferenças de temperatura, densidade de carregamento, regime de aquecimento e combustíveis utilizados.
- Nas análises químicas de cinzas, enxofre e material volátil do coque, foram verificadas pequenas oscilações nos resultados de enxofre para os ensaios realizados no *box test* e variações maiores para os resultados de matéria volátil no forno de soleira aquecida. Estas variações maiores foram observadas devido à permanência de matéria orgânica, uma vez que o FSA não consegue atingir temperaturas de super-coqueificação;
- Dentre os percentuais de plásticos utilizados, as misturas com 3% apresentaram resultados de CSR mais estáveis. Não foi possível identificar o melhor percentual a ser utilizado, tendo em vista a ocorrência de oscilações nos valores encontrados. Sendo assim, a realização de um número maior de experimentos com a mesma mistura, utilizando uma massa de 250 kg no forno piloto, possibilitaria uma melhor identificação do comportamento da variação destes percentuais de plásticos.

- Finalmente, assim como descrito por outros autores, a inserção de plásticos na mistura de carvões traz ganhos ou equivalência nos valores de CSR e CRI do coque, quando comparados aos resultados de misturas sem plásticos. A utilização de plásticos em coqueria apresenta-se como uma alternativa relevante do ponto de vista ambiental para reciclagem energética de plástico, considerando, principalmente, o desperdício de energia com a não reciclagem de aproximadamente 5,2 milhões de toneladas de plástico por ano no Brasil e os diversos impactos causados por estes resíduos ao meio ambiente.

## 7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Visando obter maiores informações e subsídios para futuras pesquisas acerca do reaproveitamento energético de plástico, recomenda-se:

- Realizar estudos com maiores quantidades de plástico e carvão, visando descobrir o melhor percentual de plásticos a serem utilizados;
- Avaliar o potencial de redução dos custos operacionais de produção do coque, e a redução de emissões de CO<sub>2</sub> alcançadas;
- O desenvolvimento de um estudo que avalie a viabilidade econômica da utilização de plásticos em coquearias, bem como a necessidade do desenvolvimento de políticas públicas que propiciem a reciclagem destes plásticos nas siderúrgicas nacionais, evitando assim o desperdício de energia existentes nestes materiais.
- Monitorar os gases gerados durante o processo de coqueificação e as emissões atmosféricas finais, avaliando os possíveis impactos sobre o meio ambiente e a eficiência dos principais sistemas de limpeza dos gases utilizados em coquearias convencionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABID, 2008). *Panorama Setorial Plástico*. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Relatório%20Plásticos.pdf>>. Acesso em 09 de janeiro de 2012.

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABID, 2009). *Estudos Setoriais de Inovação*. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Relat%C3%B3rio%20Complexos%20Industriais%20Ligados%20%C3%A0%20Energia.pdf>>. Acesso em 09 de janeiro de 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-388 – Standard Classification of Coals by Rank*. Conshohocken, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-2014 – Standard Test Method for Expansion or Contraction of Coal by the Sole-Heated Oven*, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-5341 – Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR)*. Conshohocken, 1999.

Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST, 2010). *Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Disponível em: <[http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL\\_2010.pdf](http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL_2010.pdf)>. Acesso em 09 de setembro de 2011.

Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos (ABRELPE, 2010). *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf>>. Acesso em 09 de setembro de 2011.

Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM, 2008). *Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: NT Carvão e Coque*. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/rede\\_carvao/21%20Nota%20tecnica\\_Carvao%20Mineral%20e%20Coque\\_03.pdf](http://www.ufrgs.br/rede_carvao/21%20Nota%20tecnica_Carvao%20Mineral%20e%20Coque_03.pdf)>. Acesso em 11 de outubro de 2011.

BELO HORIZONTE. Câmara Municipal de Belo Horizonte. Lei nº. 9789 de 11 de dez. de 2009. Institui a Política Municipal de Coleta, Tratamento e Reciclagem de Óleo e Gordura de Origem Vegetal ou Animal. Disponível em: <<http://portal6.pbh.gov.br/dom/iniciaEdicao.do?method=DetalheArtigo&pk=1018148>>. Acesso em 14 de janeiro de 2012.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº. 12305 de 02 de ago. de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em 14 de janeiro de 2012.

CASAGRANDE, Cátia Moreira. *Avaliação dos Parâmetros de CRI e CRS do Coque Produzido em Forno Industrial, Forno de Soleira Aquecida e Box Test*. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

CARNEIRO, R. T. S. O papel do coque no alto-forno. In.: Programa de Educação Continuada. São Paulo: ABM, 2003. p. 1-9.

CHAVES, A. P. Britagem e Moagem de carvão. Curso da ABM; São Paulo, 2002.

- COELHO, R. J. *C Modelos de Previsão de Qualidade Metalúrgica do Coque a Partir da Qualidade de Carvões Individuais e do Coque Obtido no Forno Piloto de Coqueificação*. 2003. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.
- COSTA, Paula Alexandra da Conceição. *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. 2006. 309 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.
- DIEZ, M.A.; MELENDI, S.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking. *Fuel*, v. 88, p. 1937-1944, 2009.
- ECO ÓLEO, (2011). <http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>>. Acesso em 02 de março de 2012.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2009). *Biodiesel-Inovação para sustentabilidade*. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/855547>>. Acesso em 22 de março de 2012.
- Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2008). *Aproveitamento Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos de Campo Grande*. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/S%C3%A9rie%20Estudos%20de%20Energia/20081208\\_1.pdf](http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/S%C3%A9rie%20Estudos%20de%20Energia/20081208_1.pdf)>. Acesso em 22 de setembro de 2011.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM, 2009). *Plano de Gerenciamento Integrado do Resíduo Óleo de Cozinha*. Disponível em: <<http://www.minasmenosresiduos.com.br/doc/infoteca/Cadernos%20Técnicos/Cartilha-residuos-oleo-de-cozinha.pdf>>. Acesso em 11 de novembro de 2011.
- FERREIRA, O. M. E RABELO, R. A, (2008). *Coleta seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial*. Disponível em: <<http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/Continua/COLETA%20SELETIVA%20DE%20%C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20PARA%20AP%E2%80%A6.pdf>>. Acesso em 11 de fevereiro de 2012.
- FREUDENRICH, C. *Como funciona o plástico*. Disponível em: <<http://ciencia.hsw.uol.com.br/plastico.htm>>. Acesso em 13 de outubro de 2011.
- GORNI, A. A. *Perfil Aproveitamento de Plástico Pós-consumo na Forma de Combustível para Altos-fornos e Coqueria*. Disponível em: <[http://www.gorni.eng.br/Gorni\\_PlastInd\\_Jan2006.pdf](http://www.gorni.eng.br/Gorni_PlastInd_Jan2006.pdf)>. Acesso em 13 de fevereiro de 2011.
- GORNI, A. A. Siderúrgicas são o novo espaço para reciclagem energética de plásticos. *Plástico Industrial*, v. 65, p. 84-100, 2004.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS-IPT; COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM-CEMPRE. *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2. ed. São Paulo: Páginas & Letras, 2000. 335 p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 589 – Hard coal - Determination of total moisture*. 2008.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 1171 Solid mineral fuels - Determination of ash*. 2010.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 562 Hard coal and coke - Determination of volatile matter*. 2010.

- KATO, K; NAMURA, S.; UEMATSU, H. Development of waste plastics recycling process using coke ovens. *ISIJ International*, v. 42, p. 10-13, 2002.
- KUNITA, Marcos Hiroiuqui. *Enxertia de metacrilato de glicidila em filmes poliméricos por processo com fluidos supercríticos*. 2005. 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- LIAO, H. Q.; YU, G.W.; ZHAO, P.; HE, Y. B.; CAI, J. J.; LI, B. Q. New process of co-coking of waste plastics and blend coal. *Coke Oven Managers*, p. 1-6, 2006.
- MELENDI, S.; DIEZ, M.A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical. *Fuel*, p. 1-8, 2011.
- MONTEIRO, M. R. Fabricação do coque metalúrgico. In.: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, 1980. p.147-207.
- NETO, Tobias Rodrigues. *C Uma Metodologia para Elaboração de Compra de Carvão em Empresas Siderúrgicas Brasileiras*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. *Deser*, v. 159, p. 1-10, 2007.
- NOGUEIRA, G. R. E BEBER, J. *Proposta de metodologia para o gerenciamento de óleo vegetal residual oriundo de frituras*. Disponível em: <[http://www.unicentro.br/graduacao/deamb/semana\\_estudos/pdf\\_09/PROPOSTA%20DE%20METODOLOGIA%20PARA%20O%20GERENCIAMENTO%20DE%20D3LEO%20VEGETAL%20RESIDUAL%20ORIUNDO%20DE%20FRITURAS.pdf](http://www.unicentro.br/graduacao/deamb/semana_estudos/pdf_09/PROPOSTA%20DE%20METODOLOGIA%20PARA%20O%20GERENCIAMENTO%20DE%20D3LEO%20VEGETAL%20RESIDUAL%20ORIUNDO%20DE%20FRITURAS.pdf)>. Acesso em 14 de fevereiro de 2012.
- O GLOBO, (2011). Reportagem Aço e Óleo Usado <http://oglobo.globo.com/blogs/ecoverde/posts/2011/02/17/aco-oleo-usado-363860.asp>>. Acesso em 02 de março de 2012.
- Organisation de Coopération et de Développement Économiques, (OECD, 2007). *OECD Environmental Data Données OCDE sur l'environnement*. Disponível em: <<http://www.oecd.org/dataoecd/22/58/41878186.pdf>>. Acesso em 11 de Janeiro de 2012.
- Organisation de Coopération et de Développement Économiques, (OECD, 2011). *Economic, Environmental and Social Statistics*. Disponível em: <[http://www.oecd-ilibrary.org/economics/oecd-factbook\\_18147364](http://www.oecd-ilibrary.org/economics/oecd-factbook_18147364)>. Acesso em 28 de Junho de 2012.
- OKUWAKI, A. Feedstock recycling of plastics in Japan. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, p. 981-988, 2004.
- Plastic Waste Management Institute, (PWMI, 2009). *An Introduction to Plastic Recycling*. Disponível em: < [http://www.pwmi.or.jp/ei/plastic\\_recycling\\_2009.pdf](http://www.pwmi.or.jp/ei/plastic_recycling_2009.pdf)>. Acesso em 11 de Janeiro de 2012.
- PIVA, A. M.; WIEBECK, H. *Reciclagem do Plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 107 p.
- SÃO PAULO. Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo. Lei nº. 12047 de 21 de set. de 2005. Institui Programa Estadual de Tratamento e Reciclagem de Óleos e Gorduras de Origem Vegetal ou Animal e Uso Culinário. Disponível em: < [http://www.cqgp.sp.gov.br/gt\\_licitacoes/legislacao/lei\\_12047\\_05.htm](http://www.cqgp.sp.gov.br/gt_licitacoes/legislacao/lei_12047_05.htm) >. Acesso em 14 de janeiro de 2012.
- SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. *Química Nova*, v. 28, p. 65-72, 2005.
- SOUZA, M. C.; GORAYEB, D. S. Uma agenda de competitividade para a indústria paulista: setor de transformados plásticos. Campinas: NEIT, 2008.

- SOUZA, L. O. B. *Características de Coques Oriundos de Diferentes Condições de Coqueificação e Suas Influências Sobre a Reação com CO<sub>2</sub>*. 1988. 500 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1988.
- SILVA, Odilon José da. *Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria*. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- SILVA, Guilherme Lizieiro Ruggio da. *Otimização da Mistura de Carvões na Produção de Coque Metalúrgico*. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- ULHÔA, M. B. Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno. *Coal & Coke e-mentoring*, 2003.
- ULHÔA, M. B. Aplicação de petrografia de carvão na siderurgia. Carvão metalúrgico para a siderurgia. Volta Redonda: ABM, 1992.
- VIANA FILHO, Olney Amorim. *Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- VIEIRA, Ronan Miller. *Do Carvão ao Coque: Estudo de Caso Sobre o Processo de Coqueificação*. 2009. 80 f. Monografia (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Centro Universitário Vila Velha, Vila Velha, 2009.
- XAVIER, L. H; CARDOSO, R.; MATOS, R. M.; ADISSI, P. J. Legislação ambiental sobre destinação de resíduos sólidos: o caso das embalagens plásticas pós-consumo. In: XIII SIMPEP, 2008, Bauru. *Anais...* Bauru: 2006.
- ZANIN, M.; MANCINI, S. D. *Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos gerais e tecnologia*. 2 ed. São Carlos: EdUFSCar, 2009. 143 p.