

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,

MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

**Aplicação do processo de pirólise para
valoração, cogeração de energia e tratamento
de resíduos**

Artur Tôrres Filho

Belo Horizonte

2014

**Aplicação do processo de pirólise para
valoração, cogeração de energia e tratamento
de resíduos**

Artur Tôrres Filho

Artur Tôrres Filho

**Aplicação do processo de pirólise para
valoração, cogeração de energia e tratamento
de resíduos**

Tese 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 Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de resíduos sólidos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liséte Celina Lange

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto Caldeira Bandeira de Melo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2014

T693a

Tôrres Filho, Artur.

Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos [manuscrito] / Artur Tôrres Filho. – 2014. 173 f., enc.: il.

Orientadora: Liséte Celina Lange.

Coorientador: Gilberto Caldeira Bandeira de Melo.

Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.166-173.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Pirólise – Teses. 3. Resíduos sólidos - Teses. I. Lange, Liséte Celina. II. Melo, Gilberto Caldeira Bandeira de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos

ARTUR TÔRRES FILHO

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profa LISÉTE CELINA LANGE - Orientadora

Prof. GILBERTO CALDEIRA BANDEIRA DE MELO - Coorientador

Profa MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Prof. MARCELO BORGES MANSUR

Prof. MANOEL FERNANDES MARTINS NOGUEIRA

Prof. CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Profª. Liséte Celina Lange
Orientadora

Belo Horizonte, 26 de março de 2014.

AGRADECIMENTOS

À professora Liséte, pela acolhida, orientação e incentivo, durante toda a jornada.

Ao professor Gilberto, pela orientação e apoio na coordenação dos projetos de pesquisa.

Aos professores Mônica e Manoel, pelas contribuições durante a etapa de qualificação.

À professora Sílvia pela contribuição na aplicação das ferramentas estatísticas.

Aos professores, colegas de pós-graduação e funcionários do DESA/UFMG, pela amizade e disponibilidade.

Aos sócios da Engenho Nove, José Andrade e Francisco, pela confiança neste projeto.

Aos colegas da Engenho Nove, Paulo Roberto, Aguinaldo, Fátima, Raquel, Mariana, Aracele, Juliana, Lúcia, Paula, Marcela, Júlia e Victor, por todo o apoio e colaboração.

Ao Lucas, pelo apoio, acompanhamento nas pesquisas e na formatação da tese, que proporcionaram a estruturação do trabalho.

Ao Alan, pelas contribuições na montagem, operação da planta de pirólise e coleta de dados.

Aos bolsistas do projeto, Alison, Gilberto, Pedro e Estér, pelo empenho nos trabalhos.

À Adriana e Vani do Laboratório Akvos, pela amizade e pelo profissionalismo na realização das análises laboratoriais.

À GIZ, em especial ao Victor, pela disponibilização de recursos para as visitas técnicas internacionais e apoio ao projeto.

À empresa SEGMA, pelo rigor técnico nas campanhas de amostragem, medições e disponibilização da equipe técnica, equipamentos de campo e laboratório.

À CEMIG e FAPEMIG, pela disponibilização dos recursos para a realização das pesquisas de cogeração de energia com resíduos sólidos urbanos.

À Prefeitura Municipal de Belo Horizonte, SLU e Ecobrás, pela disponibilização dos recursos e estrutura física para realização das pesquisas de tratamento de resíduos de serviços de saúde.

Às empresas JBS e Curtume Kaparaó, pela disponibilização das visitas técnicas, nos levantamentos de campo e fornecimento de material para as pesquisas.

À Samarco, em especial ao engenheiro Gustavo, pelo acompanhamento e disponibilização da estrutura física da planta piloto de pelotização e estrutura laboratorial, fundamentais para a etapa de aplicação dos resíduos de couro carbonizados no processo metalúrgico.

Aos meus pais, Grace e Arthur, por minha formação e pelo exemplo.

À minha esposa Patrícia, pelo companheirismo e dedicação.

Aos meus filhos, Vítor, Guilherme e Eduardo, pelas respostas às expectativas.

“A melhor maneira de prever o futuro é inventá-lo.”

Alan Kay

RESUMO

O processo de pirólise caracteriza-se pela degradação térmica de material orgânico em uma atmosfera com ausência ou deficiência de oxigênio. Na busca por soluções para o tratamento de resíduos, foi desenvolvido um projeto de pesquisa pela Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, em parceria com instituições cotitulares para o estudo da aplicação do processo de pirólise em resíduos, o qual proporcionou o depósito de patente da tecnologia denominada “processo pyrolix”. O trabalho encontra-se estruturado em três capítulos para aplicação do tratamento térmico de resíduos por pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos. Apresenta-se na primeira abordagem um estudo com o produto obtido a partir da aplicação da pirólise em resíduos de couro curtido ao cromo. O estudo do potencial de utilização do Resíduo de Couro Carbonizado (RCC) em processos metalúrgicos para produção de pelotas de minério de ferro foi investigado e os resultados demonstraram a viabilidade técnica para utilização do produto como fonte de energia, com recuperação do cromo nos ensaios de produção de pelotas de até 76,47%. As pelotas com 25% de substituição do carbono fixo contido no carvão mineral apresentaram valor médio de 344 kgf.pelota⁻¹ nos ensaios de resistência à compressão, contra 300 kgf.pelota⁻¹ para as pelotas padrão. Em outro capítulo, apresenta-se uma avaliação do potencial de cogeração de energia elétrica no tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU), em dois cenários. No primeiro cenário, em uma configuração integrada entre uma planta de pirólise e um módulo de geração de energia que utiliza o ciclo orgânico de Rankine (ORC), o Resíduo Urbano Carbonizado (RUC) é utilizado como fonte de energia, proporcionando o auto suprimento de 34% da demanda de energia elétrica do sistema. No segundo cenário, o RUC é encaminhado para suprimento de uma central termoelétrica externa à planta de pirólise, em substituição aos combustíveis tradicionais. Essa alternativa aplicada a todos os municípios mineiros com população inferior a 30 mil habitantes apresentou potencial para suprimento de uma central termoelétrica com capacidade instalada de 111 MW. Finalmente, é apresentada a avaliação técnica e ambiental do tratamento de Resíduos de Serviços de Saúde (RSS) por pirólise. O Resíduo de Saúde Carbonizado (RSC) apresentou características compatíveis com a classe IIA – não inerte, de acordo com as normas brasileiras. A tecnologia empregada demonstrou maior segurança ambiental na terceira condição de operação testada, em relação às emissões de gases, levando-se em consideração o valor obtido na concentração de dioxinas e furanos de 0,0162 ng.Nm⁻³. Os estudos demonstram o potencial para aplicação da pirólise na área industrial e na área de gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, incluindo os RSS, visando contribuir dessa forma para o avanço do conhecimento científico na aplicação desse processo de tratamento térmico.

PALAVRAS CHAVE: Pirólise, valoração de resíduos, cogeração de energia com resíduos, tratamento térmico de resíduos.

ABSTRACT

Pyrolysis process is characterized as the thermal degradation of organic matter in an atmosphere with absence or deficiency of oxygen. Looking for solutions for waste treatment, the Federal University of Minas Gerais – UFMG developed a research project in partnership with private institutions to study the application of the pyrolysis process in wastes, which resulted in a patent of the technology called “pyrolix process”. This work is composed of three chapters applying waste thermal treatment by pyrolysis to valuation, electricity cogeneration and waste treatment. At first, a study of the final product from pyrolysis of leather waste tanned with chromium is presented. The study of potential application of the carbonized leather waste (RCC) in metallurgical processes for production of iron ore pellets was investigated, and the results demonstrated technological feasibility of the application of the product as an energy source, with chromium recovery up to 76,47% in the iron ore pellets production tests. The pellets produced with replacement of 25% of the carbon contained in the mineral coal resulted in a mean value of 344 kgf.pellet⁻¹ in the compression resistance tests against 300kgf.pellet⁻¹ in the standard pellets. In another chapter, an assessment of the electricity generating potential in the treatment of MSW in two different conditions is presented. In the first situation, the carbonized municipal waste (RUC) is used as energy source, providing 34% of the plant electricity demand, in an integrated setting of a pyrolysis plant and an Organic Rankine Cycle (ORC) module, used for the electricity generation. In the second situation the carbonized product is used to generate electricity in a thermoelectrical plant located in a different site, in replacement to the traditional fuels. Applying this route in all Minas Gerais’s cities under 30.000 inhabitants has demonstrated potential to supply a thermoelectrical plant with nominal capacity of 111 MW. At last, the technical and environmental evaluation of the pyrolysis treatment health waste is presented. The carbonized health waste (RSC) was characterized as class IIA waste – not inert, in Brazilian standards. The greatest results regarding environmental safety were obtained in the third tested operation condition, concerning atmospheric emissions of pollutants, and the concentration of dioxins and furans obtained was 0,0162 ng.Nm⁻³. The studies have shown great potential for pyrolysis application in industrial and in MSW management - including health waste - contributing to the advancement of scientific knowledge of heat treatment process application.

KEYWORDS: Pyrolysis process, waste valuation, energy cogeneration with wastes, waste thermal treatment.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1.	Contextualização do processo de pirólise.....	24
2.1.1.	Tecnologia Pyrolix	26
2.2.	Processo de pirólise aplicado aos resíduos de couro	27
2.2.1.	Processo industrial de curtimento de couros e geração de resíduos	27
2.2.2.	Principais fontes de cromo e utilização do cromo na área industrial	32
2.2.3.	Tipos de tratamento aplicados aos resíduos de couro	36
2.2.4.	Fontes de carbono utilizadas em processos metalúrgicos	41
2.2.5.	Utilização de carbono em processos de aglomeração de minério de ferro	44
2.3.	Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos e cogeração de energia	47
2.3.1.	Processos biológicos de tratamento de RSU como alternativa para geração de energia	47
2.3.2.	Processos térmicos de tratamento de RSU como alternativa para geração de energia	49
2.3.3.	Utilização do ciclo orgânico de Rankine para cogeração de energia elétrica	54
2.4.	Tratamento térmico de resíduos de serviços de saúde.....	65
2.5.	Referências bibliográficas	68
3.	APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO TRATAMENTO E VALORAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO COM CURTIMENTO AO CROMO	80
3.1.	Introdução	80
3.2.	Objetivos.....	82
3.2.1.	Objetivo geral.....	82
3.2.2.	Objetivos específicos	82
3.3.	Material e métodos	83
3.3.1.	Primeira etapa: Levantamentos de campo e coleta de amostras	83
3.3.2.	Segunda etapa: Pirólise de resíduos	84
3.3.3.	Terceira etapa: Ensaios de produção minero-metalúrgica	87
3.4.	Resultados e discussão	96
3.4.1.	Avaliação dos carvões utilizados nos ensaios metalúrgicos	96
3.4.2.	Avaliação dos ensaios de produção minero-metalúrgica	98
3.4.3.	Percentual de recuperação do cromo nos experimentos	104
3.5.	Conclusões.....	105
3.6.	Referências bibliográficas	106
4.	POTENCIAL ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE APLICADO AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS EM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES.....	110
4.1.	Introdução	110
4.2.	Objetivos.....	111
4.2.1.	Objetivo geral.....	111
4.2.2.	Objetivos específicos	111
4.3.	Material e Métodos	112
4.3.1.	Primeira etapa: Experimental.....	113
4.3.2.	Segunda etapa: Simulação de cenários	114
4.4.	Resultados e discussão	118

4.4.1. Caracterização do RUC quanto aos parâmetros da legislação internacional para utilização do produto como RDF.....	118
4.4.2. Simulação de cenários para plantas de tratamento de RSU por pirólise com geração de energia	122
4.5. Conclusões.....	140
4.6. Referências bibliográficas	141
5. APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE SERVIÇOS DE SAÚDE.....	144
5.1. Introdução.....	144
5.2. Objetivos.....	145
5.2.1. Objetivo geral.....	145
5.2.2. Objetivos específicos	146
5.3. Material e métodos	146
5.4. Resultados e discussão	151
5.5. Conclusões.....	159
5.6. Referências bibliográficas	160
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	164
ANEXO 1: DADOS DE ENTRADA E MEMORIAL DE CÁLCULO DO SOFTWARE ACOMB 5 PARA A CONFIGURAÇÃO 1 (CAPÍTULO 4).....	167
ANEXO 2: DADOS DE ENTRADA E MEMORIAL DE CÁLCULO DO SOFTWARE ACOMB 5 PARA A CONFIGURAÇÃO 2 (CAPÍTULO 4).....	171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grupo de fulões: operação de carga de peles para processamento	29
Figura 2 – Fluxos básicos principais de um curtume	30
Figura 3 – Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento de couros recém curtidos ao cromo (“wet-blue”), para ajuste de sua espessura.	31
Figura 4 - Serragem / pó / farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior	31
Figura 5 – Emprego da cromita em diferentes setores industriais.....	33
Figura 6 – Fluxograma esquemático da produção de ferro cromo alto carbono em fornos elétricos a arco submerso.....	35
Figura 7 – Perda de massa dos resíduos em diferentes atmosferas com O ₂	39
Figura 8 - Termogravimetria em resíduos de couro sob diferentes condições	40
Figura 9 - Fluxograma de uma planta de pelotização.....	46
Figura 10 – Turbina em operação com fluido orgânico com capacidade de geração de 1,8MW utilizando cavacos de madeira como combustível, em Warndt, Alemanha.	55
Figura 11 – Módulo ORC montado sobre chassi com capacidade de geração de 0,6MW em operação utilizando cavacos de madeira como combustível, em Hidelsheim, Alemanha. Fabricante: Maxxtec	56
Figura 12 – Módulo ORC montado em container com capacidade de geração de 46 kW em operação utilizando calor residual de motor de combustão interna, em propriedade rural de Hedeper, Alemanha. Fabricante: GMK.....	56
Figura 13 – Painel de supervisão e controle do módulo ORC com capacidade de geração de 46 kW em operação utilizando calor residual de motor de combustão interna, em propriedade rural de Hedeper, Alemanha. Fabricante: GMK.....	57
Figura 14 - Modelo básico de ORC.....	59
Figura 15 - Eficiência térmica para o ciclo ORC	59
Figura 16 - Efeitos da entrada do evaporador na saída da turbina para HCFC-123 e água	60
Figura 17 – Valores de eficiência obtidos com o ORC operando com fluidos de trabalho R-12, R-123, R-134a em diferentes pressões na entrada da turbina	61
Figura 18 – Diagrama T-S para o ciclo de Rankine	63
Figura 19 – Fluxograma de uma microcentral cogeneradora inserida em uma planta de carbonização de madeira reflorestada.....	64

Figura 20 – Fluxograma dos procedimentos metodológicos da pesquisa com pirólise de resíduos de couro	83
Figura 21 – Aparato experimental utilizado	86
Figura 22 – Misturador mecânico.....	90
Figura 23 – Disco de pelotização	90
Figura 24 – Formação das pelotas cruas no disco piloto.....	90
Figura 25 – Visão esquemática do <i>pot grate</i>	91
Figura 26 – Carregamento do forno tipo “ <i>pot grate</i> ”	92
Figura 27 – Forno tipo “ <i>pot grate</i> ”	93
Figura 28 – Abertura do forno.....	93
Figura 29 – Descarga do forno	93
Figura 30 – Prensa hidráulica com êmbolo em teste de compressão de pelota.....	94
Figura 31 – Tambor de abrasão utilizado no teste de tamboramento.....	95
Figura 32 – Média (kgf.pelota^{-1}) no teste de resistência à compressão -16,0 + 12,5 mm e percentual de pelotas abaixo de $200 \text{ kgf.pelota}^{-1}$ no teste	101
Figura 33 – Imagens geradas em microscópio ótico da seção transversal das pelotas produzidas com diferentes percentuais de substituição de carbono fixo contido no carvão mineral.....	102
Figura 34 – Análise microestrutural: corte na região central das pelotas.....	102
Figura 35 – Fluxograma de procedimentos metodológicos adotados	112
Figura 36 – Representação esquemática do processo “ <i>pyrolix</i> ”.....	113
Figura 37 - Fluxograma da Configuração 1	115
Figura 38 – Fluxograma da Configuração 2.....	117
Figura 39 – Balanço de massa do processo de pirólise de RSU na configuração 1	125
Figura 40 – Representação esquemática da troca de calor entre os gases de combustão e o fluido térmico no aquecedor.....	127
Figura 41 – Balanço de massa e energia da configuração 1	132
Figura 42 – Balanço de massa da configuração 2	136
Figura 43 – Balanço de massa e de energia da configuração 2	137

Figura 44 – Procedimentos metodológicos da pesquisa de pirólise de RSS	146
Figura 45 – Fluxograma do processo de pirólise.....	147
Figura 46 – Pesagem e carregamento	148
Figura 47 – Fornalha e combustores.....	148
Figura 48 – Sistema primário de lavagem de gases	148
Figura 49 – Controlador lógico programável	149
Figura 50 – Descarga do reator e pesagem do produto carbonizado.....	150
Figura 51 – Massa processada de RSS em relação ao consumo específico de combustível..	152
Figura 52 – Produto carbonizado obtido no processo de pirólise.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geração anual de resíduos de couro curtido ao cromo por Estado.....	32
Tabela 2 – Tipos de ligas metálicas de cromo.....	35
Tabela 3 – Análise elementar das cinzas de incineração de aparas de couro.....	37
Tabela 4 – Concentrações de cromo nos resíduos de couro antes e após a pirólise.....	41
Tabela 5 – Valores médios dos rendimentos gravimétricos, de carbono fixo, de materiais voláteis, de cinza e de fósforo no carvão, para carbonização de madeira, de madeira com casca e de casca, em função das classes de diâmetro (<i>Eucalyptus grandis</i>).....	42
Tabela 6 – Geração de resíduos sólidos urbanos nos municípios brasileiros por faixa de população.....	49
Tabela 7 – Geração <i>per capita</i> de RSU por porte do município.....	49
Tabela 8 – Poder calorífico obtido do produto carbonizado de RSU submetido ao processo de pirólise a diversas temperaturas.....	50
Tabela 9 – Composição do gás obtido a partir da pirólise de RSU com diferentes granulometrias a 900 °C.....	51
Tabela 10 – Percentuais de substituição da massa de carbono fixo contido no carvão mineral na produção das pelotas.....	88
Tabela 11 – Massas dos componentes da mistura e das pelotas produzidas nos três ensaios..	89
Tabela 12 – Percentuais contidos de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, PCI e PCS dos dois tipos de carvões utilizados nos testes.....	97
Tabela 13 – Percentuais das faixas granulométricas, superfície específica e peso específico dos dois tipos de carvões.....	98
Tabela 14 – Registro das temperaturas máximas do processo de queima das pelotas, em °C.	98
Tabela 15 – Percentuais de carbono fixo e aportes térmicos das misturas para produção de pelotas.....	99
Tabela 16 – Substâncias e elementos químicos analisados nas pelotas queimadas nos três ensaios de produção (percentuais).....	99
Tabela 17 – Resultados dos testes físicos de compressão e tamboramento realizados nos três ensaios de produção de pelotas.....	100
Tabela 18 - Resultado dos ensaios do grau de metalização das pelotas produzidas.....	102
Tabela 19 - Parâmetros analisados na análise microestrutural das pelotas produzidas com substituição do carbono contido no carvão mineral (%).....	103

Tabela 20 – Cálculo do percentual de recuperação de cromo total no processo de pirólise de resíduos de couro e ensaios metalúrgicos com o produto carbonizado obtido.....	104
Tabela 21 – Parâmetros analisados no RUC	118
Tabela 22 – Parâmetros de qualidade para RDF na Itália	118
Tabela 23 - Parâmetros de qualidade para RDF na Finlândia ⁽¹⁾	119
Tabela 24 - Especificações técnicas das plantas de pirólise em diferentes configurações.....	122
Tabela 25 - Entalpias (h), densidades (ρ) e calores específicos (C) do fluido térmico** em função da temperatura (T)	122
Tabela 26 – Relação de equipamentos da configuração 1 com potências unitárias e total ...	123
Tabela 27 - Relação de equipamentos da configuração 2 com potências unitárias e total.....	124
Tabela 28 – Dados dos combustíveis da fornalha da planta na configuração 1	126
Tabela 29 – Dados dos combustíveis da fornalha da planta na configuração 2	133
Tabela 30 – Capacidade instalada de geração de energia elétrica por massa de RSU processada diariamente e por habitante	139
Tabela 31 – Plantios florestais de <i>Eucalyptus</i> com percentuais de área plantada nos Estados do Brasil, em 2012.....	140
Tabela 32 – Médias das perdas de massa verificadas nos ciclos de processamento de RSS .	151
Tabela 33 – Medições de vazão, concentração de MP e NO _x nos lançamentos.....	153
Tabela 34– Concentração das substâncias SO ₂ , HCl, HBr, HF, Fluoretos, Cl ₂ , Dioxinas e Furanos nas 3 condições de operação.....	153
Tabela 35 – Concentração de metais nos gases de exaustão	154
Tabela 36 – Concentrações de contaminantes na solução de lavagem de gases.	155
Tabela 37 – Concentrações de Arsênio, Bário, Cádmio, Chumbo, Cromo total, Fluoreto, Mercúrio, Prata e Selênio no extrato lixiviado.....	156
Tabela 38 – Concentrações de Al, As, Ba, Cd, Pb, cianeto, cloreto, Cu e Cr totais, fenóis totais, Fe, fluoreto, Mn, Hg, nitrato, Ag, Se, Na, sulfato, surfactantes e Zn no extrato solubilizado.....	157
Tabela 39 – Concentrações de alguns metais e semi-metais relevantes, além de cloretos e PCBs no RSC	158

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ABQTIC – Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro;

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais;

ACASOS – Alternate Carbon Sources for Sintering of Iron Ore;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

ASTM – American Society For Testing And Material;

ATA – Agentes tensoativos aniônicos;

CBT – Conversão em baixa temperatura;

CDR – Combustível Derivado de Resíduos;

CE – Combustível Equivalente;

CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais S.A;

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos;

CHP – Combined Heat and Power;

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil;

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental;

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais;

CTRS – Central de Tratamento de Resíduos Sólidos;

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;

DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental;

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral;

DQO – Demanda Química de Oxigênio;

EPA – Environmental Protection Agency;

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos;

FAPEMIG – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais;

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente;

FeCrAC – Liga de Ferro Cromo Alto Carbono;

FeCrBC – Liga de Ferro Cromo Baixo Carbono;

FeCrEBC – Liga de Ferro Cromo Extra Baixo Carbono;

FeCrMC – Liga de Ferro Cromo Médio Carbono;

FeSiCr – Liga de Ferro Silício Cromo;

GC – Gases condensáveis;

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GM – Grau de Metalização;

GMK – Gesellschaft für Motoren und Kraftanlagen

GNC – Gases não Condensáveis;

GP – Gás de Pirólise;

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial;

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas;

ISO – International Organization for Standardization;

LTC – Low Temperature Conversion;

MP – Material particulado;

NBR – Norma Brasileira;

NO_x – Óxidos de nitrogênio;

PCB – Bifenila policlorada;

PCI – Poder calorífico inferior;

PCS – Poder calorífico superior;

pH – Potencial hidrogeniônico;

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico;

PVC – Policloreto de vinila;

RCC – Resíduo de Couro Carbonizado;

RDF – Refuse Derived Fuel;

RSC – Resíduo de Saúde Carbonizado;

RSS – Resíduos de serviços de saúde;

RSU – Resíduos sólidos urbanos;

RUC – Resíduo urbano carbonizado;

SECEX – Secretaria de Comércio Exterior;

SINDIPELES – Sindicato das Indústrias de Couros e Curtimento de Peles de Minas Gerais;

SLU – Superintendência de Limpeza Urbana;

SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater;

TGA – Análise termogravimétrica;

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais;

USEPA – United States Environmental Protection Agency.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Diante do cenário atual e da dificuldade de equalização dos custos de tratamento e disposição, riscos ambientais e redução de massa e volume dos resíduos, o processo de pirólise apresenta-se como uma opção promissora de tratamento térmico para os mais variados tipos de resíduos. A pirólise caracteriza-se pela degradação térmica do material orgânico em uma atmosfera com deficiência de oxigênio, minimizando, portanto, as emissões de poluentes formados em atmosfera oxidante, tais como as dioxinas e os furanos.

A evolução da tecnologia atual é caracterizada por um controle cada vez maior sobre as formas de produção de energia. O acesso ao suprimento energético é base importante da existência humana e essencial à satisfação das necessidades básicas da sociedade contemporânea. A diversificação da matriz energética tem se tornado um caminho a ser seguido na busca pela substituição dos combustíveis tradicionais. Em todo o mundo podem ser encontradas instalações de tratamento de resíduos integradas a unidades de geração de energia elétrica, bem como unidades de processamento de combustíveis derivados de resíduos.

Com a motivação partindo de buscas por soluções viáveis para o tratamento de resíduos, em 2005 foi desenvolvida uma proposta de projeto de pesquisa pela Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, em parceria com instituições cotitulares para o estudo da aplicação do processo de pirólise em resíduos. Os ensaios foram realizados em escala de laboratório e em escala piloto. A partir de 2009, ocorreu o depósito de uma patente pela UFMG, da tecnologia desenvolvida no projeto de pesquisa, denominada “processo pyrolix”. Dentro desse projeto, estudos preliminares indicaram que o processo de pirólise pode se consolidar como uma alternativa para valorização, cogeração de energia e tratamento de resíduos diversos, gerados em grande escala no país.

Seguindo essa linha de pesquisa, a primeira abordagem do presente trabalho apresenta a proposta de um estudo com o produto obtido a partir da aplicação da pirólise em resíduos de couro curtido ao cromo. Concentrações expressivas do elemento cromo foram verificadas na fração sólida resultante do processo, demonstrando que o metal tende a concentrar-se no produto carbonizado obtido. Como a concentração do metal após o tratamento térmico aumentou no material carbonizado, o produto obtido pode apresentar dupla aptidão para aplicação na produção metalúrgica, tanto na incorporação do metal ao produto metalúrgico, como na substituição do carvão utilizado como fonte de energia.

O estudo do potencial de utilização desse produto carbonizado em processos metalúrgicos para produção de pelotas de minério de ferro foi investigado no capítulo 3, como proposta de viabilização de uma rota tecnológica alternativa, visando o aproveitamento energético e a reinserção da fração metálica do resíduo em um processo produtivo de aplicação em escala industrial. Faz-se necessário, no entanto, um conhecimento mais profundo da composição química do produto carbonizado, obtida a partir das condições de operação do processo de pirólise e da composição do material original. A composição química do produto carbonizado, no entanto, poderia limitar aplicação em processos metalúrgicos. Como hipóteses para essa primeira etapa do trabalho, pode-se citar:

- A aplicação da pirólise no tratamento de resíduos de couro com curtimento ao cromo é viável sob o ponto de vista da recuperação do cromo no produto carbonizado obtido;
- O produto carbonizado obtido na pirólise de resíduos de couro com curtimento ao cromo pode ser utilizado como fonte de energia alternativa em processos metalúrgicos de produção em larga escala;
- O cromo contido no produto carbonizado proveniente da pirólise de resíduos de couro pode ser incorporado em produtos metalúrgicos.

A relevância dessa fase da pesquisa encontra-se relacionada à importância econômica e social da cadeia produtiva da pecuária no Brasil e no mundo, bem como ao desenvolvimento de uma proposta para valorização de um resíduo gerado em alta escala. A situação atual da disposição dos resíduos de couro no Brasil demonstra que a alternativa mais comumente utilizada consiste em destinar esses resíduos para operações de aterramento, de forma legalizada ou não.

No Capítulo 4 do presente trabalho, inserida em um projeto de pesquisa e desenvolvimento financiado pela Companhia Energética de Minas Gerais – CEMIG – e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG – é apresentada uma avaliação do potencial de geração de energia elétrica no tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU), em duas diferentes configurações. Na primeira simulação, propõe-se uma configuração integrada entre uma planta de pirólise e um módulo de geração de energia que utiliza o ciclo orgânico de Rankine (ORC). Nessa configuração, o produto carbonizado obtido no processo de pirólise de RSU é utilizado como fonte de energia para o aquecimento do reator e a energia térmica excedente no processo é utilizada para geração de energia elétrica para o auto suprimento da planta.

Diferentemente do ciclo de Rankine convencional, o ciclo orgânico de Rankine utiliza um fluido orgânico de alta massa molecular em que a transição líquido-vapor ocorre a uma temperatura menor do que a da água. Isso permite que o sistema funcione em temperaturas e pressões inferiores às temperaturas e pressões usuais, quando o fluido utilizado é a água. Basicamente, o sistema é composto por um trocador de calor (fluido térmico/fluido orgânico), uma turbina acoplada a um gerador, um condensador e uma bomba, sendo assim possível a conversão do calor excedente em eletricidade.

Na outra configuração proposta para a planta de pirólise, a exportação do resíduo urbano carbonizado para uma central termoelétrica em local distinto da instalação de tratamento, modifica o conceito usual de geração de energia elétrica a partir do aproveitamento energético dos RSU. O conceito das plantas de geração de energia elétrica com resíduos, atualmente disseminado em todo o mundo, contempla o transporte desses resíduos sem tratamento até as plantas, limitando dessa forma o raio de atuação para captação dos resíduos e conseqüentemente a escala das plantas. O processo de pirólise, por produzir um produto carbonizado biologicamente inerte com valor energético agregado, amplia as distâncias viáveis para transporte, bem como possibilita o tratamento térmico de resíduos urbanos de forma descentralizada, com aproveitamento energético em locais distintos do ponto de processamento dos resíduos. Propõe-se dessa forma, com o desenvolvimento do estudo, um novo modal energético a ser caracterizado na pesquisa, o resíduo urbano carbonizado (RUC), para ser utilizado em substituição a outros combustíveis tradicionais nas centrais térmicas de geração de energia.

Como hipóteses para essa segunda etapa do trabalho pode-se citar:

- O produto carbonizado obtido com o processo de pirólise de resíduos sólidos urbanos (RUC) pode ser utilizado como um novo modal energético em substituição aos combustíveis tradicionais em centrais termoelétricas;
- Parte da energia disponibilizada pelo processo de pirólise de RSU pode ser transformada em energia elétrica, através da integração com um módulo que utiliza o ciclo orgânico de Rankine (ORC);
- A energia elétrica gerada no módulo ORC acoplado a uma planta de pirólise pode proporcionar a auto suficiência energética do processo, apenas com a combustão do resíduo urbano carbonizado obtido na própria planta.

O problema relacionado ao gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos é um tema de grande relevância, debatido em municípios de grande, médio e pequeno porte. A proposta de

desenvolvimento de uma solução inovadora que agrega a possibilidade de geração de energia elétrica sem a limitação da escala justifica a relevância desse capítulo do trabalho, frente ao desafio a ser transposto pela sociedade no gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos.

Em outra linha de pesquisa envolvendo a aplicação do processo de pirólise, foi firmado um convênio tecnológico entre a Superintendência de Limpeza Urbana (SLU), o DESA/UFMG e uma instituição privada, para avaliação da viabilidade técnica e ambiental da aplicação do processo de pirólise para tratamento térmico de resíduos de serviços de saúde (RSS), tema a ser abordado no Capítulo 5 do presente trabalho.

O município de Belo Horizonte, com mais de dois milhões de habitantes, concentra o maior número de estabelecimentos de prestação de serviços de saúde em Minas Gerais, para onde converge grande parte da população do Estado, para os mais diversos tipos de tratamento de saúde. Os estabelecimentos de saúde administrados pela prefeitura municipal encaminham atualmente, cerca de 40 toneladas de RSS geradas diariamente nas unidades municipais de saúde para aterramento na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos – CTRS – do município de Belo Horizonte, onde os resíduos são dispostos em uma vala séptica. A CTRS encerrou as atividades de aterramento de resíduos sólidos urbanos em 2007. Atualmente, operam no local, além da vala séptica de RSS, uma unidade de reciclagem de resíduos da construção civil, uma unidade de compostagem e uma estação de transbordo de resíduos sólidos urbanos (RSU) para outro aterro sanitário.

A tecnologia proposta na pesquisa apresentou uma vantagem competitiva em relação a outros processos avaliados, uma vez que deveria utilizar como combustível para o processo, cavacos de madeira a serem produzidos na própria CTRS, com os resíduos de podas de árvores e supressão vegetal do município. Com cerca de 18 m² de área verde protegida por habitante (PBH, 2014), são encaminhadas mensalmente para a CTRS mais de 1000 toneladas de material lenhoso provenientes das podas e supressão de árvores. Esse material lenhoso, em função da desuniformidade nas suas dimensões e do alto teor de umidade, não possui valor econômico, sendo destinado às operações de aterramento.

Como hipóteses para essa terceira etapa do trabalho, podem ser citadas:

- O produto carbonizado obtido com o processo de pirólise de resíduos de serviços de saúde pode ser encaminhado para estruturas de aterramento licenciadas para disposição final de resíduos classe IIA – não inertes;
- A aplicação da pirólise no tratamento de resíduos de serviços de saúde é viável sob o ponto de vista da segurança ambiental, quanto à emissão de gases pelo processo.

Pode-se justificar a relevância para essa fase do trabalho, em razão da necessidade do desenvolvimento de pesquisas que proporcionem um avanço no conhecimento científico de soluções viáveis do ponto de vista técnico e ambiental, para gerenciamento de resíduos perigosos gerados em alta escala, como os RSS. Os riscos ambientais inerentes à disposição inadequada desses resíduos, além de por em risco a qualidade dos aquíferos, pode também causar a contaminação dos solos nos locais de disposição sem controle, criando um risco potencial para a saúde da população e para os ecossistemas.

A expectativa é que os resultados obtidos com essa tese forneçam subsídios para uma melhor compreensão do tratamento térmico por pirólise nas potenciais aplicações do processo para valoração dos resíduos de couro, cogeração de energia com resíduos sólidos urbanos e tratamento dos resíduos de serviços de saúde.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contextualização do processo de pirólise

A pirólise pode ser definida como um processo de decomposição térmica na ausência ou deficiência de oxigênio (KAMINSKY e SINN, 1996). O processo de pirólise ocorre portanto, em uma atmosfera contendo uma concentração de oxigênio abaixo do nível estequiométrico de combustão. A pirólise é utilizada para transformação de polímeros, ou materiais contendo polímeros, em produtos líquidos, gasosos ou sólidos (BLATZSÓ, 1997). Os produtos sólidos da pirólise contêm carvão, cinzas e constituintes da biomassa não degradados. As condições da pirólise determinam a composição química dos sólidos produzidos (YAMAN, 2004). Baixas temperaturas de processo e longos tempos de residência favorecem a produção de sólidos. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a conversão da biomassa em gás, sendo que temperaturas moderadas e curtos tempos de residência otimizam a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012).

Tecnologias que utilizam o processo de pirólise rápida podem produzir combustíveis líquidos para serem utilizados em substituição aos óleos combustíveis usados no aquecimento e na geração de energia elétrica (WANG *et al.*, 2011), como se pode comprovar nos estudos desenvolvidos por Qi *et al.* (2007). O balanço energético do sistema de pirólise é sempre positivo, pois produz mais energia do que consome (FEAM, 2012).

Dentre as tecnologias disponíveis e adequadas no mercado, o tratamento térmico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90%, além de possibilitar o fornecimento de matérias primas em vários segmentos industriais. Observa-se que a incineração é a forma de disposição final mais utilizada para extinção de resíduos classificados como perigosos (classe I). Entretanto, essa forma de tratamento mesmo que adequada e de acordo com as diretrizes estabelecidas na legislação ambiental, apresenta um impacto ambiental considerável em função das emissões de gases de efeito estufa (OLIVEIRA, 2009).

Nessa mesma linha de pensamento, Maschio *et al.* (1992) considera a pirólise interessante não apenas como um processo independente para obtenção de produtos com grande potencial energético, mas também como um passo intermediário para a gaseificação ou processos de combustão. Fisher *et al.* (2002), consideraram em seus estudos, que se encontra bem consolidado o conhecimento de que uma parcela substancial da degradação térmica dos componentes originais ocorre entre 200 e 400 °C.

No processo pirolítico, o resíduo tratado pode ser convertido em 3 grupos de subprodutos (AIRES *et al.*, 2003): os gases combustíveis, os sólidos carbonizados e os licores pirolenhosos. Wiggers (2003) cita que a pirólise, uma das muitas alternativas de processos de conversão química de resíduos sólidos, tem recebido uma atenção especial pelas suas vantagens ambientais. Sofrendo aquecimento em uma atmosfera empobrecida de oxigênio, as substâncias orgânicas de cadeia longa, os polímeros de origem biológica ou sintéticos, fracionam-se via craqueamento térmico e reações de condensação, gerando produtos finais na forma de frações gasosas e líquidas de menor peso molecular e o resíduo sólido final carbonizado, todos com potencial valor econômico. O processo tem sido testado em um número incontável de plantas piloto e alguns sistemas em escala industrial já são operados em escala plena.

Em outra linha de pesquisa, alguns trabalhos têm sugerido a aplicação do produto carbonizado obtido na pirólise em solos, como *biochar*. Debela *et al.* (2012) investigaram a aplicação do produto obtido através da pirólise de biomassa a baixa temperatura (200°C e 400°C) para tratamento de solos contaminados por metais pesados, afirmando que o *biochar* produzido possui potencial para remediação de solos, visando a imobilização de metais pesados.

Beesley *et al.* (2011) descrevem em seus estudos o potencial de aplicação de *biochar* para remediação de solos, alertando no entanto para importância de se estabelecer taxas de aplicação adequadas para esse produto. Smith *et al.* (2010) investigaram as diferentes taxas de emissão de CO₂ no solo, após aplicação de *biochar* como condicionador. A aplicação do produto carbonizado obtido a partir do processo de pirólise (*biochar*) em solos, tem sido portanto, uma alternativa de disposição estudada por diversos autores, apesar da vocação energética para utilização como combustível, diante do considerável poder calorífico desse produto.

Ao contrário da incineração, que é altamente exotérmica, a pirólise constitui-se de um processo inicialmente endotérmico, ocorrendo comumente numa faixa de temperatura da ordem de 300 a 600 °C e apresenta vantagens, tal como o menor risco potencial de formação de dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (WIGGERS, 2003), bem como a inertização dos resíduos em relação ao decaimento biológico, evitando a geração de lixiviados e metano nas etapas posteriores de estocagem e destinação. Assim sendo, a aplicação do processo de pirólise em resíduos sólidos urbanos possui potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, pois o gás metano deixa de ser gerado em qualquer utilização posterior

dos produtos do processo, além da possibilidade do incremento da geração de energia de origem renovável.

Vários autores citam o uso da pirólise no tratamento de resíduos sólidos contendo matéria orgânica (BENTO, 2004), resíduos plásticos (GONÇALVES, 2007), resíduos perigosos (GIARETTA, 2007), biomassa (MESA *et al.*, 2003), pneus (GARCIA *et al.*, 2007), para citar alguns estudos. No caso dos resíduos sólidos urbanos, Martins *et al.* (2007) consideram a pirólise como alternativa promissora de tratamento, em virtude das enormes quantidades de resíduos sólidos urbanos gerados mundialmente e do indesejável impacto ambiental consequente.

Como técnica laboratorial de simulação do comportamento de materiais submetidos ao processo de pirólise, a análise termogravimétrica (TGA) é um método consolidado para a determinação da perda de massa característica na degradação térmica de um material, em uma atmosfera inerte, a uma determinada taxa de aquecimento (SINGH *et al.*, 2012). Singh *et al.* (2012) realizaram pirólise de resíduos comparando os compostos voláteis produzidos nos ensaios de termogravimetria através de espectrômetro de massa (MS) e espectrômetro de infravermelho (FTIR). Foram processados combustíveis derivados de resíduos (RDF), resíduos de tiras de borracha, plásticos provenientes de RSU e resíduos de madeira (pinus) em faixas de temperaturas variando entre 220 e 500 °C. Os resultados demonstram que os métodos utilizados apresentam completa concordância, validando as condições de pirólise usadas por ambas as técnicas de termogravimetria. Yan *et al.* (2009), estudando a cinética de diversos compostos voláteis na pirólise de alguns componentes de resíduos de serviços de saúde utilizaram o mesmo método de termogravimetria com espectrômetro de infravermelho.

2.1.1. Tecnologia Pyrolix

No ano de 2004 a Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou a revisão da norma de classificação de resíduos, a NBR 10.004 (ABNT, 2004), a qual continha a orientação para que os resíduos de couro curtidos ao cromo fossem classificados como resíduos perigosos (classe I). Essa nova orientação da norma brasileira levou as indústrias de curtimento de couros a buscarem tecnologias que proporcionassem o desenquadramento desses resíduos da classe I da norma NBR 10.004. Dentro desse contexto, a Universidade Federal de Minas Gerais em parceria com a empresa Engenho Nove Engenharia Ambiental Ltda, com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, desenvolveu uma tecnologia de pirólise para aplicação em resíduos de couro com curtimento

ao cromo, sendo que os ensaios realizados em uma planta de pirólise em escala piloto, com capacidade de 200 litros por ciclo, demonstraram a viabilidade técnica e ambiental da aplicação do processo (SOARES *et al.*, 2007).

Em 2009 ocorreu o depósito da patente da tecnologia “pyrolix”, sendo que em 2010, através de um edital de chamamento público promovido pela Prefeitura de Belo Horizonte, a tecnologia foi selecionada para a implantação de uma planta de pirólise em escala industrial, com capacidade nominal de 3.000 litros por ciclo, visando o estudo da viabilidade técnica e ambiental da aplicação do processo para tratamento térmico de resíduos de saúde.

A tecnologia “pyrolix” foi desenvolvida como um processo de pirólise realizado em reatores de fluxo intermitente, aquecidos por um fluido térmico que circula em circuito fechado em uma faixa de temperatura compreendida entre 300 e 350 °C, entre os reatores e uma fornalha utilizada para queima do combustível auxiliar (biomassa) e do gás de pirólise gerado nos reatores. No topo da fornalha, deve-se manter a temperatura mínima de 750 °C. Os gases gerados são tratados por via úmida entre os reatores e a fornalha (sistema primário) e após a fornalha (sistema secundário). Após cada ciclo de pirólise nos reatores, obtém-se um produto carbonizado que possui considerável poder calorífico.

2.2. Processo de pirólise aplicado aos resíduos de couro

2.2.1. Processo industrial de curtimento de couros e geração de resíduos

Para que os couros processados tornem-se resistentes à degradação microbológica, o homem desenvolveu desde a antiguidade, técnicas que permitem a conservação do couro. A primeira técnica aplicada no curtimento das peles utilizou os taninos vegetais, até hoje empregados em processos industriais. No entanto, a técnica de curtimento com sais de cromo, desenvolvida e aplicada em escala comercial a partir da segunda metade do século XIX, consolidou-se e é atualmente o processo utilizado na grande maioria das peles bovinas brasileiras, frente aos requisitos do mercado consumidor. Segundo Belay (2010), mais de 90% da produção mundial de couros sofre processamento com utilização de cromo na etapa de curtimento. O produto mais utilizado, sulfato básico de cromo, contém 25% de Cr_2O_3 (UNIDO, 2000).

As exportações brasileiras de couros apresentadas pela SECEX (Secretaria de Comércio Exterior), referentes ao acumulado das exportações em 2013, foi o maior já registrado, totalizando US\$ 2,511 bilhões. O aumento em relação a 2012 foi de 20,8%.

Quanto à quantidade de couros, considerando somente os couros bovinos, em dezembro foram exportadas 3,224 milhões de unidades, um aumento de 12,7% em relação a dezembro de 2012, cujo total foi de 2,861 milhões. Os principais destinos dos couros brasileiros entre Janeiro e Dezembro de 2013 foram: China com 36,3%, Itália com 20,5%, e Estados Unidos com 10,0% (participação monetária). Entre os principais estados exportadores, o Rio Grande do Sul manteve a primeira posição, com 20,2%, seguido de São Paulo, com 19,9%. Em seguida está Goiás com 12,5%, Paraná com 11,5%, Ceará com 7,7% e Mato Grosso do Sul, com 6,5% (CICB, 2013).

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. Os produtos para curtimento podem ser divididos em três tipos principais: minerais, vegetais e sintéticos. Normalmente, a operação de curtimento é realizada em máquinas denominadas “fulões” (Figura 1). No curtimento mineral, o processo ao cromo ainda é o principal processo de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, onde o metal se encontra no estado trivalente. No entanto, esforços crescentes para sua substituição são verificados, devido ao seu impacto ambiental potencialmente negativo. O curtimento vegetal com taninos, contidos em extratos vegetais, é geralmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Devido ao seu alto custo, os taninos são reutilizados ao máximo. Na maioria das vezes, faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, para compensar a parte absorvida pelas peles do lote anterior. Com o aumento do uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, o curtimento vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente. No curtimento sintético, são empregados curtentes, em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos), que proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentam a penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos. Geralmente, são mais caros, relativamente aos outros curtentes e são mais usados como auxiliares de curtimento (CETESB, 2005).

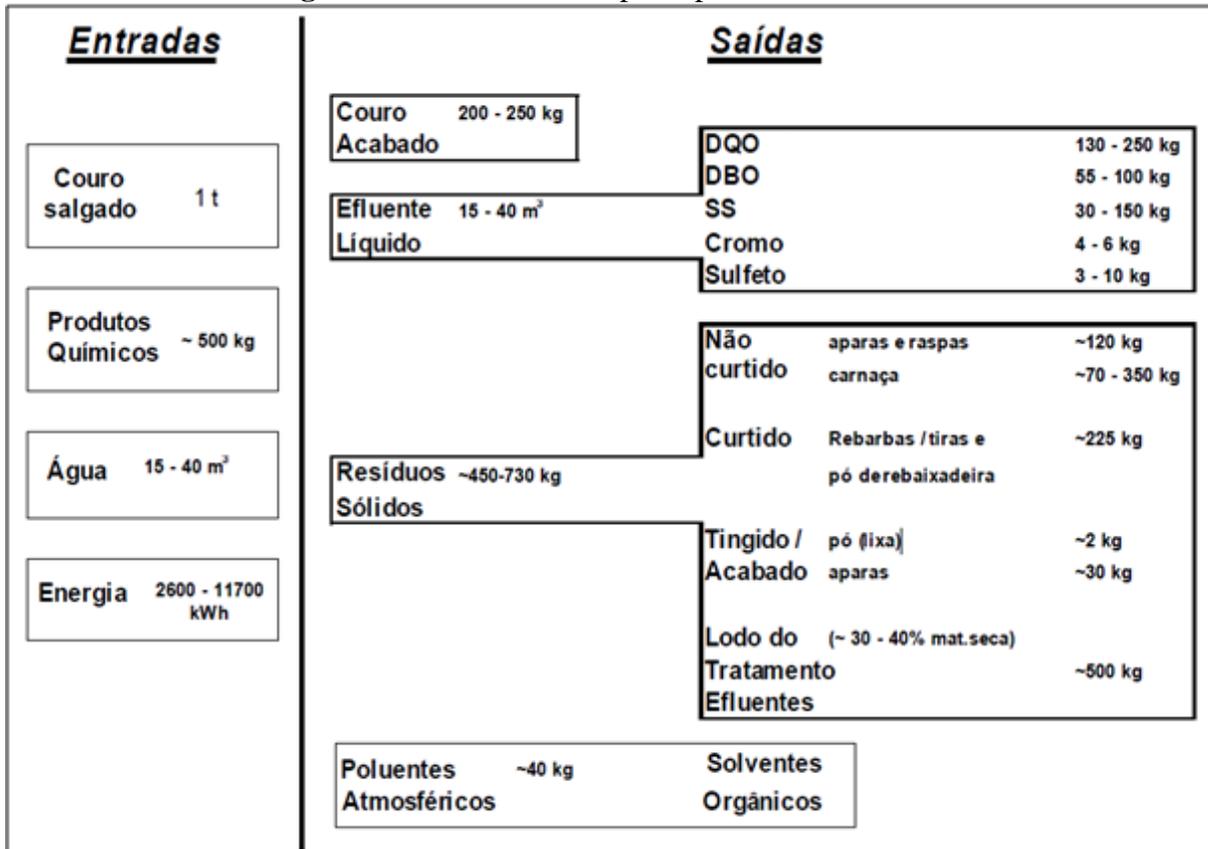
Figura 1 – Grupo de fulões: operação de carga de peles para processamento



Fonte: CETESB (2005)

A utilização dos compostos de cromo na fabricação do couro curtido visa conferir características específicas de resistência, flexibilidade, maleabilidade, dentre outras exigências impostas pelas mais diversas aplicações. Os segmentos que compreendem a indústria automobilística, de mobiliário, calçadista e vestuário, representam a maior demanda no mercado de peles bovinas com curtimento ao cromo e também são responsáveis pela geração de resíduos contaminados com cromo, a partir dos processos empregados na manufatura das peças. A Figura 2 apresenta um balanço de massas básico, em quantidades médias, com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado, com curtimento ao cromo, até o produto final (base: uma tonelada de peles salgadas brutas).

Figura 2 – Fluxos básicos principais de um curtume



Fonte: IPPC, 2003 apud CETESB, 2005.

O processo de curtimento ao cromo consiste na interligação de grupos hidroxilas das moléculas de colágeno com compostos de cromo (III), até a obtenção da pele curtida, a qual deverá seguir especificações definidas, especialmente quanto à espessura e à forma. A padronização das peles curtidas ao cromo é responsável portanto pela geração dos resíduos, tais como a serragem das máquinas rebaixadeiras (Figura 3 e Figura 4), pó de acabamento e aparas diversas (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

Figura 3 – Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento de couros recém curtidos ao cromo (“wet-blue”), para ajuste de sua espessura.



Fonte: CETESB, 2005

Figura 4 - Serragem / pó / farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior



Fonte: CETESB, 2005

O cromo é o agente curtente mais utilizado nas indústrias de processamento de peles. Cerca de 90% das indústrias de curtimento utilizam como agente curtente o sulfato básico de cromo (SHREVE E BRINK JR., 1997). Godinho (2006), citando Vieira (2004), estima que 95,5% do couro curtido no Brasil é obtido com a utilização do cromo no processo de curtimento e cerca de 60% deste cromo é perdido junto com o resíduo sólido gerado e descartado. A Tabela 1 apresenta um levantamento de dados sobre a geração anual de resíduos de couro curtidos ao cromo, por Estado.

Tabela 1 – Geração anual de resíduos de couro curtido ao cromo por Estado

Estado	Quantidade de Resíduos (ton/ano)	Porcentagem
RS	62.466,00	32%
SP	45.190,99	23%
MG	13.518,91	7%
GO	13.246,46	7%
MS	7.783,78	4%
PR	7.598,98	4%
BA	6.500,99	3%
TO	5.898,82	3%
MA	5.544,00	3%
MT	5.322,24	3%
PE	5.100,48	3%
SC	4.838,06	2%
SE	3.437,28	2%
CE	2.643,10	1%
RN	2.402,40	1%
PI	2.145,53	1%
PA	931,39	0%
ES	332,64	0%
TOTAL	194.902,05	100%

Fonte: Adaptado de GODINHO, 2006.

Além dos resíduos gerados no processamento das peles, o setor calçadista contribui com uma parcela expressiva da produção de resíduos de couro contaminados com cromo. Correa (2001), apresenta dados levantados por Hamester (1986), indicando que na fabricação de cada par de calçados são gerados em média 220 g de resíduos, sendo 55% retalhos de couro com curtimento ao cromo e o restante compostos à base de polímeros e copolímeros sintéticos. Godinho (2006), citando Castro (2001), estima que para uma produção nacional de 670 milhões de pares de calçados a geração de resíduos é estimada em 120 mil toneladas, sendo que deste total 37,2 mil toneladas são resíduos de couro curtidos ao cromo, sendo o Rio Grande do Sul o maior gerador de resíduos do setor calçadista (44,8%), seguido por São Paulo (15,1%). A produção mineira de resíduos do setor calçadista está estimada em 10,1% do total dos resíduos produzidos no país.

2.2.2. Principais fontes de cromo e utilização do cromo na área industrial

O cromo é um elemento químico que possui número atômico 24 e peso atômico 51,996. O nome cromo advém do grego “chroma”, que significa “cor”, devido às diferentes colorações que os compostos desse elemento apresentam. O cromo como elemento metálico foi descoberto em 1797, pelo químico francês Louis Nicolas Vaquelin, isolado a partir do

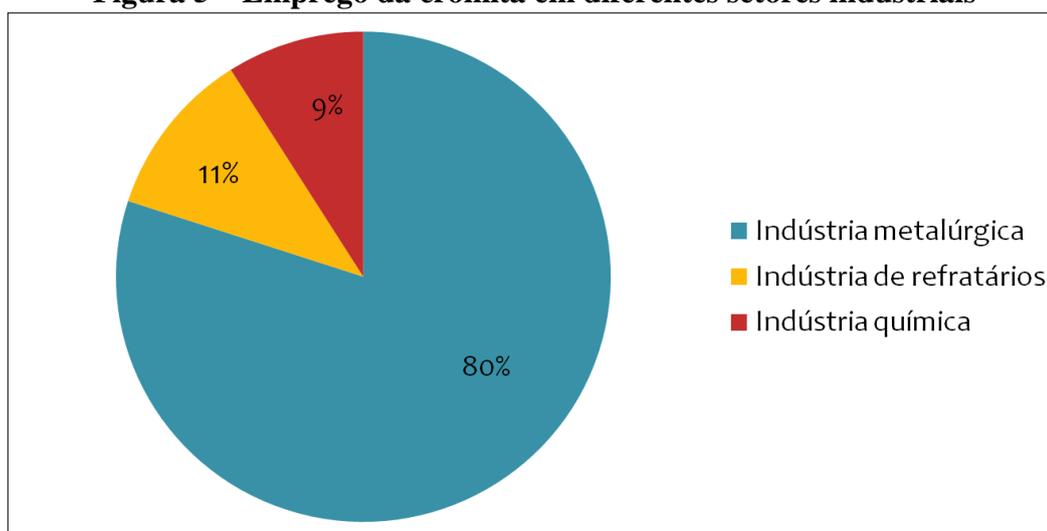
processamento do mineral crocoita (PbCrO_4). Após pesquisas, Vaquelin detectou traços de cromo em gemas preciosas que dão a cor vermelha característica do rubi e o verde distinto da esmeralda. Em 1799, o químico alemão Tassaert encontrou cromo em um novo mineral, a cromita ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$). No ano de 1884, os sais de cromo começaram a ser usados comercialmente no curtimento de couros (ALVES, 2007).

Os principais minerais de cromo são a cromita e a crocoita, mineral de ocorrência rara, encontrado nas zonas de oxidação de chumbo. A crocoita, apesar da pequena importância comercial, pode ser utilizada como pigmento. Em Minas Gerais, encontram-se registrados depósitos de crocoita no município de Congonhas (DNPM, 1986).

A cromita é um óxido mineral do grupo dos espinélios e possui importância econômica, com aplicação na indústria de refratários, indústria química (sais de cromo, cromatos) e na indústria metalúrgica para produção de cromo metálico e ligas de ferro cromo (ALVES, 2007).

As reservas brasileiras lavráveis de cromita são da ordem de 15,6 milhões de toneladas, com 4,9 milhões de toneladas de Cr_2O_3 contido. Geograficamente, 93,5% dessas reservas estão localizadas no estado da Bahia, nos municípios de Campo Formoso, Andorinha, Santa Luz e Piritiba. Os demais estados que possuem reservas de cromo são o Amapá (3,5%), no município de Mazagão e Minas Gerais (3,0%), no município de Alvorada de Minas (LIMA, 2009). A Figura 5 apresenta o emprego da cromita em diferentes setores industriais.

Figura 5 – Emprego da cromita em diferentes setores industriais



Fonte: ALVES, 2007

Silva e Pedroso (2001) descrevem que o cromo é o quinto metal mais abundante na crosta terrestre, não é encontrado livre na natureza e os estágios de oxidação mais comuns são as formas bivalente, trivalente e hexavalente sendo que os mais estáveis apresentam-se nas formas trivalente e hexavalente.

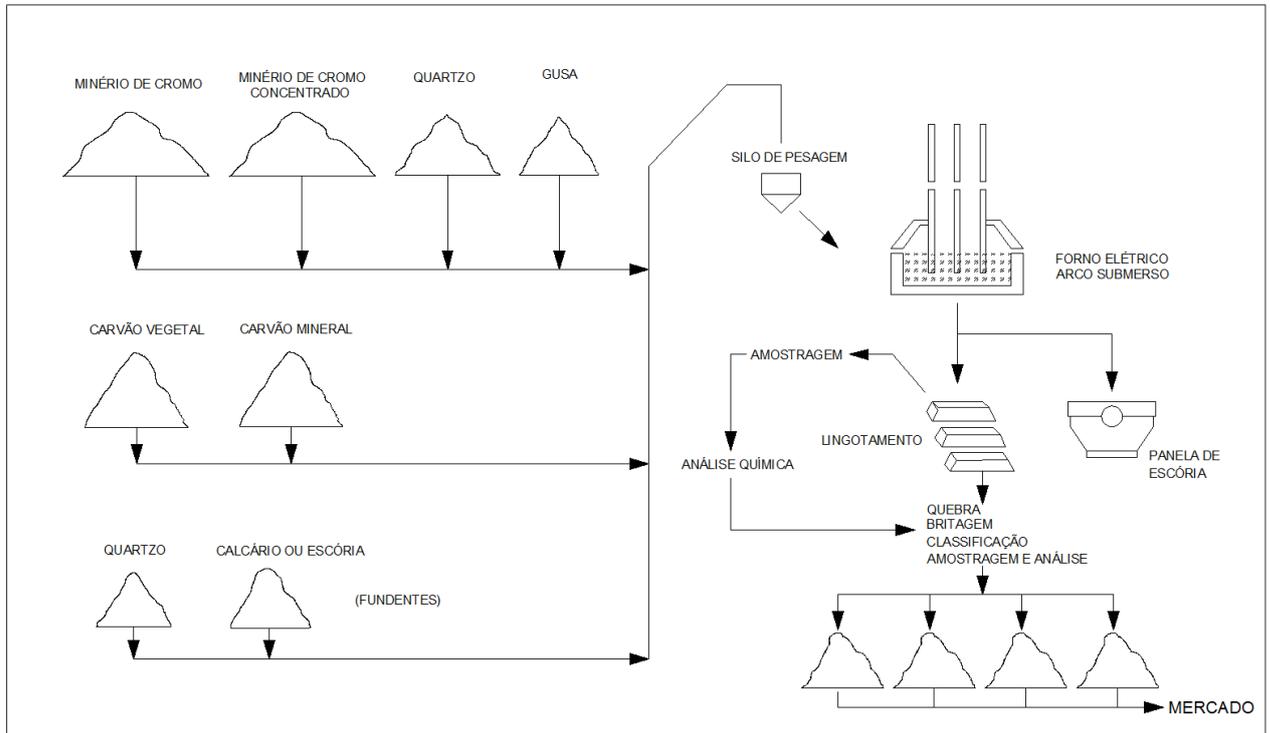
O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. No ar atmosférico, as concentrações são menores que $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, e em águas não contaminadas os valores encontram-se na faixa de fração de μg a poucos $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Na água do mar, as concentrações encontradas estão numa faixa entre 1,0 a $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Na maioria dos solos, o cromo é encontrado em baixas concentrações, de 2 a $60 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e somente uma fração desse cromo está disponível para as plantas (SILVA E PEDROSO, 2001).

Alves (2007), citando Bueno (2003), indica que as espécies de cromo trivalente e hexavalente penetram no meio ambiente, e conseqüentemente na cadeia alimentar, devido aos efluentes e resíduos descartados das indústrias químicas de curtimento de couros, de produção de aço, de eletrodeposição, das tintas oxidantes e de lixiviação de aterros sanitários industriais.

Alves (2007) citando Rosenqvist (1974) comenta que a redução de metais como o manganês, o cromo e o silício são produzidos por redução-fusão em fornos elétricos a arco submerso. O ferro cromo é produzido em um processo pirometalúrgico pela redução carbotérmica do óxido de cromo. Ligas do tipo ferro cromo são essenciais na produção de todas as variantes de aço inoxidável e na produção de aços especiais. Com a adição de cromo, obtêm-se aços com características de resistência à corrosão e melhoria nas propriedades mecânicas de dureza, resistência e elasticidade. Ligas de ferro cromo alto carbono (4 a 10%), com teor de cromo variando entre 50 e 60% podem ser utilizadas eficientemente na produção de aços inoxidáveis e outras ligas especiais, a partir de processos de descarbonização.

Dados do DNPM (1986) mostram que o principal produtor e consumidor de minério de cromo no país é o estado da Bahia, responsável por praticamente 75% da produção nacional de ligas de ferro cromo. A Figura 6 apresenta um fluxograma esquemático típico da produção de ferro cromo alto carbono.

Figura 6 – Fluxograma esquemático da produção de ferro cromo alto carbono em fornos elétricos a arco submerso



Fonte: Adaptado de ALVES, 2007

Segundo Kruger (2009), na forma de ferro liga, o emprego predominante do cromo é na produção dos aços inoxidáveis, com cerca de 70% do total da aplicação desse elemento em processos industriais. Deste modo, as ligas com alto teor de carbono, são as ligas ferro cromo alto carbono (FeCrAC). As ligas com carbono mais baixo são denominadas ferro cromo médio carbono (FeCrMC), baixo carbono (FeCrBC) e extra baixo carbono (FeCrEBC). As ligas com altas concentrações de silício são denominadas ferro silício cromo (FeSiCr). A Tabela 2 relaciona as diversas ligas de cromo produzidas.

Tabela 2 – Tipos de ligas metálicas de cromo

	Cr	C	Si	P	S
FeCrAC	65	6,5-8,0	1,5-2,0	0,06max	0,06max
FeCrMC	65	1,0-2,0	2,0max	0,04max	0,06max
FeCrBC	65	0,1-0,5	2,0max	0,03max	0,06max
FeCrEBC	65-68	0,01-0,06	0,8-1,5	0,03max	0,06max
FeSiCr	30-45	0,1-3,0	18-40	0,06max	0,04max

Fonte: Adaptado de Kruger (2009)

Segundo Vital *et al.* (1989), a presença de alguns componentes minerais é indesejável na produção de algumas ligas metálicas. Assim, o fósforo presente nos insumos, incluindo minério e carvão, pode ser incorporado às ligas metálicas, tornando-as quebradiças, menos

maleáveis e com campos favoráveis à propagação de trincas e fissuras. Na Tabela 2 encontram-se especificados os percentuais máximos de fósforo nas ligas metálicas de cromo.

Sampaio *et al.* (2004), realizaram ensaios para concentração do cromo e redução dos teores de fósforo em rejeitos de cromita para aplicação em processos metalúrgicos para fabricação de ligas de ferro cromo. Utilizando um método de separação magnética, foi possível aumentar a concentração de cromo de 11,5% para mais de 40% de Cr_2O_3 , ao tempo em que a concentração de fósforo foi reduzida de 0,027% para 0,006%.

2.2.3. Tipos de tratamento aplicados aos resíduos de couro

Valente *et al.* (2000) incorporaram resíduos de couro com curtimento ao cromo após moagem em argila para a produção de tijolos cerâmicos. A mistura desses resíduos em 5% na massa para obtenção dos tijolos resultou em uma redução generalizada nas propriedades mecânicas desejáveis no material obtido.

Basegio *et al.* (2006) avaliaram a imobilização do cromo presente em cinzas geradas na incineração de couro em corpos cerâmicos. Os resultados dos testes de lixiviação mostraram que todos os elementos lixiviados foram encontrados em concentrações inferiores aos limites estabelecidos para classificação do material como resíduo perigoso. No entanto, os ensaios de solubilização indicaram que as concentrações de cobre, fenóis e cromo excederam os limites estabelecidos, para esses contaminantes no extrato solubilizado, de forma que o corpo cerâmico foi classificado como material não inerte.

Vários autores desenvolveram trabalhos relacionados à utilização de resíduos de couro com curtimento ao cromo submetidos a tratamento térmico. Godinho (2006) submeteu resíduos sólidos da indústria calçadista a um processo de gaseificação e combustão para geração de energia em uma planta piloto com potência instalada de 350 kW térmicos, tendo processado 200 toneladas de resíduos em mais de 2.500 horas de operação. A análise elementar do resíduo (aparas de couro) indicou uma quantidade substancial de cloro em sua composição. A partir da concentração de cloro verificada nas cinzas foi possível concluir que mais de 95% deste elemento durante o processo foi volatilizado, ou seja, foi transferido para a fase gás. Apesar da tendência do deslocamento do cloro para a fase gasosa, as emissões de compostos clorados e organoclorados, como as dioxinas e furanos mantiveram-se abaixo dos limites impostos pela Resolução nº 316 do CONAMA (CONAMA, 2002). Algumas aplicações são sugeridas pelo autor para o aproveitamento das cinzas geradas no tratamento térmico de resíduos de couro, tais como a produção de ácido crômico, insumo utilizado no

processo de galvanoplastia e sulfato básico de cromo, principal sal utilizado no curtimento de peles. Na análise das cinzas obtidas, Godinho (2006) verificou que o cromo encontra-se presente na forma de eskolaita (Cr_2O_3) e cromita de alumínio ($\text{Fe}(\text{AlCr})_2\text{O}_4$), indicando a possibilidade de aplicação dessas cinzas na produção de ligas de ferro cromo, que são produzidos através da cromita.

Alves (2007) testou o processo de obtenção de uma liga de ferro cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas de incineração de aparas de couro. A análise elementar das cinzas de incineração de aparas de couro é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise elementar das cinzas de incineração de aparas de couro

Elemento químico	Percentual (em massa)
Cromo	59,4%
Alumínio	3,5%
Ferro	1,7%
Cálcio	1,3%
Carbono	0,1%
Nitrogênio	0,07%
Hidrogênio	0,1%
Enxofre	0,3%

Fonte: Adaptado de ALVES, 2007

Os experimentos desenvolvidos por Alves (2007) indicaram uma recuperação, em massa, do metal no processo numa faixa entre 33 e 52%. A produção das ligas metálicas em escala de laboratório, no entanto, determinou a utilização de uma pequena massa dos materiais, resultando numa baixa eficiência de separação entre metal e escória, e dificultando avaliações relevantes para as conclusões a serem obtidas no trabalho. Em algumas amostras, a ocorrência de concentrações de enxofre acima das especificações de mercado nas ligas produzidas, indicou que a utilização de carvão mineral com alto teor de enxofre pode ter sido a causa do problema.

Os riscos associados à utilização do processo de tratamento térmico em atmosfera oxidante a elevadas temperaturas, tais como a oxidação do cromo (III) para cromo (VI) e a volatilização de elementos que proporcionem a formação de dioxinas e furanos, levaram diversos autores a pesquisarem outras alternativas de tratamento térmico para esses resíduos, utilizando atmosfera redutora.

Existem técnicas variadas de tratamento baseadas na aplicação de calor aos resíduos sólidos, os chamados processos térmicos, dentre eles a pirólise. Considerando-se a pirólise como um processo de termoconversão, proporcionado pela adição de calor a um material de natureza carbonácea, realizado em atmosfera redutora, é de se esperar que as condições para

formação de compostos tóxicos, tais como as dioxinas e os furanos sejam minimizadas nesse processo térmico, assim como a formação de cromo (VI).

No início da década de 80, E. Bayer e M. Kutubuddin, pesquisadores da Universidade de Tübingen, na Alemanha, desenvolveram um processo de Conversão em Baixa Temperatura (CBT), no qual diversos tipos de biomassa aquecidos a uma faixa de temperatura entre 380 °C e 450 °C podem ser convertidos em uma fase sólida (produto carbonizado), uma fase líquida (fase aquosa e fase orgânica) e uma fase gasosa. Esse mesmo tipo de processo foi proposto por Campbell e Bridle, em 1985, no Canadá, e em 1990 na Austrália, onde há uma planta em operação produzindo óleo combustível através da aplicação do processo no tratamento de resíduos com capacidade para 60 ton/dia. O processo consiste na verdade de uma pirólise lenta, a baixa temperatura, seguido de destilação do gás para aproveitamento dos produtos condensáveis.

Rosa (2001) aplicou o processo de conversão em baixa temperatura (CBT) em resíduos de couro com curtimento ao cromo, em temperatura de 380° C, obtendo no balanço de massa os valores de 38,69% do material na fase gasosa, 10,28% do material na fase aquosa, 35,38% do material na fase orgânica e 15,64% na fase sólida (produto carbonizado).

Pereira (2006) aplicou o processo de conversão em baixa temperatura (CBT) em resíduos sólidos de uma refinaria de biomassa em três temperaturas de processo, 300 °C, 375°C e 450°C, concluindo que a maior produção de carvão ocorreu à temperatura de 300 °C, com o produto obtido apresentando características dentro das especificações para carvões energéticos. Com a aplicação desse processo em resíduos do beneficiamento de arroz, Diniz (2005) observou que com o aumento da temperatura de processo até 440 °C, há um favorecimento da formação de gases, com a redução da fase sólida formada no processo.

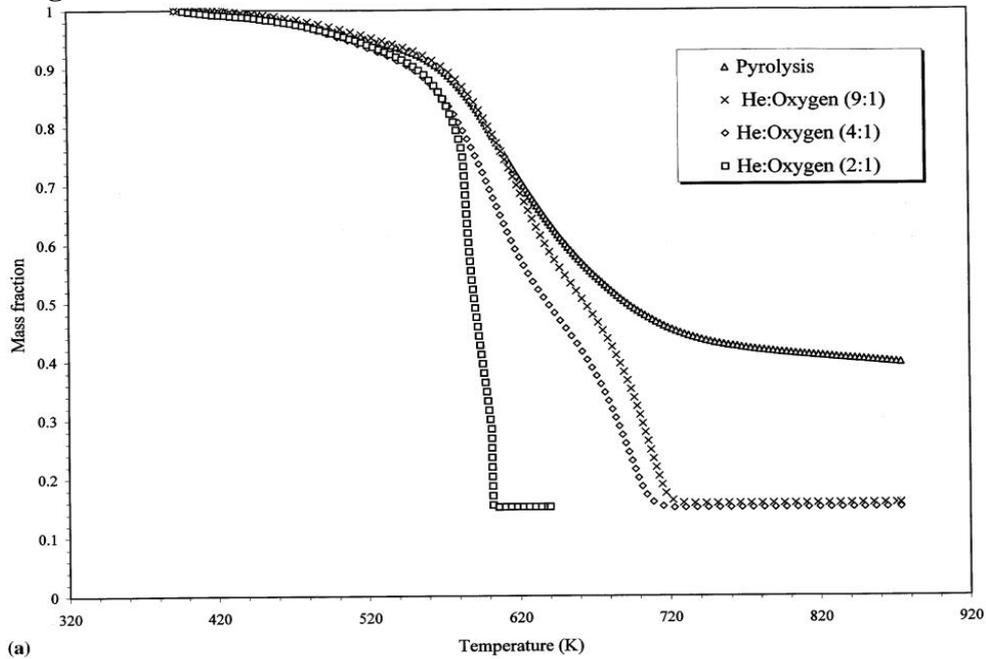
O processo de pirólise dos resíduos de couro com curtimento ao cromo foi avaliado por diversos autores e as técnicas aplicadas possuem variantes quanto às composições da atmosfera do reator, temperaturas de processo e objetivos propostos nas diversas pesquisas.

Font *et al.* (1999) avaliaram a formação de hidrocarbonetos nos gases do processo nas diversas temperaturas aplicadas ao material, concluindo que a formação de gás mais expressiva ocorre numa faixa de temperaturas entre 650 e 750 °C.

Caballero *et al.* (1998) realizaram estudo sobre a cinética das reações que envolvem a decomposição térmica dos resíduos de couro submetidos a pirólise, com diferentes proporções de oxigênio na atmosfera do reator. A introdução do oxigênio no processo proporcionou o

surgimento de reações de oxidação e combustão do material carbonizado, processos fundamentais para a redução mássica da fase sólida, conforme observado na Figura 7.

Figura 7 – Perda de massa dos resíduos em diferentes atmosferas com O₂

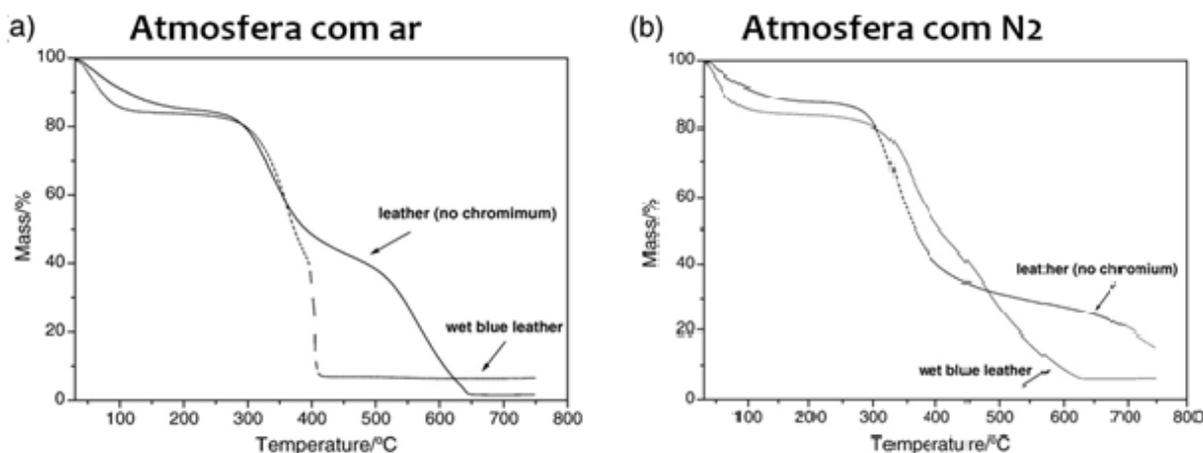


Fonte: Caballero *et al.* (1998)

Yilmaz *et al.* (2007) investigaram a pirólise de três diferentes tipos de resíduos de couro para a produção de carvão ativado em uma faixa de temperatura entre 450° C e 600° C, sob atmosfera de gás nitrogênio (N₂), concluindo sobre a viabilidade desse processo nessas condições.

Oliveira *et al.* (2008) utilizaram resíduos de couro “wet blue” submetidos a pirólise sobre atmosfera controlada com fluxo de N₂, tendo submetido o produto carbonizado a um fluxo de CO₂ para ativação do carvão, com resultados satisfatórios. Comparando a perda de massa dos resíduos cromados com resíduos de couro sem cromo no processo de pirólise, os autores verificaram que o cromo atua como catalisador para o incremento das reações de pirólise entre 300° C e 400° C, com a acentuação da perda de massa neste intervalo de temperatura, conforme evidenciado na Figura 8.

Figura 8 - Termogravimetria em resíduos de couro sob diferentes condições



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*(2008)

A pirólise de resíduos de couro tem sido estudada com foco na recuperação do cromo e na obtenção de bio-óleo como subproduto. Marcilla *et al.* (2011) estudaram a influência de diversos tipos de produtos de curtimento de peles na emissão de compostos orgânicos voláteis durante o processo de pirólise rápida, chegando à conclusão de que ocorrem variações significativas a depender do tipo de agente curtente empregado.

Marcilla *et al.* (2012) relatam que informações específicas relacionadas com a pirólise de resíduos de couro são escassas, citando Muralidhara *et al.* (1982), Caballero *et al.* (1998), Font *et al.* (1999), Yilmaz *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2008) como as únicas cinco referências que têm sido encontradas. Seus estudos concluem que as frações dos produtos provenientes do processo de pirólise em resíduos de couro com curtimento ao cromo, processados a uma faixa de temperatura compreendida entre 450 e 550 °C, correspondem a 25% de gases, 44% de líquidos e 30% de sólidos.

Soares *et al.* (2007), em análise termogravimétrica aplicada a resíduos de couro “wet blue”, realizada pelo método TGA – perda de massa em função da temperatura, indica três pontos distintos com perda de massa expressiva. O primeiro ponto, em torno de 150° C, ocorre provavelmente devido à perda de água quimicamente ligada. O segundo ponto, até 450° C, indica a ocorrência de uma pirólise branda. O terceiro ponto, até 540° C, indica a ocorrência de reações de pirólise mais severas para decomposição da matéria orgânica.

Soares *et al.* (2007) utilizaram um aparato experimental em escala piloto, com capacidade para 200 L.ciclo⁻¹ na pirólise de resíduos de couro “wet blue” com umidade média de 51,7%, utilizando cavacos de madeira como combustível auxiliar. A massa específica

verificada no material, antes do processo foi de 180,7 kg.m⁻³ e 234 kg.m⁻³ no produto carbonizado obtido. A perda de massa no processo foi de 81,12% indicando um percentual de recuperação de cromo no processo de pirólise de 75,18%. As concentrações de cromo obtidas antes e depois do tratamento térmico aplicado encontram-se dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações de cromo nos resíduos de couro antes e após a pirólise.

Parâmetros	Unidade	Resíduos de serragem de couro antes do tratamento	Resíduos de serragem de couro após o tratamento
Cromo total	%	2,74	10,91
Cromo Trivalente	%	2,72	10,86
Cromo Hexavalente	%	0,02	0,05

Fonte: Adaptado de SOARES *et al.*, 2007

As campanhas de amostragem de gases de exaustão provenientes da pirólise de resíduos de couro “*wet blue*” realizadas por Soares *et al.* (2007) mostram que as concentrações de dioxinas e furanos nas três amostragens realizadas apresentaram valores de 0,43 ng.m⁻³, 0,37 ng.m⁻³ e 0,35 ng.m⁻³, com média de 0,39 ng.m⁻³, abaixo do valor tomado com referência de 0,5 ng.m⁻³ (CONAMA, 2002). A formação dos compostos organoclorados possivelmente ocorreu na unidade de pós queima dos gases provenientes do reator de pirólise, sob as condições de atmosfera oxidante da fornalha. Não foram detectadas nas campanhas de amostragem, emissões de cromo hexavalente. O produto carbonizado foi submetido a um processo de produção de briquetes, com resultados satisfatórios sem a necessidade de adição de aglutinantes (SOARES *et al.*, 2007). Para aplicação do produto carbonizado obtido em fornos a arco submerso para produção de ferro ligas, a briquetagem do material torna-se necessária, em função dos finos de carvão serem indesejáveis na composição da carga do forno.

2.2.4. Fontes de carbono utilizadas em processos metalúrgicos

Diversas fontes de carbono podem ser utilizadas em processos metalúrgicos, para fornecimento de energia térmica, bem como para processos de redução, tais como o carvão vegetal, o carvão mineral e o coque.

Praticamente a totalidade do carvão vegetal produzido no Brasil destina-se ao consumo interno, estimulado pelas siderúrgicas, que, nos últimos 20 anos, têm consumido mais de 84% da produção nacional (DUBOC *et al.*, 2008).

A maioria dos plantios para produção de carvão vegetal está localizada em Minas Gerais, que concentrou, em 2004, 83,6% dos 115.580 ha do plantio de florestas energéticas no país em 2005 (DUBOC *et al.*, 2008).

Na produção das ligas metálicas, o carvão vegetal é um insumo utilizado como redutor para o processo. Estudando as concentrações de fósforo, com a possibilidade de aplicação do carvão vegetal em ligas metálicas, Vital *et al.* (1989) apresentam em seus resultados, as concentrações de fósforo no carvão vegetal obtido a partir da casca e da madeira de *Eucalyptus grandis*, com diâmetros diversos conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores médios dos rendimentos gravimétricos, de carbono fixo, de materiais voláteis, de cinza e de fósforo no carvão, para carbonização de madeira, de madeira com casca e de casca, em função das classes de diâmetro (*Eucalyptus grandis*)

Material carbonizado	Classes de diâmetro (cm)	Rendimento Gravimétrico (%)	Carbono fixo (%)	Material volátil (%)	Cinza (%)	Fósforo (ppm)
Madeira	6,1 – 8,0	33,44	74,64	24,95	0,70	241
	10,1 – 12,0	32,58	76,65	22,94	0,40	129
	14,1 – 16,0	33,21	77,62	21,98	0,40	114
	18,1 – 20,0	33,71	77,87	21,80	0,33	91
	22,1 – 24,0	34,54	76,61	23,05	0,33	86
Madeira com casca	6,1 – 8,0	34,44	75,20	23,83	0,97	522
	10,1 – 12,0	33,30	77,36	22,11	0,53	374
	14,1 – 16,0	33,59	77,90	21,44	0,67	248
	18,1 – 20,0	34,26	78,16	21,54	0,33	202
	22,1 – 24,0	34,84	77,28	22,29	0,43	150
Casca	6,1 – 8,0	43,02	70,10	24,91	4,98	2931
	10,1 – 12,0	41,52	73,84	22,10	4,06	2612
	14,1 – 16,0	39,24	74,18	21,67	4,15	2142
	18,1 – 20,0	39,11	73,24	21,81	4,94	1343
	22,1 – 24,0	39,11	73,24	21,81	4,94	1343

Fonte: Adaptado de Vital *et al.* (1989)

Os resultados apresentados por Vital *et al.* (1989) evidenciam a influência da casca da madeira no incremento das concentrações de fósforo do carvão vegetal, elemento que influencia negativamente na qualidade das ligas metálicas.

Em relação ao carvão mineral, a produção brasileira é equivalente a 0,1% do total mundial. No país, a totalidade do carvão mineral para uso siderúrgico é oriundo do exterior, tendo a Austrália como principal fonte de suprimento. As importações superam 13 milhões de toneladas ao ano. Os seis milhões de toneladas de carvão produzidas no Brasil são predominantemente consumidas na geração de termoeletricidade. As jazidas brasileiras conhecidas de carvão localizam-se na região Sul, sendo que 78% das reservas encontram-se

no Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina e menos de 1% no Paraná. Os carvões da Região Sul são de baixo grau de carbonificação, denominados comercialmente como alto voláteis, e de elevado teor de cinzas (cerca de 50%) e teor variável de enxofre. O carvão bruto possui 1% de enxofre no Rio Grande do Sul, 4% em Santa Catarina e 7% no Paraná (CGEE, 2010).

Sendo o carvão mineral um insumo importado em sua totalidade pela indústria siderúrgica brasileira, os fretes marítimos, a variação cambial e os custos de internação se constituem em desvantagens competitivas para as siderúrgicas brasileiras. Países como a Ucrânia, a Austrália, o Canadá, a África do Sul e a Rússia, que têm o carvão mineral e o minério de ferro em quantidades apreciáveis, são importantes competidores do Brasil (CGEE, 2010).

Nos últimos anos, a biomassa tem se tornado uma alternativa atraente como fonte de energia em substituição aos combustíveis fósseis, tais como o carvão mineral, em processos minero-metalúrgicos de aglomeração.

Zandi *et al.* (2010) testaram a substituição do coque por cascas de semente de girassol na produção de sínter, chegando a uma taxa de substituição de 25%, em base de carbono fixo, e recomendam que a utilização desse tipo de biomassa deverá passar por uma cominuição prévia que proporcione uma faixa granulométrica inferior a 1 mm.

O Relatório Final da Comissão Européia publicado pelo Fundo de Pesquisas para Carvão e Aço (2013), indica o uso de fontes alternativas de carbono para sinterização de minério de ferro (*ACASOS – Alternate Carbon Sources for Sintering of Iron Ore*), com substituição de 5 a 20% do carbono fixo proveniente do coque pelas fontes de biomassa, tais como caroços de azeitona, madeira e casca de semente de girassol. Os limites para substituição do carbono por essas fontes encontram-se relacionados às emissões de voláteis durante o processo de sinterização.

Ooi *et al.* (2011) estudaram a substituição de 20 a 100% do carbono fixo contido no coque por carbono proveniente de fontes renováveis, em processos de sinterização, e apresentaram resultados similares em comparação ao padrão, nas emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, para o nível de substituição de 20%, sendo este o indicado pelos autores como de melhor performance para o processo. Nos ensaios realizados com 50 e 100% de substituição, ocorreram diminuições na performance da sinterização, atribuídas pelos autores ao menor percentual de carbono fixo contido e maior teor de compostos orgânicos voláteis.

2.2.5. Utilização de carbono em processos de aglomeração de minério de ferro

A matéria prima de maior volume comercializada pelo mercado siderúrgico no mundo é o minério de ferro. A produção de minério de ferro gera três produtos básicos: granulado (*lump*), finos para sinterização (*sinter feed*) e finos para pelletização (*pellet feed*). O *sinter feed* constitui-se, atualmente, na carga metálica mais importante para a siderurgia. Ele é aglomerado em plantas de sinterização, gerando o sinter, que alimenta os altos-fornos. O sinter é um produto que se fragmenta facilmente, não resistindo bem ao manuseio e transporte. Tais ações podem degradá-lo, gerando finos indesejáveis para os altos-fornos. Por essas razões, as plantas de sinterização, predominantemente, estão localizadas dentro das usinas siderúrgicas. O *pellet feed* é aglomerado nas pelletizações, gerando as pelotas para alto-forno e as pelotas para redução direta. As pelotas constituem-se num material mais resistente ao manuseio do que o granulado e o sinter. Por ajustes no processo produtivo, é possível produzi-las com ampla variedade de composição química, variando-se, por exemplo, os teores de sílica, alumina e elementos deletérios (fósforo, enxofre, vanádio, titânio, chumbo e cloro). Embora as pelletizações possam se localizar dentro dos complexos siderúrgicos, usualmente elas se situam fora do ambiente das siderúrgicas. Como os investimentos em plantas de pelletização são de grande monta, as mineradoras tem assumido essa atividade e dominado o mercado mundial de pelotas (CGEE, 2010).

Diferentes minérios de ferro, devido às variadas gêneses, possuem propriedades totalmente distintas e, em consequência, comportamentos muito variados, não só nas operações de lavra e beneficiamento, mas também nos reatores dos processos siderúrgicos. Da mesma forma, aglomerados como as pelotas apresentam características e desempenho na redução, também, muito particulares e variados, dependendo do tipo de *pellet feed*, fundentes, grau de moagem etc., utilizados na sua fabricação. Considerando as evidências de que os minérios de ferro e as pelotas possuem identidade própria, tais produtos não devem ser classificados como *commodities* (CGEE, 2010).

No âmbito mundial, verifica-se a degradação das reservas e da produção de minério granulado, tanto em volume, quanto em qualidade. Em 1983, a produção mundial de granulado foi de 108 milhões de toneladas, o equivalente a 45% do mercado transoceânico e a 25% da produção total de minério de ferro. Em 2000, a despeito do crescimento considerável da produção global de minério de ferro, a quantidade de granulado já havia retraído para 77 milhões, passando a representar apenas 19% do mercado transoceânico e 8% da produção global do minério (CGEE, 2010).

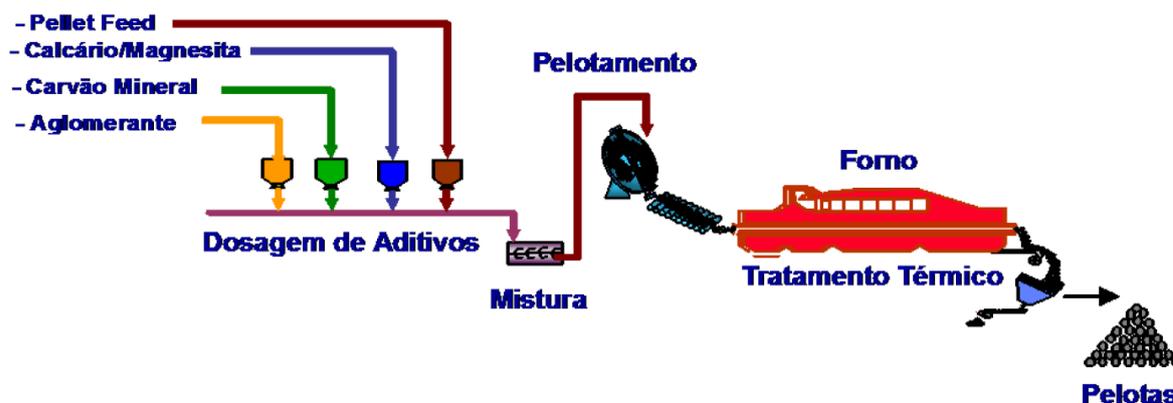
O Brasil possui a quinta maior reserva de minério de ferro do globo, em termos de ferro contido. Porém, quando se levam em consideração os contaminantes, as reservas brasileiras situam-se em lugar de absoluto destaque, configurando-se como as mais puras, mundialmente. O país é um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, não só em quantidade, como também em qualidade. Embora a produção brasileira venha se expandindo ao longo do tempo, é importante destacar que esse crescimento é relacionado ao incremento da participação dos itabiritos de Minas Gerais, mais especificamente do Quadrilátero Ferrífero. Novas pesquisas geológicas não têm relatado ocorrências de hematita compacta, em montante apreciável. Ao contrário, muitos estudos tem mostrado que novos jazimentos serão basicamente de itabirito, podendo gerar até 100% de *pellet feed*, no beneficiamento (CGEE, 2010).

Reforçando o argumento, as hematitas estão em processo de exaustão nas reservas conhecidas do Quadrilátero Ferrífero e, por conseguinte, haverá escassez de granulado, em futuro não muito distante. Sendo mais pobres em ferro, os itabiritos necessitam de plantas mais complexas de beneficiamento, com etapas de concentração mais sofisticadas e com menores índices de recuperação metálica. No futuro próximo, existe a expectativa de que os minérios lavrados terão teores mais elevados de fósforo e alumina. O volume de minério ultrafino, tipo *pellet feed*, também aumentará, principalmente em função dos novos projetos, reforçando a necessidade de plantas de pelletização (CGEE, 2010).

A pelletização é um processo de aglomeração que visa o aproveitamento da fração ultrafina de minério de ferro de concentrados ou de minérios naturais, transformando-a em pelotas, com características de qualidade adequadas à utilização em altos fornos e reatores de redução direta (COSTA, 2008).

O processo de pelletização de minério de ferro teve início no final dos anos 40, principalmente nos EUA, como um processo de aglomeração do concentrado produzido pelo beneficiamento de minério de baixos teores (aproximadamente 30% Fe) que tinham que ser moídos abaixo de 200 # (74 μm). As plantas de pelletização têm a vantagem adicional de poderem ser construídas perto das minas e as pelotas transportadas até as usinas siderúrgicas, enquanto as plantas de sinterização precisam, necessariamente, estarem localizadas dentro das usinas integradas, pois o sinter não pode ser transportado por longas distâncias sem deterioração da qualidade (KALLURAYA *et al.*, 2006 *apud* COSTA, 2008). A Figura 9 apresenta o fluxograma de uma planta de pelletização.

Figura 9 - Fluxograma de uma planta de pelotização



Fonte: Adaptado de COSTA, 2008

No início dos anos 70, o aumento da demanda mundial por minérios com altos teores de ferro levou à descoberta de novos depósitos de minérios de ferro de diferentes composições química e mineralógica em vários países. Tal fato representou um marco na tecnologia do processo de pelotização que passou a utilizar diferentes “blends” de minérios naturais e concentrados provenientes de diferentes minas, dando início à construção de novas plantas pelotizadoras próximas a portos, dentre as quais: VALE (Tubarão), Samarco (Ponta Ubu), Marcona (Peru), Wabush (Canadá), Hamersley e Robe River (Austrália) (COSTA, 2008).

Constata-se a tendência de aumento dos finos nas lavras de minérios de ferro, o que tende a estimular a produção de pelotas. Tal processo tende a ser reforçado pelas restrições a ampliação das atividades de sinterização, em face do risco potencial que tem sido apontado da produção de dioxinas e furanos. No caso da União Européia, verifica-se inclusive a trajetória de diminuição do número de sinterizações (CGEE, 2010).

Pode-se ressaltar ainda, que a emissão média de CO₂ nas pelotizações (100 kg / tonelada de pelota) é substancialmente inferior aos valores contabilizados nas sinterizações (230 kg / tonelada de sinter), em função da menor quantidade de carvão adicionado na mistura (CGEE, 2010).

Para produção de pelotas, os principais insumos utilizados são: carvões minerais, calcários e aglomerantes. A principal finalidade da adição de carvão é a introdução de energia térmica no processo de endurecimento da pelota resultando em uma redução parcial do consumo de combustível do forno. Além de ser um importante fator energético, o carvão proporciona uma perfeita distribuição de calor na pelota durante a etapa de queima,

contribuindo para uma melhoria na qualidade física da pelota, assim como aumento de produtividade do processo (FONSECA, 2004).

De acordo com a bibliografia pesquisada, a viabilidade técnica da substituição de fontes fósseis de carbono no segmento de pelotização de minério de ferro por fontes de carbono renováveis, derivadas de resíduos de origem animal, constitui-se de uma lacuna do conhecimento a ser investigada. Esse fato, aliado à necessidade do aproveitamento dos resíduos provenientes do processamento de couros, serviu de motivação para o delineamento experimental apresentado no capítulo 3 do presente trabalho.

2.3. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos e cogeração de energia

Gerenciar adequadamente os resíduos sólidos tem sido um grande desafio ao poder público nos âmbitos municipal e estadual. A maioria dos municípios brasileiros ainda não possui mecanismos de gerenciamento dos RSU, incluindo a disposição final inadequada, com 52,8% dos municípios dispendo seus resíduos em lixões. Em Minas Gerais 23,6% dos RSU são gerados pelos 721 municípios considerados de pequeno porte e 76,4% pelos 132 municípios com população superior a 30 mil habitantes (FIGUEIREDO, 2012). O desafio da disposição final adequada dos RSU e a demanda por fontes alternativas de energia tem sido comum em muitos países em desenvolvimento (CHENG, 2010).

Os resíduos sólidos urbanos consistem principalmente de resíduos domésticos e comerciais, que são administrados por uma autoridade local. São compostos principalmente por papel/cartolina, plásticos, vidro, metais, além de resíduos têxteis e orgânicos. Sendo assim, os resíduos contêm uma grande proporção de materiais renováveis, que podem ser usados para a recuperação de energia ou para a produção de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos (BUAH *et al.*, 2007). Vários autores têm incluído em seus estudos, alternativas diversas com utilização de processos biológicos ou térmicos para a recuperação da energia química contida nos resíduos.

2.3.1. Processos biológicos de tratamento de RSU como alternativa para geração de energia

Como alternativa a ser citada, do ponto de vista da recuperação de energia, o processo de biometanização consiste na decomposição de matéria orgânica utilizando uma microbiota ativa em ambiente com ausência de oxigênio ou em condições anaeróbicas, gerando metano

(ZAHEDI *et al.*, 2010). A bioconversão de RSU para a produção de metano inclui quatro elementos principais: pré-tratamento, digestão, purificação dos gases e tratamento dos resíduos. O pré-tratamento do resíduo sólido é usado para remover matéria inorgânica e materiais que possam interromper a operação mecânica do digestor e também para aumentar a biodegradabilidade do substrato. O processo de digestão resulta na decomposição de matéria orgânica e na produção de gás. O gás produzido pode ser purificado através da remoção de dióxido de carbono, se tornando metano de qualidade para ser comercializado. O resíduo não digerido pode ser desidratado e encaminhado para aterros sanitários, incineradores ou possivelmente utilizado como condicionador de solos após estabilização (WISE *et al.*, 1981).

A biometanização também foi estudada por Iglesias *et al.* (2000) em uma planta piloto em que o comportamento de um aterro sanitário foi reproduzido sob condições controladas. O estudo foi conduzido em três estágios, sendo que no primeiro estágio uma quantidade de RSU foi introduzida no reator, e nas próximas etapas, novas quantidades de RSU foram adicionadas em cima da fração degradada que encontrava-se no reator. Os resultados mostraram que os resíduos se degradaram mais rapidamente nos estágios 2 e 3, e a fase metanogênica foi atingida mais rapidamente nessas etapas (20 e 30 dias, respectivamente, contra 264 dias para o primeiro estágio).

Fdez-Güelfo *et al.* (2012) aplicaram diversos tipos de pré-tratamentos termoquímicos e biológicos à fração orgânica de RSU derivada de uma planta industrial de tratamento mecânico-biológico. Segundo os autores, o “*precomposting*” é o melhor pré-tratamento, uma vez que, através desse pré-tratamento, a fase metanogênica é atingida mais rapidamente (implicando um pré-tratamento mais efetivo), além da produção máxima de metano ser atingida mais rapidamente.

O potencial de recuperação de energia de um reator tratando a fração orgânica de RSU e lodo primário em uma planta de biometanização integrada foi investigada por Ersahin *et al.* (2011). Os resultados mostraram que, considerando que o biogás pode facilmente substituir combustíveis tradicionais utilizados em veículos, cerca de 26 veículos pesados ou 549 carros poderiam ser abastecidos pelo biogás gerado na planta de biometanização proposta. A biometanização de resíduos é uma técnica aplicada em diversos países para aproveitamento do biogás gerado, podendo ser realizada “a seco” ou em reatores que digerem a fração orgânica em uma massa líquida.

Outra técnica de recuperação de energia dos RSU consiste no aproveitamento do biogás gerado pelos resíduos dispostos nos aterros. De acordo com Salomon e Lora (2009),

considerando-se que 85% dos RSU sejam dispostos em aterros sanitários no Brasil, 616 Gg de CH₄ seriam gerados por ano nesses aterros. A Tabela 6 apresenta a geração de RSU em municípios brasileiros por faixa de população. Já para o tratamento de esgotos domésticos por via anaeróbia, assumindo que 10% do esgoto total seja tratado através de digestão anaeróbia, cerca de 50 Gg de CH₄ seriam gerados por ano nesse tipo de tratamento.

Tabela 6 – Geração de resíduos sólidos urbanos nos municípios brasileiros por faixa de população

Classificação	População (milhões)	kg.dia⁻¹.hab⁻¹	k ton.dia⁻¹	%
Até 100.000 habitantes	84.433.133	0,4	33,77	39
Entre 100.000 e 200.000 habitantes	16.615.355	0,5	8,30	10
Entre 200.000 e 500.000 habitantes	22.040.778	0,6	13,22	15
Acima de 500.000 habitantes	45.777.000	0,7	32,04	37
Total	169.544.433	0,52	87,35	100

Fonte: Adaptado de Salomon e Lora, 2009

Nessa mesma linha, de acordo com o IBAM (2001), é apresentada na Tabela 7 a geração de resíduos *per capita*, de acordo com o porte do município.

Tabela 7 – Geração *per capita* de RSU por porte do município

Porte da cidade	População Urbana (hab)	Geração per capita (kg/hab/dia)
Pequeno	Até 30 mil	0,50
Médio	De 30 mil a 500 mil	De 0,50 a 0,80
Grande	De 500 mil a 5 milhões	De 0,80 a 1,00

Fonte: IBAM (2001)

Figueiredo (2012), avaliando o potencial energético dos resíduos sólidos urbanos gerados no município de Belo Horizonte, concluiu que o processo de pirólise proporcionaria um incremento do aproveitamento energético de 137,8%, a partir da possibilidade de aproveitamento do produto carbonizado obtido, no caso dos RSU serem submetidos ao processo de pirólise, ao invés do encaminhamento às operações de aterramento para geração de biogás.

2.3.2. Processos térmicos de tratamento de RSU como alternativa para geração de energia

Alternativas inovadoras têm sido propostas para aproveitamento do potencial energético dos RSU com aplicação do processo de pirólise combinado com o ciclo de geração elétrica (BAGGIO *et al.*, 2008). Esses estudos fundamentam que com a aplicação no tratamento de resíduos sólidos, o processo pode permitir a geração de menor quantidade de

poluentes, além da formação de subprodutos reutilizáveis com teor energético significativo ou com algum valor econômico agregado.

Malkow (2004) apresenta um estudo com dez tecnologias de pirólise e gaseificação para o tratamento de RSU, concluindo que os processos de pirólise e gaseificação podem aumentar a eficiência energética através da geração de energia elétrica e a utilização dos subprodutos, possibilitando a redução das emissões de compostos perigosos.

Yufeng *et al.* (2003) fizeram análise termogravimétrica em 14 diferentes tipos de RSU em um reator de pirólise variando a temperatura entre 300 e 1000°C, concluindo que as maiores perdas de massa ocorrem entre 310 e 450°C.

Zhu *et al.* (2008) desenvolveram um estudo de pirólise de compostos típicos de RSU utilizando a análise termogravimétrica em temperaturas de até 960°C. De forma similar aos outros autores, observaram que as maiores perdas de massa ocorreram na faixa de temperatura compreendida entre 313 e 494°C.

Buah *et al.* (2007) realizaram um estudo envolvendo pirólise de resíduos sólidos urbanos em um reator de leito fixo, obtendo um produto carbonizado, óleo/cera e gases combustíveis. Análises desses produtos da pirólise indicaram que esses produtos têm grande potencial para serem usados como combustíveis em outros processos. Na mesma linha de pesquisa, Velghe *et al.* (2011) estudaram os produtos da pirólise, chegando a conclusões similares às de Buah *et al.* (2007).

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos por Buah *et al.* (2007) na avaliação do poder calorífico dos produtos carbonizados provenientes do processo de pirólise de RSU submetidos a diversas temperaturas de reação.

Tabela 8 – Poder calorífico obtido do produto carbonizado de RSU submetido ao processo de pirólise a diversas temperaturas

Temperatura (°C)	400	500	600	700
Poder calorífico (MJ.kg⁻¹)	20,4	16,7	16,4	11,2

Fonte: Buah *et al.* (2007)

Observa-se, no entanto, que o poder calorífico do produto carbonizado obtido pode variar de forma expressiva, possivelmente em razão da composição do material submetido à pirólise. Dawei *et al.* (2005), indicaram em seus estudos que os produtos carbonizados obtidos com a pirólise de RSU apresentaram uma variação no poder calorífico entre 27 e 23 MJ.kg⁻¹, para o processo de pirólise dos resíduos realizada entre 300 e 700 °C, respectivamente.

Sebghati e Eley (1997), realizando estudos preliminares de tratamento de resíduos sólidos urbanos por pirólise, indicaram que os RSU, antes de serem submetidos ao tratamento térmico, apresentaram umidade de 50,54% e poder calorífico de 9,16 MJ.kg⁻¹. Ates *et al.* (2013), avaliando o poder calorífico dos gases obtidos com a pirólise de RSU a 500 °C, indicam um poder calorífico de 18,41 MJ.kg⁻¹, para uma composição dos gases de 0,97% de H₂, 20,43% de CO, 41,52% de CO₂, 5,41% de CH₄ e 31,68% de outros hidrocarbonetos com cadeias variando entre 2 e 5 carbonos.

Luo *et al.* (2010) avaliaram a influência da granulometria dos RSU no desempenho do processo de pirólise e gaseificação a 900 °C, concluindo que a redução do tamanho das partículas dos resíduos na alimentação do reator consiste de uma alternativa para incremento do poder calorífico do gás, em função das maiores concentrações de CO e H₂. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelos autores.

Tabela 9 – Composição do gás obtido a partir da pirólise de RSU com diferentes granulometrias a 900 °C

Composição do gás	Diâmetro da partícula (mm)		
	d < 5	5 < d < 10	10 < d < 20
H ₂	22,4	20,6	18,3
CO	26,5	24,7	22,0
CO ₂	34,2	37,1	43,2
CH ₄	10,1	12,6	11,5
C ₂ H ₄	5,3	3,3	4,3
C ₂ H ₆	1,5	1,7	0,7

Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2010)

Ocorreu um decréscimo gradual no teor de CO₂, o que pode ser explicado pelo incremento na ocorrência da reação de Boudouard, devido à diminuição do diâmetro das partículas, conforme a Equação 1.



Não foram percebidas variações nas concentrações dos outros componentes dos gases produzidos no processo na faixa granulométrica avaliada pelos autores.

A pirólise de diferentes resíduos sólidos foi estudada por Avenell *et al.* (1996) em diferentes temperaturas, razões combustível/ar e tempos de reação. A análise dos gases formados indicou que as emissões de NO_x e SO₂ são baixas, mesmo na pirólise de materiais com alto teor de enxofre.

Islam e Beg (2004) analisaram o líquido formado na pirólise de RSU e compararam com produtos derivados do petróleo. Seus resultados demonstraram que a pirólise de RSU tem grande potencial de ser uma fonte de combustível a base de hidrocarbonetos.

Maschio *et al.* (1992) concluíram em seus estudos sobre pirólise de biomassa que para a pirólise convencional, o produto carbonizado obtido é o produto de maior interesse do processo. Já na pirólise rápida, o produto principal é a fase líquida proveniente da condensação parcial dos gases gerados no processo.

Informações detalhadas sobre as características da pirólise e cinética química dos componentes mais importantes dos resíduos sólidos urbanos foram investigadas por Sorum *et al.* (2001). Várias misturas de componentes foram testadas, incluindo frações celulósicas, papel, papelão e plásticos. A degradação de papel e papelão por pirólise ocorreu de forma similar à degradação da madeira, ocorrendo em temperaturas entre 200 e 500°C. A degradação de polímeros (polipropileno, polietileno de alta e baixa densidade) ocorreu em uma faixa de temperatura entre 300 e 500°C, a exceção do PVC, com uma faixa de temperatura entre 200 e 525°C (SORUM *et al.*, 2005).

García *et al.* (1992) estudando a pirólise de resíduos sólidos urbanos em três diferentes temperaturas, identificaram diferentes tipos de comportamento, com a variação da temperatura, em três grupos de compostos no fluxo gasoso do processo: o grupo dos hidrocarbonetos (etileno, etano, propileno, propano, butileno e butano), o grupo dos compostos condensáveis (água, metanol, acetaldeído e ácido acético) e o grupo do dióxido e monóxido de carbono.

Nessa mesma linha, a interação entre diferentes componentes dos RSU também foi avaliada por Jiao *et al.* (2009), uma vez que esses resíduos são, na verdade, uma mistura complexa de vários componentes. Na mistura entre polietileno e resíduos de origem biogênica, verificou-se uma diferença significativa no comportamento da taxa de aquecimento do reator de pirólise, quando comparado ao processo de pirólise desses materiais em separado.

Gomez *et al.* (2008) caracterizaram os resíduos sólidos urbanos de Chihuahua, no México, considerando a geração diária de 0,676 kg.hab⁻¹ e verificaram que 48% do total desses resíduos correspondiam a uma fração orgânica, dentre as 15 frações avaliadas. Foram segregadas, além da fração orgânica, jornais e revistas, papelão, outros tipos de papel, embalagens plásticas, outros tipos de plástico, latas de alumínio, outros metais, vidro transparente, vidro colorido, resíduos finos, fibras vegetais, fibras sintéticas, baterias e miscelânea de resíduos (outros resíduos).

Kathirvale *et al.* (2003) avaliaram o potencial de geração de energia a partir de RSU na Malásia. A caracterização dos RSU concluiu que a maior parte dos resíduos era composta de restos de alimentos, papel e plástico. O poder calorífico dos resíduos variou entre 1500 e 2600 kcal.kg⁻¹. Considerando um poder calorífico de 2200 kcal.kg⁻¹, os autores estimaram uma recuperação de energia da ordem de 639 kW por tonelada de RSU, aplicando o processo de incineração com geração de energia.

Kumar e Goel (2009), caracterizando resíduos sólidos urbanos de Kharagpur, Índia, determinaram um teor de umidade nos resíduos de 42,05% ($\pm 10,25\%$), com poder calorífico de 10 MJ.kg⁻¹. Avaliando o cenário da Índia para a geração de energia elétrica proveniente de RSU, Singh *et al.* (2011), citam, no processo de pirólise várias vantagens, como a significativa redução do volume dos resíduos (de 50 a 90%), a possibilidade de produção, estocagem e transporte de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos provenientes desses processos a partir da solução de um problema ambiental, com custo de capital inferior aos processos de incineração.

Dentre os vários processos térmicos, a incineração tem sido a principal rota estabelecida para estabilização de resíduos perigosos. Entretanto, gaseificação e pirólise oferecem melhor eficiência na produção de energia e maior flexibilidade na utilização dos produtos combustíveis gerados pelo processo (PHAN *et al.*, 2008). Deve-se ressaltar, no entanto, que gaseificação e pirólise encontram-se em um estágio menos avançado de consolidação tecnológica que o processo de incineração de RSU.

Chen *et al.* (2011) estudaram a gaseificação de amostras simuladas de resíduos sólidos urbanos, para determinação do poder calorífico inferior do gás de síntese gerado no processo em dois tipos de gaseificadores de leito fixo do tipo *updraft* com quatro seções - secagem, pirólise, gaseificação e combustão, concluindo que esse tipo de gaseificador é mais adequado para o processamento de resíduos sólidos urbanos.

Segundo Rendeiro, Nogueira e Zárate (2008), as vantagens do gaseificador do tipo *updraft* são a sua simplicidade, o alto consumo de biomassa por área de reator e a temperatura dos gases na saída ser relativamente baixa. Como o vapor de água de secagem não cruza a região de oxidação, biomassas com altos teores de umidade podem ser usadas (< 60% b.u.) e o reator pode operar com granulometria de biomassa bastante pequena. A principal desvantagem desse equipamento é o grande teor de alcatrão e voláteis nos gases. Isso não se torna um problema se os gases forem utilizados para gerar calor num processo de combustão, pois esses compostos são combustíveis e elevam o valor do PCI dos gases. Por outro lado, se

esses gases forem utilizados num motor de combustão interna, os gases teriam que ser resfriados a menos de 60°C, causando a condensação de alcatrão, o que compromete a operação dos motores. Nesse caso, seria necessário que o gás passasse por um sofisticado sistema de limpeza para reduzir os teores de alcatrão e umidade aos níveis toleráveis.

Outra estratégia possível para redução das concentrações de alcatrão, com a quebra da estrutura desses compostos e melhoria da qualidade dos gases, seria a passagem desses gases por uma zona de alta temperatura, como sugerido por Martínez *et al.* (2011), em estudos experimentais com um gaseificador de biomassa do tipo *downdraft*, com dois estágios de gaseificação.

Para as tecnologias de aproveitamento da energia térmica gerada pelos gases combustíveis (gás de pirólise e biogás) através da combustão direta, como no ciclo de Rankine convencional e no ciclo orgânico de Rankine, não há obrigatoriedade de investimento na melhoria da qualidade dos gases para o aproveitamento energético.

2.3.3. Utilização do ciclo orgânico de Rankine para cogeração de energia elétrica

Segundo Silva (2009), a cogeração não pode ser considerada uma tecnologia nova, uma vez que os primeiros sistemas foram implementados no final do século XIX. A cogeração encontra-se presente em várias unidades industriais e comerciais no atual cenário de geração de energia elétrica e esses sistemas permitem atender parcial ou totalmente às necessidades térmicas e elétricas dos segmentos industrial e comercial. Balestieri (2002) define o conceito de cogeração como: “a produção simultânea de diferentes formas de energia útil, como as energias eletromecânica e térmica, para suprir as necessidades de uma unidade de processo, seja ela do setor industrial, agrícola, terciário ou um sistema isolado, a partir de uma mesma fonte energética primária.”

De forma geral, existe um grande esforço para utilização de energias renováveis, tais como energia gerada a partir da biomassa, energia geotérmica, energia solar e energia eólica. Em muitos tipos de processos, a combustão é usada para gerar calor e o recuperador serve para recuperar esse calor, a fim de reutilizar ou reciclar. Um processo bastante promissor para conversão de baixas e médias temperaturas de calor residual em eletricidade é o Ciclo Orgânico de Rankine (ORC).

O ciclo orgânico de Rankine (ORC) é um ciclo de Rankine em que são utilizados fluidos orgânicos como fluido de trabalho (DESAI e BANDYOPADHYAY, 2009). Esse processo permite o uso de fontes de calor de baixa temperatura, oferecendo uma maior

eficiência em aplicações de pequena escala. Por esse motivo, o número de usinas elétricas, geotérmicas e de biomassa baseadas nessa tecnologia tem aumentado nos últimos anos (SCHUSTER *et al.*, 2009). O Ciclo Orgânico de Rankine é um Ciclo de Rankine, onde um fluido orgânico substitui a água como fluido de trabalho (LARJOLA, 1995).

Tchanche *et al.* (2011) citam como fontes de calor disponíveis para utilização do ORC a energia solar, energia geotérmica, biomassa e calor residual proveniente de vários processos térmicos.

A biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, contribuindo para quase 10% da demanda energética primária mundial (IEA, 2008). Nos países em desenvolvimento, a contribuição da biomassa para a demanda nacional de energia primária é maior, chegando a 70 a 90% em alguns países (KAREKEZI, 2002). Essa abundante fonte de energia poderia ser transformada em eletricidade e calor, quando necessário, em plantas CHP (*Combined Heat and Power*). Várias tecnologias que poderiam servir para esse propósito foram citadas por Dong *et al.* (2009). Da Figura 10 até a Figura 13 são apresentadas plantas ORC em operação na Alemanha, com utilização de biomassa como combustível e calor residual de motores de combustão interna.

Figura 10 – Turbina em operação com fluido orgânico com capacidade de geração de 1,8MW utilizando cavacos de madeira como combustível, em Warndt, Alemanha.

Fabricante: Turboden



Fonte: Arquivo do autor, 2012

Segundo Wei *et al.* (2007), o ciclo orgânico de Rankine (ORC) apresenta grande flexibilidade e segurança além de ter baixa demanda de manutenção ao trabalhar com recuperação de calor em baixas temperaturas.

Quoilin e Lemort (2009) apontaram diversas aplicações para ORCs além de descrever as características técnicas e econômicas dessas aplicações. Entre elas estão plantas CHP, plantas de energia solar, recuperação de calor em equipamentos mecânicos e processos industriais, energia geotérmica e recuperação de calor em motores de combustão interna.

Figura 11 – Módulo ORC montado sobre chassi com capacidade de geração de 0,6MW em operação utilizando cavacos de madeira como combustível, em Hidelsheim, Alemanha.
Fabricante: Maxxtec



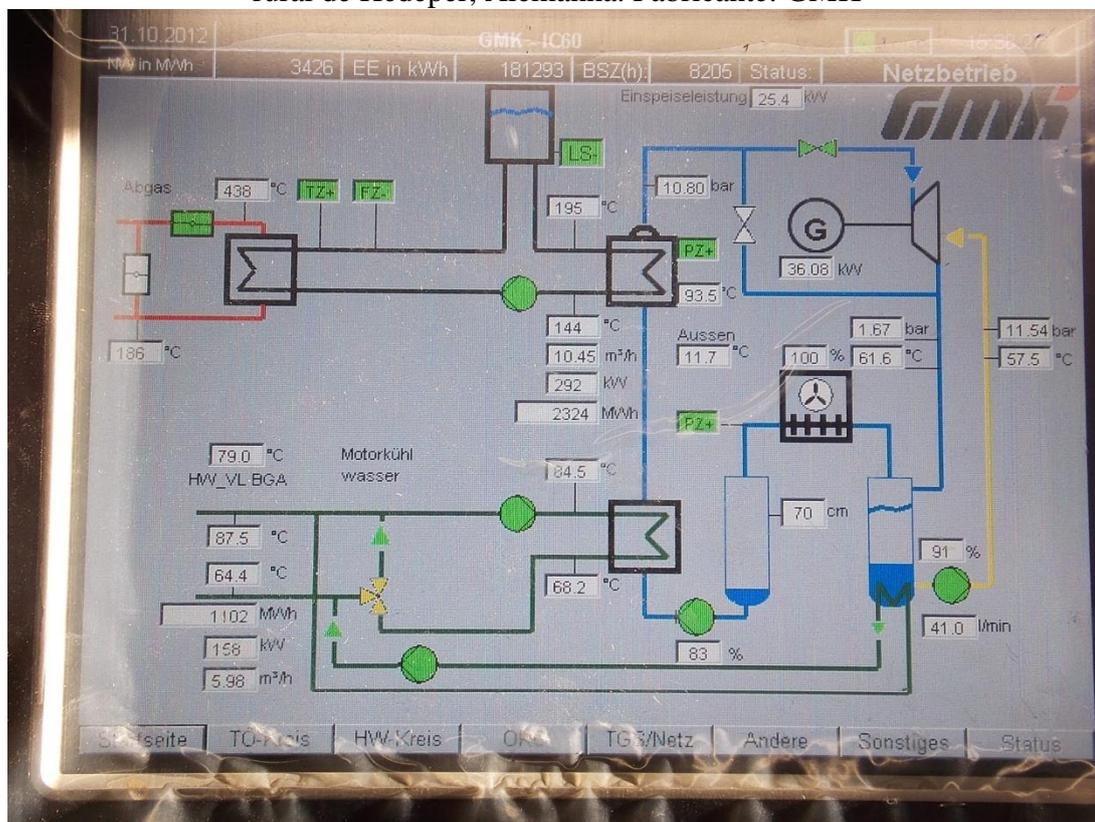
Fonte: Arquivo do autor, 2012

Figura 12 – Módulo ORC montado em container com capacidade de geração de 46 kW em operação utilizando calor residual de motor de combustão interna, em propriedade rural de Hedeper, Alemanha. Fabricante: GMK



Fonte: Arquivo do autor, 2012

Figura 13 – Painel de supervisão e controle do módulo ORC com capacidade de geração de 46 kW em operação utilizando calor residual de motor de combustão interna, em propriedade rural de Hedeper, Alemanha. Fabricante: GMK



Fonte: Arquivo do autor, 2012

Lukowicz e Kochaniewicz (2012) apresentaram em seus estudos uma análise da viabilidade e do potencial para o uso de calor residual obtido de gases de exaustão de usinas convencionais a carvão para alimentar ciclos orgânicos de Rankine e aumentar a eficiência de geração de energia. Eficiências térmicas variando entre 10,1% e 19,2% foram obtidas utilizando vários tipos de fluidos orgânicos.

Katsanos *et al.* (2012) examinaram o potencial de uso do ciclo de Rankine para recuperação do calor dos gases de exaustão de um motor a diesel de caminhão. Para a avaliação do ciclo, foram comparados dois fluidos de trabalho: água/vapor e o R245ca, um fluido orgânico. O valor máximo de energia gerado pelo ciclo, utilizando carga máxima do motor, foi de 34kW quando utilizando o fluido orgânico e 30kW utilizando a água como fluido de trabalho.

Um ciclo orgânico de Rankine capaz de gerar energia elétrica através de uma fonte de calor de baixa temperatura foi desenvolvido por Kang (2012). Experimentos foram feitos a fim de determinar as condições de operação e desempenho do sistema desenvolvido. O R245fa foi utilizado como fluido orgânico, devido às condições de operação do ciclo e pelo

menor impacto ambiental. Foram encontradas eficiências máximas para o ciclo de 5,22% e para a turbina de 78,7%. O potencial de geração de energia foi de 32,7kW.

O ORC oferece vantagens expressivas sobre o Ciclo de Rankine convencional, por produzir trabalho útil eficientemente em fontes de calor a temperaturas a partir de 370 °C (HUNG *et al.*, 1997) e ainda oferecer outras vantagens como longa vida de serviço, baixo custo de manutenção e operação totalmente automatizada (OBERNBERGER *et al.*, 2002). Donghong *et al.* (2007) consideram o equipamento ORC flexível e seguro. Nos últimos anos, a aplicação do ORC tem se tornado mais comum nas plantas de geração de energia, devido à possibilidade de usar calor de exaustão de baixa temperatura (SCHUSTER *et al.*, 2009).

Dentre as tecnologias para geração de energia através de biomassa avaliadas por Lora e Andrade (2009), o desenvolvimento da aplicação do sistema ORC foi considerado em um estágio tecnológico avançado, comparado às outras tecnologias avaliadas, apesar da indicação da viabilidade comercial não se encontrar no mesmo estágio, em função dos custos de implantação.

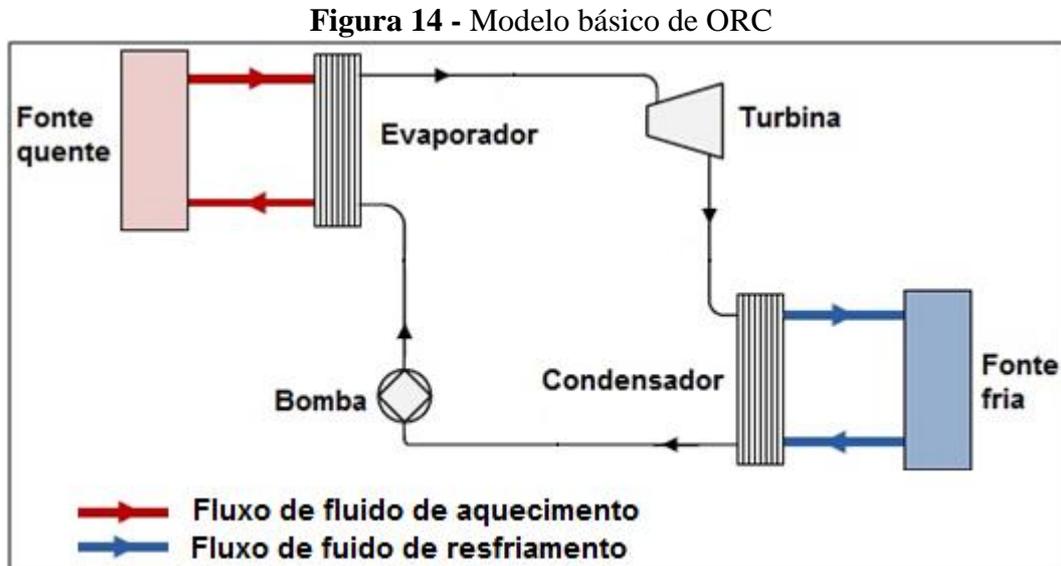
Um campo ativo de pesquisa busca avaliar o fluido ideal com a melhor eficiência térmica para o ciclo orgânico de Rankine. Sendo assim, faz-se necessário analisar os parâmetros termodinâmicos de diversos tipos de fluidos orgânicos que podem ser usados em módulos ORC. Assim sendo, para fundamentação do desenvolvimento de qualquer projeto, deve-se investigar através de configurações similares e diferentes parâmetros termodinâmicos, o fluido de trabalho eficiente na geração de eletricidade a partir de calor residual.

Pei *et al.* (2011) apresentaram um estudo sobre um sistema ORC de 3,75 kW, onde foram avaliadas a eficiência da turbina desenvolvida e a eficiência global energética do sistema utilizando R123 como fluido de trabalho.

Schuster, Karellas e Aumann (2010), apresentaram um estudo de otimização de sistemas ORC, visando a geração de eletricidade a partir de calor residual. O foco do estudo foi a comparação da eficiência térmica entre vários fluidos de trabalho tendo como base parâmetros termodinâmicos semelhantes e uma configuração idêntica do ciclo para todos os fluidos. Os valores de eficiência térmica apontada pelos autores indicam patamares de eficiência em torno de 25%.

Yamada, Mohamad e Kien (2012), apresentaram um estudo comparativo entre um ciclo orgânico de Rankine com HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-245fa, isopentano e etanol como fluidos de trabalho, visando à geração de eletricidade a partir de calor residual. Todos os ciclos operam de baixa até média temperatura. O foco do estudo foi comparar as

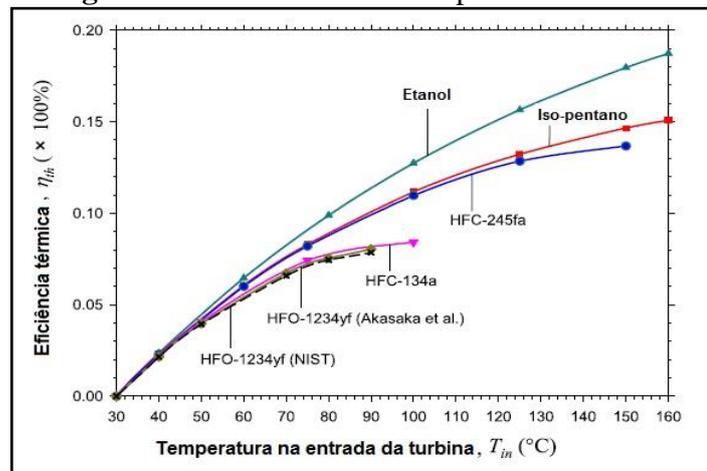
eficiências térmicas dos ciclos tendo como base parâmetros termodinâmicos semelhantes e uma configuração idêntica do ciclo para todos os fluidos. Na Figura 14, ilustra-se a configuração do ciclo de Rankine utilizado, destacando-se seus componentes principais.



Fonte: Adaptado de Yamada, Mohamad e Kien (2012)

Observa-se nos modelos de ciclo, como mostrado na Figura 15, que a eficiência térmica utilizando-se como fluido de trabalho HFO-1234yf chegou a 8%, inferior aos outros fluidos para condições semelhantes. Com o etanol, foi obtida a maior eficiência no ciclo, atingindo-se valores de eficiência entre 9,9% e 18,7%, operando à faixa de temperatura de entrada na turbina entre 80 °C e 160 °C.

Figura 15 - Eficiência térmica para o ciclo ORC



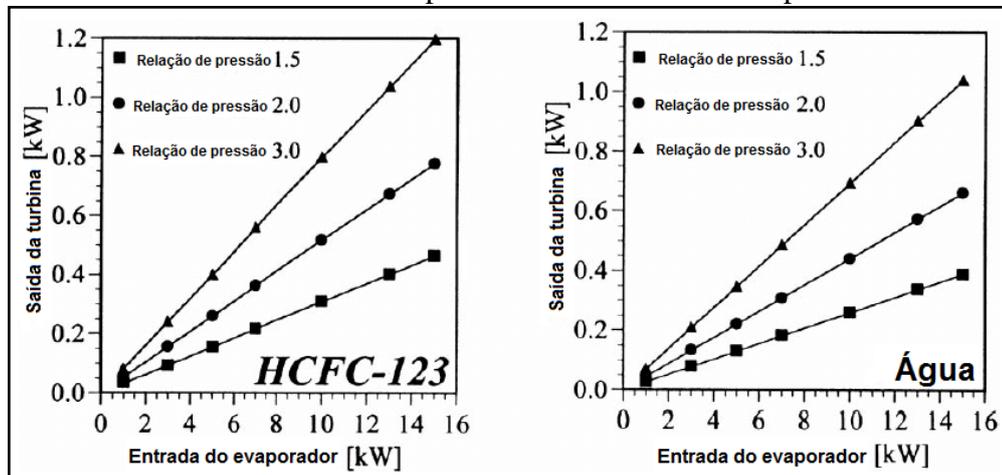
Fonte: Adaptado de Yamada, Mohamad e Kien (2012)

Wang *et al.* (2012) apresentaram um estudo comparativo entre o ciclo orgânico de Rankine utilizando diferentes fluidos de trabalho, visando a geração de eletricidade a partir de

calor residual. Utilizando como fluido de trabalho R123 foram obtidas eficiências de processo entre 4% e 22%. Com o mesmo fluido de trabalho, Roy e Misra (2012) concluíram que a eficiência do ciclo com R123 é pouco sensível à variação de temperatura na entrada da turbina, com valores próximos a 20%.

Yamamoto *et al.* (2001) apresentaram um estudo comparativo entre dois ciclos de Rankine orgânico, onde um ciclo teve o R123 como fluido de trabalho e o outro a água. A eficiência obtida com o circuito operando com fluido orgânico foi maior, porém não ultrapassando 10%, para um sistema com potência máxima obtida de 1,2 kW. A Figura 16 ilustra os desempenhos para os dois fluidos de trabalho.

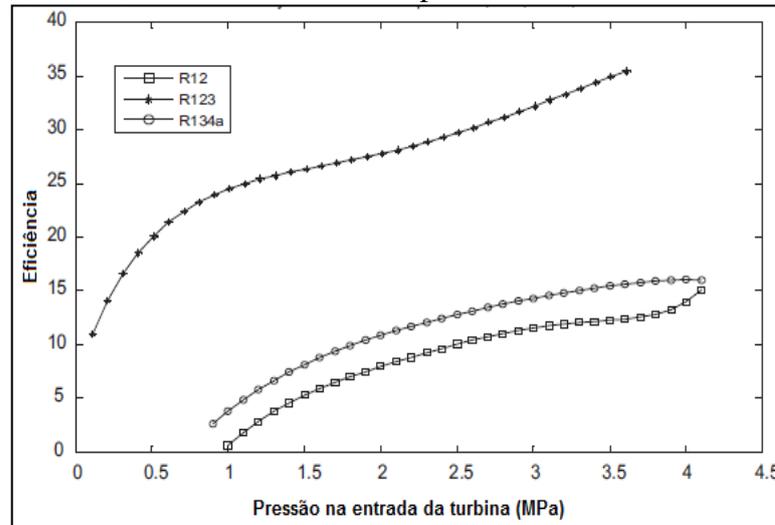
Figura 16 - Efeitos da entrada do evaporador na saída da turbina para HCFC-123 e água



Fonte: Adaptado de Yamamoto *et al.* (2001)

Roy, Mishra e Misra (2010) apresentaram um estudo comparativo entre três fluidos orgânicos quanto às eficiências obtidas em relação à variação da pressão na entrada da turbina, chegando a um valor de eficiência em torno de 35% com a utilização do fluido R123, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Valores de eficiência obtidos com o ORC operando com fluidos de trabalho R-12, R-123, R-134a em diferentes pressões na entrada da turbina



Fonte: Adaptado de Roy, Mishra e Misra (2010)

Estudos comparativos com diferentes fluidos orgânicos foram realizados por diversos autores como Chen *et al.* (2006), Saleh *et al.* (2007), Wang e Zhao (2009), Schuster *et al.* (2009), Desai e Bandyopadhyay (2009), Hung *et al.* (2010), Chen *et al.* (2011) e Kang (2012), mostrando a importância da escolha do fluido mais adequado para cada ponto de operação do sistema ORC.

Mago *et al.* (2008) afirmaram que a seleção do fluido de trabalho é crítica para se conseguir alta eficiência térmica na utilização das fontes de calor disponíveis. Algumas características importantes apontadas para um fluido orgânico são a baixa toxicidade, a compatibilidade entre o material do fluido e o material utilizado na construção do sistema, a estabilidade do fluido, baixa inflamabilidade, baixa corrosividade, bem como proporcionar a operação do sistema sem a deposição de materiais que possam obstruir o fluxo.

Em outra linha de pesquisa, o uso eficiente dos recursos energéticos tem sido investigado como forma de evitar perdas. Estima-se que aproximadamente 40% do consumo de energia do mundo é destinado à produção de eletricidade (LI, 1996 *apud* SILVA, 2009). Dessa forma, na concepção de um projeto, a análise das perdas em cada etapa do processo torna-se fundamental para que o sistema opere com a eficiência otimizada. A eficiência pode ser compreendida como a razão entre as energias geradas e fornecidas ao sistema. Em uma central de geração de energia elétrica, o cálculo da eficiência é dado pela razão entre a eletricidade produzida e a energia fornecida pelo combustível. Em forma de equação, a eficiência de um ciclo de potência pode ser apresentada como:

$$\eta = \frac{\dot{W}_e}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI} \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

η = Eficiência do sistema;

\dot{W}_e = Potência elétrica produzida (em W);

\dot{m}_{comb} = Vazão mássica de combustível (em g . s⁻¹);

PCI = Poder calorífico inferior do combustível (em J . g⁻¹).

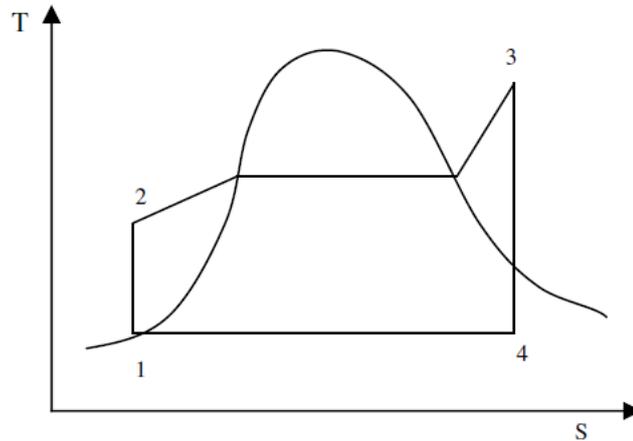
Os processos para conservação de energia são regidos pelas primeira e segunda leis da termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica envolve a conservação de energia, a qual estabelece que nenhuma energia pode ser criada nem destruída, seja qual for o processo de conversão, pois a mesma está associada à quantidade de energia. A segunda lei determina se o processo de conversão de energia será possível ou não, ou seja, permite uma análise qualitativa da energia, associando o conceito de disponibilidade da energia (LI, 1996 *apud* SILVA, 2009).

Silva (2009) realizou as análises energética e exergética de um sistema de cogeração em uma planta de carbonização de madeira, através do desenvolvimento de um programa computacional, o qual possibilitou a realização de cálculos referentes à disponibilidade química e poder calorífico inferior dos combustíveis, bem como a identificação de irreversibilidades no sistema. A avaliação foi realizada com o sistema de cogeração queimando quatro combustíveis na fornalha: finos de carvão vegetal, serragem de madeira, gás de pirólise e alcatrão. O ciclo de Rankine é dividido em quatro processos, a saber:

- a) Processo de compressão adiabática e reversível na bomba (1-2);
- b) Processo de adição de calor a pressão constante no boiler (2-3);
- c) Expansão adiabática e reversível na turbina (3-4);
- d) Processo de rejeição de calor a pressão constante no condensador (4-1).

O diagrama T-S (Figura 18) ilustra os processos.

Figura 18 – Diagrama T-S para o ciclo de Rankine



Fonte: Adaptado de LI (1996) apud SILVA (2009)

O trabalho líquido produzido por um Ciclo Rankine (W_{CR}) pode ser definido como:

$$W_{CR} = W_t - W_b \quad \text{Equação (3)}$$

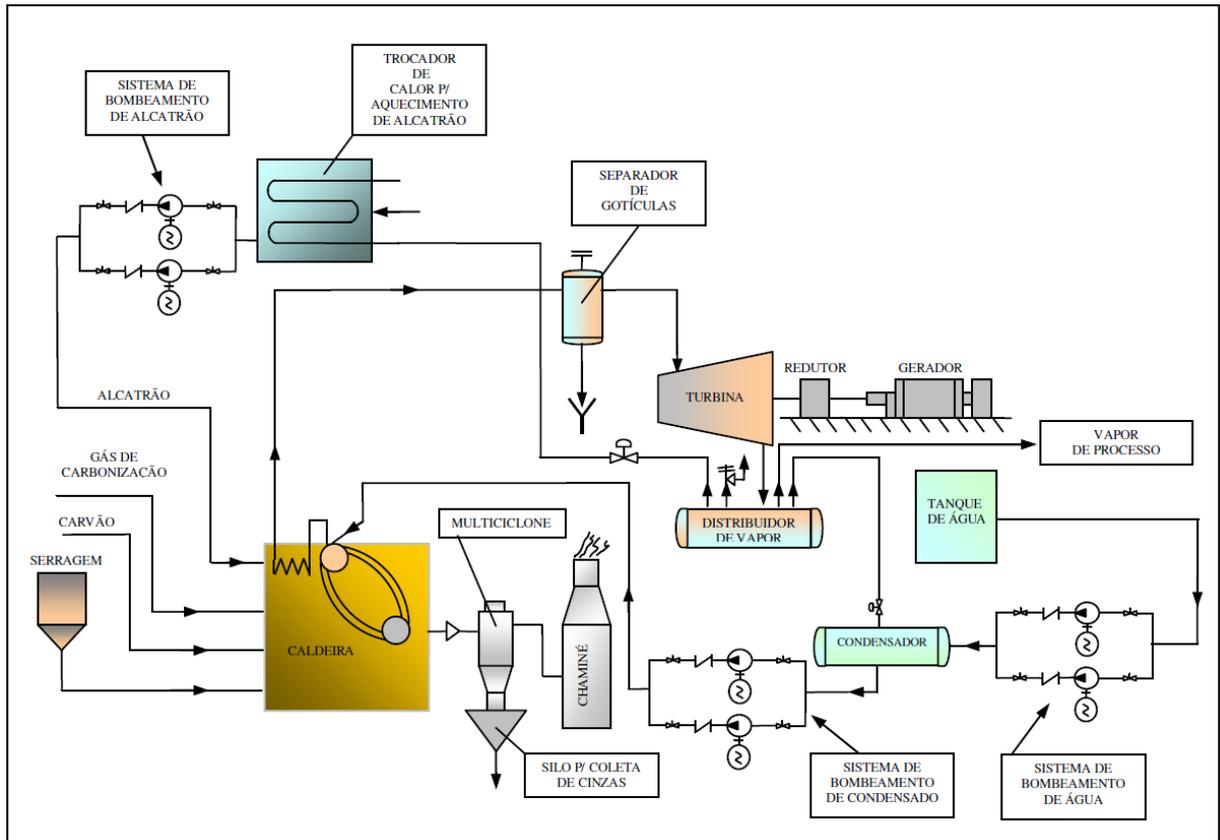
Em que:

W_t = trabalho realizado pela turbina;

W_b = trabalho consumido pela bomba.

A Figura 19 representa o estudo de caso proposto por Silva (2009), no qual os combustíveis utilizados consistem de subprodutos do processo de produção e beneficiamento de carvão vegetal.

Figura 19 – Fluxograma de uma microcentral cogeneradora inserida em uma planta de carbonização de madeira reflorestada



Fonte: SILVA (2009)

Vários fatores podem alterar as condições operacionais de um sistema de geração de vapor, tais como o teor de umidade presente nos combustíveis, a temperatura da água de alimentação, as perdas térmicas devido aos gases de combustão e ao teor de cinzas provenientes da combustão de combustíveis sólidos, bem como as perdas de calor por radiação, convecção e entradas falsas de ar. O autor concluiu em seus estudos que para a redução das irreversibilidades no sistema de cogeração proposto, pode-se considerar:

- implementação de processos para redução dos teores de umidade dos combustíveis;
- elevação da temperatura do combustível antes do mesmo ser introduzido no queimador;
- elevação da temperatura do ar de combustão;
- otimização do excesso de ar;
- eliminação de orifícios e frestas existentes no invólucro do gerador de vapor;
- elevação da temperatura da água de reposição do gerador de vapor;
- melhoria do processo de combustão de combustíveis sólidos visando reduzir o percentual de carbono fixo presente nas cinzas dos mesmos.

Nas simulações realizadas no âmbito do trabalho de Silva (2009), constatou-se que o gerador de vapor foi o equipamento que apresentou as maiores irreversibilidades no sistema de cogeração proposto. As maiores perdas térmicas (17,66%) foram referentes às perdas de calor sensível associadas aos gases de combustão na saída do gerador de vapor, seguidas pelas perdas de calor devido às entradas falsas de ar no invólucro desse equipamento (1,56%).

Na pesquisa bibliográfica realizada não se pôde verificar propostas de desenvolvimento de plantas de pirólise de RSU integradas a módulos de geração de energia com utilização da tecnologia ORC, assim como a utilização do produto carbonizado como modal energético em plantas de geração de energia elétrica. O capítulo 4 do presente trabalho apresenta uma proposta de investigação desses assuntos, de conhecimento ainda não consolidado pela pesquisa científica.

2.4. Tratamento térmico de resíduos de serviços de saúde

Os resíduos de serviços de saúde (RSS) aparecem em evidência como um dos grandes desafios da atualidade, pois seu gerenciamento é submetido a uma regulação específica no Brasil. Os RSS são gerados em diferentes estabelecimentos que prestam serviços de saúde, tais como hospitais, clínicas médicas e veterinárias, laboratórios de análises clínicas, farmácias e unidades básicas de saúde. Dos 5564 municípios brasileiros, 80% possuem coleta dos Resíduos Sólidos de Serviços de Saúde – RSS – perfazendo um total de 8909 toneladas coletadas por dia no país (IBGE, 2010).

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE (2010), no Brasil a destinação dos RSS é distribuída da seguinte forma: 31,8 % incineração, 27,5 % aterro, 15,4 % lixão, 15,1 % autoclave, 7,8 % microondas e 2,5 % vala séptica. Portanto, pode-se concluir que mais de 40 % dos resíduos sólidos de serviços de saúde são dispostos em aterros ou lixões sem tratamento especial, contrariando os requisitos da legislação (MELO *et al.*, 2008).

Atualmente no país, segundo a Resolução CONAMA 358 (CONAMA, 2005) e resolução ANVISA RDC 306 (ANVISA, 2004) os resíduos de serviços de saúde são classificados em cinco grupos, conforme Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação dos RSS

Grupo	Características
A	Biológico
B	Químico
C	Radioativo
D	Semelhante aos RSU
E	Perfurantes, cortantes e abrasivos.

Fonte: Resolução CONAMA n°. 358/2005 e RDC n°. 306/2004

Existem várias tecnologias no mundo aplicáveis ao tratamento de RSS, que podem ser classificadas nas seguintes categorias (USEPA, 2011):

- Térmica: aquecimento seco ou úmido, microondas, infravermelho, laser, plasma e pirólise;
- Química: cloro e derivados de cloro, ozônio e enzimas;
- Radiação: ultravioleta e cobalto-60.

Todas as tecnologias apresentadas possuem suas vantagens e desvantagens, com vários níveis de segurança, custos e impactos sobre o meio ambiente. Contudo, segundo Melo *et al.* (2008), tratamentos como incineração e plasma, apesar de ocasionarem uma redução acima de 90% em massa e volume do resíduo, possuem algumas desvantagens que podem inviabilizar a sua implantação, como por exemplo, alto custo de implantação, de manutenção e operação, além da necessidade de mão-de-obra mais especializada.

Chen *et al.* (2013) recomendam a condução de pesquisas que envolvam as tecnologias diferentes da incineração para tratamento de RSS, em função do aumento do interesse por essas tecnologias.

Huffman e Lee (1996) apontam a incineração como a tecnologia mais comumente utilizada nos Estados Unidos para tratamento de RSS, responsável por tratar mais de 80% dos RSS gerados no país. Os mesmos autores indicam as dioxinas e furanos como os grupos de substâncias que consistem na maior preocupação em relação às emissões de gases para a atmosfera nesse processo de tratamento.

Alvim-Ferraz e Afonso (2003) indicaram uma forte influência da segregação e mistura dos diferentes tipos de RSS na composição dos lançamentos gasosos de um incinerador, bem como da necessidade de injeção de combustível auxiliar para o controle adequado da combustão, em função do baixo poder calorífico dos RSS.

Na mesma linha de pesquisa, para estudo do controle dos gases de combustão, Jangsawang *et al.* (2005) estudaram os efeitos dos parâmetros de operação de um incinerador piloto com capacidade nominal de 50 kg.h⁻¹, tratando amostras simuladas de RSS com

umidade de 21,5% e concluíram que a temperatura de 700 °C na câmara de combustão primária consiste na melhor condição de operação, em bateladas de 5kg por ciclo de operação. O consumo de combustível do equipamento variou de 0,07 a 0,32 litros de GLP por quilo de RSS processado.

Xie *et al.* (2009), estudando os lançamentos atmosféricos de um incinerador para processamento de 420 kg RSS por hora, apresentaram valores de 32 mg.m⁻³ para material particulado (MP), 63 mg.m⁻³ para CO, 9,3 mg.m⁻³ para SO₂, 91 mg.m⁻³ para NO_x, 8,7 mg.m⁻³ para HCl e 0,72 mg.m⁻³ para HF. O tratamento dos gases, após a câmara de pós queima é composto por uma torre de resfriamento (*quenching tower*), lavadores de gases em dois estágios e filtros de tecido com injeção de carvão ativado para remoção de metais pesados.

Machado e Moraes (2004) avaliaram a pirólise como uma das alternativas com possibilidade de aplicação no tratamento térmico de resíduos de serviços de saúde. Uma dificuldade encontrada na pirólise é o fato de que no processo de termoconversão é necessária uma considerável quantidade de energia para quebra das macromoléculas dos polímeros, sendo desejável a utilização da energia gerada no processo para compensar total ou parcialmente os custos energéticos (KAMINSKY e SINN, 1996).

Nos últimos 20 anos, muitos estudos sobre o processo de pirólise têm sido publicados, relatando a minimização das emissões de NO_x, SO₂ e metais pesados em relação ao processo de incineração (AVENELL *et al.*, 1996).

Ma *et al.* (2006), estudando os mecanismos de degradação térmica por pirólise de resíduos de serviços de saúde e cabos elétricos contendo cloro orgânico, concluem que o processo ocorrendo em uma atmosfera com deficiência de oxigênio pode evitar a produção de dioxinas. Ressalta-se que, apesar de existirem várias configurações possíveis para uma planta de pirólise, o tratamento das emissões atmosféricas apenas com coletor de pó centrífugo (ciclone) e lavador de gases não é suficiente para o atendimento aos padrões de emissão. Em configurações que não utilizam os gases para a geração de energia elétrica, uma possibilidade é a destinação destes a um sistema de pós queima (FEAM, 2012).

Na *et al.* (2008), realizando ensaios de termogravimetria com vários componentes de RSS, concluiu em seus estudos que a taxa mais acentuada de perda de massa localiza-se no intervalo de 310 a 450 °C.

O processo de pirólise como tratamento aplicado aos RSS, tem sido apontado na pesquisa bibliográfica por diversos autores como uma tecnologia promissora, em fase de consolidação. Esse fato motivou o delineamento experimental apresentado no capítulo 5 do

presente trabalho, para avaliação da viabilidade técnica e ambiental de uma planta de pirólise em escala piloto, no tratamento de RSS.

2.5. Referências bibliográficas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil-2010. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf>>. Acesso em 29 de abril 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução nº. 306 de 07 de dez. de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/howAct.php?id=13554>>. Acesso em 20 de outubro de 2010.

AIRES R. D., LOPES T. A., BARROS R. M., CONEGLIAN C. M. R., SOBRINHO G. D., TONSO S., PELEGRINI R.. III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro, São Paulo, 2003.

ALVES, C. R. R. *Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro*. 103p. Dissertação (PPGEM) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; AFONSO, S.A.V. Incineration of different types of medical wastes: emission factors for gaseous emissions. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 5415-5422, 2003.

ATES, F.; MISKOLCZI, N.; BORSODI, N. Comparision of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalystris. Part 1: Product yields, gás and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technology*,v. 133, p. 443-454, 2013.

AVENELL, C.S.; SAINZ-DIAZ, C.I.; GRIFFITHS, A.J. Solid waste pyrolysis in a pilot-scale batch pyrolyser. *Fuel*, v. 75, p. 1167-1174, 1996.

BAGGIO, P.; BARATIERE, M.; GASPARELLA A.; LONGO G.A. Energy and environmental analysis of an innovative system based on municipal solid waste (MSW) pyrolysis and combined cicle. *Applied Thermal Engineering*, v. 28, p. 136-144, 2008.

BALESTIERI, J. A. P. *Cogeração: geração combinada de eletricidade e calor*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 279p. 2002.

BASEGIO, T.; HAAS, C; POKORNY.A; BERNARDES, A.M.; BERGMANN, C.P. Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects. *Journal of Hazardous Materials*, Rio Grande do Sul, B137, p.1156-1164, Março, 2006.

BEESELEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E; GOMEZ-EYLES, J. L.; HARRIS, E.; ROBINSON, B. SIZMUR, T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, v. 159, p. 3269-3282, 2011.

BELAY, A.A. Impacts of chromium from tannery effluent and evaluation of alternative treatment options. *Journal of environmental Protection*, v.1, p. 53-58, 2010.

BENTO, M. S.. Estudo cinético da pirólise de precursores de materiais carbonosos. Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Dissertação de mestrado, 2004.

BLATZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*. v.39, p. 1-25, 1997.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Energy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

BUAH, W.K.; CUNLIFFE, A.M.; WILLIAMS, P.T. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process safety and Environmental Protection*, v. 85 (B5), p. 450-457, 2007.

BUENO, B.Y.M. *Aspectos cinéticos da remoção de cromo III por flotação de precipitados*. Dissertação (mestrado). Pontifícia universidade católica do Rio de Janeiro, 2003

CABALLERO, J.A., FONT, R., ESPERANZA, M.M. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 46, p. 165-181, 1998.

CASTRO, F. Gaúchos criam central de resíduos. *Química e Derivados*, n. 399, 2001

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. Siderurgia no Brasil 2010-2025; Subsídios para Tomada de Decisão. Brasília, 112p. 2010.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Curtumes*. Relatório Técnico. São Paulo, 2005.

CHEN, C.; JIN, Y.Q.; YAN, J.H.; CHI, Y. Simulation of municipal solid waste gasification in two different types of fixed bed reactors. *Fuel*, v. 103, p. 58-63, 2011.

CHEN, H.; GOSWAMI, W.Y.; RAHMAN, M.M.; STEFANAKOS, E.K. A supercritical Rankine cycle using zeotropic mixture working fluids for the conversion of low-grade heat into power. *Energy*, v. 36, p. 549-555, 2011.

CHEN, Y.; DING, Q.; YANG, X.; PENG, Z.; XU, D.; FENG, Q. Application countermeasures of non-incineration Technologies for medical waste treatment in China. *Waste Manag. Re.* v. 31, p. 1237-1244, 2013.

CHEN, Y.; LUNDQVIST, P.; JOHANSSON, A.; PLATELL, P. A comparative study of the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery. *Applied Thermal Engineering, Sweden*, v. 26, p. 2142-2147, 2006.

CHENG, H.; HU, Y. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China. *Bioresource Technology*. v.101, p.3816-3824, 2010.

CICB – CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO BRASIL. Exportações brasileiras de couros e peles. Relatório técnico. Porto Alegre, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 316 – Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 29 de outubro de 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 358 de 29 de abr. de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35805.pdf>.> Acesso em 20 de outubro 2010.

CORRÊA, A.R. O Complexo Coureiro Calçadista Brasileiro. BNDES SETORIAL. Rio de Janeiro, n.16, p.57-58, 2001.

COSTA, R. V. P. Otimização da resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto . Dissertação de Mestrado - Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP – CETEC – UEMG. 113p. Ouro Preto, 2008.

DAWEI, A.; ZHIMIN, W.; SHUTING, Z.; HONGXING, Y. Low-temperature pyrolysis of municipal solid waste: influence of pyrolysis temperature on the characteristics of solid fuel. *International Journal of Energy Research*, v. 30, p. 349-357, 2006.

DEBELA, F.; THRING, R.W.; AROCENA, J.M. Immobilization of Heavy Metals by Co-Pyrolysis of Contaminated Soil With Woody Biomass. *Water Air Soil Pollut*, v. 223, p. 1161-1170, 2012.

PREFEITURA MUNICIPAL DE BELO HORIZONTE – PBH. Preservação do verde. Disponível em:
<http://portalpbh.pbh.gov.br/pbh/ecp/comunidade.do?evento=portlet&pIdPlc=ecpTaxonomiaMenuPortal&app=meioambiente&lang=pt_BR&pg=5700&tax=38428> Acesso em 10 de março de 2014.

DESAI, N. B.; BANDYOPADHYAY, S. Process integration of organic Rankine cycle. *Energy*, v. 34, p. 1674-1686, 2009.

DINIZ, J. Conversão Térmica de casca de arroz a baixa temperatura: Produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. *Principais depósitos minerais do Brasil: Ferro e metais da indústria do aço*. Vol II. Brasília: DNPM/CVRD, 1986. 501p.

DONG, L., LIU, H.; RIFFAT, S. Development of small-scale biomass fuelled CHP systems – a literature review. *Applied Thermal Engineering*, v.29, p. 2119-2126, 2009.

DONGHONG, W.; LU, X.; LU, Z.; GU, J. Performance analysis and optimization of organic Rankine cycle (ORC) for waste heat recovery. *Energy Conversion and Management*, v.48, p. 1113-1119, 2007.

DUBOC, E.; COSTA, C. J.; VELOSO, R. F.; OLIVEIRA, L. S.; PALUDO, A. Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no cerrado. In: II Simpósio Internacional Savanas Tropicais. 8 p. Brasília: 2008.

ERSAHIN, M.E.; GOMEZ, C.Y.; DERELI, R.K.; ARIKAN, O.; OZTURK, I. Biomethane production as an alternative bioenergy source from codigesters treating municipal sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Journal of biomedicine and Biotechnology*, v.2011, 2011.

EUROPEAN COMMISSION. Alternate carbon sources for sintering of iron ore (ACASOS) – Final Report. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013

FDEZ-GÜELFO L.A.; ÁLVAREZ-GALLEGO C.; MÁRQUEZ, D.S.; GARCÍA L.I.R. New parameters to determine the optimum pretreatment for improving the biomethanization performance. *Chemical Engineering Journal*, v.198-199, p. 81-86, 2012.

FIGUEIREDO, J.C. Estimativa do potencial energético dos resíduos sólidos urbanos de Belo Horizonte. *A Revista Científica sobre Resíduos Sólidos*. v.2, p.71-75, 2012.

FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v.62, p. 331-349, 2002.

FONSECA, M. C. *Influência da distribuição granulométrica do pellet feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta*. Dissertação de Mestrado - Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP – CETEC – UEMG. 126p. Ouro Preto, 2004.

FONT, R.; CABALLERO, J.A.; ESPERANZA, M.M.; FULLANA, A. Pyrolytic products from tannery wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Alicante, v. 49, p.243-256, Outubro, 1999.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. *Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: Guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais*. Belo Horizonte, 163p., Maio de 2012.

GARCIA I. T. S.; NUNES M. R.; CARREÑO N. L. V.; WALLAW W. M.; FAJARDO H. V.; PROBST L. F. D.. Obtenção e caracterização de carbono ativado a partir de resíduos provenientes de bandas de rodagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17(4): 329 – 333, 2007.

GARCÍA, A.N.; FONT, R.; MARCILLA, A. Kinetic studies of the primary pyrolysis of municipal solid waste in a Pyroprobe 1000. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, v.23, p. 99-119, 1992.

GIARETTA, E.. *Reciclagem de borra de tinta via Pirólise*. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Universidade de Caxias do Sul – UCS. Dissertação de mestrado, 2007.

- GODINHO, M. *Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista*. 2006. 96 p. Tese de Doutorado (PPGEM) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
- GOMEZ, G.; MENESES, M.; BALLINAS, L.; CASTELLS, F. Characterization of urban solid waste in Chihuahua, Mexico. *Waste Management*, v. 28, p. 2465-2471, 2008.
- GONÇALVES, C. K. *Pirólise e combustão de resíduos plásticos*. Engenharia de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado, 2007.
- HAMESTER, P.R. Resíduos Sólidos na indústria coureiro-calçadista. *Tecnicouro*, v.8., n.1., p.34-44, 1986.
- HUFFMAN, G.L.; LEE, C.C. Medical waste management/incineration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 48, p.1-30, 1996.
- HUNG, T.C.; SHAI, T.Y.; WANG, S.K. A review of organic Rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat. *Energy*, v.22, p. 661-667, 1997.
- HUNG, T.C.; WANG, S.K.; KUO, C.H.; PEI, B.S.; TSAI, K.F. A study of organic working fluids on system efficiency of an ORC using low-grade energy sources. *Energy*, v. 35, p. 1403-1411, 2010.
- IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Key world energy statistics*, 2008.
- IGLESIAS, J.R.; PELAEZ, L.C.; MAISON, E.M.; ANDRES, H.S. Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. *Wat. Res.*, v.34, n.2, p. 447-454, 2000.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL – IBAM. *Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 200 p. 2001.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro, 219 p. 2010.
- INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – IPPC – Joint Research Centre – European Commission. Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins. Sevilha, fev.2003. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>
- ISLAM, M.N.; BEG, M.R.A. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh, *Bioresource Technology*, v. 92, p. 181-186, 2004.
- JANGSAWANG, W.; FUNGTAMMASAN, B.; KERDSUWAN, S. Effects of operating parameters on the combustion of medical waste in a controlled air incinerator. *Energy Conversion and Management*, v. 46, p. 3137-3149, 2005.
- JIAO, Z.; QI, J.Y.; YONG, C.; JUN-MING, W.; XU-GUANG, J.; MING-JIANG, N. Pyrolysis characteristics of organic components of municipal solid waste at high heating rates. *Waste Management*, v. 29, p. 1089-1094, 2009.
- KALLURAYA, A. S.; RAMACHANDRA, G. K.; SRINIVASAN, T. M. Iron ore pellets as feed to sponge iron plantas, *Technology, Steelworld*, p. 17-18, 2006

- KAMINSKY, W.; SINN, H. Petrochemical processes for recycling plastics. In: BRANDRUP; BITTNER; MENGES, MICHAELI. *Recycling and recovery of plastics*. New York: Hanser/Gargner Publications, Cap. 5.3, p. 434-443. 1996
- KANG, S. H. Design and experimental study of ORC (organic Rankine cycle) and radial turbine using R245fa working fluid. *Energy*, p. 1-11, 2012.
- KAREKEZI, S. Poverty and energy in Africa – a brief review. *Energy Policy*, v.30, p. 915-919, 2002.
- KATHIRVALE, S.; YUNUS, M.N.M.; SOPIAN, K.; SAMSUDDIN, A.H. Energy potential from municipal solid waste in Malaysia. *Renewable Energy*, v. 29, p. 559-567, 2003.
- KATSANOS, C.O.; HOUNTALAS, D.T.; PARIOTIS, E.G. Thermodynamic analysis of a Rankine cycle applied on a diesel truck engine using steam and organic medium. *Energy Conversion and Management*, v.60, p. 68-76, 2012.
- KRUGER, P.V. *Perfil de ferroligas*. Relatório técnico 60. Ministério de Minas e Energia e Banco Mundial. 2009.
- KUMAR, K.N.; GOEL, S. Characterization of municipal solid waste (MSW) and a proposed management plan for Kharagpur, India. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 53, p. 166-174, 2009.
- LARJOLA, J. Electricity from industrial waste heat using high-speed organic Rankine cycle (ORC). *International Journal of Production Economics*, v. 41, p. 227-235, 1995.
- LI, K. W. *Applied thermodynamics: availability method and energy conversion*. Fargo: Taylor & Francis, 369p. 1996.
- LIMA, J.M.G. de. *Perfil da mineração de cromo*. Relatório técnico 21. Ministério de Minas e Energia e Banco Mundial. 2009
- LORA, E.S.; ANDRADE, R.V. Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p. 777-788, 2009.
- LUKOWICZ, H.; KOCHANIEWICZ, A. Analysis of the use of waste heat obtained from coal-fired units in organic Rankine cycles and for brown coal drying. *Energy*, v. 45, p. 203-212, 2012.
- LUO, S.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; GUAN, Y.; CAI, L. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6517-6520, 2010.
- MA, R.H.; LIN, Y.C.; KUO, C.P. The study of thermal pyrolysis mechanisms for chloro organic compounds in electric cable and medical wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 75, p. 245-251, 2006.
- MACHADO, N.L.; MORAES, L.R.S.RSSS: Revisitando as soluções adotadas no Brasil para tratamento e destino final. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.9, p.55-64, 2004.

- MAGO, P. J.; CHAMRA, L. M.; SRINIVASAN, K.; SOMAYAJI, C. An examination of regenerative organic Rankine cycles using dry fluids. *Applied Thermal Engineering*, v. 28, p. 998-1007, 2008.
- MALKOW, T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, v. 24, p. 53-79, 2004.
- MARCILLA, A.; GARCÍA, A. N.; LEÓN, M.; MARTÍNEZ, P.; BAÑÓN, E. Analytical pyrolysis as a method to characterize tannery wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 8994-9002, 2011.
- MARCILLA, A.; LEÓN, M.; GARCÍA, A. N.; BAÑÓN, E.; MARTÍNEZ, P. Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 3246-3255, 2012.
- MARTÍNEZ, J.D.; LORA, E.E.S.; ANDRADE, R.V.; JAÉN, R.L. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. *Biomass and Energy*, v.35, p.3465-3480, 2011.
- MARTINS A. F.; DINIZ, J.; STAHL J. A.; CARDOSO A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Química Nova*, 30(4): 873 – 878, 2007.
- MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*. v.42, p. 219-241, 1992.
- MELO, G. C. B.; TORRES FILHO, A.; BORGES, M. E.; BICALHO, P. A.; VALENTE, V. B. Avaliação de desempenho de um reator de pirólise no tratamento de uma amostra simulada de resíduos de serviço de saúde. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 4., 2008, Palmas. p. 1-8. Palmas: 2008
- MESA J. M.; ROCHA J. D.; OLIVARES E.; BARBOZA L. A.; BROSSARD L. E.; BROSSARD JR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. *Revista Analytica*, 04: 32 – 36, 2003.
- MOREIRA, M.V.; TEIXEIRA, R.C. *Estado da arte tecnológica em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional: Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS*. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 242p. 2003.
- MURALIDHARA, H. S., MAGGIN, B.; PHIPPS, H. Jr. Conversion of tannery waste to useful products. *Resour. Conserv.*, v.8, p. 43-59, 1982,
- NA, D.; YU-FENG, Z.; YAN, W. Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition. *Waste Management*, v. 28, p. 1572-1580, 2008.
- OBERNBERGER, I.; THONHOFER, P.; REISENHOFER, E. Description and evaluation of the new 1000kW organic Rankine cycle process integrated in the biomass CHP plant in Lienz, Austria. *Euroheat & Power*, v. 10, 2002.

OLIVEIRA, L.C.A.; GUERREIRO, M.C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; COSTA, L.C.M. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. *Materials Letters*, Belo Horizonte, v. 62, p.3710–3712, Abril, 2008.

OLIVEIRA, M.L.; CABRAL, L.L., LEITE, M.C.A.M.; MARQUES, M.R.C. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n.4, p. 297-304, 2009.

OOI, T. C.; THOMPSON, D.; ANDERSON, D. R.; FISHER, R.; FRAY, T., ZANDI, M. The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. *Combustion and Flame*, v. 158, p. 979-987, 2011.

PEI, G.; LI, J.; LI, Y.; WANG, D.; JI, J. Construction and dynamic test of a small-scale organic rankine cycle. *Energy*, v. 36, p. 3215-3223, 2011.

PEREIRA, M.L.G. Conversão em baixa temperatura de resíduos sólidos contaminados de uma refinaria de biomassa e avaliação dos carvões obtidos como imobilizadores dos metais potencialmente tóxicos contidos na matéria-prima. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de Lorena, 2006.

PHAN, A.N.; RYU, C.; SHARIFI, V.N.; SWITENBANK, J. Characterization of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v.81, p.65-71, 2008.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*. v.48, p.87-92, 2007.

QUOILIN, S.; LEMORT, V. Technological and Economical Survey of Organic Rankine Cycle Systems. 5th European conference economics and management of energy in industry, Portugal, Abril de 2009.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M.F.M.; ZÁRATE, H. Centrais térmicas por gasificação. In: BARRETO, E.J.F.; RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M., *Combustão e gasificação de biomassa sólida: Soluções energéticas para a Amazônia*. 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Cap. 7, p. 88-104. 2008

ROSA, D.O. Avaliação da Fase orgânica e do carvão obtidos por conversão a baixa temperatura de resíduo de serragem cromada em indústria de curtume. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2001.

ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tokyo: McGraw-Hill, 1974.

ROY, J.P.; MISHRA, M.K.; MISRA, A. Parametric optimization and performance analysis of a waste heat recovery. *Energy*, v. 35, p. 5049-5062, 2010.

ROY, J.P.; MISRA, A. Parametric optimization and performance analysis of a regenerative Organic Rankine Cycle using R-123 for waste heat recovery. *Energy*, v. 39, p. 227-235, 2012

SALEH, B.; KOGLBAUER, G.; WENDLAND, M.; FISCHER, J. Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles. *Energy* v. 32, p. 1210–1221, 2007

SALOMON, K.R.; LORA, E.E.S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources in Brazil. *Biomass and Energy*, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; SOBRINHO, J. R. Aproveitamento de rejeitos de cromita por processos gravíticos Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Mineralogia Extrativa. p. 283-290, v.1, Florianópolis, SC. Junho de 2004.

SCHUSTER, A.; KARELLAS, S.; AUMANN, R. Efficiency optimization potential in supercritical Organic Rankine Cycles. *Energy*, v. 35, p. 1033-1039, 2010.

SCHUSTER, A.; KARELLAS, S.; KAKARAS, E.; SPLIETHOFF, H. Energetic and economic investigation of Organic Rankine Cycle applications. *Applied Thermal Engineering*, v. 29, p. 1809-1817, 2009.

SEBGHATI, J. M.; ELEY, M. H. Preliminary study of the pyrolysis of steam classified municipal solid waste. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 63-65, p. 35-44, 1997.

SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. Indústrias do Fósforo. In: SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. Quarta edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, Capítulo 16, p.217-232. 1997

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. *Ecotoxicologia do cromo e seus compostos: Cadernos de referências ambientais*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, v.5. 100 p. 2001

SILVA, R. S. *Análises energética e exergética de uma micro central de cogeração inserida em uma planta de carbonização de madeira reflorestada*. Dissertação (PUC – MG). Belo Horizonte, 2009.

SINGH, R.P.; TYAGI, V.V.; ALLEN, T.; IBRAHIM, M.H.; KOTHARI, R. An overview for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4797-4808, 2011.

SINGH, S.; WU, C.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 99-107, 2012.

SMITH, J.L.; COLLINS, H. P.; BAILEY, V.L. The effect of young biochar on soil respiration. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 42, p. 2345-2347. 2010.

SOARES, A.E., *Estudo da viabilidade técnica e ambiental da carbonização de resíduos de serragem de couro wet blue: um estudo em escala piloto*. 110p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SOARES, A.E.; TORRES FILHO, A.; MELO, G.C.B. Avaliação do processo de carbonização de aparas de couro wet-blue, com destinação ambiental ou industrial do produto obtido, em um reator de pirólise, construído em escala piloto. In: 24^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 15p. Belo Horizonte: 2007.

SORUM, L.; GRONLY, M.G.; HUSTAD, J.E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, v. 80, p. 1217-1227, 2001.

TCHANCHE, B.F.; LAMBRINOS, G.; FRANGOUDAKIS, A.; PAPADAKIS, G. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles – A review of various applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p. 3963-3979, 2011.

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION – UNIDO. *Chrome balance in leather processing*. 2000

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Technology Transfer Network. 2011. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2011.

VALENTE, A. R.; PIRES, M.J.; AGUIAR, J.L.; TAVARES, T.; FERREIRA, M.J. Incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção. Unidade de Tecnologias do Ambiente do IDITE. Minho, 9p. 2000.

VELGHE, I.; CARLEER, R.; YPERMAN, J.; SCHREURS, S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 366-375, 2011.

VIEIRA, M.S. *Recuperação do Cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

VITAL, B.R.; ANDRADE, A.M.; VALENTE, O.F. Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. *IPEF*, n. 41/42, p. 44-49, 1989.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 183-189, 2011.

WANG, X.D.; ZHAO, L. Analysis of zeotropic mixtures used in low-temperature solar Rankine cycles for power generation. *Solar Energy*, v. 83, p. 605–613, 2009

WANG, Z.Q.; ZHOU, N.J.; GUO, J.; WANG, X.Y. Fluid selection and parametric optimization of organic Rankine cycle using low temperature waste heat. *Energy*, v. 40, p. 107-115, 2012.

WEI, D.; LU, X.; LU, Z.; GU, J. Performance analysis and optimization of organic Rankine cycle (ORC) for waste heat recovery. *Energy Conversion and Management*, v.48, p. 1113-1119, 2007.

WIGGERS, V. R.. Simulação, projeto e construção de uma unidade piloto multi-propósito para pirólise de resíduos. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de mestrado, 2003.

WISE, D.L.; KISPERS, R.G.; LANGTON, E.W. A review of bioconversion systems for energy recovery from municipal solid waste. Part II: Fuel gas production. *Resource and Conservation*, v. 6, p. 117-136, 1981.

- XIE, R.; LI, W.; LI, J.; WU, B.; YI, J. Emissions investigation for a novel medical waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 365-371, 2009.
- YAMADA, N.; MOHAMAD, M.N.A.; KIEN T.T. Study on thermal efficiency of low- to medium-temperature organic Rankine cycles using HFO-1234yf. *Renewable Energy*, v. 41, p. 368-375, 2012.
- YAMAMOTO, T.; FURUHATA, T.; ARAI, N.; MORI, K. Design and testing of the Organic Rankine Cycle. *Energy*, v. 26, p. 239-251, 2001.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 651-671, 2004.
- YAN, J. H.; ZHU, H. M.; JIANG, X. G.; CHI, Y.; CEN, K. F. Analysis of volatile species kinetics during typical medical waste materials pyrolysis using a distributed activation energy model. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 646-651, 2009.
- YILMAZ, O.; KANTARLI, I.C.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources Conservation & Recycling*, Izmir, v. 49, p.436-448, Julho, 2007.
- YUFENG, Z.; NA, D.; JIHONG, L.; CHANGZHONG, X. A new pyrolysis technology and equipment for treatment of municipal household garbage and hospital waste. *Renewable Energy*, v. 28, p. 2383-2393, 2003.
- ZAHEDI, S.; SALES, D.; ROMERO, L.I.; SOLERA, R. Sorted municipal solid wastes digested by biomethanization to use in agriculture, 2010. Disponível em: <www.ramiran.net/ramiran2010/docs/Ramiran2010_0269_final.pdf>
- ZANDI, M.; MARTINEZ-PACHECO, M.; FRAY, T. A. T. Biomass for iron ore sintering. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 1139-1145, 2010.
- ZHU, H. M.; YAN, J. H.; JIANG, X. G.; LAI, Y. E.; CEN, K. F. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 670-676, 2008.

Capítulo 3

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO
TRATAMENTO E VALORAÇÃO DE RESÍDUOS DE
COURO COM CURTIMENTO AO CROMO

3. APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO TRATAMENTO E VALORAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO COM CURTIMENTO AO CROMO

3.1. Introdução

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, estimado em mais de 200 milhões de cabeças de gado. De uma produção mundial de 308,62 milhões de peles em 2009, o país produziu cerca de 38,5 milhões de peles, representando 12,47% da produção mundial no período. Em 2010, a produção nacional atingiu 40 milhões de peles bovinas, sendo 13,59 milhões de peles destinadas ao consumo interno e o restante destinado à exportação, para mais de 80 países. O parque industrial de empresas de curtimento de couro no Brasil conta com mais de 800 empresas em atividade, em um setor heterogêneo, formado por pequenas empresas familiares, vários curtumes médios e grandes grupos, incluindo a maior empresa curtidora no cenário mundial (ABQTIC, 2011).

Pesquisas desenvolvidas por Godinho (2006) mostram que no Brasil foram gerados aproximadamente 195 mil toneladas de resíduos de couro com curtimento ao cromo durante o ano de 2005, o que indica que para cada pele processada são gerados mais de 4 kg de resíduos, em sua maioria dispostos de forma inadequada, com risco potencial de contaminação ambiental (SOARES, 2007). Após a revisão da Norma Brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004), esses resíduos passaram a ser classificados como “Resíduos Classe I – Perigosos”, ou seja, aqueles cujas propriedades químicas, físicas ou infecto-contagiosas podem acarretar riscos à saúde pública ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada. O risco de maior magnitude considerado no armazenamento desses resíduos é a transformação dos compostos de cromo (III) em cromo (VI), forma na qual o elemento apresenta toxicidade significativamente superior. Essa classificação forçou indústrias, órgãos ambientais e técnicos da área ambiental a buscar soluções alternativas para o gerenciamento adequado dos resíduos de couro com curtimento ao cromo, frente às novas premissas estabelecidas para transporte, armazenamento transitório e disposição final.

A importância econômica e social da cadeia produtiva da pecuária no Brasil e no mundo, impõe a realização de estudos dentro desse contexto, para que se viabilizem de forma sustentável aos processos industriais do segmento. Dentro dessa linha, a reciclagem, através da recuperação de resíduos ou de seus constituintes que apresentem algum valor econômico é uma das formas mais atraentes de solução dos problemas de gerenciamento de resíduos, tanto

do ponto de vista empresarial, como dos órgãos de proteção do meio ambiente (ROCCA *et al.*, 1993).

O aterramento proporciona as condições adequadas para a decomposição biológica desses resíduos, com a conseqüente emissão de gás metano para a atmosfera, contribuindo para o fenômeno de aquecimento global. Estudos desenvolvidos por Bittencourt (2007) conduziram a aprovação de uma metodologia junto ao painel de mudanças climáticas da Organização das Nações Unidas para obtenção de certificados de redução de emissões, com o “metano evitado” através da aplicação do processo de pirólise no tratamento dos resíduos gerados pelas indústrias de couro. Conclusivamente, esse fato pode ser evidenciado como mais uma justificativa, em função do aquecimento global ter se tornado um tema de conhecimento público, envolvendo toda a comunidade mundial em esforços para minorar o problema.

Estudos realizados por Soares (2007) indicam que a aplicação do processo de pirólise em resíduos de couro com curtimento ao cromo, gera um produto carbonizado com potencial para a substituição parcial das fontes de carbono em processos metalúrgicos. O potencial de utilização desse produto carbonizado em processos metalúrgicos é investigado no presente trabalho, como proposta de viabilização de uma rota tecnológica alternativa, visando a incorporação do metal no produto, bem como a utilização do carvão como fonte de energia no processo. Faz-se necessário, no entanto, um conhecimento mais profundo das diversas composições químicas que podem ser obtidas no produto carbonizado, a partir da composição dos resíduos e da condição de operação no processo de pirólise.

A composição química do produto carbonizado poderá indicar a presença de possíveis contaminantes, em concentrações indesejáveis para o processo de produção de ligas metálicas, tais como a concentração dos elementos fósforo e enxofre, presentes no material de origem biogênica a ser processado. No caso da aplicação de processos térmicos que ocorre em atmosferas redutoras, como a pirólise, a volatilização do fósforo é favorecida (SHREVE e BRINK JR., 1997). Foram inicialmente propostas rotas tecnológicas de aplicação do produto carbonizado no segmento de ferro ligas, bem como na produção das pelotas obtidas a partir da aglomeração dos finos de minério de ferro, processos consumidores de carvão em volumes consideráveis.

As ligas metálicas são produzidas em fornos elétricos a arco submerso, nos quais os eletrodos são introduzidos em um leito de fusão, composto basicamente por minério, materiais fundentes e um elemento redutor, normalmente carvão vegetal. A substituição do

carvão vegetal pelo produto carbonizado obtido com a pirólise de resíduos de couro exige a produção de briquetes para alimentação dos fornos, além de baixos teores de fósforo e enxofre no material, fatores que podem ser traduzidos como barreiras para adoção dessa rota tecnológica.

Para a produção de aglomerados de minério de ferro na forma de pelotas, diante dos grandes volumes de carvão consumidos na forma de finos e da busca por fontes renováveis de combustíveis, a alternativa da utilização do produto carbonizado proveniente da pirólise de resíduos de couro em substituição ao carvão mineral, apresentou-se mais atraente do que a substituição do carvão vegetal em ligas metálicas de cromo. Nos processos de aglomeração de minério de ferro, o emprego do carvão em menor proporção reduz as chances de concentração de contaminantes no produto mínero metalúrgico obtido.

A viabilidade técnica e ambiental da aplicação dos resíduos de couro após tratamento por pirólise na produção mínero-metalúrgica é avaliada neste trabalho, através do estudo da composição do produto carbonizado obtido com a pirólise dos resíduos de couro, bem como dos ensaios de produção de pelotas realizados com a substituição parcial do carvão mineral pelo produto carbonizado em diferentes proporções.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo geral

Avaliar a viabilidade técnica da aplicação dos resíduos de couro com curtimento ao cromo, submetidos ao processo de pirólise, na cadeia de produção mínero-metalúrgica.

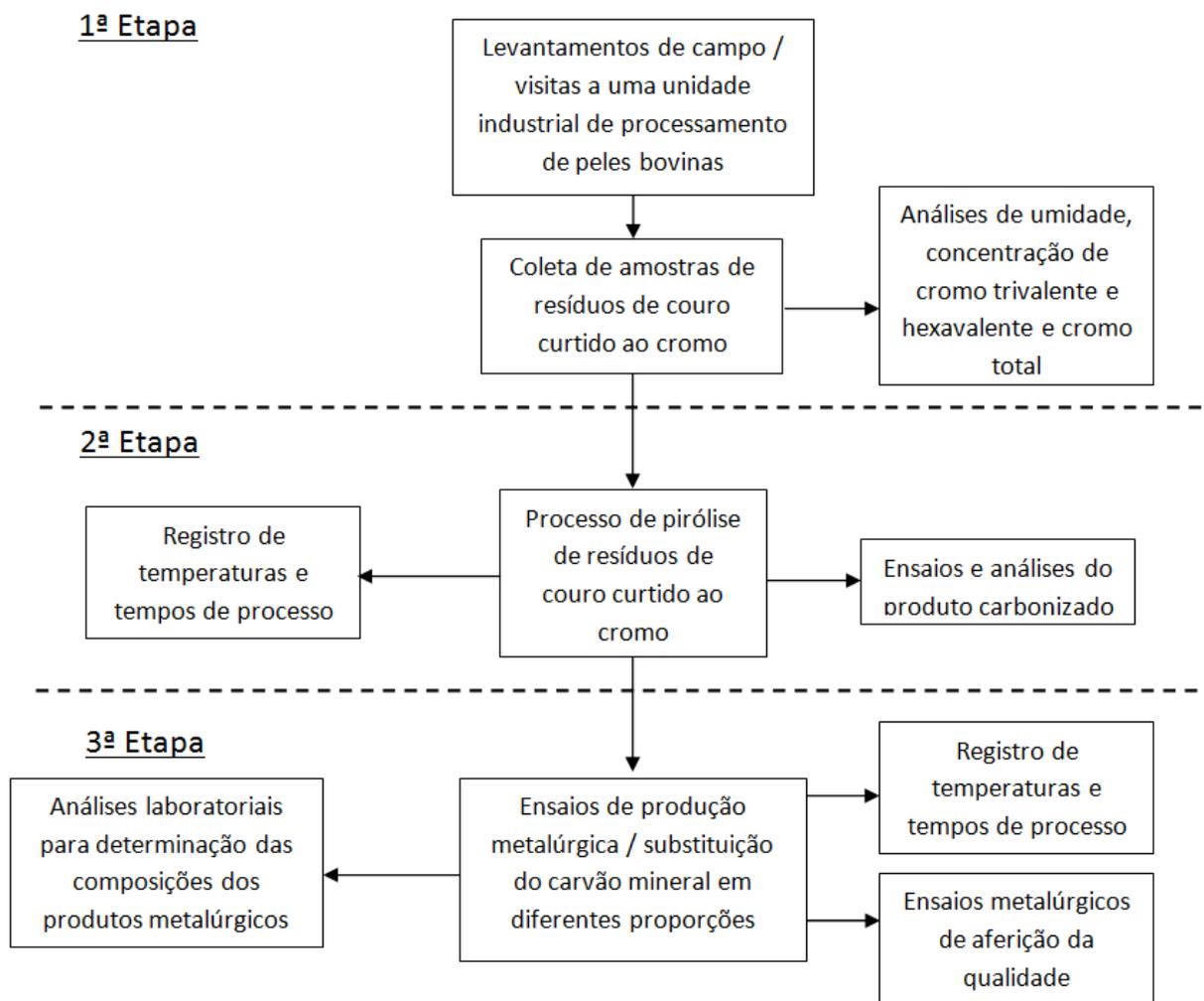
3.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o processo de pirólise a ser empregado no tratamento térmico dos resíduos de couro quanto ao rendimento gravimétrico e recuperação do cromo pelo processo;
- Caracterizar o produto carbonizado obtido no processo de pirólise dos resíduos cromados, quanto aos requisitos para utilização do produto como matéria prima para produção mínero-metalúrgica;
- Avaliar a viabilidade técnica e as limitações da aplicação de resíduos de couro carbonizados em substituição ao carvão mineral, em diferentes proporções nos processos mínero-metalúrgicos de produção.

3.3. Material e métodos

Para o desenvolvimento da pesquisa, procedimentos metodológicos foram estruturados em etapas, de forma a se investigar todos os pontos relevantes da proposta, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma dos procedimentos metodológicos da pesquisa com pirólise de resíduos de couro



3.3.1. Primeira etapa: Levantamentos de campo e coleta de amostras

A primeira etapa consistiu de visitas e levantamentos de campo realizados em uma unidade industrial de processamento de peles bovinas. Foram coletadas amostras de resíduos de couro curtido ao cromo, em conformidade com as orientações contidas na norma técnica brasileira NBR 10.007 (ABNT, 2004). O resíduo escolhido para a realização da pesquisa foi o farelo gerado nas máquinas de rebaixamento (rebaixadeiras), utilizadas na unidade industrial

para padronização da espessura das peles curtidas ao cromo, por ser esse o resíduo gerado em maior quantidade nas diversas etapas que compõem o processo industrial de curtimento e acabamento das peles. Foram coletadas amostras de resíduos de rebaixamento de couro tipo “*wet blue*” em duas unidades industriais de processamento de peles, localizadas em Uberlândia – MG e Itaúna – MG. A coleta de amostras seguiu as recomendações contidas na norma brasileira NBR 10.007 (ABNT, 2004).

Para a caracterização dos resíduos e estimativa da taxa de recuperação do cromo, foram realizadas análises das concentrações de cromo trivalente, cromo hexavalente e cromo total, bem como a determinação da umidade nos resíduos coletados. As metodologias utilizadas nas análises foram baseadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As amostras foram encaminhadas para análise em laboratório, devidamente acondicionadas e transportadas, em conformidade com as orientações específicas do laboratório quanto aos requisitos das normas de qualidade.

3.3.2. Segunda etapa: Pirólise de resíduos

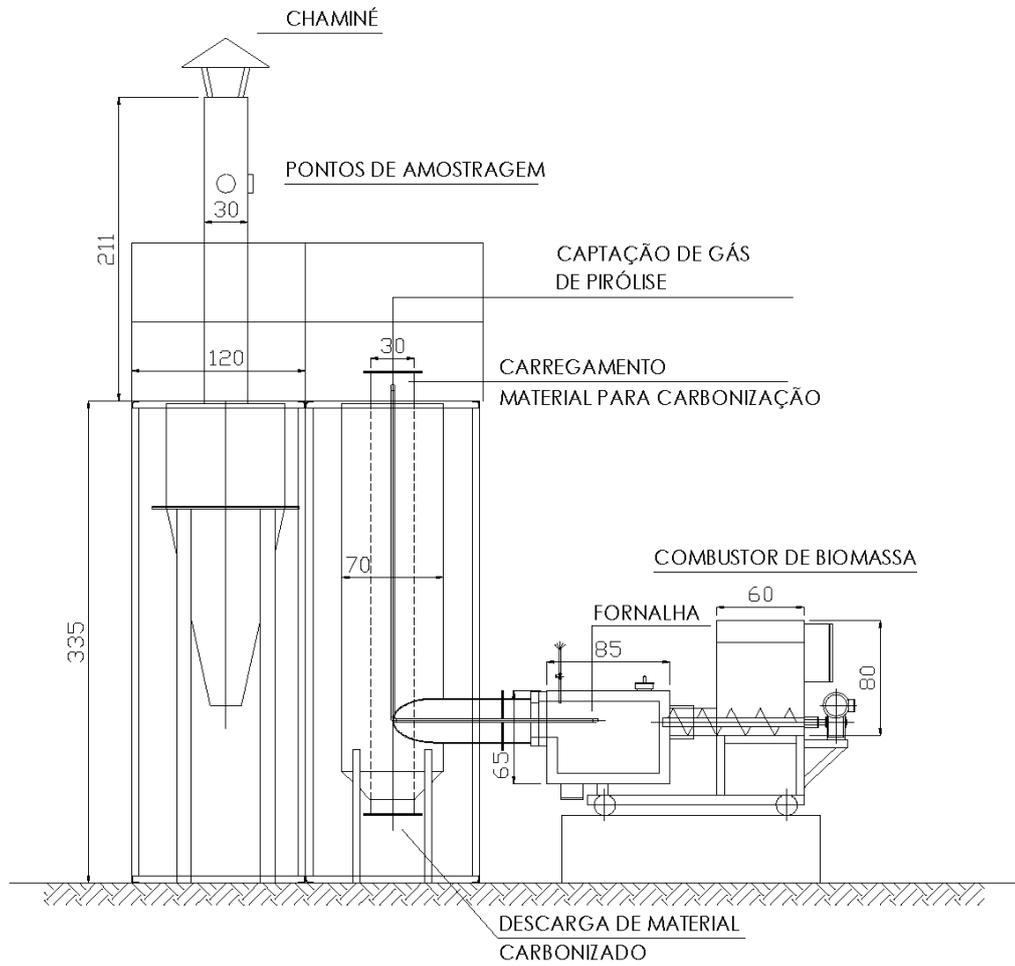
Na segunda etapa foi utilizado um aparato experimental (Figura 21) implantado no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) localizado na estação de tratamento de esgotos da bacia do ribeirão Arrudas (ETE Arrudas), em Belo Horizonte, Minas Gerais.

O aparato experimental, conforme ilustração apresentada na Figura 21, consiste de uma planta de pirólise de resíduos com capacidade nominal de processamento de 200 litros de material por ciclo, com o aquecimento do reator sendo proporcionado pela circulação de gás de combustão, proveniente da fornalha, com utilização de biomassa (cavacos de madeira), em mistura com o gás de pirólise, como combustíveis. O fluxo de gás de combustão gerado na fornalha do combustor de biomassa circula através da camisa da câmara de carbonização e através de um ventilador exaustor, o fluxo é encaminhado a um ciclone para separação de partículas, daí sendo lançado à atmosfera através de um duto de exaustão (chaminé).

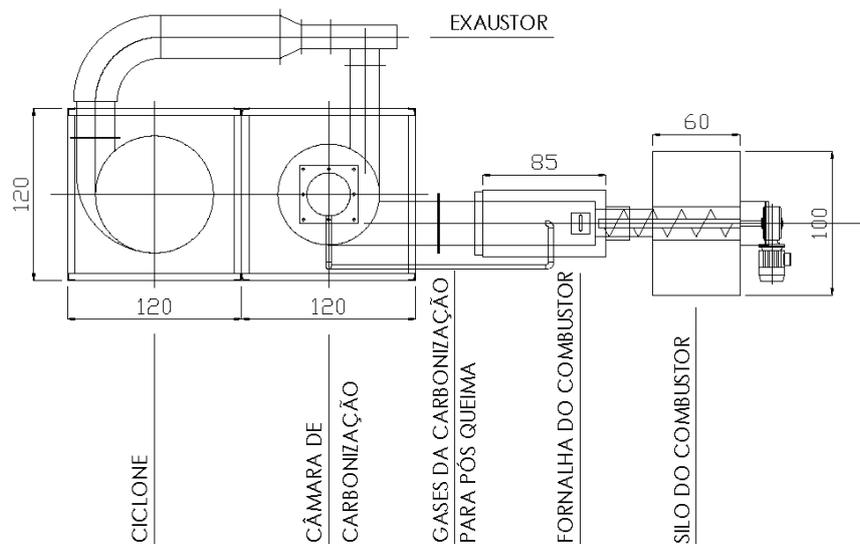
Foram coletados dois lotes de amostras de resíduos de couro curtido ao cromo, totalizando 160 kg de amostra. O resíduo escolhido para a realização da pesquisa foi o farelo gerado nas máquinas de rebaixamento (rebaixadeiras), utilizadas na unidade industrial para padronização da espessura das peles curtidas ao cromo. Foram coletadas amostras de resíduos de rebaixamento de couro tipo “*wet blue*” em duas unidades industriais de processamento de peles, localizadas em Uberlândia – MG e Itaúna – MG. Após o quarteamento dos dois lotes de

amostra, o reator de pirólise foi carregado com 33,8 kg para início do processo de pirólise, com duração de 8 horas e 30 minutos, até o desligamento dos combustores. O registro das temperaturas após a estabilização indicou que o reator operou a uma faixa de temperatura compreendida entre 380 e 440 °C. A descarga do reator ocorreu após 12 horas, com o resfriamento do material processado à temperatura de 50 °C.

Figura 21 – Aparato experimental utilizado



ELEVAÇÃO



PLANTA

O processo de combustão de biomassa foi interrompido a partir do ponto em que não se verificou a manutenção da chama piloto pelo gás proveniente do reator de pirólise, o que determinou o final do processo de carbonização e início da etapa de resfriamento.

O Resíduo de Couro Carbonizado (RCC) obtido foi pesado e encaminhado ao laboratório para ser submetido às análises químicas para determinação da concentração de carbono fixo e materiais voláteis, concentração de cinzas, poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS) e cromo total, para comparação com as concentrações desses compostos e elementos com os carvões comumente utilizados em processos minero-metalúrgicos (carvão mineral). As análises dos elementos seguiram as normas ASTM E 1019 (1994) e ASTM E 363 (2003).

Para a avaliação da granulometria o material foi submetido a um peneiramento à úmido com malhas de peneiras de 100# (150 μm), 200# (74 μm) e 325# (44 μm), com pesagem de cada fração em balança analítica.

3.3.3. Terceira etapa: Ensaios de produção minero-metalúrgica

A terceira etapa da pesquisa contemplou ensaios em um forno do tipo “*pot grate*” em escala piloto, para aplicação do produto carbonizado obtido em diferentes proporções de substituição do carvão mineral, na produção de pelotas de minério de ferro.

Procurou-se, no desenvolvimento metodológico apresentado, bem como na proposição dos ensaios a serem realizados, seguir as práticas usualmente empregadas na rotina das plantas de pelotização, visando a comparação com resultados obtidos em outros trabalhos da mesma linha de pesquisa.

Para os ensaios de produção de pelotas de minério de ferro foram utilizadas três proporções de substituição de carvão mineral pelos resíduos de couro carbonizados, variando-se as proporções de 0% a 25% de substituição do carbono fixo contido no carvão mineral, mantendo-se como base de substituição 1% de carbono fixo na mistura como ingrediente para formação das pelotas.

A partir do incremento das concentrações de cromo verificadas nas pelotas de minério de ferro, foi avaliado o percentual de recuperação do elemento cromo no processo metalúrgico.

O *pellet feed* utilizado nos testes foi coletado no dia 29/07/2013 em uma unidade de produção de pelotas. Os testes de pelotamento foram realizados com aproximadamente 140 kg

de mistura, com umidade inferior a 10%, gerando amostras para realização de testes físicos de pelotas queimadas. A Tabela 10 apresenta os percentuais de substituição nos testes.

Tabela 10 – Percentuais de substituição da massa de carbono fixo contido no carvão mineral na produção das pelotas

Amostra	% Carvão Mineral	% RCC
1	100	0
2	90	10
3	75	25

Os ensaios metalúrgicos foram realizados em uma unidade de produção de pelotas no município de Anchieta, litoral do Estado do Espírito Santo. A planta de pelotização encontra-se interligada por um mineroduto com 397 km de extensão, às unidades de beneficiamento e extração de minério localizadas nos municípios de Mariana e Ouro Preto, em Minas Gerais. As tubulações do mineroduto conduzem o minério concentrado produzido em Minas Gerais até a unidade de pelotização no Espírito Santo. Para uma capacidade de produção aproximada de 60 mil toneladas de pelotas por dia, embarcadas via terminal marítimo próprio, são consumidas diariamente, em torno de 1000 toneladas de carvão mineral.

O desenvolvimento dos trabalhos experimentais foi conduzido de acordo com a seguinte sequência:

- a) Seleção e preparo das matérias-primas utilizadas nos testes;
- b) Moagem das amostras de *pellet feed* e carvões;
- c) Caracterização físico-química dos carvões utilizados;
- d) Determinação da umidade adequada para a etapa de pelotamento;
- e) Realização das misturas e produção das pelotas cruas em disco piloto;
- f) Caracterização das misturas;
- g) Queima das pelotas no forno do tipo *pot grate*;
- h) Análises químicas das pelotas queimadas;
- i) Ensaios de caracterização de propriedades físicas e metalúrgicas das pelotas queimadas;
- j) Caracterização microestrutural das pelotas produzidas por microscopia ótica.

A etapa referente ao preparo das misturas do *pellet feed* e insumos com os carvões utilizados em diferentes proporções nas misturas, foi realizada através de um misturador mecânico, conforme ilustrado na Figura 22.

Verificando-se o percentual de substituição de carvão mineral pelo RCC, em massa, constata-se que para substituição de 10,0% e 25,0% do carbono fixo contido, tornou-se necessária a substituição de 14,3% e 33,1% da massa do carvão mineral (base úmida), respectivamente, na mistura para formação das pelotas cruas (Tabela 11).

Tabela 11 – Massas dos componentes da mistura e das pelotas produzidas nos três ensaios

Discriminação	100% Carvão mineral (kg)		10% RCC (kg)		25% RCC (kg)	
	Peso seco	Peso úmido	Peso seco	Peso úmido	Peso seco	Peso úmido
<i>Pellet feed</i>	127,690	140,000	130,100	140,000	129,260	140,000
Aglomerante	0,045	0,045	0,046	0,046	0,045	0,045
Calcário	1,788	1,791	1,822	1,825	1,810	1,813
RCC	0,000	0,000	0,285	0,290	0,691	0,704
Carvão Mineral	1,807	1,836	1,710	1,737	1,400	1,420
Total Mistura	131,330	143,672	133,963	143,898	133,206	143,982
Pelotas produzidas	117,400	-	119,670	-	118,920	-

Após o preparo das misturas, os materiais foram encaminhados a um alimentador mecânico, para abastecimento do disco de pelotização (Figura 23), onde as pelotas foram formadas em um tempo de crescimento das pelotas variando entre 20 e 30 minutos, a depender do tipo de mistura produzida, conforme ilustrado na Figura 24. As pelotas cruas formadas foram separadas das pelotas em fase de crescimento por um raspador posicionado no centro do disco. O processo foi realizado à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

Após a formação de cada lote de pelotas cruas determinou-se a umidade das pelotas, em laboratório com aquecimento em estufa a 103 °C, por diferença de massa.

Figura 22 – Misturador mecânico

Fonte: Arquivo do autor, 2013

Figura 23 – Disco de pelotização

Fonte: Arquivo do autor, 2013

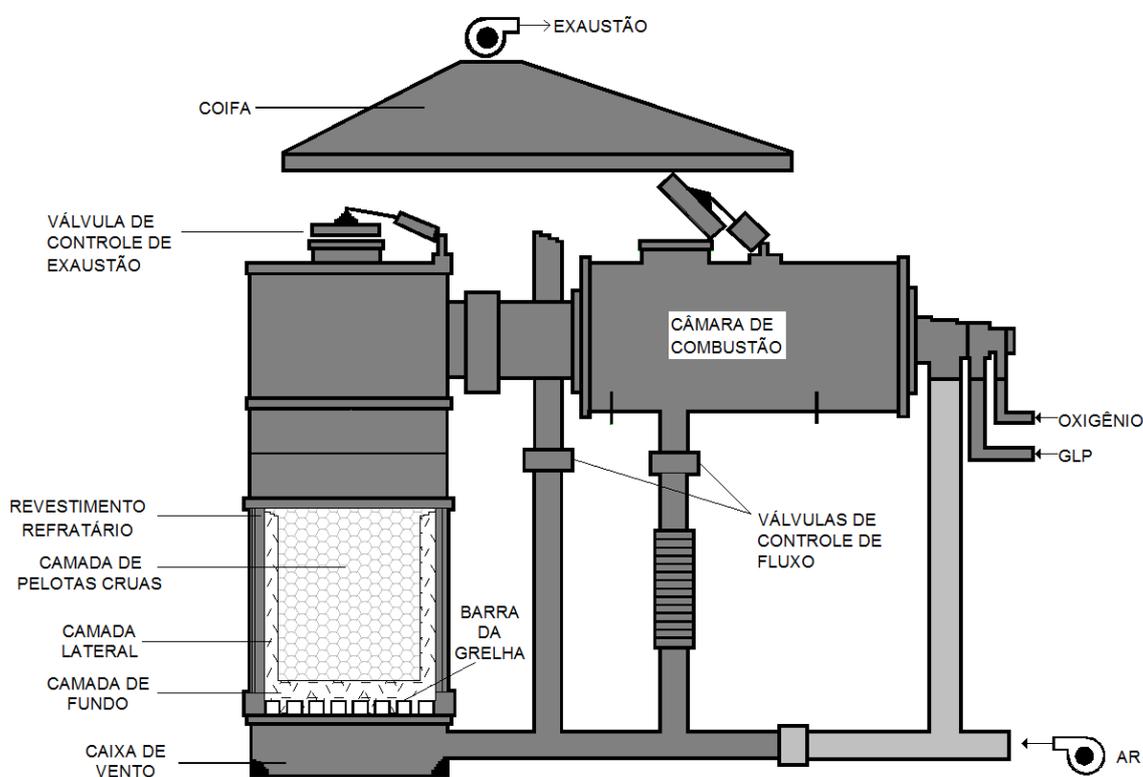
Figura 24 – Formação das pelotas cruas no disco piloto

Fonte: Arquivo do autor, 2013

Após a formação das pelotas cruas, foram realizadas as três cargas em um forno do tipo “*pot grate*”, conforme ilustrado na Figura 26. O forno consiste de um equipamento piloto, projetado para simular o ciclo térmico utilizado no processo industrial de queima de pelotas cruas. Possui como principais componentes uma câmara de combustão, para aquecimento do ar de processo, uma panela com grelha ou câmara de queima, onde são depositadas as pelotas cruas para a simulação do processo industrial e uma caixa de vento, posicionada sob a panela, por onde passam os gases quentes responsáveis pela secagem

ascendente, o ar frio utilizado no resfriamento e os gases provenientes do processo de secagem descendente e da queima. A exaustão dos gases é realizada através de uma coifa pra descarga na atmosfera. O aparato piloto é dotado de um sistema de controle com um programa computacional que proporciona a simulação do tempo de permanência das pelotas nas zonas de secagem, de queima e de resfriamento, de forma a simular o processo industrial. São registradas as temperaturas através de termopares instalados na caixa de vento, camada inferior, camada intermediária e camada superior das pelotas. O controle da direção do fluxo gasoso, ascendente ou descendente, foi realizado através da abertura e fechamento de válvulas de controle de fluxo e da válvula de controle de exaustão, conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Visão esquemática do *pot grate*



Fonte: Adaptado de FONSECA, 2004

No carregamento do forno (Figura 26), as pelotas cruas foram posicionadas no centro da câmara de queima, enquanto pelotas queimadas de um diâmetro superior às pelotas cruas produzidas são posicionadas entre as pelotas cruas e a parede da câmara de queima, de acordo com a seguinte sequência:

- a) O fundo e laterais da câmara de processo do forno foram preenchidos com camadas de pelotas, com diâmetro de 16 mm ou superior, já queimadas em outro ensaio;

- b) O centro da câmara de processo foi preenchido com as pelotas cruas com distribuição de 50% da carga com pelotas entre 12,5 e 16 mm de diâmetro e 50% da carga entre 9 e 12,5 mm de diâmetro.

Figura 26 – Carregamento do forno tipo “*pot grate*”



Fonte: Arquivo do autor, 2013

Os ensaios de queima das pelotas foram realizados em ciclos intermitentes de 30 minutos, após o carregamento de cada batelada, iniciando-se com uma etapa de secagem das pelotas, com fluxo descendente, com a inversão do fluxo dos gases quentes na etapa de queima, no forno do tipo “*pot grate*” (Figura 27), com registro das temperaturas de processo na camada superior, camada intermediária, camada inferior e caixa de vento. O combustível utilizado no forno foi o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), sendo o comburente (ar atmosférico) enriquecido com gás oxigênio, visando à otimização da combustão.

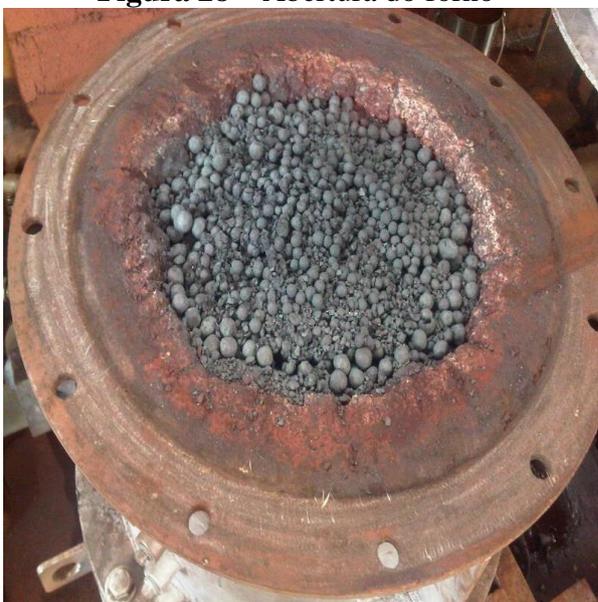
Figura 27 – Forno tipo “*pot grate*”



Fonte: Arquivo do autor, 2013

Após cada ciclo de 30 minutos de queima das pelotas, o sistema de combustão foi desligado e procedeu-se a etapa de resfriamento do material, com a abertura do forno (Figura 28) e descarga do material (Figura 29) ocorrendo em temperaturas inferiores a 50 °C.

Figura 28 – Abertura do forno



Fonte: Arquivo do autor, 2013

Figura 29 – Descarga do forno



Fonte: Arquivo do autor, 2013

Após a descarga do forno, o material foi conduzido a um jogo de peneiras para a separação das pelotas com diâmetro superior a 16 mm inseridas no processo e frações inferiores a 6,3 mm (descarte do material). As pelotas selecionadas nas peneiras intermediárias (frações entre 9 e 12,5 mm e entre 12,5 e 16 mm) foram pesadas e conduzidas

para os ensaios de caracterização de propriedades físicas e metalúrgicas das pelotas queimadas, bem como para a caracterização microestrutural das pelotas produzidas por microscopia ótica, para comparação entre as pelotas produzidas com 0% de substituição do carvão mineral (amostra padrão) e as pelotas produzidas com 10% e 25% de substituição do carvão mineral pelo Resíduo de Couro Carbonizado (RCC).

A resistência mecânica é uma das mais importantes propriedades das pelotas de minério de ferro, em função das solicitações relacionadas às etapas de manuseio e transporte. Assim sendo, esse parâmetro pode ser avaliado através de ensaios que proporcionem a simulação do comportamento físico desses materiais nas diversas etapas da sua utilização. Os dois principais testes que avaliam a resistência mecânica das pelotas são o índice de tamboramento e a resistência à compressão.

O ensaio de resistência à compressão a frio avalia a integridade física das pelotas nas etapas de manuseio, ou seja, estocagem e transporte. Para determinação da resistência à compressão, seguiu-se o padrão ISO 4700 (ABNT, 2010), com o qual foram coletadas 100 pelotas de cada lote produzido, aleatoriamente, e utilizadas 60 pelotas de cada um dos três diferentes lotes, na fração granulométrica compreendida entre 12,5 e 16,0 mm.

As pelotas foram individualmente colocadas em uma prensa hidráulica e submetidas à ação de uma força compressiva axial, por um êmbolo, até a ruptura de cada pelota, conforme evidenciado na Figura 30. Cada valor máximo de força de compressão foi registrado para cada pelota.

Figura 30 – Prensa hidráulica com êmbolo em teste de compressão de pelota



Fonte: Costa (2008)

Foram aplicadas ferramentas estatísticas (testes de hipóteses) para comparação da resistência à compressão entre as pelotas produzidas com 10% e 25% de substituição do

carbono fixo proveniente de carvão animal e as pelotas produzidas com 100% de carvão mineral (padrão).

No teste de resistência ao tamboramento, foram seguidas as orientações na norma ISO 3271 – *Determination of Tambor Strength* (ABNT, 2009). O teste consiste de se colocar uma massa de 15 kg de cada lote de amostras de pelotas produzidas em um intervalo granulométrico de 6,3 a 16,0 mm em um tambor e submetê-lo a 200 rotações à velocidade de 25 rpm (Figura 31). Após esse procedimento, será verificada a massa de pelotas retidas em malha de 6,3 mm, calculando-se o percentual de pelotas retidas na peneira, em relação à massa de pelotas submetidas ao teste. Valores superiores a $94 \pm 0,5$ % para as pelotas retidas na peneira são adotados como satisfatórios na planta de pelletização onde foram realizados os ensaios.

Figura 31 – Tambor de abrasão utilizado no teste de tamboramento



Fonte: Costa (2008)

A qualidade metalúrgica das pelotas foi outro parâmetro avaliado, além da resistência física, e foram empregados ensaios para avaliação do grau de metalização das pelotas. A determinação do grau de metalização seguiu os critérios indicados pela ISO 11257 – *Determination of Desintegration and Metalization of Feedstock for Direct Reduction by Gas Reforming Processes* (ISO, 2007). O resultado do grau de metalização das pelotas reduzidas foi calculado através da razão entre o ferro metálico e o ferro total: $(\% \text{Fe}^0 / \% \text{Fe Total}) \times 100\%$.

Para caracterização microestrutural das pelotas queimadas, utilizou-se a microscopia ótica, realizada em microscópio ótico de luz refletida modelo Imager M.2m com platina motorizada dotado de câmera, com auxílio do software de análise de imagens AxioVision 4.8 com capacidade de geração de imagens com magnificação de até 1000 vezes. Com as pelotas coletadas em cada lote produzido, para os ensaios de resistência à compressão, selecionou-se

a pelota com valor registrado de ruptura mais próximo à média dos valores de resistência à compressão, para avaliação microestrutural.

As pelotas separadas para a geração de imagens no microscópio foram cortadas ao meio e em seguida imersas em resina epóxi, para preparo de uma superfície plana, com a utilização de lixas e polimento com pasta de alumina e diamante em máquina tipo politriz.

Foram geradas 500 imagens em cada pelota selecionada, representativa de cada lote, com magnificação de 500 vezes. O *software* utilizado identifica o percentual de hematita, magnetita, além da avaliação da porosidade das pelotas.

As pelotas obtidas em cada ensaio de produção de pelotas queimadas foram encaminhadas às análises químicas em laboratório para determinação das concentrações de Ferro total, FeO, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, P, Zn, Cu, K₂O, Na₂O, TiO₂, Mn, V, Cr Total, Cr⁶⁺, S. Nas análises químicas foi utilizada a espectrometria de emissão atômica (ICP – Plasma de acoplamento indutivo), de acordo com adaptação da norma ISO 11535, *Iron ores – Determination of various elements – Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method* (ABNT, 2011), com exceção das determinações de FeO, Fe total e Cr⁶⁺, que foram realizadas por via úmida.

3.4. Resultados e discussão

São apresentados a seguir os resultados obtidos nas análises e ensaios descritos na metodologia, aplicados aos carvões utilizados e produtos metalúrgicos obtidos.

3.4.1. Avaliação dos carvões utilizados nos ensaios metalúrgicos

O processo de pirólise dos resíduos de couro curtido ao cromo apresentou um rendimento gravimétrico de 28,4%, uma vez que o reator foi carregado com 33,8 kg de farelo de rebaixadeira e foi obtida uma massa de produto carbonizado de 9,6 kg.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para percentuais contidos de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, PCI e PCS dos dois tipos de carvões utilizados nos testes: carvão mineral (padrão) e o Resíduo de Couro Carbonizado (RCC).

Tabela 12 – Percentuais contidos de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, PCI e PCS dos dois tipos de carvões utilizados nos testes

Parâmetro	RCC	Carvão Mineral
Carbono Fixo	46,58%	69,43%
Materiais Voláteis	33,71%	13,03%
Cinzas	19,71%	17,55%
Poder Calorífico Superior (MJ.kg ⁻¹)	20,8	28,1
Poder Calorífico Inferior (MJ.kg ⁻¹)	20,1	27,4

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que para manutenção do percentual de carbono fixo em torno de 1% nas misturas para pelotização, deve-se proporcionar um incremento na massa de carvão animal, a ser adicionado na substituição do carvão mineral, proporcional à redução do teor de carbono fixo no carvão animal. Com isso, pode-se assegurar da mesma forma, o mesmo nível de aporte térmico nos diversos lotes de pelotas produzidos. O maior aporte térmico nas pelotas, apesar de propiciar uma economia de combustível no forno de pelotização, pode aumentar a geração de poros na etapa de queima, reduzindo a resistência das pelotas à compressão. No entanto, o aumento no teor de voláteis poderá ter impacto no forno de pelotização: apesar dos voláteis constituírem-se de material combustível no interior do forno, alguns componentes poderão aderir a superfícies com menor temperatura, criando zonas de impregnação que irão dificultar a manutenção do forno.

Resultados obtidos por Meyer (1980), Lu (1990) e Turrer (2003), citados por Costa (2008), indicam que o aumento do teor de carbono fixo melhora a resistência à compressão até certo nível, devido a uma melhor distribuição de calor no interior das pelotas. Contudo, para teores mais elevados de carbono, obtidos por meio de maiores quantidades de carvão adicionadas, pode ocorrer aumento da porosidade, com geração de trincas, além de uma condição favorável para formação da magnetita, prejudicando a resistência à compressão da pelota queimada. Em seus estudos, Costa (2008) concluiu que a redução da dosagem de carbono permitiu a elevação dos valores de resistência física, enquanto a utilização de calcário e carvão mais finos propiciou um considerável aumento no grau de metalização.

A Tabela 13 apresenta os resultados para os percentuais das faixas granulométricas retidas nas diversas peneiras, superfície específica e peso específico dos dois tipos de carvões utilizados após moagem.

Tabela 13 – Percentuais das faixas granulométricas, superfície específica e peso específico dos dois tipos de carvões

Parâmetro	RCC	Carvão Mineral
Granulometria	+100#	0,4 %
	+200#	4,0 %
	+325#	6,8 %
	-325#	88,8 %
	Total	100,0 %
Superfície específica (cm ² .g ⁻¹)	4200	4211
Peso específico (g.cm ⁻³)	1,685	1,500

Apesar de não se observar uma variação expressiva na superfície específica e peso específico nos dois tipos de carvões avaliados, pôde-se verificar uma variação substancial na distribuição do tamanho de partículas entre os dois tipos de carvão. A distribuição granulométrica indicou um percentual de partículas grosseiras (fração retida acima da peneira de 200#) em torno de 40% para o carvão mineral, contra 4,4%, no caso do RCC. Já em relação às partículas mais finas, praticamente 89% do RCC apresentou-se com fração granulométrica abaixo de 325#, enquanto apenas 45% das partículas do carvão mineral apresentaram-se nessa faixa.

3.4.2. Avaliação dos ensaios de produção minero-metalúrgica

Foram realizados três testes de produção de pelotas de minério de ferro para redução direta, entre 30/09/2013 e 02/10/2013, em uma unidade de produção de pelotas no município de Anchieta (Ponta Ubu), ES. Para realização dos ensaios utilizou-se um forno do tipo “*pot grate*” conforme descrito na metodologia.

Na Tabela 14 são apresentados os registros das temperaturas do processo de queima das pelotas, medidas através de termopares posicionados em cada compartimento do forno, com registro através do controlador lógico programável.

Tabela 14 – Registro das temperaturas máximas do processo de queima das pelotas, em °C

Compartimento	100% Carvão mineral	10% RCC*	25% RCC*
Camada superior	1393	1391	1388
Camada Intermediária	1376	1381	1375
Camada inferior	1348	1363	1351
Caixa de vento	596	670	631

*10% RCC e 25% RCC referem-se, respectivamente, às substituições de 10% e 25% do carbono fixo, em massa, pelo carvão de origem animal.

As diferenças verificadas no registro de temperaturas máximas atingidas nas diversas camadas do leito de pelotas durante a queima, nos três ensaios, parâmetro de controle

fundamental para garantia da qualidade de produção minero-metalúrgica não foram expressivas.

A Tabela 15 evidencia que o percentual de carbono fixo e o aporte térmico das misturas mantiveram-se equivalentes nos três lotes produzidos. O aporte térmico refere-se à energia fornecida pelos carvões nas misturas das pelotas, obtido pelo produto entre o PCI do carvão e a massa de carvão adicionada à mistura.

Tabela 15 – Percentuais de carbono fixo e aportes térmicos das misturas para produção de pelotas

Parâmetro	100% Carvão mineral	10% RCC	25% RCC
% Carbono fixo	0,96	0,98	0,97
Aporte térmico (MJ.kg ⁻¹)	0,38	0,39	0,39

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos nas análises químicas realizadas nas pelotas queimadas, produzidas a partir da substituição do carvão mineral pelo RCC.

Tabela 16 – Substâncias e elementos químicos analisados nas pelotas queimadas nos três ensaios de produção (percentuais)

Parâmetro	100% Carvão Padrão	10% RCC	25% RCC
FeT	67,670	67,670	67,700
FeO	0,200	0,140	0,250
SiO ₂	1,520	1,480	1,460
Al ₂ O ₃	0,500	0,510	0,500
CaO	0,870	0,850	0,840
MgO	0,100	0,100	0,100
P	0,046	0,047	0,048
Zn	0,001	0,001	0,001
Cu	0,001	0,001	0,001
K ₂ O	0,004	0,005	0,005
Na ₂ O	0,018	0,024	0,027
TiO ₂	0,050	0,050	0,050
Mn	0,068	0,070	0,069
V	0,001	0,002	0,001
Cr Total	0,007	0,018	0,032
S	0,001	0,001	0,001

A composição química das pelotas foi alterada com a substituição parcial do carvão mineral pelo carvão de origem animal, elevando a concentração de cromo à medida que se elevou o percentual de substituição. O fato evidencia a incorporação do cromo nos produtos metalúrgicos obtidos. A relação entre as concentrações de cromo da pelota produzida com 25% de carbono fixo proveniente do RCC e da pelota padrão foi de 4,57. As amostras das pelotas produzidas nos três lotes foram analisadas quanto à concentração de Cr⁶⁺ e os

resultados obtidos indicaram concentrações abaixo dos limites de quantificação dos métodos analíticos empregados ($< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$).

O resultado obtido para Na_2O foi o que apresentou a segunda maior variação, com incremento de 50% em sua concentração, comparando-se as pelotas produzidas com 25% de carvão animal e as pelotas padrão, indicando a presença de sódio no carvão animal. Cabe salientar que produtos a base de sódio são comumente utilizados nos curtumes visando a eliminação de pêlos. Cabe ressaltar que uma prática comum em indústrias de curtimento de menor porte é a aquisição das peles bovinas conservadas com sal.

O resultado obtido para fósforo, indicou uma tendência de aumento na concentração à medida em que se aumentou o percentual de substituição do carvão mineral pelo carvão animal. No entanto, a substituição de 25% do carbono fixo contido por carvão animal proporcionou o incremento de apenas 4,3% na concentração de fósforo nas pelotas.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos nos testes físicos de resistência à compressão e tamboramento realizadas nas pelotas queimadas, produzidas a partir da substituição do carvão mineral pelo carvão de origem animal.

Tabela 17 – Resultados dos testes físicos de compressão e tamboramento realizados nos três ensaios de produção de pelotas

Parâmetro	100% Carvão mineral	10% RCC	25% RCC
Compressão -16,0 + 12,5 mm			
Média (kgf/pelota)	300	309	344
Desvio Padrão	146	130	122
< 200 kgf/pelota (%)	19	16	14
Tamboramento (%)			
+6,3 mm	95,2	94,4	93,8
-6,3 + 0,5 mm	1,0	1,4	1,8
-0,5 mm	3,8	4,2	4,4

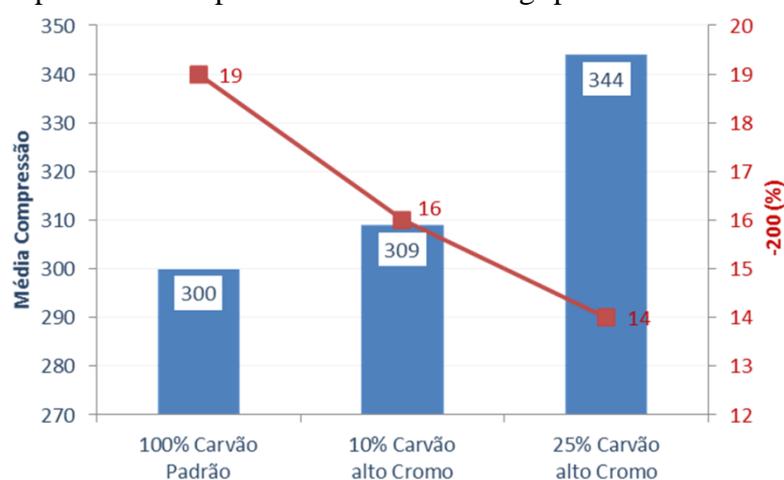
Os testes de compressão evidenciam um aumento da resistência à compressão, com a substituição do carvão mineral pelo carvão de origem animal, com uma tendência de aumento da resistência à medida que se aumentou a proporção de substituição, conforme demonstrado na Figura 32.

No entanto, os ensaios de tamboramento indicaram uma tendência à piora do desempenho das pelotas produzidas à medida que foi aumentada a proporção de substituição do carvão mineral pelo RCC. No entanto, os percentuais de pelotas retidas na peneira nos três

ensaios, apresentam valores satisfatórios, tomando-se por base os limites adotados pela unidade de pelletização onde foram realizados os testes.

Tomando-se como base os estudos desenvolvidos por Costa (2008), a relação encontrada entre o teor de carbono fixo da pelota crua e a resistência à compressão da pelota queimada, verifica-se que o teor de carbono que maximiza o índice de tamboramento é de 0,95%, em massa, enquanto que para resistência à compressão, o valor obtido pelo autor foi de 0,78%. O teor de carbono verificado nas misturas aos três ensaios realizados encontra-se mais próximo do valor indicado pelo autor para maximizar o índice de tamboramento, conforme verificado na Tabela 15.

Figura 32 – Média (kgf.pelota^{-1}) no teste de resistência à compressão -16,0 + 12,5 mm e percentual de pelotas abaixo de $200 \text{ kgf.pelota}^{-1}$ no teste



Além disso, os resultados obtidos nos testes de compressão demonstram que houve uma redução na proporção das pelotas com resistência inferior a $200 \text{ kgf.pelota}^{-1}$, à medida que se elevou o percentual de substituição do carvão.

Foi aplicado o teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney aos resultados de resistência à compressão (60 amostras de cada lote) obtidos nos testes para verificar se as pelotas produzidas com 10 e 25% de substituição do carbono fixo diferem, estatisticamente, das pelotas padrão. Como a população era maior do que 20 foi utilizada a aproximação normal para a comparação.

Aplicando-se o teste de Mann-Whitney, verificou-se diferença significativa apenas entre a amostra com 25% de substituição de carbono fixo e a amostra padrão, ao nível de confiança de 90% ($z_{\text{calc}} = -1,732 < z_{0,1} = -1,64$). Segundo o mesmo teste de hipóteses, não foram verificadas diferenças significativas entre as amostras avaliadas, em comparação à amostra padrão, adotando-se o nível de confiança de 95%.

A análise micrográfica das pelotas, conforme visualização apresentada na Figura 33 e na Figura 34, pode proporcionar um melhor entendimento do comportamento do material na queima e quanto à qualidade física, em função da melhor uniformidade dos poros nas seções avaliadas. Observou-se também o maior número de macroporos na amostra padrão.

Figura 33 – Imagens geradas em microscópio ótico da seção transversal das pelotas produzidas com diferentes percentuais de substituição de carbono fixo contido no carvão mineral

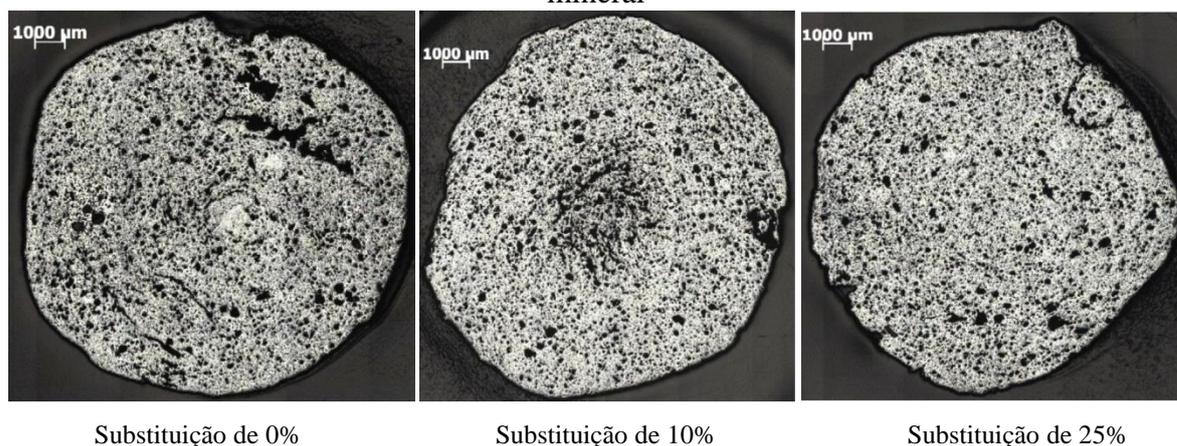
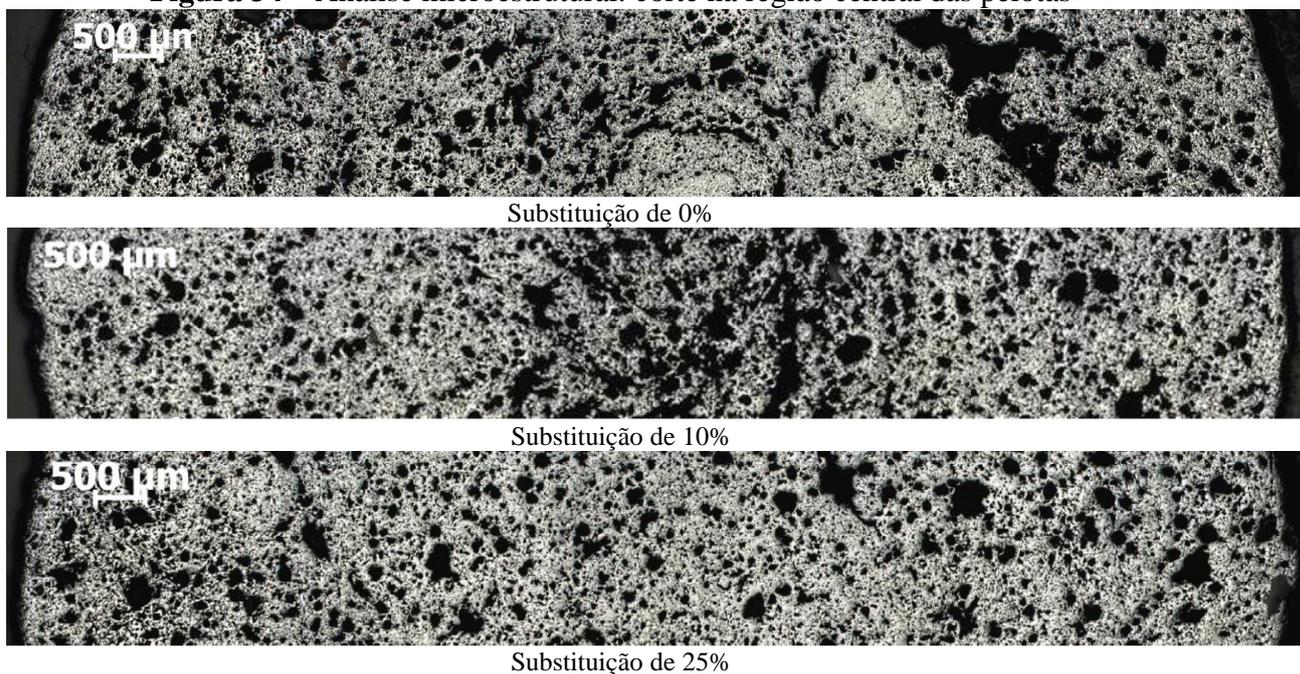


Figura 34 – Análise microestrutural: corte na região central das pelotas



Na Tabela 18 são apresentados os resultados dos ensaios de metalização realizados nas amostras.

Tabela 18 - Resultado dos ensaios do grau de metalização das pelotas produzidas

Parâmetro	Padrão	10% RCC	25% RCC
Metalização GM (%)	96,92	95,88	96,62

Os valores obtidos nos testes metalúrgicos realizados para avaliação do grau de metalização dos três ensaios produzidos, não apresentaram variações substanciais.

A porosidade, além das concentrações de hematita e magnetita encontram-se apresentadas na Tabela 19, complementando os ensaios microestruturais realizados.

Tabela 19 - Parâmetros analisados na análise microestrutural das pelotas produzidas com substituição do carbono contido no carvão mineral (%)

Parâmetro	Poros	Hematita	Magnetita
100% Carvão Padrão	47,18	47,90	0,90
10% RCC	47,56	49,50	0,30
25% RCC	42,99	54,17	0,00

Ficou constatada nos ensaios realizados para determinação da porosidade, a redução do percentual de poros presentes nas pelotas produzidas com substituição de 25% do carbono fixo contido no carvão mineral. Esse fator pode estar diretamente ligado ao aumento da resistência à compressão.

De acordo com Costa (2008), a redução de hematita a magnetita provoca um efeito de redução da resistência à compressão. A formação de magnetita é acompanhada por uma mudança da estrutura cristalina e conseqüente aumento do volume ocupado, o que pode levar à concentração de tensões na estrutura da pelota, com formação de trincas, o que pode fragilizar a estrutura (FONSECA, 2004).

Como uma das hipóteses para o aumento da resistência à compressão nas pelotas produzidas com substituição do carvão mineral, pode-se sugerir o efeito benéfico da mistura produzida entre materiais de diferentes granulometrias, na formação da pelota crua, melhorando dessa forma a uniformidade da queima das pelotas produzidas com esse método.

Outra consideração diz respeito à composição dos voláteis contidos no carvão de origem animal. Na *et al.* (2007) realizaram análise termogravimétrica em resíduos que continham colágeno como seu principal constituinte, e verificaram que a degradação térmica ocorre em uma faixa de temperatura entre 227 e 482 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto. Em futuras investigações, deve ser considerada a possibilidade de que a degradação parcial de uma fração do colágeno contido nos resíduos de couro possa ter atuado como ligante na mistura, beneficiando a estrutura do material durante a formação da pelota crua.

Em relação ao cromo, apesar do aumento das concentrações desse elemento estar relacionado na bibliografia ao aumento da resistência nas ligas de aço (TELLES, 2003), não se pode afirmar que existe relação entre o aumento da concentração do cromo na pelota

produzida com 25% de substituição do carbono fixo e o aumento da resistência à compressão nessas pelotas, em relação ao padrão.

3.4.3. Percentual de recuperação do cromo nos experimentos

Apresenta-se a seguir o cálculo do percentual de recuperação do cromo no processo de pirólise e nos ensaios metalúrgicos realizados para produção de pelotas de minério de ferro, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Cálculo do percentual de recuperação de cromo total no processo de pirólise de resíduos de couro e ensaios metalúrgicos com o produto carbonizado obtido

Etapa dos experimentos	Material	Massa de material Base seca (kg)	% de Cromo Base seca	Massa de Cromo Base seca (kg)
Processo de pirólise	Resíduos de couro (farelo de rebaixadeira)	26,32	3,19	0,84 (A)
	Produto carbonizado	9,60	5,89	0,56 (B)
	B/A x 100%			66,67 %
Ensaios metalúrgicos	Carvão na mistura com 10% de substituição do carbono fixo	0,285	5,89	0,017 (C)
	Carvão na mistura com 25% de substituição do carbono fixo	0,691	5,89	0,041 (D)
	Pelotas com 10% de substituição do carbono fixo	119,670	0,011*	0,013* (E)
	Pelotas com 25% de substituição do carbono fixo	118,920	0,025*	0,030* (F)
	E / C x 100%			76,47%
	F / D x 100%			73,17%
Total de recuperação do cromo**				49,88%

*Descontando-se o percentual de cromo contido na amostra padrão

** Considerando-se a média de recuperação obtida nos ensaios metalúrgicos

Comparando-se o resultado apresentado na Tabela 20 para o percentual de recuperação do cromo no processo de pirólise, verifica-se que o valor de 66,7% encontra-se compatível com o valor obtido por Soares *et al.* (2007) de 75,18%, na aplicação do mesmo processo aos resíduos de couro.

Os resultados obtidos por Alves (2007) indicaram um percentual de recuperação do cromo no processo de produção de ligas metálicas, utilizando-se cinzas de incineração de aparas de couro, situando-se numa faixa entre 33 e 52%, abaixo da faixa entre 73,17 e 76,47% apresentada na Tabela 20.

As avaliações realizadas em relação ao percentual de cromo recuperado nas duas etapas dos experimentos evidenciam que o cromo concentra-se no produto carbonizado proveniente do processo de pirólise de resíduos de couro e incorpora-se ao produto minero-metalúrgico obtido, na produção de pelotas de minério de ferro, com uma taxa de recuperação total calculada de 49,88%, comparando-se a massa de cromo contida nos resíduos de couro com o valor médio da massa de cromo contida nas pelotas.

3.5. Conclusões

Os dados obtidos no presente trabalho, em relação à composição química do produto carbonizado obtido na pirólise dos resíduos de couro com curtimento ao cromo, demonstram que o elemento cromo concentra-se no produto carbonizado obtido.

A tendência da elevação das concentrações do elemento cromo nas pelotas de minério de ferro produzidas à medida que se aumentou o percentual de substituição do carvão mineral demonstra que houve a incorporação do cromo no produto metalúrgico obtido.

Os ensaios evidenciaram um aumento da resistência à compressão, com a substituição do carvão mineral pelo carvão de origem animal, com uma tendência de aumento da resistência à medida que se aumenta a proporção de substituição.

As pelotas com 25% de substituição do carbono fixo contido no carvão mineral apresentaram média de 344 kgf.pelota⁻¹ nos ensaios de resistência à compressão, contra 300kgf.pelota⁻¹ para as pelotas padrão. Além disso, os resultados obtidos demonstraram que houve uma redução de 19 para 14% no percentual de pelotas com resistência inferior a 200kgf.pelota⁻¹, para a mesma proporção de substituição do carvão. Como hipótese para o aumento da resistência à compressão nas pelotas produzidas com substituição do carvão mineral, pode-se sugerir o efeito benéfico da mistura produzida entre materiais de diferentes granulometrias, na formação da pelota crua, melhorando dessa forma a uniformidade da queima das pelotas produzidas com esse método.

Deve-se salientar que a substituição parcial do carvão mineral, material de origem fóssil, por um material de origem biogênica, pode proporcionar a redução das emissões de gases de efeito estufa na atividade de produção de pelotas de minério de ferro, consideração

relevante frente às metas de redução comumente traçadas pelas empresas do segmento. No entanto, para a substituição do combustível tradicional por uma fonte de energia proveniente de resíduos, novas avaliações em relação às emissões de gases para a atmosfera deverão ser realizadas, frente aos riscos potenciais de formação de substâncias poluentes, provenientes da combustão dessas novas fontes.

Em outra linha de avaliação de riscos ambientais, o incremento da concentração de cromo nas pelotas consiste de um parâmetro relevante a ser investigado em processos siderúrgicos nos quais essas pelotas serão utilizadas como matérias primas, em razão do risco potencial da transformação do Cr^{3+} contido nas pelotas em Cr^{6+} e a lixiviação desse elemento nas escórias de alto fornos e lamas de aciarias.

Como recomendações, sugere-se a continuidade das pesquisas de substituição do carvão mineral por produtos carbonizados provenientes da pirólise de resíduos de couro e outros resíduos, em escala piloto e industrial. Os promissores resultados obtidos no presente trabalho indicam que a substituição do carvão mineral por outro produto proveniente do processo de pirólise de resíduos possui potencial para a geração de benefícios ambientais, econômicos e sociais, dentro dos princípios da sustentabilidade.

As contribuições propostas pela pesquisa possuem relevância em função da originalidade da rota tecnológica desenvolvida, na busca da valorização de um resíduo perigoso gerado no Brasil em quantidades substanciais e devem servir de fonte de pesquisas para outras inovações a serem propostas.

3.6. Referências bibliográficas

ABQTIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, *Guia Brasileiro do Couro*, 18^o ed., Estância Velha, 2011. 246p.

ALVES, C. R. R. *Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro*. 103p. Dissertação (PPGEM) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. ASTM E 1019: standard test method for determination of carbon, sulfur, nitrogen and oxygen in steel and iron, nickel and cobalt alloys, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. ASTM E 363: standard test method for chemical analysis of chromium and ferrochromium, 2003.

APHA. *Standard methods for the examination of and wastewater*. Washington DC: APHA 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 11535:2009. Minérios de ferro como insumo para alto forno e redução direta — Determinação dos índices de tamboramento e abrasão. Rio de Janeiro: ABNT, 7p. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 3271:2009. Minérios de ferro como insumo para alto forno e redução direta — Determinação dos índices de tamboramento e abrasão. Rio de Janeiro: ABNT, 7p. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 4700:2011. Iron ores - Determination of various elements - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. Rio de Janeiro: ABNT, 25p. 2011

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006, NBR 10007. Resíduos sólidos – Coletânea de Normas. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004. 124p.

BITTENCOURT, F.R. *A pirólise como tecnologia para redução de emissões de gases de efeito estufa e seqüestro de carbono: um estudo de caso do tratamento de resíduos de couro wet blue*. 2007. 93p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

COSTA, R. V. P. Otimização da resistência à compressão de pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto . Dissertação de Mestrado - Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP – CETEC – UEMG. 113p. Ouro Preto, 2008.

FONSECA, M. C. *Influência da distribuição granulométrica do pellet feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta*. Dissertação de Mestrado - Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP – CETEC – UEMG. 126p. Ouro Preto, 2004.

GODINHO, M. *Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista*. 2006. 96 p. Tese (PPGEM) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO 11257:2007. Iron ores for shaft direct-reduction feedstocks – Determination of the low-temperature reduction-disintegration index and degree of metallization. 8p. 2007

LU, W. K. Fluxed pellets with high coke breeze additions. In: Ironmaking Conference Proceedings, p. 3-11, 1990.

MEYER, R. *Pelletizing of Iron Ores*. Germany: Springer – Verlag Berlin Heidelberg New York. 302 p. 1980.

NA, D.; YU-FENG, Z.; YAN, W. Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition. *Waste Management*, v. 28, p. 1572-1580, 2008.

ROCCA, A.C.C.; IACOVONE, A.M.M.B.; BARROTTI, A.J.; CASARINI, D.C.P.; GLOEDEN, E.; STRAUS, E.L.; ROMANO, J.A.; RUIZ, L.R.; SILVA, L.M.; SAITO, L.M.;

PIRES, M.C.; LEÃO, M.L.G.; CASTRO NETO, P.P.; COLLUCCI, R.; CUNHA, R.C.A. *Resíduos Sólidos Industriais*, 2ª ed. rev. ampl. 234p. São Paulo: CETESB, 1993.

SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. Indústrias do Fósforo. In: SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. Quarta edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara,. Capítulo 16, p.217-232. 1997

SOARES, A.E., *Estudo da viabilidade técnica e ambiental da carbonização de resíduos de serragem de couro wet blue: um estudo em escala piloto*. 2007. 110p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SOARES, A.E.; TORRES FILHO, A.; MELO, G.C.B. Avaliação do processo de carbonização de aparas de couro wet-blue, com destinação ambiental ou industrial do produto obtido, em um reator de pirólise, construído em escala piloto. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 15p. Belo Horizonte: 2007.

TELLES, P.C. da S. *Materiais para equipamentos de processo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003. 263p.

TURRER, A.; COSTA, R. V. P.; PEDRUZZI, A. Modelo para previsibilidade e otimização das características termorreduzidoras da mistura para pelletização de minério de ferro na Samarco Mineração S/A. In: 58º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

Capítulo 4

POTENCIAL ENERGÉTICO DO PROCESSO DE
PIRÓLISE APLICADO AO TRATAMENTO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS EM DIFERENTES
CONFIGURAÇÕES

4. POTENCIAL ENERGÉTICO DO PROCESSO DE PIRÓLISE APLICADO AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS EM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES

4.1. Introdução

A evolução da sociedade moderna é caracterizada por uma dependência e limitação cada vez maiores em relação às formas de geração de energia em diversas formas (elétrica, combustíveis, etc). O acesso ao suprimento energético é base fundamental das necessidades humanas e essencial à satisfação da qualidade de vida mínima. A diversificação e descentralização da matriz energética tem se tornado um caminho a ser seguido na busca pelo acesso universal e substituição dos combustíveis e fontes tradicionais, visando minimizar impactos ambientais e climáticos. Neste aspecto, uma alternativa intensamente estudada em todo o mundo é a instalação de sistemas de tratamento de resíduos sólidos integrados a unidades de geração de energia elétrica, bem como unidades de produção e distribuição/consumo de Combustíveis Derivados de Resíduos - CDR (*Refuse Derived Fuels - RDF*).

A pirólise, processo térmico de tratamento que promove a decomposição de resíduos em atmosfera deficiente de oxigênio molecular, tem se tornado objeto de estudos na busca por soluções que diminuam impactos ocasionados pela disposição ou tratamento de resíduos usando processos de maior potencial de geração de poluentes, tal como os incineradores.

O presente capítulo contempla a avaliação do potencial de geração de energia elétrica no tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) com aplicação do processo pyrolix, o qual tem como característica o uso de um circuito de fluido térmico para as trocas de calor entre a fonte primária de calor, constituída por uma fornalha a biomassa e o reator de pirólise. Foi avaliado o potencial de geração de energia elétrica do processo aplicado ao tratamento de RSU a partir da simulação de dois cenários distintos. No primeiro cenário, propõe-se a integração da planta de pirólise com um módulo que opera gerando energia elétrica através do ciclo orgânico de Rankine (ORC) para o auto suprimento da planta. Na segunda configuração, a proposta consiste da geração da energia em local distinto da planta de pirólise, com o resíduo urbano carbonizado (RUC) sendo encaminhado a uma central termoelétrica, para utilização em substituição aos combustíveis tradicionais.

O conceito das plantas de geração de energia elétrica com resíduos, atualmente disseminado em todo o mundo, contempla o transporte desses resíduos *in natura* até os locais

de tratamento e/ou disposição final, limitando dessa forma o raio de atuação para captação dos resíduos. Em razão do fato da fração orgânica dos RSU ser biologicamente degradável e não inerte, a escala das plantas é limitada ao arranjo logístico para transporte e estocagem de resíduos, em estreita sintonia com a capacidade de processamento das plantas. O processo de pirólise, por produzir um produto carbonizado biologicamente inerte e de maior densidade energética, com a eliminação da umidade e maior uniformidade da composição química, amplia as distâncias viáveis para transporte, bem como possibilita o tratamento térmico de resíduos urbanos de forma descentralizada, com aproveitamento energético em locais distintos do ponto de processamento dos resíduos.

O estudo desenvolvido nesse capítulo insere-se em um projeto de pesquisa e desenvolvimento financiado pela Companhia Energética de Minas Gerais – CEMIG – e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG – denominado “Desenvolvimento de processo integrado de geração de energia elétrica na pirólise de resíduos (processo Pyrolix) e aproveitamento energético do produto carbonizado”.

Apresenta-se no presente capítulo, uma proposta de avaliação de um novo modal energético, o resíduo urbano carbonizado (RUC), como possibilidade de substituição de combustíveis tradicionais nas centrais térmicas de geração de energia ou na própria planta de tratamento térmico de RSU por pirólise.

4.2. Objetivos

4.2.1. Objetivo geral

Avaliar o potencial energético do processo de pirólise em dois diferentes cenários, no tratamento de resíduos sólidos urbanos.

4.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar uma amostra de resíduo urbano carbonizado em relação aos principais parâmetros adotados na legislação internacional para utilização do material como RDF;
- Avaliar a capacidade de auto suprimento de energia elétrica de uma planta de pirólise integrada a um módulo ORC, para tratamento de RSU em um município com 10.000 habitantes;

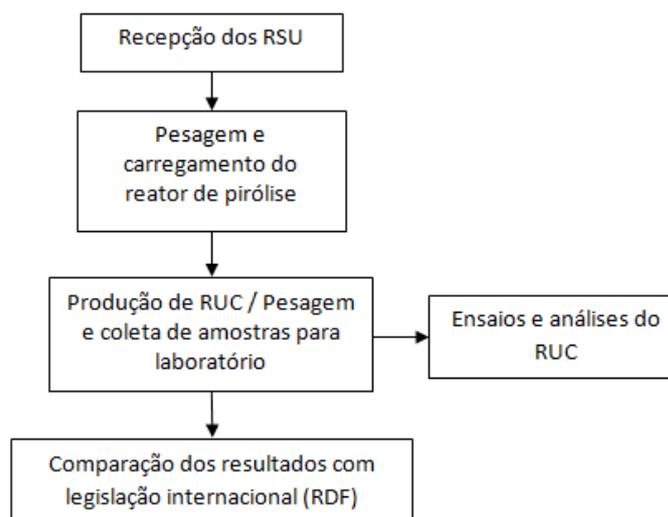
- Avaliar o potencial energético com a produção de resíduo urbano carbonizado (RUC) em plantas de pirólise, para atendimento a municípios mineiros com população inferior a 30.000 habitantes, com o RUC sendo encaminhado a uma central termoelétrica.

4.3. Material e Métodos

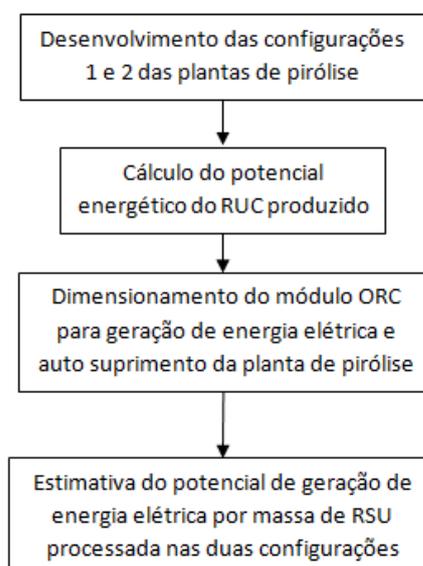
Para a estruturação do presente capítulo, foi feita a divisão do estudo em etapas, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Fluxograma de procedimentos metodológicos adotados

1ª Etapa: Experimental



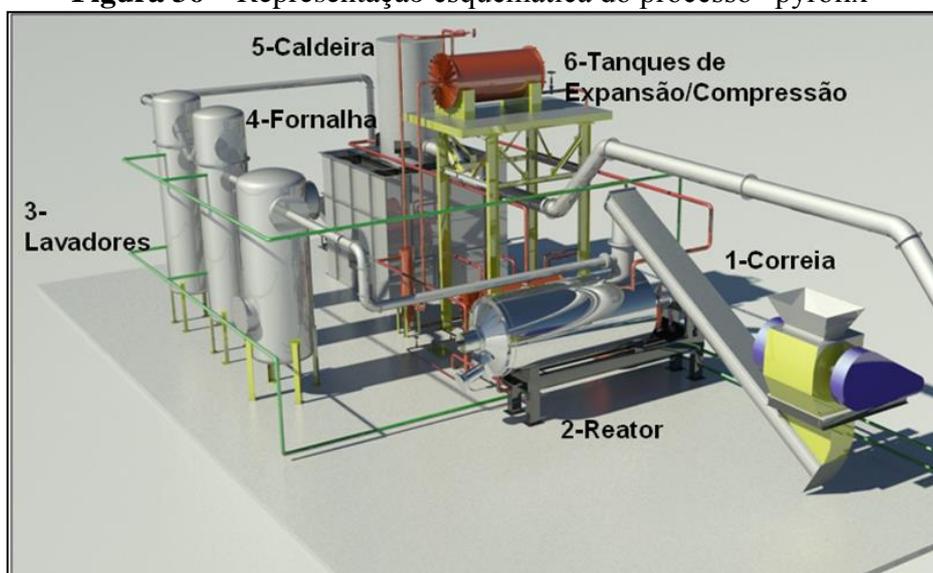
2ª Etapa: Simulação de cenários



4.3.1. Primeira etapa: Experimental

Um aparato experimental em escala plena, com capacidade de processamento de 3000L de resíduos por ciclo, foi operado em março de 2012, para produção de resíduo urbano carbonizado (RUC). O sistema foi implantado na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos – CTRS – da Superintendência de Limpeza Urbana – SLU – da prefeitura de Belo Horizonte. O aparato experimental montado consiste de um dispositivo tecnológico denominado “pyrolix”, com depósito de patente junto ao INPI sob número PI 0903587-7, e titularidade pertencente à Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – e instituições co-titulares. O processo de tratamento térmico de resíduos por pirólise é ilustrado na Figura 36.

Figura 36 – Representação esquemática do processo “pyrolix”



Os resíduos para tratamento seguiram pela esteira de alimentação até o reator sem nenhum tipo de triagem prévia nem cominuição, e a partir daí foi iniciado o processo de tratamento térmico propriamente dito. Após cada carregamento, o reator foi submetido a aquecimento indireto por meio de fluido térmico, o que promoveu dessa forma a carbonização dos resíduos sólidos urbanos (RSU) em ciclos intermitentes (bateladas).

O processo é endotérmico em sua fase inicial, na qual os RSU recebem calor do fluido térmico até atingirem temperaturas onde as reações se iniciam. Estas reações podem gerar calor a partir de certo momento, sendo este, eventualmente suficiente para a manutenção do processo. Da mesma forma, os gases e vapores formados possuem poder calorífico e foram aproveitados na caldeira de aquecimento do fluido. O fluido térmico opera em circuito fechado, transitando pelo reator e pela fornalha do aquecedor, o que mantém a temperatura em um patamar adequado para a manutenção do processo. Para a manutenção das

temperaturas de processo, ou seja, 338 °C no fluido térmico e 975 °C no topo da fornalha, na saída dos gases de exaustão, é necessária a utilização de um combustível auxiliar, no caso, cavacos de madeira.

Foram processados 2 ciclos completos de RSU, coletados aleatoriamente na própria CTRS. Para o primeiro ciclo, os RSU foram fornecidos por um veículo de coleta até o carregamento completo do reator. No segundo ciclo, os resíduos foram fornecidos em uma caçamba metálica, proveniente das Centrais de Abastecimento de Minas Gerais – CEASA MINAS.

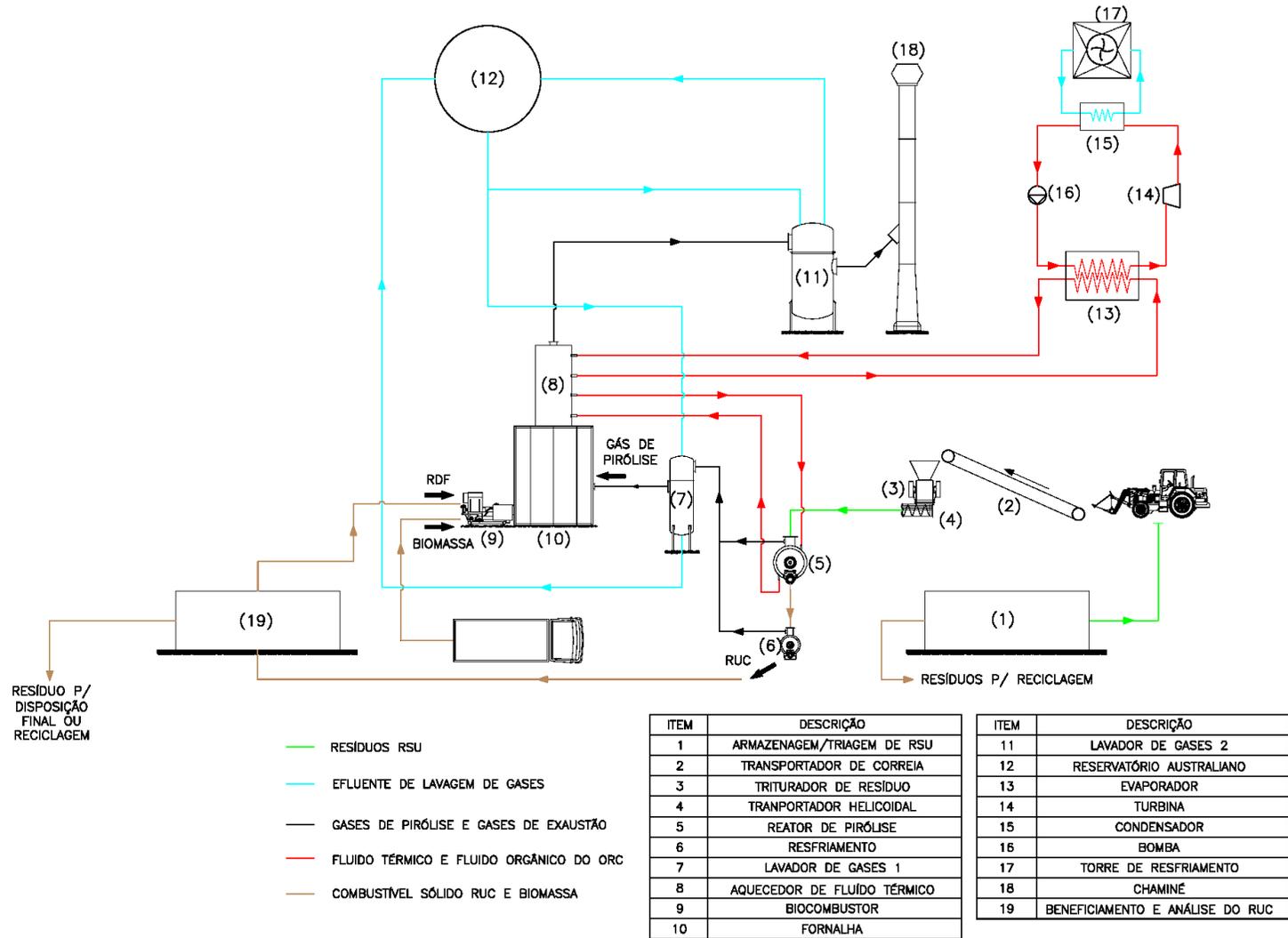
O tempo necessário para ocorrência do ciclo completo de carregamento do reator, aquecimento e desidratação da massa e processo de pirólise foi de aproximadamente duas horas e trinta minutos e ao final dessa etapa, o próprio reator foi utilizado para resfriamento do material, através da interrupção da circulação do fluido térmico. O tempo de resfriamento foi de 8 horas. O Resíduo Urbano Carbonizado (RUC) produzido foi pesado, misturado e coletado em conformidade com as orientações contidas na norma brasileira NBR 10.007 (ABNT, 2004) e encaminhado ao laboratório para análises químicas e ensaios para determinação de umidade (APHA, 2005), e concentrações de S, Cl, Al, Hg, Cd, Pb, Cu, Mn, Cr, Ni e As, por digestão multiácida e determinação por espectrometria de emissão atômica ICP – plasma de acoplamento indutivo, e PCS – ensaio adaptado de NBR 8628 (ABNT,1984).

Os resultados obtidos foram comparados com os limites dos principais parâmetros utilizados na legislação internacional para utilização do material como RDF.

4.3.2. Segunda etapa: Simulação de cenários

No presente trabalho, em cada configuração desenvolvida, foi avaliado o potencial de geração de energia elétrica do processo aplicado ao tratamento de RSU de duas formas distintas: a partir do calor gerado no processo pelo fluido térmico circulante, utilizando o ciclo orgânico de Rankine, bem como através do encaminhamento do produto carbonizado para uma central termoelétrica, para utilização em substituição aos combustíveis tradicionais. A Figura 37 apresenta o fluxograma para a primeira configuração proposta para a planta de pirólise, para atendimento a um município com 10 mil habitantes.

Figura 37 - Fluxograma da Configuração 1



Na primeira configuração, integrou-se um módulo ORC (Organic Rankine Cycle) a uma planta de pirólise, possibilitando assim a geração de energia a partir da troca de calor do fluido térmico com o fluido orgânico do módulo ORC, para o auto suprimento de energia elétrica da planta. O cenário contempla o aproveitamento do excedente de energia térmica no trecho percorrido pelos gases de exaustão entre a serpentina de fluido térmico e as torres de lavagem de gases posicionadas antes do duto de lançamento (chaminé). O prolongamento da tubulação de fluido térmico poderá suprir a energia necessária para vaporização do fluido orgânico no trocador de calor do módulo ORC. Os combustíveis utilizados na planta de pirólise são biomassa, em forma de cavacos de madeira (eucalipto) e o próprio RUC produzido na planta, com a combustão sendo realizada em uma fornalha, em conjunto com os gases de pirólise.

O módulo ORC é composto de um trocador de calor (fluido térmico/fluido orgânico), uma turbina, um condensador e uma bomba, sendo assim possível a conversão de calor excedente em eletricidade. Diferente do ciclo de Rankine convencional, o ORC utiliza um fluido orgânico de alta massa molecular em que a transição líquido-vapor ocorre a uma temperatura menor do que a da água. Isso permite que o módulo funcione em temperaturas e pressões inferiores às temperaturas e pressões usuais, quando o fluido utilizado é a água.

Na segunda configuração, foi avaliado o potencial de geração de energia elétrica de uma planta de pirólise tratando os RSU gerados em um município com 30 mil habitantes. O RUC produzido na planta de pirólise é destinado como combustível à geração de energia elétrica em uma termoelétrica, em local distinto da planta de pirólise. O combustível auxiliar a ser utilizado na planta consiste de biomassa na forma de cavacos de madeira (eucalipto). A modificação proposta da configuração 1 para a configuração 2 consiste apenas na substituição do módulo ORC que foi integrado à planta na configuração 1 por mais dois reatores de pirólise, mantendo-se os outros componentes da planta sem alterações nos dimensionamentos, apesar do aumento da capacidade de processamento de RSU da planta. A Figura 38 apresenta o fluxograma para a segunda configuração proposta para a planta de pirólise, para atendimento a um município com 30 mil habitantes.

Para os cálculos de combustão de biomassa, gases não condensáveis da pirólise de RSU e resíduo urbano carbonizado (RUC) utilizou-se o *software* AComb 5, desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Caracterização do RUC quanto aos parâmetros da legislação internacional para utilização do produto como RDF

O produto obtido apresentou-se em forma de material orgânico carbonizado. O rendimento gravimétrico obtido no processo de pirólise foi de 33%, considerando-se os dois ciclos de produção de RUC. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos com a análise do resíduo urbano carbonizado (RUC) produzido nos ensaios na planta de pirólise.

Tabela 21 – Parâmetros analisados no RUC

Parâmetro	Unidade	Resultado
Umidade	%	3,8
Poder Calorífico Superior	MJ.kg ⁻¹	25,5
Poder Calorífico Inferior	MJ.kg ⁻¹	24,7
Enxofre	% m/m	0,15
Manganês	% m/m	0,02
Alumínio	% m/m	0,25
Cloro	mg.kg ⁻¹	< 5,20
Chumbo	mg.kg ⁻¹	76,8
Cobre	mg.kg ⁻¹	39,8
Cromo	mg.kg ⁻¹	21
Níquel	mg.kg ⁻¹	7,3
Arsênio	mg.kg ⁻¹	< 1
Cádmio	mg.kg ⁻¹	1,41
Mercurio	mg.kg ⁻¹	< 0,05

De acordo com o Relatório Final da Comissão Europeia sobre RDF (EUROPEAN COMMISSION, 2003), Itália e Finlândia são países membros da comunidade europeia que estabelecem padrões de qualidade tabelados para utilização de RDF como combustível auxiliar, em substituição a combustíveis fósseis, em processos industriais. A Tabela 22 apresenta os limites estabelecidos para qualidade dos RDF produzidos na Itália.

Tabela 22 – Parâmetros de qualidade para RDF na Itália

Parâmetro	Valor Limite
Umidade	25%
Poder calorífico	> 15 MJ.kg ⁻¹
Cinzas	20% (em massa)
Cloro	0,9% (em massa)
Enxofre	0,6% (em massa)
Chumbo	200 mg.kg ⁻¹
Cobre	300 mg.kg ⁻¹
Manganês	400 mg.kg ⁻¹
Cromo	100 mg.kg ⁻¹
Níquel	40 mg.kg ⁻¹
Arsênio	9 mg.kg ⁻¹
Cádmio e Mercúrio	7 mg.kg ⁻¹

A Tabela 23 apresenta os limites estabelecidos para qualidade dos RDF produzidos na Finlândia.

Tabela 23 - Parâmetros de qualidade para RDF na Finlândia⁽¹⁾

Parâmetro	Unidade	Precisão da análise	Classe de qualidade		
			I	II	III
Cloro	% m/m	0,01	< 0,15	< 0,50	< 1,50
Enxofre	% m/m	0,01	< 0,20	< 0,30	< 0,50
Nitrogênio	% m/m	0,01	< 1,00	< 1,50	< 2,50
Sódio e potássio ⁽⁵⁾	% m/m	0,01	< 0,20	< 0,40	< 0,50
Alumínio	% m/m	0,01	(2)	(3)	(4)
Mercurio	mg.kg ⁻¹	0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,5
Cádmio	mg.kg ⁻¹	0,1	< 1,0	< 4,0	< 5,0

1) O valor limite é referente a uma quantidade de combustível menor ou igual a 1000 m³ ou quantidade de combustível produzida ou entregue durante um mês, e ele deve ser verificado pelo menos na frequência mensal

2) Alumínio metálico é aceito dentro dos limites de precisão da análise (resultado censurado)

3) O alumínio metálico é removido por separação na fonte e pelo processo de produção do combustível

4) A concentração de alumínio metálico pode ser estabelecida previamente

5) Concentração total (K+Na) solúvel em água em massa proporcional à base seca.

Comparando-se os resultados obtidos com as análises da amostra do RUC na Tabela 21 com os parâmetros de qualidade estabelecidos para RDF na Itália (Tabela 22) observa-se que todos os parâmetros avaliados encontram-se em conformidade com os limites estabelecidos na norma italiana. Na comparação com os limites estabelecidos para RDF na Finlândia (Tabela 23), observa-se que os resultados obtidos para alumínio e cádmio encontram-se em conformidade apenas para as classes de qualidade II e III de RDF. Em relação aos outros parâmetros analisados, os resultados encontram-se em conformidade com os limites das três classes de qualidade de RDF da Finlândia.

Apesar da amostra obtida de RUC nos ensaios realizados não poder ser considerada representativa, frente à heterogeneidade dos RSU produzidos e do reduzido número de amostras produzidas, a comparação entre os resultados obtidos nas análises do RUC produzido na planta com os parâmetros de qualidade para RDF em países europeus pode ser tratada como uma simulação de um lote de produto. De qualquer forma, a proposta de se utilizar um produto proveniente do processamento térmico de resíduos de composição heterogênea, como os RSU, impõe critérios de verificação de qualidade por lote de produto, de maneira similar ao critério adotado na Finlândia para combustão de RDF.

Outro critério a ser observado diz respeito ao controle das emissões atmosféricas provenientes da combustão do RUC. Para as fontes estacionárias elegíveis para combustão desse novo modal energético, no caso da proposta apresentada, as termoelétricas, terão que

ser observados novos parâmetros para controle das emissões, frente ao risco potencial de formação de poluentes diferentes daqueles formados na queima dos combustíveis tradicionais.

Em Minas Gerais, a deliberação normativa COPAM Nº 187 (COPAM, 2013) estabelece as condições e os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para as diversas fontes fixas relacionadas. No anexo I da referida deliberação normativa encontram-se relacionados os limites dos poluentes atmosféricos nas emissões provenientes dos processos de geração de calor a partir da combustão externa de óleo combustível, gás natural, biomassa de cana de açúcar ou de beneficiamento de cereais e derivados de madeira. No anexo II, encontram-se relacionados os limites dos poluentes atmosféricos nas emissões provenientes de turbinas geradoras de energia elétrica movidas a gás natural ou a combustíveis líquidos, em ciclo simples ou combinado. Os poluentes atmosféricos relacionados nos dois anexos são: material particulado, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e monóxido de carbono.

Para a combustão de RUC em plantas de geração de energia termoeletrica, uma alternativa para o estabelecimento de critérios para adoção de limites de poluentes seria a adoção dos mesmos limites estabelecidos na resolução CONAMA nº 316 (CONAMA, 2002), a qual estabelece procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Além dos poluentes atmosféricos listados na deliberação normativa COPAM Nº 187 (COPAM, 2013), a resolução CONAMA nº 316 determina o controle dos seguintes parâmetros:

- Cádmio e seus compostos, medidos como cádmio (Cd);
- Mercúrio e seus compostos, medidos como mercúrio (Hg);
- Tálcio e seus compostos, medidos como tálcio (Tl);
- Arsênio e seus compostos, medidos como arsênio (As);
- Cobalto e seus compostos, medidos como cobalto (Co);
- Níquel e seus compostos, medidos como níquel (Ni);
- Telúrio e seus compostos, medidos como telúrio (Te);
- Selênio e seus compostos, medidos como selênio (Se);
- Antimônio e seus compostos, medidos como antimônio (Sb);
- Chumbo e seus compostos, medidos como chumbo (Pb);
- Cromo e seus compostos, medidos como cromo (Cr);
- Cianetos facilmente solúveis, medidos como Cianetos (CN);
- Cobre e seus compostos, medidos como cobre (Cu);
- Estanho e seus compostos, medidos como estanho (Sn);

- Fluoretos facilmente solúveis, medidos como flúor (F);
- Manganês e seus compostos, medidos como manganês (Mn);
- Platina e seus compostos, medidos como platina (Pt);
- Paládio e seus compostos, medidos como paládio (Pd);
- Ródio e seus compostos, medidos como ródio (Rh);
- Vanádio e seus compostos, medidos como vanádio (V);
- Compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio;
- Compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio;
- Dioxinas e Furanos, expressos em TEQ (total de toxicidade equivalente).

Além do controle desses poluentes, um critério relevante determinado pela resolução CONAMA nº 316 (CONAMA, 2002) é o monitoramento contínuo das concentrações de monóxido de carbono e oxigênio, parâmetros fundamentais para o controle da combustão.

No Brasil, a legislação ambiental é omissa em relação à qualidade de combustíveis derivados de resíduos, verificando-se o estabelecimento de limites apenas para as emissões atmosféricas provenientes de fontes estacionárias diversas. Em Minas Gerais, a atividade de coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer é regulamentada pela deliberação normativa COPAM nº 154/2010 (COPAM, 2010), a qual estabelece limites para alguns parâmetros de qualidade dos resíduos a serem coprocessados. Não se verifica, na legislação, outra forma de regulamentação para substituição de combustíveis, bem como o uso de combustíveis derivados de resíduos como combustíveis auxiliares.

A utilização do RUC em centrais termoelétricas depende portanto de regulamentação específica no Brasil, para que se possibilite a utilização do produto como um novo modal energético, em substituição aos combustíveis tradicionais.

4.4.2. Simulação de cenários para plantas de tratamento de RSU por pirólise com geração de energia

Em cada configuração proposta, estimou-se o potencial de geração de energia elétrica por massa de RSU processada, bem como o potencial de geração de energia elétrica por habitante, de acordo com as especificações técnicas apresentadas na Tabela 24. Figueiredo (2012) estimou a taxa de produção diária de RSU por habitante variando entre 0,625 kg.habitante⁻¹ em 2012 a 0,657 kg.habitante⁻¹ em 2030.

Tabela 24 - Especificações técnicas das plantas de pirólise em diferentes configurações

Configuração	População	RSU gerado*	Especificação técnica da planta
1	10.000 habitantes	6.000 kg.dia ⁻¹	Reator de pirólise com volume de 3 m ³ (1 unidade), interligado a aquecedor de fluido térmico com capacidade de 1.680 MJ.h ⁻¹ , vazão total de fluido térmico de 40 m ³ .h ⁻¹ , ΔT de 20°C, com módulo ORC de geração de energia elétrica, demanda de energia elétrica na planta de 86,5 kW.
2	30.000 habitantes	18.000 kg.dia ⁻¹	Reatores de pirólise com volume de 3 m ³ (3 unidades), interligados a aquecedor de fluido térmico com capacidade de 1.680 MJ.h ⁻¹ , vazão total de fluido térmico de 40 m ³ .h ⁻¹ , ΔT de 20 °C, demanda de energia elétrica na planta de 114,0 kW.

*RSU com características orgânicas, submetido a processo de triagem prévia. Valor adotado com base em Figueiredo (2012).

Para as avaliações do potencial de geração de energia térmica no aquecedor de fluido, foram adotados valores típicos de entalpia e massa específica (ρ) de fluidos térmicos disponíveis no mercado, conforme a Tabela 25.

Tabela 25 - Entalpias (h), massas específicas (ρ) e calores específicos (C) do fluido térmico** em função da temperatura (T)

T (°C)*	h (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C (kJ/kgK)
316	672,5	796	2,63
318	677,8	794	2,64
320	683,2	792	2,64
327	701,9	786	2,67
336	726,4	779	2,71
338	731,9	777	2,72

*Valores em negrito foram obtidos por interpolação linear

**Fluido térmico: Therminol 66 – Fabricante: Polychem

As Tabelas 26 e 27 apresentam a relação dos equipamentos com suas respectivas potências unitárias e potência total de cada configuração de planta de pirólise.

Tabela 26 – Relação de equipamentos da configuração 1 com potências unitárias e total

ITEM	UNIDADE INDUSTRIAL	EQUIPAMENTO / DESCRIÇÃO	QTD.	POTÊNCIA UNITÁRIA (CV)	POTÊNCIA TOTAL (CV)	POTÊNCIA TOTAL (kW)
1	Carregamento	Correia transportadora	1	5	5	3,7
2	Processamento mecânico	Triturador de resíduos	1	25	25	18,4
3	Processamento térmico	Reator de pirólise	1	25	25	18,4
4	Resfriamento	Reator de resfriamento	1	5	5	3,7
5	Aquecedor de fluido térmico	Bomba de circulação de fluido térmico	1	15	15	11,0
6	Combustor de biomassa	Rosca de alimentação de biomassa	2	1,5	3	2,2
		Ventilador de ar primário	2	1	2	1,5
		Ventilador de ar secundário	2	1	2	1,5
7	Lavador de gases	Bomba de circulação de solução de lavagem	2	10	20	14,7
8	Utilidades	Compressor de ar	1	3	3	2,2
9	Geração de energia	Módulo ORC	1	12,5	12,5	9,2
TOTAL						86,5

Tabela 27 - Relação de equipamentos da configuração 2 com potências unitárias e total

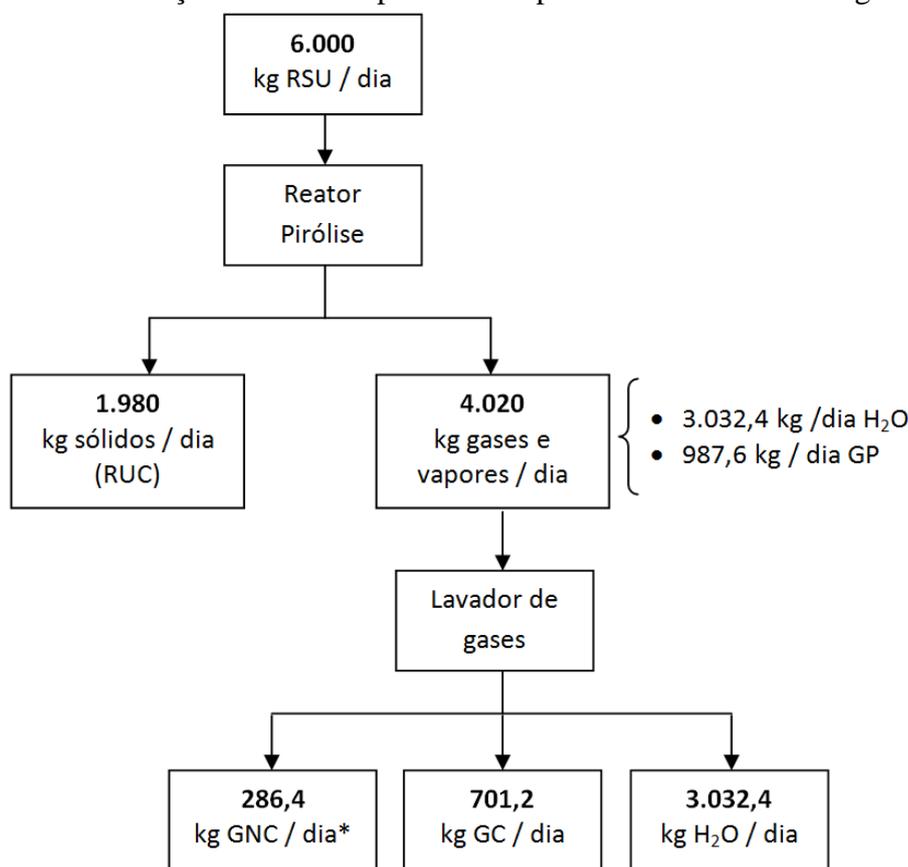
ITEM	UNIDADE INDUSTRIAL	EQUIPAMENTO / DESCRIÇÃO	QTD.	POTÊNCIA UNITÁRIA (CV)	POTÊNCIA TOTAL (CV)	POTÊNCIA TOTAL (kW)
1	Carregamento	Correia transportadora	1	5	5	3,7
2	Processamento mecânico	Triturador de resíduos	1	25	25	18,4
3	Processamento térmico	Reator de pirólise	3	25	75	55,1
4	Resfriamento	Reator de resfriamento	1	5	5	3,7
5	Aquecedor de fluido térmico	Bomba de circulação de fluido térmico	1	15	15	11,0
6	Combustor de biomassa	Rosca de alimentação de biomassa	2	1,5	3	2,2
		Ventilador de ar primário	2	1	2	1,5
		Ventilador de ar secundário	2	1	2	1,5
7	Lavador de gases	Bomba de circulação de solução de lavagem	2	10	20	14,7
8	Utilidades	Compressor de ar	1	3	3	2,2
TOTAL						114,0

Os dados de potência unitária e quantitativos relativos aos itens 1 a 8, apresentados nas Tabelas 26 e 27 foram levantados no aparato experimental utilizado para os testes da primeira etapa. Os dados relativos ao módulo ORC, apresentados no item 9 da Tabela 26 foram obtidos nas especificações técnicas fornecidas pelo fabricante Gesellschaft für Motoren und Kraftanlagen – GMK – Rostock, Alemanha, relativos ao módulo ORC modelo IC40 HT.

Para estimativa da capacidade energética do produto carbonizado obtido a partir da pirólise dos resíduos sólidos urbanos, foram adotadas, nas duas configurações, os valores de 24,7 e 25,5 MJ.kg⁻¹, valores obtidos para PCI e PCS, respectivamente, de acordo com a Tabela 21. O rendimento gravimétrico do processo foi estimado em 33%, de acordo com os valores obtidos nos testes realizados no aparato experimental, com pirólise de RSU.

Na configuração 1, deve-se estimar a geração de energia elétrica para auto suprimento da planta, através do dimensionamento de um módulo ORC, a ser acoplado na planta de pirólise. Considerando-se a geração de 6.000 kg de RSU por dia com rendimento gravimétrico de 33%, a geração estimada de RUC será de 1.980 kg por dia. A Figura 39 apresenta o balanço de massa do resíduo urbano carbonizado na configuração 1.

Figura 39 – Balanço de massa do processo de pirólise de RSU na configuração 1



* Segundo Silva (2009), 29 % dos Gases de Pirólise (GP) são Gases não Condensáveis (GNC)

Legenda: RUC = Resíduo Urbano Carbonizado; GP = Gás de Pirólise; GNC = Gases não Condensáveis; GC = Gases condensáveis

A partir da disponibilidade dos combustíveis apresentados na Figura 39 e da demanda energética do aquecedor de fluido térmico acoplado à planta (400 kcal.h^{-1}), foi determinado, através do *software* AComb 5, do IPT, o consumo de cavacos de madeira pela planta e os dados de cada combustível. A Tabela 28 apresenta esses dados.

Tabela 28 – Dados dos combustíveis da fornalha da planta na configuração 1*

Combustível	Umidade (%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	PCI (MJ.kg ⁻¹)	Vazão (kg.h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Calor específico (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cavacos de madeira	30,0	14,8	13,2	80,0	25	0,9408
RUC	3,8	25,5	24,7	82,5	25	1,2987
GNC	0,0	17,0	15,8	11,9	25	1,1162
Cavacos + RUC+ GNC	16,0	20,0	18,8	174,4	25	1,1221

* Os valores referentes aos gases condensáveis não foram computados, considerando-se a condensação e descarte das substâncias com poder calorífico pelo sistema via úmida posicionado à montante da fornalha.

Foi determinado, também através do *software* AComb 5, os dados de ar de combustão e dos gases de combustão, conforme apresentado:

Ar de combustão:

Coefficiente de excesso de ar: $L_b = 262,9 \%$ *

$\dot{m}_{ar} = 2478,6 \text{ kg/h (BU)}$

$T_{ar} = 25 \text{ °C}$ $C_{p\ ar} = 1,0173 \text{ kJ/kgK (BU)}$ $\rho_{ar} = 1,1721 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)}$

Relação ar combustível: $A/C = 14,21 \text{ kg/kg}$

* Considerando o ajuste da temperatura adiabática de chama para 1085 °C, em função do requerimento do aquecedor, considerando-se que o equipamento é um trocador de calor de correntes opostas.

Gases de combustão (gases úmidos):

Para os cálculos referentes aos gases de combustão, considerou-se a vazão mássica de cada combustível apresentada na Tabela 28 e os cálculos para o ar de combustão.

Temperatura adiabática de chama: $T = 1.085 \text{ °C}$

Temperatura dos gases na saída da fornalha: $T_g = 975 \text{ °C}$

$\dot{m}_g = 2.653,0 \text{ kg/h (BU)}$

$\rho_g = 0,2821 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)}$ ($T = 975 \text{ °C}$)

$C_{p_g} = 1,1485 \text{ kJ/kgK (BU)}$ ($T = 975 \text{ °C}$)

$h_g = 1,2252 \text{ MJ/kg (BU)}$ ($T = 975 \text{ °C}$)

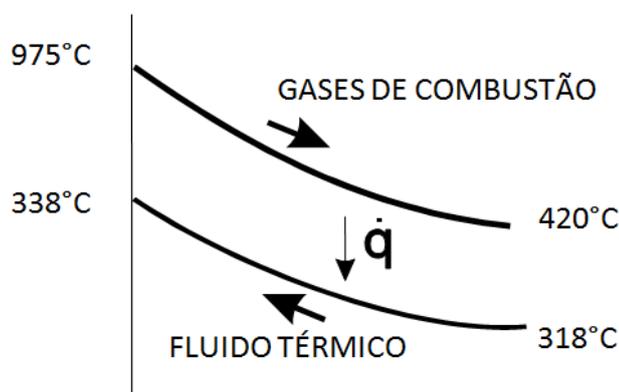
Os gases de combustão ao saírem da fornalha (975 °C) são encaminhados ao aquecedor de fluido térmico, para que ocorra a troca de calor com o fluido térmico, conforme ilustrado na Figura 40, e irão sair do aquecedor à temperatura de 420 °C. À temperatura de 420 °C, conforme obtido pelo *software* Acomb 5 os gases apresentam as seguintes características:

$$\rho_g = 0,5080 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)} ;$$

$$C_{p_g} = 1,0782 \text{ kJ/kgK (BU)} ;$$

$$h_g = 0,5583 \text{ MJ/kg (BU)}.$$

Figura 40 – Representação esquemática da troca de calor entre os gases de combustão e o fluido térmico no aquecedor



Com os dados dos gases na entrada e na saída do aquecedor é possível calcular o calor cedido pelos gases de combustão (Equação 4):

$$\dot{q} = \dot{m}(h_s - h_e) \quad \text{Equação (4)}$$

$$\dot{q}_g = 2.653,0 \text{ kg/h} \times (558,3 - 1.225,2) \text{ kJ/kg} = -1.769.285,7 \text{ kJ/h}$$

Estimando-se as perdas de energia no aquecedor em 5% (ψ), o calor recebido pelo fluido no aquecedor é calculado através da Equação 5:

$$\dot{q}_a = -\dot{q}_g(1 - \psi) \quad \text{Equação (5)}$$

$$\dot{q}_a = 1.769.285,7 \text{ kJ/h} \times (1 - 5/100) = 1.680.821,4 \text{ kJ/h}$$

É possível determinar a vazão mássica e volumétrica do fluido térmico no aquecedor, além da eficiência global do aquecedor, de acordo com as Equações 6 a 8 e os dados da Tabela 25:

Vazão mássica de fluido térmico no aquecedor:

$$\dot{q} = \dot{m} C(T_s - T_e) \quad \text{Equação (6)}$$

$$1.680.821,4kJ/h = \dot{m}_f \times 2,68kJ/kgK \times (338 - 318)^\circ C \times K/^\circ C$$

$$\dot{m}_f = 31.358,6kg/h$$

Sendo C_f =calor específico médio do fluido térmico (318°C a 338°C)

Vazão volumétrica de fluido térmico no aquecedor (T=338°C)

$$Q = \dot{m} / \rho \quad \text{Equação (7)}$$

$$Q = (31.358,6kg/h)/777kg/m^3 = 40,4m^3/h$$

Eficiência global do aquecedor de fluido térmico (η):

$$\eta = q_a / (\dot{m}_{comb} \times PCI_{comb}) \quad \text{Equação (8)}$$

$$\eta = 1.680.821,4kJ/h / (174,4kg/h \times 18.800kJ/kg) = 0,51$$

$$\eta = 51\%$$

Para avaliação da demanda térmica do reator de pirólise, foram adotados parâmetros operacionais observados durante a operação de uma planta de pirólise de resíduos em 2012, na SLU-BH. A planta operou com um reator de pirólise processando RSU, com capacidade de 3.000 litros por ciclo interligado a um aquecedor de fluido térmico, com capacidade nominal de 1680 MJ.h⁻¹. Nessa planta, a vazão de circulação de fluido térmico foi totalmente direcionada ao reator de pirólise e o valor médio do diferencial de temperatura observado entre a entrada e a saída do fluido no reator, utilizado como parâmetro para o cálculo da demanda térmica do reator de pirólise. Os dados registrados da operação são apresentados a seguir:

- Temperatura de entrada do fluido do térmico no reator: $T_f = 338^\circ C$
- Pressão de operação do fluido térmico $P_f = 8 \text{ bar}$
- Diferencial de temperatura do fluido térmico: $\Delta T = 6^\circ C$ (valor médio medido para dois ciclos)
- Vazão volumétrica do fluido térmico para o reator: $Q = 36 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

- Entalpia de entrada: $h_e = 731,9 \text{ kJ.kg}^{-1}$ (338 °C)
- Entalpia de saída: $h_s = 715,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ (332 °C)
- Massa específica do fluido térmico: $\rho = 781,9 \text{ kg.m}^{-3}$ (interpolado)

Pela Equação 7 determina-se a vazão, em massa (\dot{m}):

$$\dot{m} = Q * \rho$$

$$\dot{m} = 36,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1} * 781,9 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\dot{m} = 28.148,4 \text{ kg.h}^{-1}$$

Pela 1ª Lei da Termodinâmica, a variação de energia (ΔE) é igual a diferença entre calor (Q) e trabalho (W), de acordo com a Equação 9:

$$\Delta E = \dot{q} - W \quad \text{Equação (9)}$$

Como o trabalho é igual a zero ($W=0$), pode-se considerar a variação de energia igual ao calor disponível ($\Delta E = \dot{q}$).

Assim sendo, o calor disponível pode ser calculado através do produto obtido entre a vazão mássica (\dot{m}) e a diferença entre as entalpias de saída (h_s) e entrada (h_e) (Equação 4). Como o calor está sendo liberado pelo fluido térmico, o resultado obtido é sempre negativo (perda de calor).

$$\dot{q} = (28.148 \text{ kg.h}^{-1}) * (715,5 - 731,9) \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$\dot{q} = -461.627,2 \text{ kJ.h}^{-1} \text{ ou } 128,2 \text{ kW}_t$$

A partir do valor de \dot{q} obtido, podem ser calculadas as vazões mássica e volumétrica do fluido térmico no reator de pirólise, com o diferencial de temperatura especificado máximo especificado para a vazão de $40 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ (vazão do conjunto moto bomba, conforme Tabela 24). Utilizou-se um diferencial de temperatura de 16 °C , considerando-se as perdas de calor (4 °C) no transporte do fluido entre os dois trechos que ligam o reator à fornalha.

Vazão mássica de fluido térmico no reator de pirólise (de acordo com a Equação 6):

$$\dot{q}_r = \dot{m}_{fr} C_f (T_{f_{sr}} - T_{f_{er}})$$

$$-461.627,2 \text{ kJ/h} = \dot{m}_{fr} \times 2,68 \text{ kJ/kgK} \times (320 - 336) \text{ °C} \times K/\text{°C}$$

$$\dot{m}_{fr} = 10.765,6kg/h$$

Vazão volumétrica (Q) de fluido térmico no reator de pirólise (T=336°C) (de acordo com a Equação 7):

$$Q = (10.765,6kg/h)/779kg/m^3 = 13,8m^3/h$$

O restante da vazão de fluido térmico proveniente do aquecedor de fluido térmico pode ser direcionado ao módulo ORC a ser acoplado na planta, para geração de energia elétrica, conforme proposto na configuração 1. Para o dimensionamento do módulo ORC, tem-se:

Vazão mássica de fluido térmico no ORC:

$$\dot{m}_{fORC} = \dot{m}_f - \dot{m}_{fr} \quad \text{Equação (10)}$$

$$\dot{m}_{fORC} = 31.358,6kg/h - 10.765,6kg/h = 20.593,0kg/h$$

Calor cedido pelo fluido térmico ao ORC, de acordo com a Equação 6:

$$\dot{q}_{fORC} = \dot{m}_{fORC} C_f (T_{fsORC} - T_{feORC})$$

$$\dot{q}_{fORC} = 20.593,0kg/h \times 2,68kJ/kgK \times (320 - 336)^\circ C \times K/^\circ C$$

$$\dot{q}_{fORC} = -883.027,8kJ/h$$

Vazão volumétrica de fluido térmico no ORC (T=336°C) (de acordo com a Equação 7):

$$Q = (20.593,0kg/h)/779kg/m^3 = 26,4m^3/h$$

Disponibilidade Térmica:

$$\dot{q}_{disp} = -\dot{q}_{fORC} \quad \text{Equação (11)}$$

$$\dot{q}_{disp} = 883.027,8kJ/h = 245,3kW$$

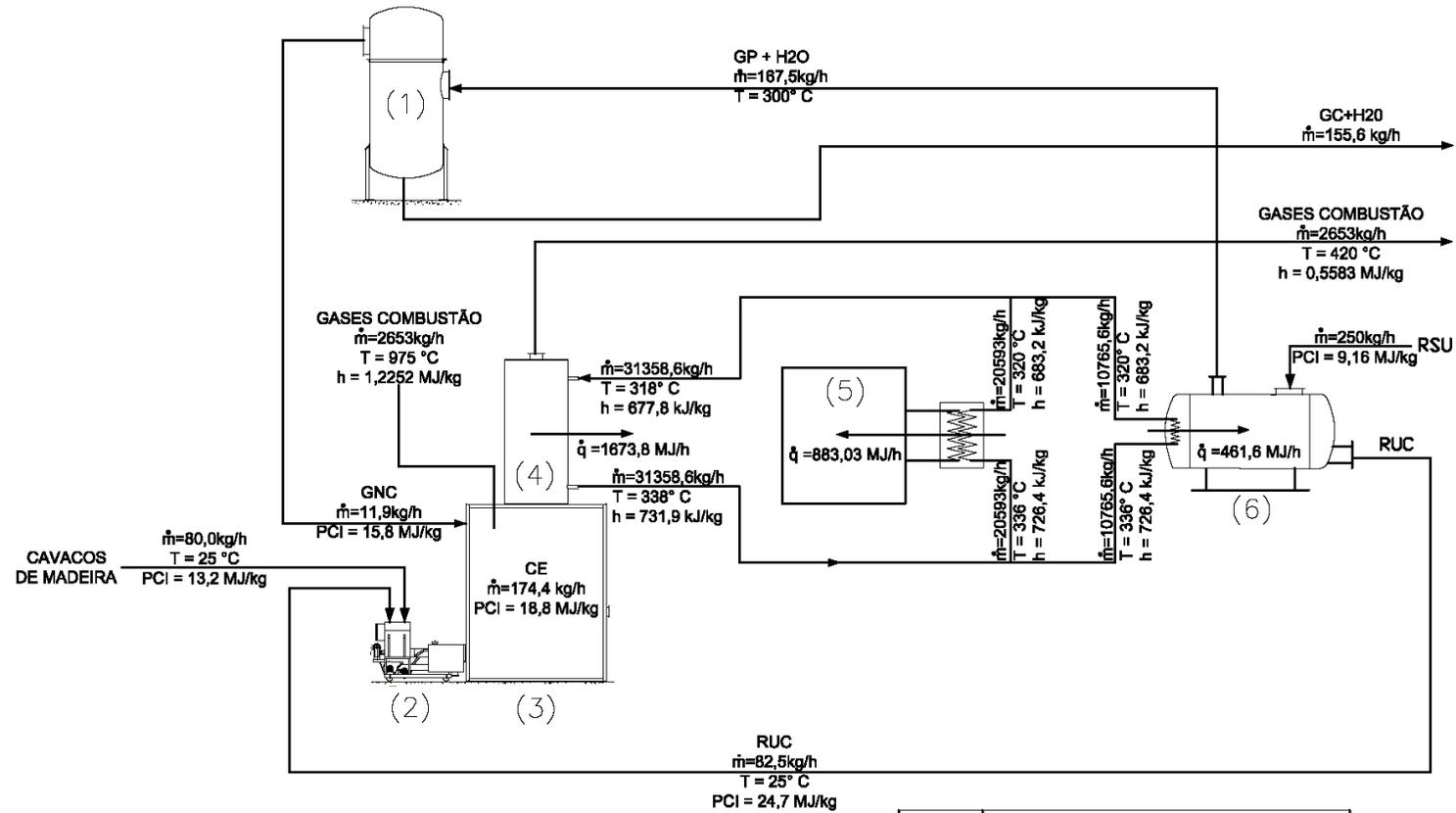
Considerando-se a eficiência do módulo ORC de 12% (dado do fabricante), tem-se uma capacidade de geração de:

$$P = \dot{q}_{disp} \times \eta \quad \text{Equação (12)}$$

$$P = 245,3kW_t \times 0,12 = 29,4kW_e$$

A potência instalada de 29,4 kW_e é capaz de suprir 34% da demanda de energia elétrica da planta de pirólise, considerando-se a eficiência do módulo ORC de 12%. A eficiência adotada encontra-se em consonância com a faixa indicada por Lukowicz e Kochaniewicz (2012) em seus estudos com a aplicação do ORC. A Figura 41 apresenta o balanço de massa e energia da primeira configuração proposta.

Figura 41 – Balanço de massa e energia da configuração 1



LEGENDA:

GC = GASES CONDENSÁVEIS
 GNC = GASES NÃO CONDENSÁVEIS
 GP = GÁS DE PIRÓLISE
 CE = COMBUSTÍVEL EQUIVALENTE (GNC + RUC + CAVACOS)
 RUC = RESÍDUO URBANO CARBONIZADO
 RSU = RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

ITEM	DESCRIÇÃO
1	LAVADOR DE GASES
2	BIOCOMBUSTOR
3	FORNALHA
4	AQUECEDOR DE FLUIDO TÉRMICO
5	MÓDULO ORC
6	REATOR DE PIRÓLISE

Na configuração 2 propõe-se encaminhar todo o produto carbonizado obtido (RUC), a uma central termoeletrica externa à planta, para ser utilizado em substituição aos combustíveis tradicionais, como combustível auxiliar. Nessa configuração, o módulo ORC é substituído por mais dois reatores de pirólise de 6 m³, que irão operar em paralelo e demandar o calor que é encaminhado ao módulo ORC na primeira configuração.

Considerando-se o cenário proposto para a configuração 2, a planta deverá operar utilizando como combustíveis cavacos de madeira e o gás de pirólise gerado no interior dos reatores.

A partir da disponibilidade do gás de pirólise gerado nos reatores e da demanda energética do aquecedor de fluido térmico acoplado à planta (1680 MJ.h⁻¹), foi determinado, através do *software* AComb 5, do IPT, o consumo de cavacos de madeira pela planta.

Tabela 29 – Dados dos combustíveis da fornalha da planta na configuração 2*

Combustível	Umidade (%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	PCI (MJ.kg ⁻¹)	Vazão (kg.h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Calor específico (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Cavacos de madeira	30,0	14,8	13,2	204,5	25	0,9408
GNC	0,0	17,0	15,8	35,8	25	1,1162
Cavacos + GNC	25,5	15,1	13,6	240,3	25	0,9669

* Os valores referentes aos gases condensáveis não foram computados, considerando-se a condensação e descarte das substâncias com poder calorífico pelo sistema via úmida posicionado à montante da fornalha.

Foi determinado, também através do *software* AComb 5, os dados de ar de combustão e dos gases de combustão, conforme apresentado:

Ar de combustão:

Adotando-se a mesma temperatura adiabática de chama (1085 °C) e temperatura dos gases na saída da fornalha (975 °C) da configuração 1, em conformidade com o requerimento do aquecedor e com a nova composição do combustível equivalente, foram calculados um novo coeficiente de excesso de ar (Lb) e uma nova relação ar combustível, utilizando-se o programa AComb 5.

$$\text{Coeficiente de excesso de ar: } Lb = 235,7 \%$$

$$\dot{m}_{ar} = 2334,0 \text{ kg/h (BU)}$$

$$T_{ar} = 25 \text{ °C}$$

$$C_{p ar} = 1,0173 \text{ kJ/kgK (BU)}$$

$$\rho_{ar} = 1,1721 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)}$$

$$\text{Relação ar combustível: } A/C = 9,71 \text{ kg/kg}$$

Gases de combustão (gases úmidos):

Para os cálculos referentes aos gases de combustão, considerou-se a vazão mássica de cada combustível apresentada na Tabela 29 e os cálculos para o ar de combustão.

$$\text{Temperatura adiabática de chama: } T = 1.085 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Temperatura dos gases na saída da fornalha: } T_g = 975 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\dot{m}_g = 2.574,3 \text{ kg/h (BU)}$$

$$\rho_g = 0,2795 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)} \quad (T = 975^\circ\text{C})$$

$$C_{p_g} = 1,1765 \text{ kJ/kgK (BU)} \quad (T = 975^\circ\text{C})$$

$$h_g = 1,3180 \text{ MJ/kg (BU)} \quad (T = 975^\circ\text{C})$$

Os gases de combustão ao saírem da fornalha (975 °C) são encaminhados ao aquecedor de fluido térmico, para que ocorra a troca de calor com o fluido térmico, conforme ilustrado na Figura 40, e irão sair do aquecedor à temperatura de 420 °C. À temperatura de 420 °C, conforme obtido pelo *software* Acomb 5 os gases apresentam as seguintes características:

$$\rho_g = 0,5033 \text{ kg/m}^3 \text{ (BU)} \quad (T = 420^\circ\text{C})$$

$$C_{p_g} = 1,1017 \text{ kJ/kgK (BU)} \quad (T = 420^\circ\text{C})$$

$$h_g = 0,6336 \text{ MJ/kg (BU)} \quad (T = 420^\circ\text{C})$$

Com os dados dos gases na entrada e na saída do aquecedor é possível calcular o calor cedido pelos gases de combustão (de acordo com a Equação 4):

$$\dot{q}_g = 2.574,3 \text{ kg/h} \times (633,6 - 1.318,0) \text{ kJ/kg} = -1.761.850,9 \text{ kJ/h}$$

Estimando-se as perdas de energia no aquecedor em 5% (ψ), o calor recebido pelo fluido no aquecedor é calculado através da Equação 5:

$$\dot{q}_a = 1.761.850,9 \text{ kJ/h} \times (1 - 5/100) = 1.673.758,4 \text{ kJ/h}$$

É possível determinar as vazões mássica e volumétrica do fluido térmico no aquecedor, além da eficiência global do aquecedor, de acordo com as Equações 6 a 8 e os dados da Tabela 25:

$$\dot{q}_a = \dot{m}_f C_f (T_{fs} - T_{fe})$$

$$1.673.758,4 \text{ kJ/h} = \dot{m}_f \times 2,68 \text{ kJ/kgK} \times (338 - 318)^\circ\text{C} \times \text{K}/^\circ\text{C}$$

$$\dot{m}_f = 31.226,8 \text{ kg/h}$$

Sendo C_f = calor específico médio do fluido térmico (318°C a 338°C)

Vazão volumétrica de fluido térmico no aquecedor (T=338°C)

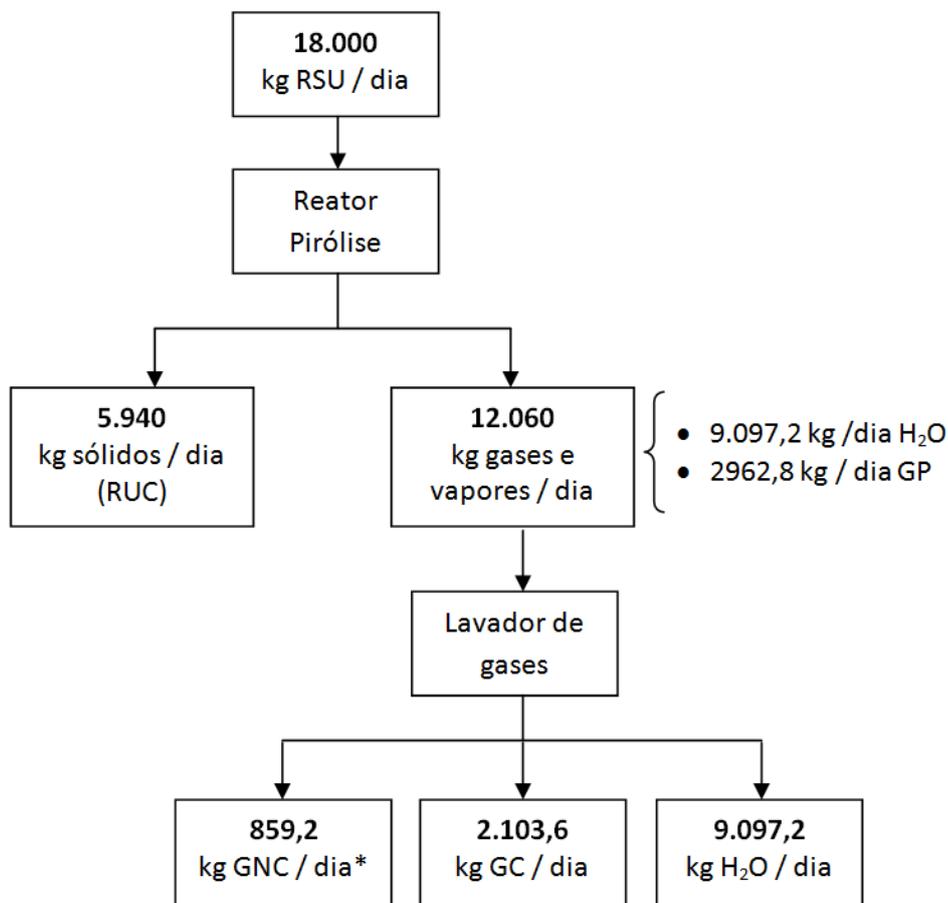
$$Q = (31.226,8 \text{ kg/h}) / 777 \text{ kg/m}^3 = 40,2 \text{ m}^3/\text{h}$$

Eficiência global do aquecedor de fluido térmico:

$$\eta = 1.673.758,4 \text{ kJ/h} / (240,29 \text{ kg/h} \times 13.592 \text{ kJ/kg}) = 0,51$$

$$\eta = 51\%$$

Considerando a geração de 18.000 kg de RSU por dia com rendimento gravimétrico de 33%, a geração estimada de RUC (M_{RUC}) será de 5.940 kg por dia, conforme evidenciado no balanço da Figura 42.

Figura 42 – Balanço de massa da configuração 2

* Segundo Silva (2009), 29 % dos Gases de Pirólise (GP) são Gases não Condensáveis (GNC)

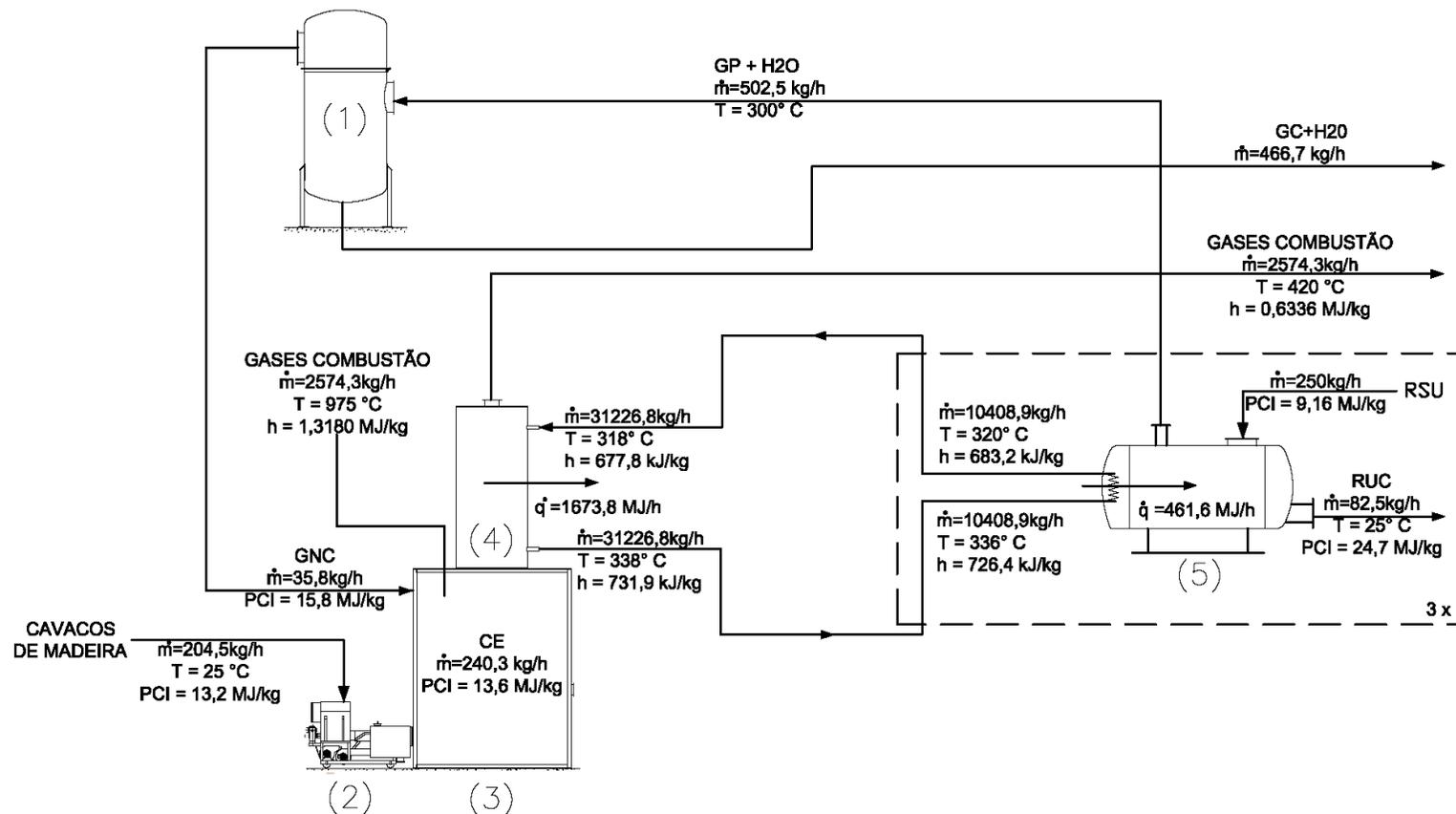
Legenda: RUC = Resíduo Urbano Carbonizado; GP = Gás de Pirólise; GNC = Gases não Condensáveis; GC = Gases condensáveis

Adotando-se o poder calorífico inferior (PCI) para o RUC de $24,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$, calcula-se o potencial de energia (\dot{q}) contida no produto a ser exportado pela planta (Equação 5):

$$\text{Energia } (\dot{q}) = 5.940 \text{ kg.dia}^{-1} * 24,7 \text{ MJ.kg}^{-1} = 146.718 \text{ MJ.dia}^{-1} = 1.698 \text{ kW}_t$$

A Figura 43 apresenta o balanço de massa e energia da segunda configuração proposta.

Figura 43 – Balanço de massa e de energia da configuração 2



LEGENDA:

GC = GASES CONDENSÁVEIS

GNC = GASES NÃO CONDENSÁVEIS

GP = GÁS DE PIRÓLISE

CE = COMBUSTÍVEL EQUIVALENTE (GNC + CAVACOS)

RUC = RESÍDUO URBANO CARBONIZADO

RSU = RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

ITEM	DESCRIÇÃO
1	LAVADOR DE GASES
2	BIOCOMBUSTOR
3	FORNALHA
4	AQUECEDOR DE FLUIDO TÉRMICO
5	REATOR DE PIRÓLISE

Na estimativa, foi considerada a operação contínua (24 h/dia) das unidades de geração e consumo de energia térmica (índice 't') e elétrica (índice 'e') como base para determinação da potência nominal gerada e/ou consumida. Considerando que o produto carbonizado será enviado a uma central termoelétrica e adotando as eficiências usuais de 30% (η) obtém-se a estimativa de potência (P) a ser alcançada para o modal energético proposto (Equação 13):

$$P = \dot{q} * \eta \quad \text{Equação (13)}$$

$$P = (1.698 \text{ kW}_t) * 0,30 = 509 \text{ kW}_e$$

Os cenários propostos nas configurações 1 e 2 utilizaram combustíveis em mistura, a saber, o gás de pirólise, cavacos de madeira e, apenas no caso da configuração 1, o RUC produzido na planta de pirólise. Em qualquer projeto, o estudo do uso eficiente desses recursos energéticos é considerado um tema de grande relevância frente ao custo e disponibilidade dos combustíveis utilizados. As análises referentes às perdas em cada componente do processo, tais como a fornalha, o aquecedor de fluido térmico e bombas, os reatores de pirólise e resfriamento, o evaporador de fluido orgânico, o condensador de fluido orgânico, a bomba e a turbina são amplamente discutidas na forma de análises energéticas e exergéticas.

Silva (2009) desenvolveu um programa computacional através do *software* EES – *Engineering Equation Solver*, em conformidade com os processos de conversão de energia regidos pela primeira lei e segunda lei da termodinâmica, em um estudo de caso similar ao cenário proposto na configuração 1 (planta de carbonização com cogeração de energia), para verificação das irreversibilidades do sistema. O mesmo programa computacional poderá ser adaptado para a análise energética e exergética dos cenários propostos de modo a propor soluções para minimizar as irreversibilidades de cada sistema, em trabalhos futuros.

As mesmas recomendações de Silva (2009), para redução das irreversibilidades podem ser aplicadas às configurações 1 e 2, tais como:

- Implementação de processos para redução dos teores de umidade dos combustíveis (ex. secagem da madeira);
- Elevação da temperatura do ar de combustão;
- Otimização do excesso de ar na combustão;
- Eliminação de orifícios e frestas existentes no isolamento da fornalha.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos nas duas configurações propostas em relação à capacidade instalada de geração de energia elétrica por massa de RSU processada diariamente e a capacidade instalada de geração de energia elétrica por habitante.

Tabela 30 – Capacidade instalada de geração de energia elétrica por massa de RSU processada diariamente e por habitante

Configuração	Número de Habitantes	Massa de RSU		
		processada diariamente (toneladas)	W _e /habitante	kW _e /tonelada processada.dia
1	10.000	6,0	3	4,9
2	30.000	18,0	17	28,3

De acordo com os estudos apresentados por Figueiredo (2012), a estimativa de geração de RSU nos 853 municípios de Minas Gerais no ano de 2014 é de 4.984.256 toneladas, sendo que 23,6% desse total, ou seja, 1.176.284 toneladas, serão produzidas pelos 721 municípios com população inferior a 30 mil habitantes. Simulando-se um cenário em que a totalidade dos RSU produzidos nesses municípios de pequeno porte for processada em plantas de pirólise para produção de RUC, a capacidade instalada para geração de energia elétrica utilizando-se o RUC como combustível seria de 111 MW_e para uma operação de 300 dias por ano, considerando-se o dado obtido de 28,3 kW_e.tonelada processada⁻¹.dia⁻¹ (Tabela 30).

Outro fator a ser considerado nos estudos, seria o consumo de biomassa nas plantas de pirólise implantadas em Minas Gerais para produção de RUC. O cenário ideal é que a biomassa a ser consumida seja proveniente de resíduos de madeira a serem transformados em cavacos, tais como podas urbanas, supressão vegetal, resíduos provenientes da construção civil ou passivos industriais. No entanto, considerando-se o uso apenas de florestas plantadas, o consumo de cavacos de madeira (eucalipto) verificado na planta de pirólise na configuração 2 foi estimado em 0,27 kg.kg⁻¹ resíduo processado. Adotando-se esse valor para o processamento das 1.176.284 toneladas de RSU produzidas anualmente pelos 721 municípios mineiros de pequeno porte, chega-se a um consumo anual de biomassa de 317.597 toneladas.

Como a estimativa de consumo de biomassa foi realizada utilizando-se cavacos de eucalipto, serão extraídos dados apresentados na Tabela 31, para verificação do percentual da área de floresta plantada com eucalipto necessária para suprimento de biomassa para as plantas de pirólise a serem instaladas.

Tabela 31 – Plantios florestais de *Eucalyptus* com percentuais de área plantada nos Estados do Brasil, em 2012

UF	Área plantada (ha)	%
MG	1.438.971	28,2
SP	1.041.695	20,4
BA	605.464	11,9
MS	587.310	11,5
RS	284.701	5,6
ES	203.349	4,0
PR	197.835	3,9
MA	173.324	3,4
PA	159.657	3,1
Outros	409.724	8,0
Total	5.102.030	100

Fonte: ABRAF, 2013

Levando-se em consideração uma produtividade média anual de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ (ABRAF, 2013) e uma densidade compreendida entre 0,360 e 0,518 toneladas por metro cúbico (RIBEIRO e ZANI FILHO, 1993), cada hectare de área plantada com *Eucalyptus saligna*, com 63 meses de idade, em Itabira, MG, pode produzir 17,56 toneladas de cavacos de madeira, tomando-se como base a produtividade dessa espécie. Dessa forma, 18.086 ha de florestas de eucaliptos seriam suficientes para suprimento das necessidades energéticas das plantas de pirólise para produção de RUC, ou 1,26% das áreas de florestas de eucalipto plantadas no Estado de Minas Gerais.

4.5. Conclusões

O presente trabalho apresenta alternativas tecnológicas originais, as quais contemplam duas possibilidades de geração de energia elétrica: a geração na própria planta de pirólise através do ciclo orgânico de Rankine (ORC) e a exportação de um combustível (produto carbonizado obtido) com potencial para substituição dos combustíveis tradicionais utilizados em centrais termoeletricas.

Na primeira configuração, verificou-se que o módulo ORC integrado à planta de pirólise, dentro da escala proposta, não proporcionou o auto suprimento da planta de pirólise, alcançando a auto suficiência de 34% da demanda de energia elétrica.

A segunda configuração proposta modifica o conceito usual de geração de energia elétrica a partir do aproveitamento energético dos RSU. O conceito das plantas de geração de

energia elétrica com resíduos, atualmente disseminado em todo o mundo, contempla o transporte desses resíduos sem tratamento até as plantas, limitando dessa forma o raio de atuação para captação dos resíduos e conseqüentemente a escala das plantas. O processo de pirólise, por produzir um produto carbonizado biologicamente estável com valor energético agregado, amplia as distâncias viáveis para transporte, bem como possibilita o tratamento térmico de resíduos urbanos de forma descentralizada, com aproveitamento energético em locais distintos do ponto de processamento dos resíduos.

A legislação brasileira não especifica parâmetros de qualidade para utilização de materiais como RDF, como normalização para combustíveis alternativos, produzidos a partir do processamento de resíduos. Na comparação dos limites estabelecidos por países europeus para parâmetros de qualidade de RDF com os resultados obtidos em uma amostra de RUC produzido na planta de pirólise, verificou-se a possibilidade desse produto ser utilizado em substituição a combustíveis tradicionais em termelétricas. No entanto, impõe-se a necessidade de critérios para o controle das emissões atmosféricas, através do estabelecimento de legislação específica, em função do risco potencial de emissões de poluentes diferentes daqueles identificados nos combustíveis tradicionais.

As análises energéticas e exergéticas das configurações propostas deverão ser realizadas em trabalhos futuros com simulações computacionais, de forma a complementar a presente proposta através da identificação dos pontos com maiores índices de irreversibilidades, propondo soluções para minimização.

Recomenda-se o aprofundamento das pesquisas na criação de alternativas viáveis para a substituição dos combustíveis tradicionais no segmento de geração de energia termelétrica, haja vista a necessidade da utilização de dados a serem produzidos em escala piloto, para serem adotados como base na construção das normas regulamentadoras que deverão orientar as ações do setor.

4.6. Referências bibliográficas

ABRAF. Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012 / ABRAF. - Brasília, 148p. 2013.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006, NBR 10007. Resíduos sólidos – Coletânea de Normas. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004. 124p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8628 Carvão mineral - Determinação do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior - Método de ensaio Rio de Janeiro, 18 p. 1984.

BUAH, W.K.; CUNLIFFE, A.M.; WILLIAMS, P.T. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. *Process safety and Environmental Protection*, v. 85 (B5), p. 450-457, 2007.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM. Deliberação Normativa nº 154. Dispõe sobre o Coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. 2010.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM. Deliberação Normativa nº 187. Estabelece condições e limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas e dá outras providências. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 316 – Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 29 de outubro de 2002.

EUROPEAN COMMISSION. Refuse Derived Fuel: current practice and perspectives – Final Report. Swindon: 2003.

FIGUEIREDO, J. C. *Estimativa de produção de biogás e potencial energético dos resíduos sólidos urbanos de Minas Gerais em diferentes cenários*. Dissertação de mestrado: UFMG. 124p. 2012.

LUKOWICZ, H.; KOCHANIEWICZ, A. Analysis of the use of waste heat obtained from coal-fired units in organic Rankine cycles and for brown coal drying. *Energy*, v. 45, p. 203-212, 2012.

RIBEIRO, F. A.; ZANI FILHO, J. Variação da densidade básica da madeira em espécies/procedências de *Eucalyptus* spp. *IPEF*, n. 46, p. 76-85, 1993.

SILVA, R. S. *Análises energética e exergética de uma micro central de cogeração inserida em uma planta de carbonização de madeira reflorestada*. Dissertação (PUC – MG). Belo Horizonte, 2009.

Capítulo 5

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE SERVIÇOS DE SAÚDE

5. APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE SERVIÇOS DE SAÚDE

5.1. Introdução

Em Minas Gerais, de acordo com dados coletados em 2011 e 2012 pela FEAM (2013), em um diagnóstico das unidades de tratamento térmico de RSS instaladas no Estado, são geradas, diariamente, 313 toneladas de RSS. Atualmente, o Estado possui 16 unidades de tratamento térmico que realizam o tratamento de RSS e resíduos industriais, sendo 5 unidades de autoclavagem e 11 unidades de incineração. O diagnóstico revelou que podem ser processados $90.620 \text{ kg.dia}^{-1}$ de RSS nesses empreendimentos (FEAM, 2013). Comparando-se a quantidade de RSS que pode ser destinada às unidades de tratamento térmico com a quantidade diária gerada pelos 853 municípios mineiros, verifica-se que o percentual da capacidade de atendimento situa-se em um patamar inferior a 30%.

O Município de Belo Horizonte, com mais de dois milhões de habitantes, concentra o maior número de estabelecimentos de prestação de serviços de saúde no Estado de Minas Gerais, para onde converge grande parte da população do Estado, para os mais diversos tipos de tratamento de saúde. Os estabelecimentos de saúde administrados pela prefeitura municipal encaminham desde o início dos anos 80, cerca de 40 toneladas de RSS geradas diariamente nas unidades municipais de saúde para aterramento na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos – CTRS do município de Belo Horizonte, com os resíduos sendo dispostos atualmente em uma vala séptica. A CTRS encerrou as atividades de aterramento de resíduos sólidos urbanos em 2005. Atualmente, operam no local, além da vala séptica de RSS, uma unidade de compostagem e uma estação de transbordo de resíduos sólidos urbanos (RSU) para outro aterro sanitário.

Diante da demanda por uma solução para o tratamento adequado dos RSS gerados pela rede municipal de saúde, foi firmado um convênio tecnológico entre o poder público municipal, a Universidade Federal de Minas Gerais e uma instituição privada, para avaliação da viabilidade técnica e ambiental da aplicação do processo de pirólise para tratamento térmico dos resíduos. A tecnologia selecionada apresentou uma vantagem competitiva em relação a outros processos avaliados, uma vez que deveria utilizar como combustível para o processo, cavacos de madeira a serem produzidos na própria CTRS, com os resíduos de podas de árvores e supressão vegetal do município. Com cerca de 18 m^2 de área verde por habitante (PBH, 2014), o município de Belo Horizonte encaminha mensalmente para a CTRS mais de

1000 toneladas de material lenhoso provenientes das podas e supressão de árvores. Esse material lenhoso, em função da desuniformidade nas suas dimensões e do alto teor de umidade, não possui valor econômico, sendo destinado às operações de aterramento.

No panorama atual do país, em função da dificuldade de equalização dos custos, riscos ambientais e redução de massa/volume dos resíduos, a pirólise apresenta-se como uma opção promissora no tratamento de RSS. A pirólise caracteriza-se pela degradação térmica dos resíduos em uma atmosfera com deficiência de oxigênio, minimizando, portanto, as emissões de poluentes formados em atmosfera oxidante, tais como as dioxinas e os furanos.

Apesar de alguns autores indicarem que menos de 30% da composição da massa dos RSS constituem-se de resíduos perigosos com riscos de patogenicidade (TAGHIPOUR e MOSAFERI, 2009) e, portanto sujeitos a tratamento térmico específico, em razão da falta de segregação na fonte, todos os resíduos gerados nas instituições de saúde devem ser encaminhados a tratamento especial.

O gerenciamento adequado dos resíduos de saúde tem sido considerado de grande importância em função dos riscos potenciais de contaminação para o meio ambiente e para a saúde pública, tanto pela disposição inadequada em mistura com RSU nos aterros, quanto pelo controle inadequado dos incineradores de resíduos (JANG *et al.*, 2006).

Pode-se justificar o presente estudo, em razão da necessidade do desenvolvimento de pesquisas que proporcionem um avanço no conhecimento científico em soluções viáveis do ponto de vista técnico e ambiental, para gerenciamento de um resíduo perigoso gerado em alta escala.

5.2. Objetivos

5.2.1. Objetivo geral

Avaliar a viabilidade técnica e ambiental do processo de pirólise para tratamento dos resíduos de serviços de saúde gerados pelos estabelecimentos da rede municipal de saúde do município de Belo Horizonte e encaminhados à Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS - BR 040) da Superintendência de Limpeza Urbana – SLU.

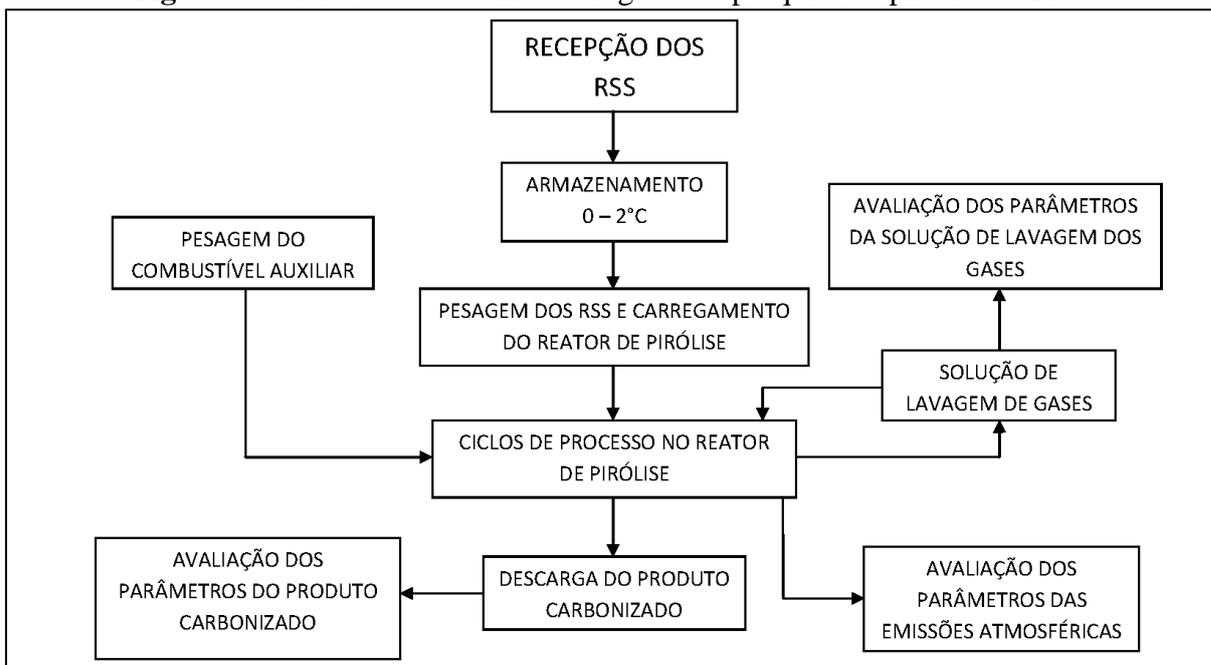
5.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o rendimento gravimétrico do processo de pirólise, a produtividade da planta piloto e o consumo de combustível auxiliar no tratamento de resíduos de serviços de saúde;
- Avaliar as possibilidades de disposição final do Resíduo de Saúde Carbonizado (RSC) gerado no processo de pirólise de resíduos de serviços de saúde;
- Avaliar a possibilidade de descarte sem tratamento da solução de lavagem de gases do processo de pirólise em rede pública;
- Avaliar os lançamentos na atmosfera dos gases gerados no processo de pirólise, sob diferentes condições de operação da planta.

5.3. Material e métodos

Este trabalho foi conduzido através de um convênio de cooperação técnica intitulado “Avaliação Tecnológica de Processo Térmico para Tratamento de Resíduos de Serviços de Saúde”. O aparato experimental foi operado na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos - CTRS do município de Belo Horizonte. Os procedimentos metodológicos da pesquisa encontram-se ilustrados na Figura 44.

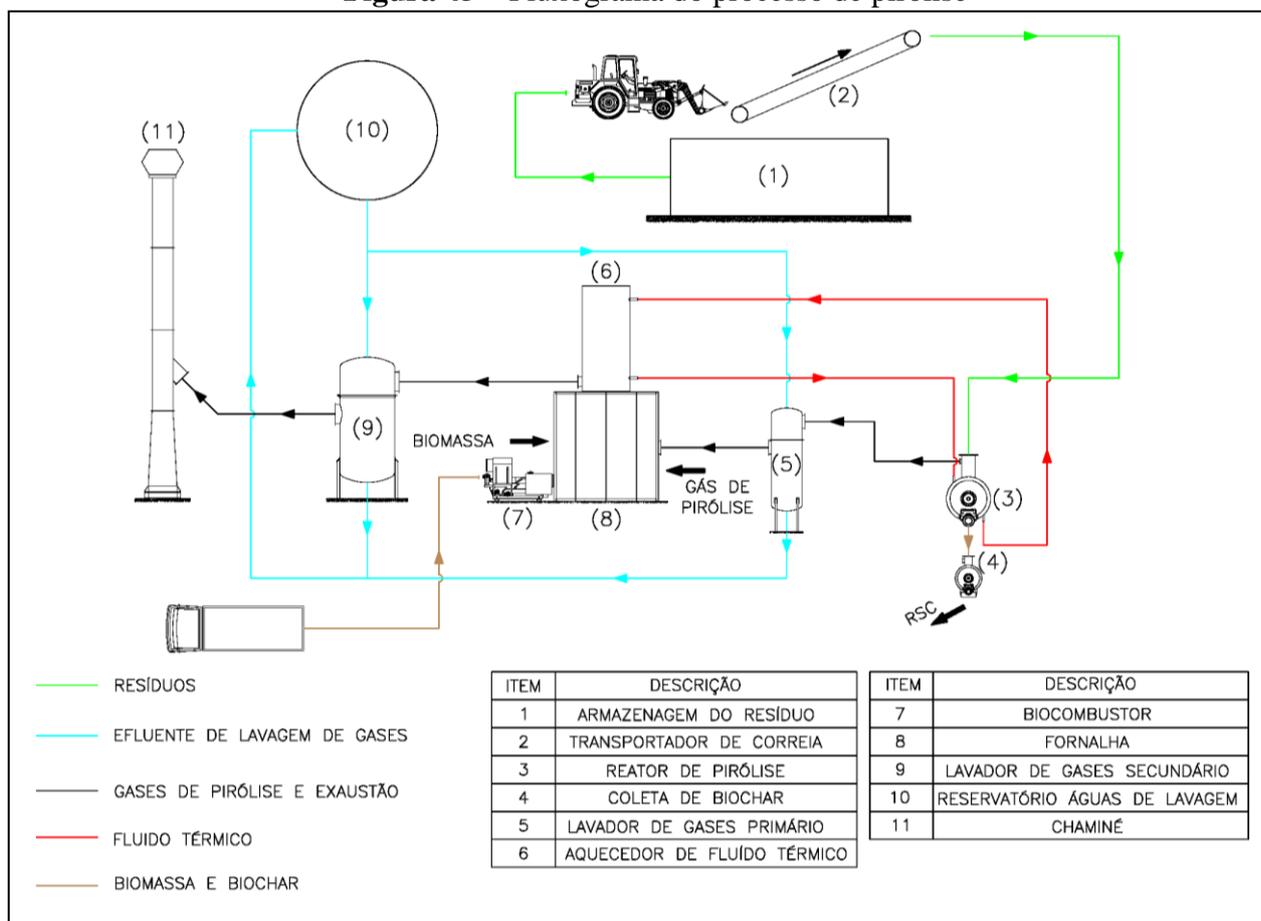
Figura 44 – Procedimentos metodológicos da pesquisa de pirólise de RSS



Um aparato experimental em escala plena, com capacidade de processamento de 3000L de RSS por ciclo, foi implantado e operado no período de janeiro a março de 2012. O

aparato experimental montado consiste de um dispositivo tecnológico denominado “pyrolix”, com depósito de patente junto ao INPI sob número PI 0903587-7, e titularidade pertencente à Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG e instituições co-titulares. O processo de tratamento térmico de Resíduos de Serviços de Saúde - RSS por pirólise é ilustrado na Figura 45.

Figura 45 – Fluxograma do processo de pirólise



O processo de pirólise utilizado caracteriza-se pelo uso de um fluido térmico circulante para o aquecimento do reator de pirólise, do qual são encaminhados os gases para a fornalha que promove o aquecimento do referido fluido. Os resíduos gerados nas unidades municipais de saúde, pertencentes ao grupo A, foram recebidos e estocados em câmara fria, em uma faixa de temperatura de 0 a 2 °C, sendo fornecidos aleatoriamente para o experimento. Antes do carregamento do reator, os resíduos foram pesados, visando o dimensionamento da carga de processo e a verificação da perda de massa ocorrida após o tratamento.

Os resíduos para tratamento foram encaminhados pela esteira de alimentação até o reator (Figura 46), iniciando, a partir desta fase, o processo de tratamento térmico

propriamente dito. Após cada carregamento, o reator foi submetido a aquecimento indireto por meio de fluido térmico, o que promoveu dessa forma a carbonização do RSS, com o fluido sendo mantido em temperaturas entre 315°C e 330°C e o sistema de pós queima operando a uma temperatura em torno de 750°C (Figura 47), medida entre o topo da fornalha e a entrada dos gases no aquecedor de fluido térmico.

Figura 46 – Pesagem e carregamento



Fonte: Arquivo pessoal do autor, 2012

Figura 47 – Fornalha e combustores



Fonte: Arquivo pessoal do autor, 2012

Combustores de biomassa foram instalados, de forma a injetar o combustível auxiliar na fornalha, para manutenção das temperaturas de processo. O processo ocorreu em ciclos intermitentes (bateladas). O sistema contou com um tratamento de gases por via úmida, antes do lançamento final para a atmosfera (Figura 48). A solução de lavagem de gases foi mantida em uma faixa de pH entre 9 e 10, através da adição de NaOH, em circuito fechado, com reposição do líquido evaporado, em um reservatório de 30.000 litros. O aparato experimental era dotado de um sistema automatizado para manutenção das temperaturas de processo e alimentação de combustível auxiliar, através de controlador lógico programável (Figura 49).

Figura 48 – Sistema primário de lavagem de gases



Fonte: Arquivo pessoal do autor, 2012

Figura 49 – Controlador lógico programável

Fonte: Arquivo pessoal do autor, 2012

As avaliações ocorreram em 14 ciclos completos de operação. Foram realizados ciclos para avaliação dos tempos de processo, relacionando-os à perda de massa ocorrida no material após o processamento e o consumo específico de combustível em cada ciclo. A operação iniciava-se com o aquecimento do fluido térmico até a temperatura de 315°C, com o calor sendo obtido exclusivamente pela combustão dos cavacos de madeira. Após o fluido atingir esta temperatura, o reator era carregado com RSS. Para avaliação das emissões atmosféricas da planta, foram testadas três diferentes condições de operação:

Condição 1: Operação com um combustor de biomassa, com o gás de pirólise sendo injetado diretamente na fornalha de pós queima, entre os dois combustores;

Condição 2: Operação com dois combustores, com o gás de pirólise sendo injetado junto com a biomassa, na zona de combustão;

Condição 3: Operação com dois combustores, com o gás de pirólise sendo injetado junto com a biomassa, na zona de combustão, com incremento de 15% no volume do fluxo de ar na zona de combustão dos cavacos.

Ao final de cada ciclo de processo, o resfriamento do resíduo carbonizado ocorreu no próprio reator, proporcionado através do desvio da linha de recirculação do fluido térmico para o circuito alternativo de resfriamento. O produto obtido apresentou-se na forma de material orgânico carbonizado, em mistura com alguns elementos metálicos (Figura 50).

Figura 50 – Descarga do reator e pesagem do produto carbonizado



Fonte: Arquivo pessoal do autor, 2012

Na avaliação das emissões atmosféricas, foram contempladas nas três condições de operação, a medição da vazão, concentrações de material particulado (MP), SO₂, HCl, HBr, HF, fluoretos, gás cloro, dioxinas e furanos, óxidos de nitrogênio (NO_x), CO e metais (Mn, Cu, Pb, Cd, Hg, Ti, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cr, Pt, Pd, Rh, V e Sn), assim como o cálculo da vazão normalizada. Foram aplicados testes de hipóteses para a avaliação estatística dos dados nas 3 condições de operação testadas. As campanhas de amostragem de gases seguiram as orientações estabelecidas nas normas técnicas NBR 10700, NBR 10701, NBR 10702, NBR 11966, NBR 11967, NBR 12019, NBR 12020, NBR 12021 e NBR 12827 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, além dos métodos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 13B, 18, 23, 26, 29 e 30 da Agência de Proteção Ambiental Americana (Environmental Protection Agency - EPA). Nas campanhas de amostragem, utilizou-se um equipamento do tipo CIPA – Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos – com a sonda sendo introduzida em luvas posicionadas em uma seção transversal no duto de lançamento (chaminé), dispostas em ângulo de 90°. Selecionouse o teste de Kruskal-Wallis (Estatística H), para comparação entre as medianas, ao nível de significância de 5%.

Ao final do experimento avaliou-se a qualidade da solução alcalina de lavagem de gases através da análise dos parâmetros, pH, DBO, DQO, sólidos em suspensão, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, alumínio total, amônia, arsênio total, agentes tensoativos aniônicos (ATA), bário total, boro total, benzeno, tolueno, etil benzeno, o-xileno, m,p-xilenos, cádmio total, chumbo total, cianetos, cobalto total, cobre total, cromo hexavalente, cromo total, estanho total, ferro solúvel, fluoreto total, índice de fenóis, mercúrio total, níquel total, prata total, selênio total, sulfatos, sulfeto total, vanádio total e zinco. As metodologias utilizadas nas análises foram baseadas no *Standard Methods for the examination of water and*

wastewater (APHA, 2005) e os resultados obtidos foram comparados com os limites de referência da norma 187/4 da COPASA-MG para lançamento dos efluentes não domésticos na rede.

As características do produto carbonizado obtido (*biochar*) foram avaliadas quanto ao poder calorífico inferior (PCI), de acordo com a norma técnica brasileira NBR 8628, ensaios para avaliação dos extratos lixiviado e solubilizado, em conformidade com as metodologias estabelecidas nas normas técnicas NBR 10005 e NBR 10006 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, além dos metais na massa bruta (Pb, V, Zn, Ba, Be, Cu, Cr, Li, Mn, Mo, Sn, Hg, Ta, Co, Ni, Te, Sb), em conformidade com os métodos SMEWW 3120B, USEPA 6010 e SMEWW 3111 e bifenilas policloradas (PCBs) pelo método EPA 8270D.

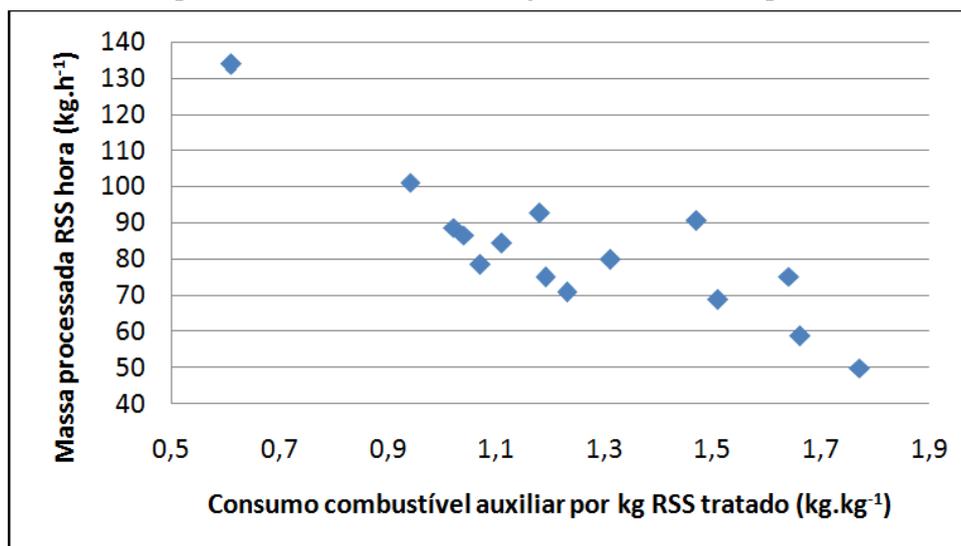
5.4. Resultados e discussão

O aparato experimental operou no período sem registro de ocorrências de acidente ou interrupções, sem perda de controle de processo ou qualquer incidente que merecesse destaque. As avaliações realizadas quanto aos tempos e temperaturas de processo, em relação aos rendimentos gravimétricos, encontram-se discriminadas na Tabela 32.

Tabela 32 – Médias das perdas de massa verificadas nos ciclos de processamento de RSS

Quantidade de ciclos	Tempo de processo (h)	Temperatura média do fluido de processo (°C)	Média da perda de massa (%)
1	2	329	46,75
8	3	325	58,51
4	4	325	58,77
1	6	325	56,67

O reator foi operado em todos os ciclos na capacidade máxima de volume projetada (3.000 L), sendo que a massa de resíduos processada em cada ciclo variou de acordo com a densidade dos materiais encaminhados ao aparato experimental. A massa mínima processada em um ciclo foi de 154 kg e a maior massa registrada foi de 401,7 kg, demonstrando dessa forma a grande variação na densidade dos materiais processados. A média calculada da massa de carregamento dos resíduos nos 14 ciclos de processamento foi de 288,19 kg, totalizando 4.034,70 kg de RSS ao final dos experimentos. O consumo específico de combustível auxiliar (cavacos de madeira) apresentou uma redução à medida que se verificou um aumento da produtividade horária da planta, conforme pode ser observado na Figura 51.

Figura 51 – Massa processada de RSS em relação ao consumo específico de combustível

Avaliando a produtividade horária máxima obtida nos experimentos de 133,9 kg de RSS processados por hora, a produtividade máxima da planta inferida seria de 3.213,6 kg de RSS processados por dia. No entanto, essa produtividade poderia ser ampliada caso o material fosse submetido a um processo de cominuição antes do carregamento, visando o aumento da densidade dos RSS triturados.

O consumo de combustível auxiliar, na melhor condição de operação, de 0,61 kg.kg⁻¹ de RSS processado representa um aporte de energia térmica de 8 MJ.kg⁻¹ de RSS processado, considerando-se o poder calorífico dos cavacos de madeira de 13,2 MJ.kg⁻¹. Esse valor encontra-se inferior à faixa de consumo de energia térmica de um incinerador apresentado nas pesquisas de Jangsawang *et al.* (2005), onde os autores indicam uma faixa de 8,4 a 38,5 MJ.kg⁻¹ de resíduo processado, consumindo GLP.

Para monitoramento das emissões atmosféricas foram estabelecidas três condições de operação, para verificação dos diversos parâmetros e os resultados de vazão, vazão normal, MP e NO_x, encontram-se discriminados na Tabela 33.

Tabela 33 – Medições de vazão, concentração de MP e NO_x nos lançamentos

Condição de operação	Vazão (m ³ .h ⁻¹)	Vazão Normal (Nm ³ .h ⁻¹)	[MP]* (mg.Nm ⁻³)	[NO _x]* (mg.Nm ⁻³)
1	1058,66	799,75	49,34	40,15
	1081,60	799,12	53,76	104,28
	1080,32	799,19	29,49	23,07
	-	-	-	18,74
2	2597,25	2017,05	84,78	344,56
	2595,67	1976,96	100,91	160,97
	2583,54	1998,04	31,29	240,34
	-	-	-	142,71
3	3043,76	2285,77	63,43	114,3
	3016,81	2358,48	61,08	78,54
	3017,78	2347,58	57,84	80,89
	-	-	-	123,21
Lim. referência**	-	-	70	560

*Valores das concentrações corrigidas para a base 7% de O₂.

** De acordo com a Resolução 316/02 - CONAMA

Aplicando-se o teste de Kruskal-Wallis (Estatística H), para comparação entre as medianas, foram verificadas diferenças ao nível de significância de 5% em relação às vazões, vazões normais ($H_{\text{calc}} = 7,20 > H_{0,05;3;3;3} = 5,60$) e concentrações de óxidos de nitrogênio ($H_{\text{calc}} = 8,77 > H_{0,05;4;4;4} = 5,68$) nas 3 condições testadas. No entanto, não são verificadas diferenças significativas entre as concentrações de material particulado ($H_{\text{calc}} = 3,29 < H_{0,05;3;3;3} = 5,60$), possivelmente em função do sistema de controle via úmida instalado.

As medições relativas às concentrações de SO₂, HCl, HF, Fluoretos, Cl₂, além de dioxinas e furanos encontram-se representadas na Tabela 34, nas 3 condições de operação testadas.

Tabela 34 – Concentração das substâncias SO₂, HCl, HBr, HF, Fluoretos, Cl₂, Dioxinas e Furanos nas 3 condições de operação.

Condição	[SO ₂]* (mg.Nm ⁻³)	[HCl]* (mg.Nm ⁻³)	[HBr]* (mg.Nm ⁻³)	[HF]* (mg.Nm ⁻³)	[Fluoretos]* (mg.Nm ⁻³)	[Cl ₂]* (mg.Nm ⁻³)	Dioxinas e Furanos* (ng.Nm ⁻³)
1	< 1,595	2,150	< 0,092	< 0,134	0,110	< 0,183	0,6371
	4,560	< 0,009	< 0,092	< 0,134	1,100	< 0,183	
	< 1,595	0,030	< 0,092	< 0,134	0,300	< 0,183	
2	1,940	< 0,009	< 0,092	< 0,134	0,150	< 0,183	0,1095
	< 1,595	< 0,009	< 0,092	< 0,134	0,070	< 0,183	
	5,490	< 0,009	< 0,092	0,200	0,260	< 0,183	
3	7,190	< 0,009	< 0,092	3,100	< 0,012	< 0,183	0,0162
	3,610	< 0,009	< 0,092	2,750	< 0,012	< 0,183	
	7,230	< 0,009	< 0,092	2,750	< 0,012	< 0,183	
Lim ref.**	280	80	-	5	(7)***	-	0,5

*Valores das concentrações corrigidas para a base 7% de O₂.

** Limites de referência e acordo com a Resolução 316/02 - CONAMA

*** A Resolução 316/02 – CONAMA especifica o valor de 7 mg.Nm⁻³ como limite de emissões para as substâncias inorgânicas listadas na classe 3, incluindo Sb, Pb, Cr, CN, Cu, Sn, F, Mn, Pt, Pd, Rh, V.

Pode-se verificar na Tabela 34 a redução expressiva das emissões de dioxinas e furanos na condição de operação 3, possivelmente em função de um melhor equilíbrio na combustão, além da condição 3 operar com maior volume de ar em excesso na fornalha.

Outro fator a ser observado na redução das concentrações de dioxinas e furanos diz respeito à interferência realizada na planta quanto ao local de injeção do gás de pirólise. O gás de pirólise na condição 1 foi injetado diretamente na fornalha de pós queima, entre os dois combustores de biomassa. A partir da condição 2, o gás passou a ser injetado em conjunto com o fluxo de ar de alimentação da combustão dos cavacos de madeira, proporcionando dessa forma maior turbulência, com o conseqüente favorecimento das condições de decomposição térmica das substâncias orgânicas no processo de combustão.

As medições realizadas para verificação da concentração de metais nos gases encontram-se discriminadas na Tabela 35 para as três condições de operação do aparato experimental.

Tabela 35 – Concentração de metais nos gases de exaustão

Condição de operação	[Mn]* (mg.Nm⁻³)	[Cu]* (mg.Nm⁻³)	[Pb]* (mg.Nm⁻³)	[Cd]* (mg.Nm⁻³)
1	0,142	< 0,098	< 0,098	< 0,001
	0,140	< 0,098	< 0,098	< 0,001
	0,132	< 0,098	< 0,098	< 0,001
2	0,232	< 0,098	< 0,098	< 0,001
	0,208	0,110	< 0,098	0,011
	0,453	< 0,098	< 0,098	< 0,001
3	0,118	< 0,098	< 0,098	< 0,001
	0,089	< 0,098	< 0,098	< 0,001
	0,116	< 0,098	< 0,098	< 0,001

*Valores das concentrações corrigidas para a base 7% de O₂.

As concentrações dos metais Hg, Ti, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Cr, Pt, Pd, Rh, V e Sn, apresentaram-se abaixo dos limites de quantificação dos métodos empregados. A não quantificação da maior parte dos metais no fluxo gasoso dos lançamentos, bem como as baixas concentrações verificadas nos lançamentos de manganês, cobre, chumbo e cádmio podem indicar uma tendência dos elementos metálicos de permanecerem no reator de pirólise, em mistura com o produto carbonizado. Esse fato pode ser evidenciado com a verificação das baixas concentrações de metais nos resultados das análises da solução alcalina de lavagem de gases, comparando-se com as concentrações de compostos orgânicos aromáticos (benzeno,

tolueno, etilbenzeno, m,p-xilenos, o-xileno e índice de fenóis) e amônia, conforme resultados apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Concentrações de contaminantes na solução de lavagem de gases.

Parâmetro	Unid.	Valores	Lim. Referência *
Alumínio total	mg.L ⁻¹	0,20	3,0
Amônia	mgNH ₃ .L ⁻¹	2,11	500
Arsênio total	mg.L ⁻¹	< 0,10	3,0
ATA	mg.L ⁻¹	0,45	5,0
Bário total	mg.L ⁻¹	< 0,02	5,0
Boro total	mg.L ⁻¹	< 0,20	5,0
Benzeno	µg.L ⁻¹	3,94	**
Tolueno	µg.L ⁻¹	36,10	**
Etilbenzeno	µg.L ⁻¹	23,90	**
O-Xileno	µg.L ⁻¹	1,31	**
m,p-xilenos	µg.L ⁻¹	19,30	**
Cádmio total	mg.L ⁻¹	< 0,01	5,0
Chumbo total	mg.L ⁻¹	0,01	10,0
Cianetos	mgCN.L ⁻¹	< 0,01	**
Cobalto total	mg.L ⁻¹	< 0,05	1,0
Cobre total	mg.L ⁻¹	0,07	10,0
Cromo hexavalente	mg.L ⁻¹	< 0,05	1,5
Cromo total	mg.L ⁻¹	< 0,05	10,0
DBO	mgO ₂ .L ⁻¹	540	**
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	1348	**
Estanho total	mg.L ⁻¹	<0,01	5,0
Ferro solúvel	mg.L ⁻¹	0,85	15,0
Fluoreto total	mg.L ⁻¹	1,11	10,0
Índice de fenóis	mg.L ⁻¹	0,17	5,0
Mercúrio total	mg.L ⁻¹	< 1,00	1,5
Níquel total	mg.L ⁻¹	0,03	5,0
Óleos e graxas	mg.L ⁻¹	13	150
pH	-	9,3	entre 6,0 e 10,0
Prata total	mg.L ⁻¹	< 0,05	5,0
Selênio total	mg.L ⁻¹	< 0,01	5,0
Sólidos em suspensão	mg.L ⁻¹	< 4,00	**
Sólidos sedimentáveis	mg.L ⁻¹	< 0,01	20
Sulfatos	mgSO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	131	1000
Sulfeto total	mgS ²⁻ .L ⁻¹	< 0,10	1,0
Vanádio total	mg.L ⁻¹	0,068	4,0
Zinco	mg.L ⁻¹	0,14	5,0

*Limites referentes à norma técnica COPASA T.187/4 (COPASA, 2012).

** Parâmetros sem limites especificados na norma técnica COPASA T.187/4. Os parâmetros sólidos em suspensão e DQO são aplicados como variáveis nas equações para cálculo do fator de carga poluidora “K”, que incide sobre a o valor da fatura da concessionária de águas e esgotos.

O valor obtido para concentração de sulfatos de 131 mg.L⁻¹, pode estar relacionado com a presença de substâncias surfactantes comumente utilizadas como agentes sanitizantes

nos estabelecimentos de saúde. Entretanto, o valor obtido de $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$ para o parâmetro Agentes Tensoativos Aniônicos (ATA) não permite afirmar que o sulfato presente na solução alcalina é proveniente desse tipo de agente sanitizante, apesar desses compostos possivelmente já se encontrarem degradados após a volatilização e absorção pelo meio líquido.

A avaliação da concentração da carga orgânica presente na solução alcalina pode ser expressa principalmente pelos resultados obtidos nos parâmetros DBO e DQO. As concentrações representativas de substâncias orgânicas retidas na fase líquida representam uma perda de energia para o sistema. Caso o fluxo da fase orgânica volatilizada no reator de pirólise fosse direcionado à fornalha de pós queima, sem a passagem pela via úmida, o requisito de combustível auxiliar seria reduzido. No entanto, a ação do sistema via úmida no controle de elementos precursores de poluentes perigosos pode proporcionar uma operação com maior segurança ambiental. Essa observação pode ser evidenciada através da concentração de fluoreto total na solução alcalina.

Todos os parâmetros avaliados na solução de lavagem alcalina encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Norma Técnica 187/4 da COPASA-MG, que estabelece os limites para lançamentos de efluentes não domésticos na rede pública da concessionária.

Levando-se em consideração os limites de referência estabelecidos pela série de Normas Técnicas Brasileiras de classificação de resíduos (ABNT, 2004), todos os resultados obtidos para as concentrações de contaminantes encontram-se abaixo dos limites no extrato lixiviado, como pode ser observado na Tabela 37.

Tabela 37 – Concentrações de Arsênio, Bário, Cádmio, Chumbo, Cromo total, Fluoreto, Mercúrio, Prata e Selênio no extrato lixiviado.

Parâmetro	Unidade	Resultados	Limite de referência*
Arsênio	mg As.L ⁻¹	<0,01	1,0
Bário	mg Ba.L ⁻¹	<0,10	70,0
Cádmio	mg Cd.L ⁻¹	<0,01	0,5
Chumbo	mg Pb.L ⁻¹	<0,1	1,0
Cromo total	mg Cr.L ⁻¹	<0,05	5,0
Fluoreto	mg F ⁻ .L ⁻¹	<0,48	15,0
Mercúrio	mg Hg.L ⁻¹	<0,001	0,1
Prata	mg Ag.L ⁻¹	<0,05	5,0
Selênio	mg Se.L ⁻¹	<0,01	1,0

*Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação (NBR 10.005: ABNT, 2004)

A Tabela 38 apresenta os resultados das concentrações de Al, As, Ba, Cd, Pb, cianeto, cloreto, Fe, fluoreto, Mn, Hg, nitrato, Ag, Se, Na, sulfato, surfactantes, Zn, Cu, Cr e fenóis totais.

Tabela 38 – Concentrações de Al, As, Ba, Cd, Pb, cianeto, cloreto, Cu e Cr totais, fenóis totais, Fe, fluoreto, Mn, Hg, nitrato, Ag, Se, Na, sulfato, surfactantes e Zn no extrato solubilizado.

Parâmetro	Unidade	Resultados		Limite de referência*
Alumínio	mg Al.L ⁻¹	< 0,1	< 0,1	0,2
Arsênio	mg As.L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	0,01
Bário	mg Ba.L ⁻¹	0,07	0,07	0,7
Cádmio	mg Cd.L ⁻¹	< 0,001	< 0,001	0,005
Chumbo	mg Pb.L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	0,01
Cianeto	mg CN ⁻ .L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	0,07
Cloreto	mg Cl ⁻ .L ⁻¹	449	452	250
Cobre total	mg Cu.L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	2
Cromo total	mg Cr.L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	0,05
Fenóis totais	mg.L ⁻¹	0,43	0,43	0,01
Ferro	mg Fe.L ⁻¹	1,21	1,45	0,3
Fluoreto	mg F ⁻ .L ⁻¹	0,83	0,82	1,5
Manganês	mg Mn.L ⁻¹	0,98	1,28	0,1
Mercúrio	mg Hg.L ⁻¹	< 0,001	< 0,001	0,001
Nitrato	mg N.L ⁻¹	< 1	< 1	10
Prata	mg Ag.L ⁻¹	< 0,05	< 0,05	0,05
Selênio	mg Se.L ⁻¹	< 0,01	< 0,01	0,01
Sódio	mg Na.L ⁻¹	156	157	200
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	134	144	250
Surfactantes	mg.L ⁻¹	1,19	1,19	0,5
Zinco	mg Zn.L ⁻¹	0,33	0,31	5

*Limite máximo no extrato obtido no ensaio de solubilização (NBR 10.006:ABNT,2004)

Os métodos analíticos empregados para quantificação de arsênio, chumbo, cromo total, mercúrio, prata e selênio apresentam-se com os limites de quantificação iguais aos valores dos limites de referência. Esses resultados não proporcionam uma avaliação quantitativa na comparação entre os valores das concentrações e os limites de referência.

O parâmetro cloreto encontra-se acima do limite de referência da norma, evidenciando a tendência de alguns compostos de cloro permanecerem no produto carbonizado. Outro parâmetro que se apresenta acima dos limites, fenóis totais, evidencia a tendência de formação de produtos aromáticos durante as reações de decomposição de compostos orgânicos na atmosfera redutora do reator de pirólise. As concentrações de surfactantes apresentaram-se acima dos limites de referência, indicando que essas substâncias encontram-se presentes em

quantidades razoáveis nos resíduos dos estabelecimentos de saúde, possivelmente por fazerem parte da composição de agentes sanitizantes utilizados.

Em razão das concentrações dos parâmetros cloretos, fenóis totais, ferro, manganês e surfactantes encontrarem-se acima dos limites de referência listados na norma técnica NBR 10.006 (ABNT,2004), o resíduo deve ser enquadrado como classe IIA, de acordo com os critérios da norma técnica NBR 10.004 (ABNT, 2004).

A Tabela 39 apresenta os resultados das concentrações de alguns metais e semi-metais relevantes, além de cloretos e PCBs na massa bruta do produto carbonizado.

Tabela 39 – Concentrações de alguns metais e semi-metais relevantes, além de cloretos e PCBs no RSC

Descrição	Unidade	Valores
Chumbo	mg.kg ⁻¹	45
Vanádio	mg.kg ⁻¹	< 1
Zinco	mg.kg ⁻¹	804
Bário	mg.kg ⁻¹	< 1
Berílio	mg.kg ⁻¹	< 1
Cobre	mg.kg ⁻¹	17
Lítio	mg.kg ⁻¹	< 1
Manganês	mg.kg ⁻¹	100
Molibdênio	mg.kg ⁻¹	< 1
Estanho	mg.kg ⁻¹	< 1
Cromo	mg.kg ⁻¹	< 5
Mercúrio	mg.kg ⁻¹	< 0,05
Tálio	mg.kg ⁻¹	< 1
Cobalto	mg.kg ⁻¹	< 5
Níquel	mg.kg ⁻¹	5
Telúrio	mg.kg ⁻¹	< 5
Antimônio	mg.kg ⁻¹	< 0,50
Cloretos	mg.kg ⁻¹	1800
PCBs	mg.kg ⁻¹	< 0,31

Dentre os metais avaliados os resultados mais expressivos foram encontrados para as concentrações de zinco e manganês. Além desses metais, apenas chumbo, cobre e níquel apresentaram-se acima dos limites de quantificação dos métodos empregados. Não se verificou concentração de PCBs acima dos limites de quantificação do método empregado para avaliação desse parâmetro.

O valor obtido de 23,8 MJ.kg⁻¹ na avaliação do PCI do Resíduo de Saúde Carbonizado (RSC) evidencia a vocação desse material para ser utilizado como combustível em processos térmicos. Entretanto, a presença de contaminantes avaliados no extrato lixiviado e no extrato solubilizado, bem como na massa bruta do resíduo, sugerem que serão necessários cuidados

especiais para utilização desse produto em processos de combustão, considerando-se o risco de emissões de produtos perigosos. A Figura 52 apresenta a imagem de um produto carbonizado obtido com o processo de pirólise de RSS.

Figura 52 – Produto carbonizado obtido no processo de pirólise



Fonte: MELO *et al.* (2008)

5.5. Conclusões

O processo “pyrolix” demonstrou ser uma opção promissora para ser adotada como alternativa no gerenciamento dos RSS no município de Belo Horizonte. O consumo de combustível auxiliar manteve-se em um patamar que possibilita o autosuprimento pela prefeitura de Belo Horizonte, através do beneficiamento dos resíduos de poda (cavacos de madeira) que chegam diariamente à CTRS. Essa conclusão pode ser fundamentada tomando-se por base o consumo específico obtido na melhor condição de operação de 0,61 kg de cavacos de madeira por kg de RSS processado, para uma produtividade horária máxima de 133,9 kg de RSS processados por hora.

O processo avaliado apresenta uma série de vantagens verificadas no gerenciamento de resíduos, tais como redução média de massa entre 46,75% e 58,77%, utilização de combustível auxiliar de baixo custo (biomassa) na planta de tratamento, eliminação de lixiviados na disposição final, além da possibilidade de encaminhamento do produto carbonizado para a disposição em um aterro sanitário convencional, de acordo com a classificação do RSC.

As concentrações de contaminantes na solução alcalina de lavagem de gases mantiveram-se dentro dos limites estabelecidos pela norma 187/4 da COPASA-MG para descarte em rede pública, sem necessidade de tratamento prévio.

Em relação aos lançamentos para a atmosfera, o aparato testado demonstrou melhor segurança ambiental na terceira condição de operação testada, levando-se em consideração o

valor obtido na concentração de dioxinas e furanos de 0,0162 ng.Nm⁻³. A segurança ambiental verificada em relação aos lançamentos de gases pode ser atribuída, em parte, pelo controle dos precursores de poluentes organoclorados pelo sistema primário de lavagem de gases.

O produto carbonizado obtido no processo, apesar da possibilidade de aplicação energética em outros processos térmicos, em função do PCI de 23.815 kJ.kg⁻¹, pode apresentar limitações decorrentes da presença de contaminantes no produto, verificada a concentração de cloreto de 1800 mg.kg⁻¹.

A solução proposta para o município de Belo Horizonte apresentou viabilidade técnica e ambiental, de acordo com os resultados avaliados, com potencial para ser aplicada em outros municípios no Brasil e no mundo que enfrentam o gerenciamento adequado dos RSS como um desafio a ser transposto pelo poder público municipal.

5.6. Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. ASTM D 240-02: Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter, 2002

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. ASTM D 4239-00: Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion method, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. ASTM D 5291-96: Standard test method for instrumental determination of carbon, hydrogen, nitrogen in petroleum products and lubricants, 1996.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006, NBR 10007. Resíduos sólidos – Coletânea de Normas. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004. 124p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10700: planejamento de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias – procedimentos. Rio de Janeiro, 1989. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10701: determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias – procedimento. Rio de Janeiro, 1989. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10702: efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação da massa molecular – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11966: efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação da velocidade e vazão – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11967: efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação da umidade – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12019: efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – determinação de material particulado – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1990. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12020: efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – calibração dos equipamentos utilizados em amostragem – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992. 15 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12021 – Efluentes gasosos em dutos e chaminé de fontes estacionárias – Determinação de dióxido de enxofre trióxido de enxofre e névoas de ácido sulfúrico – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12827 – Efluentes gasosos com sistema filtrante no interior do duto ou chaminé de fontes estacionárias – Determinação de material particulado. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8628 Carvão mineral - Determinação do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior - Método de ensaio Rio de Janeiro, 1984, 18 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 316 – Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 29 de outubro de 2002.

COPASA - NORMA TÉCNICA T.187/4 - Lançamento de Efluentes não Domésticos no Sistema de Esgotamento Sanitário da Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA-MG. Belo Horizonte, 11p. 2012.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. Feam faz diagnóstico das unidades de tratamento térmico de resíduos de saúde em Minas. Disponível em: <<http://www.feam.br/noticias/1/1119-feam-faz-diagnostico-das-unidades-de-tratamento-termico-de-residuos-de-saude-em-minas>> . Acesso em 11 jan. 2013.

JANG, Y.; LEE, C.; YOON, O.; KIM, H. Medical waste management in Korea. *Journal of Environmental Management*, v. 80, p. 107-115, 2006.

JANGSAWANG, W.; FUNGTAMMASAN, B.; KERDSUWAN, S. Effects of operating parameters on the combustion of medical waste in a controlled air incinerator. *Energy Conversion and Management*, v. 46, p. 3137-3149, 2005.

PREFEITURA MUNICIPAL DE BELO HORIZONTE – PBH. Preservação do verde. Disponível em: <<http://portalpbh.pbh.gov.br/pbh/ecp/comunidade.do?evento=portlet&pIdPlc=ecpTaxonomia>>

MenuPortal&app=meioambiente&lang=pt_BR&pg=5700&tax=38428> Acesso em 10 de março de 2014.

TAGHIPOUR, H.; MOSAFERI, M. Characterization of medical waste from hospitals in Tabriz, Iran. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 1527-1535, 2009.

Capítulo 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do presente estudo evidenciou a possibilidade de aplicação do processo de pirólise em resíduos de couro e resíduos sólidos urbanos, incluindo os resíduos de serviços de saúde, na busca da consolidação de uma rota tecnológica viável sob o ponto de vista técnico e ambiental.

Na aplicação do processo em resíduos de couro com curtimento ao cromo, foi obtido um produto carbonizado (RCC) com possibilidade de substituição parcial do carvão mineral comumente utilizado em todas as plantas de pelotização do país. Sendo um insumo importado em quase toda a sua totalidade e consumido em volumes consideráveis, mesmo utilizando reduzidos percentuais de substituição do carvão mineral pelo carvão proveniente dos resíduos de couro, a alternativa pode viabilizar o aproveitamento da totalidade dos resíduos produzidos pela indústria de curtimento de peles, haja vista o montante consumido pelo segmento de aglomeração de minério de ferro, com vantagens evidentes para os segmentos metalúrgico e de curtimento de peles.

No tratamento térmico dos resíduos sólidos urbanos pelo processo de pirólise, encontra-se demonstrada uma nova concepção para geração de energia elétrica. O conceito das plantas de geração de energia elétrica com resíduos, atualmente disseminado em todo o mundo, contempla o transporte desses resíduos sem tratamento até as plantas, limitando dessa forma o raio de atuação para captação dos resíduos e conseqüentemente a escala das plantas. O processo de pirólise, por produzir um produto carbonizado biologicamente inerte com valor energético agregado e com possibilidade de estocagem (RUC), amplia as distâncias viáveis para transporte, bem como possibilita o tratamento térmico de resíduos urbanos de forma descentralizada, com aproveitamento energético em locais distintos do ponto de processamento dos resíduos. A configuração apresentada tem potencial para ser aplicada em praticamente 85% dos municípios mineiros, responsáveis por 23,6% da geração de RSU do Estado. Enquanto nos municípios de grande porte a coleta e tratamento dos RSU motivam os investimentos provenientes da iniciativa privada, em função da escala, nos municípios de pequeno porte as soluções para gerenciamento dos RSU encontram-se limitadas às iniciativas governamentais, verificando-se nesse último caso, a maior carência por soluções aplicáveis em pequenos municípios.

A solução proposta para o tratamento térmico de resíduos de saúde demonstrou viabilidade técnica e ambiental, de acordo com os resultados avaliados, com potencial para ser

aplicada em outros municípios no Brasil e no mundo que enfrentam o gerenciamento adequado dos RSS como um desafio a ser transposto pelo poder público municipal. A aplicação da tecnologia de pirólise acarretou em redução de massa, modificação da classe do resíduo e eliminação de lixiviados, fatores que proporcionam o encaminhamento do RSC para disposição final em aterros sanitários, com vantagens expressivas para a gestão de resíduos perigosos.

As contribuições propostas pelo presente estudo apresentam concepções originais na busca por soluções viáveis para o gerenciamento de resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos, incluindo os resíduos de serviços de saúde e devem servir de fonte de pesquisas para outras inovações a serem investigadas no campo científico.

Anexos

ANEXO 1: DADOS DE ENTRADA E MEMORIAL DE CÁLCULO DO SOFTWARE ACOMB 5 PARA A CONFIGURAÇÃO 1 (CAPÍTULO 4)

Mistura de 3 Combustíveis

Nome	Cavaco Eucaliptos
Tipo	Biomassa
Vazão Mássica	= 56,0 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 5,80 %
C	= 48,30 %
O	= 45,20 %
N	= 0,60 %
S	= 0,10 %
Z	= 0,00 %
Umidade bu	= 30,00 %
Umidade bs	= 42,86 %
PCs bu	= 3542,0 kcal/kg
PCi bu	= 3155,0 kcal/kg
PCs bs	= 5059,9 kcal/kg
PCi bs	= 4507,1 kcal/kg
Potência	= 329,80 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ

Nome	RUC
Tipo	Carvão Mineral
Vazão Mássica	= 79,4 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 3,43 %
C	= 51,17 %
O	= 0,00 %
N	= 13,00 %
S	= 0,16 %
Z	= 32,24 %
Umidade bu	= 3,80 %
Umidade bs	= 3,95 %
PCs bu	= 6094,8 kcal/kg
PCi bu	= 5900,4 kcal/kg
PCs bs	= 6335,5 kcal/kg
PCi bs	= 6133,5 kcal/kg
Potência	= 585,10 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ

Nome	GNC-RSU (Eley)
Tipo	Mistura Gasosa
Vazão Mássica	= 11,9 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 5,38 %
C	= 46,06 %
O	= 48,56 %
N	= 0,00 %

S	= 0,00 %
Z	= 0,00 %
Umidade bu	= 0,00 %
Umidade bs	= 0,00 %
PCs bu	= 4065,1 kcal/kg
PCi bu	= 3784,3 kcal/kg
PCs bs	= 4065,1 kcal/kg
PCi bs	= 3784,3 kcal/kg
Potência	= 56,45 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ
Componentes	
Teor Mássico Seco	
H2	= 0,06 %
CO	= 16,79 %
CO2	= 53,60 %
CH4	= 2,55 %
C2H4	= 13,04 %
C2H6	= 13,97 %
Teor Mássico Úmido	
H2	= 0,06 %
CO	= 16,79 %
CO2	= 53,60 %
CH4	= 2,55 %
C2H4	= 13,04 %
C2H6	= 13,97 %
Teor Volumétrico Seco	
H2	= 0,97 %
CO	= 20,43 %
CO2	= 41,51 %
CH4	= 5,41 %
C2H4	= 15,84 %
C2H6	= 15,84 %
Teor Volumétrico Úmido	
H2	= 0,97 %
CO	= 20,43 %
CO2	= 41,51 %
CH4	= 5,41 %
C2H4	= 15,84 %
C2H6	= 15,84 %
Nome	Comb Equivalente
Tipo	Mistura de Combustíveis
Vazão Mássica	= 147,3 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 4,49 %
C	= 49,66 %
O	= 21,12 %
N	= 7,23 %
S	= 0,12 %
Z	= 17,37 %
Umidade bu	= 15,56 %
Umidade bs	= 18,42 %
PCs bu	= 4785,1 kcal/kg
PCi bu	= 4496,5 kcal/kg
PCs bs	= 5666,7 kcal/kg
PCi bs	= 5324,9 kcal/kg

Potência = 971,40 kW
 Tx Emissão CO2 = 0,000 kg/kJ
 Tx Emissão SO2 = 0,000 kg/kJ

Ar Est bu = 5,41 Adim
 Ar Est bs = 6,34 Adim

AR DE COMBUSTÃO

Vazão Mássica = 2455,0 kg/h
 Temperatura = 25,00 °C
 Mol = 28,68 Adim
 Cp = 7,0 kcal/kgK
 Ro = 1,2 kg/m³
 Entalpia = 5162,3 kcal/kg
 Potência = 34,56 kW

Teores Mássicos bs

H2O = 1,00 %
 O2 = 23,18 %
 N2 = 76,82 %

Teores Mássicos bu

H2O = 0,99 %
 O2 = 22,95 %
 N2 = 76,06 %

Teores Volumétricos bs

H2O = 1,60 %
 O2 = 20,90 %
 N2 = 79,10 %

Teores Volumétricos bu

H2O = 1,58 %
 O2 = 20,57 %
 N2 = 77,85 %

Pressão = 1,0 bar

GASES DE COMBUSTÃO

Vazão Mássica = 2542,0 kg/h
 Temperatura = 975,00 °C
 Mol = 28,89 Adim
 Cp = 8,0 kcal/kgK
 Ro = 0,3 kg/m³
 Entalpia = 2,2738E5 kcal/kg
 Potência = 903,10 kW

Teores Mássicos bs

H2O = 4,40 %
 O2 = 14,01 %
 N2 = 75,33 %
 CO2 = 10,65 %
 SO2 = 0,01 %

Teores Mássicos bu

H2O = 4,22 %
 O2 = 13,42 %
 N2 = 72,15 %
 CO2 = 10,20 %
 SO2 = 0,01 %

Teores Volumétricos bs

H2O = 7,25 %
 O2 = 12,99 %
 N2 = 79,82 %
 CO2 = 7,18 %

SO ₂	= 0,01 %
Teores Volumétricos bu	
H ₂ O	= 6,76 %
O ₂	= 12,12 %
N ₂	= 74,42 %
CO ₂	= 6,70 %
SO ₂	= 0,01 %
Pressão	= 1,0 bar
Lb - excesso de Ar	= 2

ANEXO 2: DADOS DE ENTRADA E MEMORIAL DE CÁLCULO DO SOFTWARE ACOMB 5 PARA A CONFIGURAÇÃO 2 (CAPÍTULO 4)

Mistura de 2 Combustíveis

Nome	Cavaco Eucaliptos
Tipo	Biomassa
Vazão Mássica	= 143,1 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 5,80 %
C	= 48,30 %
O	= 45,20 %
N	= 0,60 %
S	= 0,10 %
Z	= 0,00 %
Umidade bu	= 30,00 %
Umidade bs	= 42,86 %
PCs bu	= 3542,0 kcal/kg
PCi bu	= 3155,0 kcal/kg
PCs bs	= 5059,9 kcal/kg
PCi bs	= 4507,1 kcal/kg
Potência	= 843,10 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ

Nome	GNC-RSU (Eley)
Tipo	Mistura Gasosa
Vazão Mássica	= 35,8 kg/h
Temperatura	= 25,00 oC
Análise Elementar	
H	= 5,38 %
C	= 46,06 %
O	= 48,56 %
N	= 0,00 %
S	= 0,00 %
Z	= 0,00 %
Umidade bu	= 0,00 %
Umidade bs	= 0,00 %
PCs bu	= 4065,1 kcal/kg
PCi bu	= 3784,3 kcal/kg
PCs bs	= 4065,1 kcal/kg
PCi bs	= 3784,3 kcal/kg
Potência	= 169,40 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ

Componentes

Teor Mássico Seco	
H2	= 0,06 %
CO	= 16,79 %
CO2	= 53,60 %
CH4	= 2,55 %
C2H4	= 13,04 %
C2H6	= 13,97 %
Teor Mássico Úmido	
H2	= 0,06 %

CO	= 16,79 %
CO2	= 53,60 %
CH4	= 2,55 %
C2H4	= 13,04 %
C2H6	= 13,97 %
Teor Volumétrico Seco	
H2	= 0,97 %
CO	= 20,43 %
CO2	= 41,51 %
CH4	= 5,41 %
C2H4	= 15,84 %
C2H6	= 15,84 %
Teor Volumétrico Úmido	
H2	= 0,97 %
CO	= 20,43 %
CO2	= 41,51 %
CH4	= 5,41 %
C2H4	= 15,84 %
C2H6	= 15,84 %
Nome	Comb Equivalente
Tipo	Mistura de Combustíveis
Vazão Mássica	= 178,9 kg/h
Temperatura	= 25,00 °C
Análise Elementar	
H	= 5,72 %
C	= 47,85 %
O	= 45,87 %
N	= 0,48 %
S	= 0,08 %
Z	= 0,00 %
Umidade bu	= 25,53 %
Umidade bs	= 34,29 %
PCs bu	= 3619,9 kcal/kg
PCi bu	= 3248,7 kcal/kg
PCs bs	= 4861,0 kcal/kg
PCi bs	= 4362,5 kcal/kg
Potência	= 1013,00 kW
Tx Emissão CO2	= 0,000 kg/kJ
Tx Emissão SO2	= 0,000 kg/kJ
Ar Est bu	= 4,12 Adim
Ar Est bs	= 5,48 Adim
AR DE COMBUSTÃO	
Vazão Mássica	= 2311,0 kg/h
Temperatura	= 25,00 °C
Mol	= 28,68 Adim
Cp	= 7,0 kcal/kgK
Ro	= 1,2 kg/m3
Entalpia	= 5162,3 kcal/kg
Potência	= 32,54 kW
Teores Mássicos bs	
H2O	= 1,00 %
O2	= 23,18 %
N2	= 76,82 %
Teores Mássicos bu	
H2O	= 0,99 %

O2	= 22,95 %
N2	= 76,06 %
Teores Volumétricos bs	
H2O	= 1,60 %
O2	= 20,90 %
N2	= 79,10 %
Teores Volumétricos bu	
H2O	= 1,58 %
O2	= 20,57 %
N2	= 77,85 %
Pressão	= 1,0 bar

GASES DE COMBUSTÃO

Vazão Mássica	= 2398,0 kg/h
Temperatura	= 420,00 oC
Mol	= 28,63 Adim
Cp	= 7,6 kcal/kgK
Ro	= 0,5 kg/m3
Entalpia	= 92898,0 kcal/kg
Potência	= 453,10 kW

Teores Mássicos bs	
H2O	= 7,33 %
O2	= 12,86 %
N2	= 74,05 %
CO2	= 13,08 %
SO2	= 0,01 %

Teores Mássicos bu	
H2O	= 6,83 %
O2	= 11,98 %
N2	= 68,99 %
CO2	= 12,19 %
SO2	= 0,01 %

Teores Volumétricos bs	
H2O	= 12,18 %
O2	= 12,02 %
N2	= 79,08 %
CO2	= 8,89 %
SO2	= 0,01 %

Teores Volumétricos bu	
H2O	= 10,86 %
O2	= 10,72 %
N2	= 70,50 %
CO2	= 7,93 %
SO2	= 0,00 %
Pressão	= 1,0 bar
Lb - excesso de Ar	= 235,60 %