



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Lucianna Lopes Cabral

**Pirólise de resíduos plásticos da plataforma da  
Bacia de Campos**

Rio de Janeiro  
2008

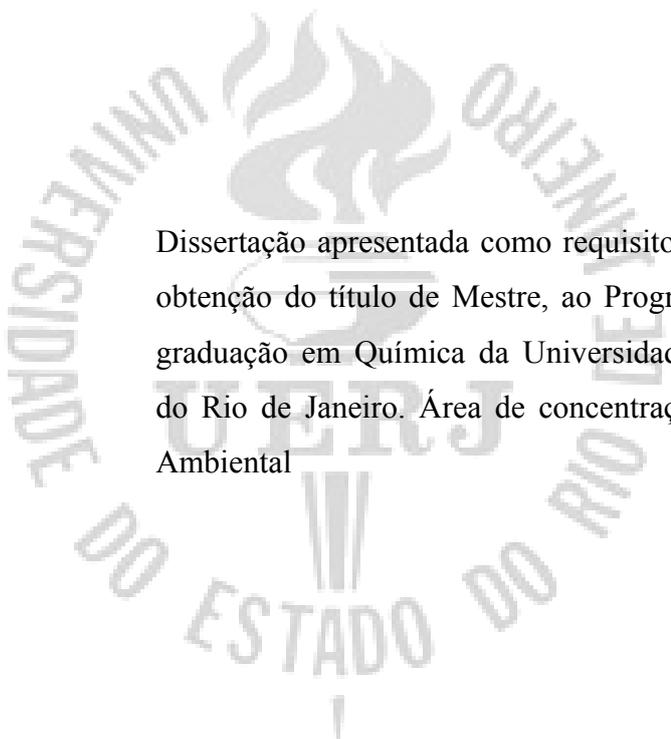
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Lucianna Lopes Cabral

## **Pirólise de resíduos plásticos da plataforma da Bacia de Campos**



Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-  
graduação em Química da Universidade do Estado  
do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química  
Ambiental

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar

Rio de Janeiro

2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C117 Cabral, Lucianna Lopes  
Pirólise de resíduos plásticos da plataforma da Bacia de Campos. /  
Lucianna Lopes Cabral . – 2008.  
114 f.

Orientador: Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto de Química.

1. Pirólise – Teses. 2. Resíduos sólidos – Teses. 3. Plásticos –  
Teses. 4. Efeito estufa (Atmosfera) - Teses I. Aguiar, Mônica Regina  
Marques Palermo de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química. III. Título.

CDU 66.092.1

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou  
parcial desta tese

---

Assinatura

---

Data

Lucianna Lopes Cabral

## **Pirólise de resíduos plásticos da plataforma da Bacia de Campos**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós graduação em Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental

Aprovado em: \_\_\_\_\_

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup>. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar (Orientadora)  
IQ/UERJ

---

Prof. Luiz Cláudio de Santa Maria  
IQ/UERJ

---

Prof. Alcides Wagner Serpa Guarino  
ECB/UNIRIO

Rio de Janeiro

2008

Parte desta dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- XI ENCONTRO DA SBQ – RIO, Niterói / RJ, 2007; sob o título:  
“Pirólise de resíduos *Offshore*”
- IV ENCONTRO DE QUÍMICA AMBIENTAL, Aracajú / SE, 2008; sob  
o título:  
“Pirólise de Resíduos Sólidos da Plataforma P-40 da Bacia de Campos”

## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, por todo amor, carinho e incentivo que sempre me deram nos estudos. O seu exemplo foi sempre fator determinante para que eu buscasse o crescimento, tanto acadêmico quanto pessoal;
- Ao meu marido Júlio, pelo amor, incentivo, suporte e principalmente por toda paciência que teve comigo: bastante no começo, muito mesmo no meio, e mais ainda no final da tese;
- À Mônica, minha orientadora querida e sempre presente, subsidiando-me não apenas academicamente, como também com todo o carinho, suporte moral e infinita solicitude nos momentos mais difíceis;
- À minha família, especialmente ao meu irmão, que, ainda que sob protesto, entenderam minhas faltas em reuniões importantes;
- À amiga Mara Lúcia, pelo carinho e grande apoio neste trabalho;
- Às amigas Andréia, Irania, Cristiane e Renata, grandes parceiras na Graduação e incentivadoras para que eu fizesse o Mestrado;
- Aos amigos do laboratório, Adriana, Alexandre, Carolina, Débora e Luiz Carlos, que sempre estiveram comigo;
- À aluna de iniciação científica, Adriana Bonfim, pela prestativa ajuda no laboratório.
- À Dolores, pela grande atenção nas primeiras horas da manhã no laboratório;
- Aos professores do Mestrado, guias na aventura da aquisição do Conhecimento;
- Ao Marcio Panta, pela ajuda nas análises de gases;
- À CAPES e UERJ, pelo suporte financeiro.

*“Aos esfarrapados do mundo e aos que neles se descobrem e, assim descobrindo-se, com eles sofrem, mas, sobretudo, com eles lutam”.*

Paulo Freire

## RESUMO

LOPES CABRAL, Lucianna. Pirólise de resíduos plásticos da plataforma da Bacia de Campos. Brasil. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

Amostras de resíduos sólidos poliméricos, provenientes de atividade de exploração e produção de petróleo e gás *offshore*, foram pirolisadas em diferentes temperaturas (450, 500 e 550°C), sendo realizado o balanço de massas (rendimento de líquido, gás e resíduo) para as amostra nas três temperaturas. Os líquidos pirolíticos gerados foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Os gases produzidos nas pirólises da amostra composta contendo quantidades equivalentes dos resíduos plásticos foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa de alta resolução (CGAR). Os resultados demonstraram que o aumento da temperatura acarretou na maior formação do líquido pirolítico de elevado teor de parafinas e olefinas. A análise dos gases obtidos nas pirólises da amostra composta indicou, em média, a formação basicamente de 34 % de H<sub>2</sub>, 29 % de hidrocarbonetos na faixa de C1-C5 e 20% de CO<sub>2</sub>. Estes resultados demonstram a potencialidade da técnica de pirólise no gerenciamento de resíduos sólidos industriais para o reaproveitamento energético, com baixa contribuição de gases de efeito estufa.

Palavras-chave: Pirólise. Resíduos sólidos. Plásticos. Efeito estufa (Atmosfera)

## **ABSTRACT**

On this study samples composed by different polymeric solid wastes coming from offshore gas and oil exploration activity were submitted to pyrolysis thermal, under different temperatures (450, 500 and 550°C). Then, an evaluation of mass balance (gas, liquid and residues yield) results for all temperatures was proceeded. The pyrolytic liquids generated were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Gas Chromatography - Mass Spectrometry systems (CG-MS). The Composed Sample produced gas was characterized by High Resolution Gas Chromatography (CGAR). The results has shown that the temperature increasing caused an enhance in the yield obtained of pyrolysis and more formation of the paraffin and olefins. The gases analysis indicated, on an average, the formation, basically, of 34% of H<sub>2</sub>, 29% of C1-C5 hydrocarbons and 20% of CO<sub>2</sub>. The results showed that the pyrolysis of industrial solid wastes may be a potential source of liquid hydrocarbon fuel, with low contribution of effect gases greenhouse.

Key words: Pyrolysis. Solid residues Pirólise. Plastic. Greenhouse Effect (Atmosphere)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Classificação dos resíduos .....	18
Figura 2 -	Composição média típica de resíduos sólidos em países de diferentes níveis de desenvolvimento: (a) países industrializados; (b) países de renda média; (c) países de baixa renda .....	20
Figura 3 -	Esquema de um incinerador .....	28
Figura 4 -	Esquema de um forno rotatório .....	29
Figura 5 -	Esquema de um reator pirolítico .....	32
Figura 6 -	Esquema de um sistema de pirólise com reator de leito fluidizado .....	37
Figura 7 -	Distribuição de energia emitida pelo Sol .....	40
Figura 8 -	Absorção e emissão da radiação solar .....	41
Figura 9 -	(a) Emissões de CO <sub>2</sub> por setor em 1990 (b) Emissões de CO <sub>2</sub> por setor em 1994 .....	44
Figura 10 -	(a) Emissões de CH <sub>4</sub> por setor em 1990 (b) Emissões de CH <sub>4</sub> por setor em 1994 .....	44
Figura 11 -	Comparação de efeito estufa: (a) comparação de emissão de GEE sem geração de energia; (b) comparação de emissão GEE com geração de energia .....	49
Figura 12 -	Foto da unidade MAT .....	52
Figura 13 -	Diagrama em bloco da unidade MAT .....	52
Figura 14 -	Adição de amostra e lâ de vidro dentro do reator .....	54
Figura 15 -	Conexão do condensador ao reator e deste ao fornecimento de gás nitrogênio .....	54
Figura 16 -	Colocação do reator dentro do forno da unidade MAT .....	54
Figura 17 -	Cabo de amarração .....	60
Figura 18 -	Cabo de borracha .....	60
Figura 19 -	Correia emborrachada .....	60
Figura 20 -	Embalagem plástica .....	61
Figura 21 -	Sacaria de produtos químicos .....	61
Figura 22 -	Amostra composta .....	61
Figura 23 -	Curvas de TG /DTG – DTA da amostra Am1 - cabo de amarração (TG em verde, DTG em azul e DTA em vermelho) .....	63

Figura 24 - Curvas de TG/DTG da amostra Am 2 - cabo de borracha (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) .....	64
Figura 25 - Curvas de TG/DTG – DTA da amostra Am 3 - correia emborrachada (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) .....	65
Figura 26 - Curvas de TG/DTG–DTA da amostra Am 4 - embalagem plástica (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) .....	66
Figura 27 - Curvas de TG/DTG–DTA da amostra Am 5 - sacaria de produtos químicos (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) .....	67
Figura 28 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 1 em diferentes temperaturas .....	69
Figura 29 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 1 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	70
Figura 30 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am1 pirolisa em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	72
Figura 31 - Espectro de massas do pico 1 da Am 1 .....	73
Figura 32 - Espectro de massas do pico 2 da Am 1 .....	73
Figura 33 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 2 em diferentes temperaturas .....	75
Figura 34 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 2 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	76
Figura 35 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am2 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	78
Figura 36 - Espectro de massas do pico 1 da Am 2 .....	79
Figura 37 - Espectro de massas do pico 2 da Am 2 .....	79
Figura 38 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 3 em diferentes temperaturas .....	81
Figura 39 - Espectro de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 3 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	82
Figura 40 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 3 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	84
Figura 41 - Espectro de massas do pico 1 da Am 3 .....	85

Figura 42 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 4 em diferentes temperaturas .....	86
Figura 43 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 4 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	87
Figura 44 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 4 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	89
Figura 45 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 5 em diferentes temperaturas .....	91
Figura 46 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 5 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	92
Figura 47 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 5 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	94
Figura 48 - Espectro de massas do pico 1 da Am 5 .....	95
Figura 49 - Espectro de massas do pico 2 da Am 5 .....	95
Figura 50 - Espectro de massas do pico 3 da Am 5 .....	95
Figura 51 - Espectro de massas do pico 4 da Am 5 .....	96
Figura 52 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 6 em diferentes temperaturas .....	98
Figura 53 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 6 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	99
Figura 54 - Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 6 pirolisa em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C .....	101
Figura 55 - Curva de rendimento de metano e dióxido de carbono gerados na pirólise da amostra composta. ....	103
Figura 56 - Curva de rendimento de gases H <sub>2</sub> e C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> gerados na pirólise da amostra composta .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Geração per capita de RSU em alguns países do mundo .....	19
Tabela 2 -	Estimativa de geração de RSU no Brasil e por região.....	21
Tabela 3 -	Geração de RSI no Brasil .....	22
Tabela 4 -	Poluentes normalmente presentes nos gases de combustão durante a incineração de RSU .....	27
Tabela 5 -	Pirólise de RSU .....	34
Tabela 6 -	Percentual dos subprodutos de pirólise de pneus em função das variáveis temperatura, fluxo de gás e tamanho da partícula .....	35
Tabela 7 -	Emissões de CH <sub>4</sub> provenientes da disposição de resíduos sólidos em aterros de 1990 a 1994 .....	46
Tabela 8 -	Cenários propostos por Sandulescu para a Cidade de Bucareste na avaliação dos GEE gerados no gerenciamento de RSU .....	47
Tabela 9 -	Condições de análise do líquido pirolítico por CGAR para quantificação do óleo diesel .....	56
Tabela 10 -	Condições de análise do líquido pirolítico por CG/EM .....	57
Tabela 11 -	Condições de análise do líquido pirolítico por CGAR .....	58
Tabela 12 -	Identificação das amostras e seu principal polímero base .....	59
Tabela 13 -	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 1 em diferentes temperaturas .....	68
Tabela 14 -	Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 1.....	74
Tabela 15 -	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 2 em diferentes temperaturas .....	74
Tabela 16 -	Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 2 .....	80
Tabela 17 -	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 3 em diferentes temperaturas .....	80
Tabela 18 -	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 4 em diferentes temperaturas .....	85

Tabela 19 -	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 5 em diferentes temperaturas .....	90
Tabela 20 -	Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 5 em 450, 500 e 550°C .....	96
Tabela 21	Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 6 em diferentes temperaturas .....	97
Tabela 22 -	Resultados da análise dos gases da amostra composta .....	102

# SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>Resíduos Sólidos</b> .....	18
1.1.1	<u>Geração dos resíduos sólidos</u> .....	19
1.1.2	<u>Geração dos resíduos sólidos industriais e de <i>offshore</i> da Bacia de Campos</u> .....	21
1.1.3	<u>Gerenciamento de resíduos sólidos</u> .....	23
<b>1.2</b>	<b>Tratamento térmico de resíduos sólidos</b> .....	25
1.2.1	<u>Incineração</u> .....	25
1.2.2	<u>Pirólise</u> .....	30
1.2.2.1	Fatores que influenciam na pirólise .....	32
1.2.2.2	Tipos de reatores de pirólise .....	35
<b>1.3</b>	<b>Gerenciamento de resíduos sólidos e o efeito estufa</b> .....	39
1.3.1	<u>Emissões de gases que agravam o efeito estufa</u> .....	42
1.3.2	<u>Conseqüências do aumento do efeito estufa</u> .....	45
1.3.3	<u>Emissão de GEE</u> .....	46
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
<b>2.1</b>	<b>Produtos químicos</b> .....	50
<b>2.2</b>	<b>Equipamentos</b> .....	50
<b>2.3</b>	<b>Amostras</b> .....	51
<b>2.4</b>	<b>Procedimentos</b> .....	51
2.4.1	<u>Pirólise das amostras</u> .....	51
2.4.2	<u>Análise por Espectrofotometria no Infravermelho</u> .....	55
2.4.3	<u>Análise por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)</u> .....	55
2.4.4	<u>Caracterização Preliminar do Líquido Pirolítico por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas</u> .....	56
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	59
<b>3.1</b>	<b>Amostras</b> .....	59
<b>3.2</b>	<b>Pirólise</b> .....	62

3.2.1	<u>Análise Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA)</u> .....	62
3.2.1.1	Amostra Am 1 (cabo de amarração) .....	63
3.2.1.2	Amostra Am 2 (cabo de borracha) .....	64
3.2.1.3	Amostra Am 3 (correia emborrachada) .....	65
3.2.1.4	Amostra Am 4 (embalagem plástica) .....	66
3.2.1.5	Amostra Am 5 (sacaria de produtos químicos) .....	67
3.2.2	<u>Resultados da pirólise das amostras em diferentes temperaturas</u> .....	67
3.2.2.1	Cabo de amarração .....	68
3.2.2.2	Cabo de borracha .....	74
3.2.2.3	Correia emborrachada .....	80
3.2.2.4	Embalagem plástica .....	85
3.2.2.5	Sacaria de produtos químicos .....	90
3.2.2.6	Amostra Composta .....	97
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	105
<b>5</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	106
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	107

## INTRODUÇÃO

A problemática ambiental representada pelo Efeito Estufa vem preocupando Comunidades Científicas e Governos ao longo das últimas décadas, em especial após agosto de 1990, com a divulgação do primeiro relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), que relacionou a atividade humana ao efeito estufa. Esse relatório teve grande influência no encaminhamento da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática (“United Nations Framework Convention on Climate Change” - UNFCCC), realizada durante a Eco-92, no Rio de Janeiro, conhecida como Cúpula da Terra (BNDES, 1999).

O relatório aponta os, assim chamados, Gases do Efeito Estufa (GEE) como os responsáveis diretos pelo aquecimento global devido ao aumento de sua concentração na atmosfera. Entre os principais gases identificados como GEE, destacam-se o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>).

O aumento da concentração dos GEE ocorre por diversas causas, algumas das quais fora do alcance da atuação humana, como por exemplo, as erupções vulcânicas. Outras se encontram perfeitamente dentro de nossas possibilidades de intervenção, muito embora demandando para tal, custos e sacrifícios aos quais nem sempre os governos, por razões de diversas ordens, estão dispostos a aquiescer. Entre as principais fontes antrópicas geradoras de GEE, contam-se: a queima de combustíveis fósseis, a atividade agropecuária e as queimadas de florestas (MCT, 2006). Além dessas, as emissões provenientes do gerenciamento inadequado de resíduos sólidos urbanos (RSU) têm se mostrado relevante e alvo de estudos em diversos países no mundo (AYALON, 2001; AUMONIER, 1996; ESCHENROEDER, 2001; LEÃO, 1998; PIPATTI, 1996; SANDULESCU, 2004). O aumento desenfreado do consumo é um forte fator de pressão para o aumento dos resíduos e, conseqüentemente, de toda sua cadeia de geração de GEE.

Face à essa conscientização e às pressões externas e internas por ela causadas, bem como ao esgotamento da capacidade dos aterros sanitários, cada vez mais governos e empresas ambientalmente responsáveis vêm, dentro do conceito de desenvolvimento sustentável, gerando conhecimento científico e implementando metodologias em acordo com esse conhecimento, para gerenciar esses resíduos de forma a reduzir sua “pegada ecológica” no planeta.

Considerada a importância crescente da Indústria *Offshore* – responsável pela quase totalidade da produção de petróleo no Brasil que, por sua vez, corresponde a cerca de 30% de

sua matriz energética – bem como sua rápida e exponencial expansão, com conseqüente incremento de geração de resíduos, nesse caso especialmente perigosos, entendemos que seja de especial interesse a avaliação de métodos mais adequados de disposição final desse rejeito. Apenas na Bacia de Campos, principal produtora de petróleo, são geradas em média mais de 60 t/d de resíduos (MONI, 2003).

Inserida nesse contexto, a técnica da pirólise, que consiste basicamente de uma degradação térmica em ambiente deficiente de oxigênio, tem sido estudada e apresentada como alternativa viável para o tratamento de diversos rejeitos.

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de pirólise de resíduos sólidos industriais poliméricos da indústria offshore de E&P (exploração e produção) de petróleo, sob diferentes temperaturas, visando a avaliação do potencial energético dos produtos gerados, bem como seu impacto do ponto de vista da geração de Gases de Efeito Estufa (GEE).

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Resíduos Sólidos

Segundo a Norma Brasileira (NBR) 1004 compilada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os resíduos sólidos podem ser definidos como sólidos ou semi-sólidos que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

A Norma NBR 1004 classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, o que envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e suas características. Os resíduos são classificados em duas classes: perigosos e não-perigosos e esta última ainda é subdividida em não-inerte e inerte (Figura 1) (ABNT, 2004).

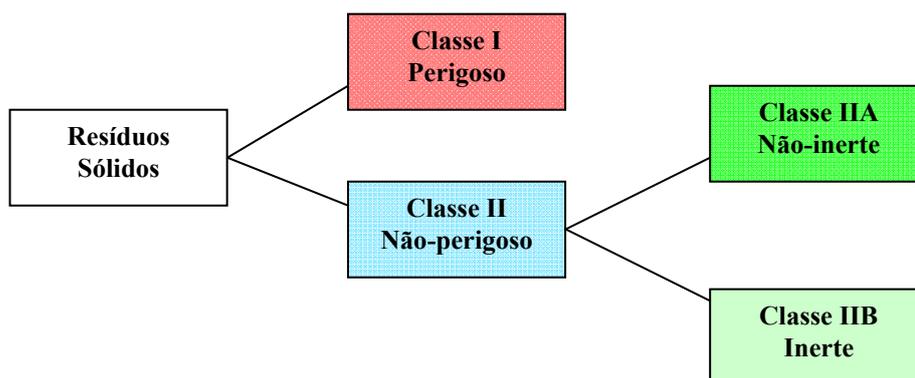


Figura 1 – Classificação dos resíduos (ABNT, 2004)

### 1.1.1 Geração dos resíduos sólidos

A geração de resíduos é tão antiga quanto a humanidade, mas nos primórdios dos tempos, o homem era nômade e havia muito espaço. A densidade demográfica na Terra era muito baixa e os resíduos gerados eram absorvidos pela natureza. Com o crescimento populacional e o progresso tecnológico, houve grande aumento na geração de resíduos pela produção e consumo de bens e serviços.

Estima-se que cerca de dois milhões de toneladas de resíduos sólidos sejam gerados diariamente no mundo (RAMOS, 2004). As atividades industriais e a elevada concentração populacional nas grandes cidades, principalmente dos países industrializados, produzem grande quantidade de resíduos. A Tabela 1 mostra a geração *per capita* de resíduos sólidos urbanos (RSU) em alguns países com os mais variados níveis sócio-econômicos e culturais (RAMOS, 2004).

Tabela 1 – Geração per capita de RSU em alguns países do mundo

<b>PAÍSES</b>	<b>GERAÇÃO de RSU (kg/hab/dia)</b>
Canadá	1,9
Estados Unidos	1,5
Holanda	1,3
Suíça	1,2
Japão	1,0
Europa (outros)	0,9
Índia	0,4
Equador	0,73
Bolívia	0,56
Colômbia	0,74
Costa Rica	0,66
Guatemala	0,5
Uruguai	0,75

(Ramos, 2004)

Existe uma relação entre a quantidade e a composição dos resíduos sólidos produzidos e à condição cultural, geográfica, sócio-econômica e de desenvolvimento industrial de cada país. A Figura 2 ilustra a composição média dos resíduos sólidos típicos, gerados em países de diferentes níveis de desenvolvimento econômico. É observado que a fração dos resíduos que corresponde à matéria vegetal diminui à medida que o nível de desenvolvimento econômico aumenta (BAIRD, 2002).

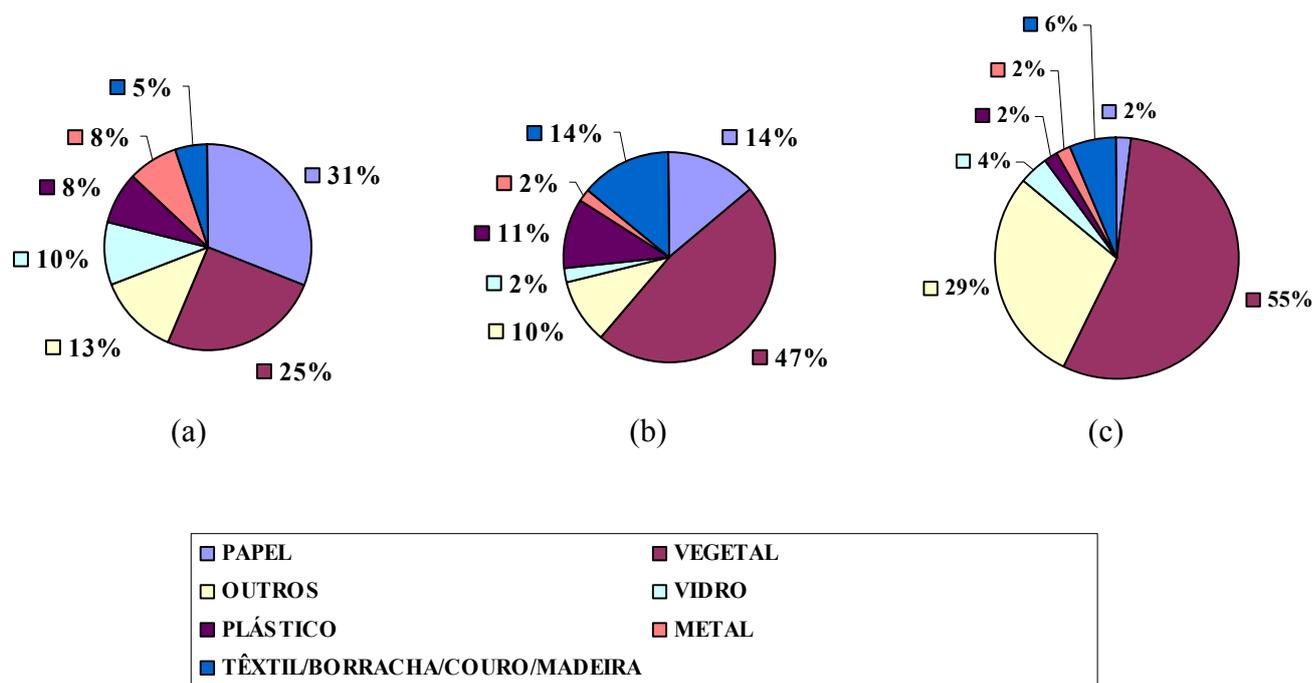


Figura 2 – Composição média típica de resíduos sólidos em países de diferentes níveis de desenvolvimento: (a) países industrializados; (b) países de renda média; (c) países de baixa renda (Baird, 2002)

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), de 2000, o Brasil com uma população de cerca de 170 milhões de habitantes, produz diariamente 228.413 toneladas de RSU com uma média *per capita* de 1,35 kg/dia. A Tabela 2 apresenta a população brasileira e sua distribuição regional, a quantidade de RSU gerados diariamente por região e por pessoa (JUCA, 2002; RAMOS, 2004).

Pode-se observar uma discrepância na geração de RSU entre as regiões, destacando-se a região Sudeste como a maior geradora.

Tabela 2 – Estimativa de geração de RSU no Brasil e por região

	População total		Geração de resíduos (tonelada/dia)		Geração per capita (kg/hab/dia)
	Valor	Percentual (%)	Valor	Percentual (%)	
<b>Brasil</b>	169.799.170	100,0	228.413	100,0	1,35
<b>Norte</b>	12.900.704	7,6	11.067	4,8	0,86
<b>Nordeste</b>	47.741.711	28,1	41.558	18,2	0,87
<b>Sudeste</b>	72.412.411	42,6	141.617	62,0	1,96
<b>Sul</b>	25.107.616	14,8	19.875	8,7	0,79
<b>Centro-oeste</b>	11.636.728	6,9	14.297	6,3	1,23

(JUCA, 2002).

### 1.1.2 Geração dos resíduos sólidos industriais e de *offshore* da Bacia de Campos

Especificamente sobre os dados de geração de resíduos sólidos industriais (RSI) no Brasil, poucas informações encontram-se disponíveis na literatura.

Segundo ABRELPE (2007), a partir dos inventários sobre geração de RSI realizados nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Paraná, Pernambuco, Goiás, Ceará e Minas Gerais, cerca de 86,5 milhões de toneladas de RSI foram gerados. Deste montante, 3,7 milhões de toneladas são de RSI perigosos. Este resultado é mostrado na Tabela 3. Também segundo a ABRELPE (2004), cerca de 2 milhões de toneladas de RSI perigosos foram geradas em 2003 e somente 70% destes foram tratados. Portanto, uma parcela significativa de resíduos gerados no país necessita de formas de tratamento e destinação final adequada.

Tabela 3 – Geração de RSI no Brasil

UF	Classe I (t/ano)	Classe II (t/ano)	Total (t/ano)
AC*	5.500	112.765	118.265
AP*	14.341	73.211	87.552
CE*	115.238	393.831	509.069
GO*	1.044.947	12.657.326	13.702.273
MG*	828.183	14.337.011	15.165.194
PE*	81.583	7.267.930	7.349.513
RS*	182.170	946.900	1.129.070
PR**	634.543	15.106.393	15.740.936
RJ**	293.953	5.768.562	6.062.515
SP**	535.615	26.084.062	26.619.677
<b>Total</b>	<b>3.736.073</b>	<b>82.747.991</b>	<b>86.484.064</b>

\* Inventários Estaduais de RSI

\*\* Panorama de Estimativas de Geração de Resíduos Industriais - ABETRE/FGV (ABRELPE, 2007)

Vários tipos de resíduos sólidos, de diferentes classes, são gerados nas instalações *offshore*. No trabalho de Oliveira (2006) foi realizado um levantamento quantitativo dos resíduos gerados em toda a Bacia de Campos, no período compreendido entre janeiro e julho de 2005, o qual foi baseado em informações registradas no Sistema de Gerenciamento de Resíduos (SIGRE)<sup>1</sup>.

O levantamento indicou a geração de cerca de 20 mil toneladas de resíduos *offshore*, sendo que aproximadamente 36% desta geração corresponde a resíduos economicamente recicláveis, classe IIb segundo a NBR 10.004. Estes resíduos foram encaminhados para empresas de reciclagem que atendem ao programa de responsabilidade social da Petrobras. Os demais, classificados como classe I e II, totalizando cerca de 64% da geração, são destinados de acordo com o programa de gerenciamento de resíduos da Petrobras em conformidades com as diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais FEEMA e IBAMA.

Do total de resíduos gerados, cerca de 23% - que equivalem a algo em torno de 21t/d - correspondem a resíduos de madeira, pneus, embalagem plástica, lixo comum, flutuadores de *riser*, sucata plástica, borra oleosa, carepas de tinta e ferrugem, resíduos contaminados com óleo ou produtos químicos, sacarias de produtos químicos, lodo de esgoto sanitário e tintas fora de uso, constituídos de polímeros orgânicos, naturais ou sintéticos, ou de materiais de

<sup>1</sup> Ferramenta de gestão ambiental da Petrobrás alimentada com dados sobre a geração, recebimento e destinação final dos resíduos das instalações marítimas da Bacia de Campos.

base orgânica, todos com potencial energético. O resíduo denominado sucata plástica apresenta grande diversidade e é subdividido em amostras individuais identificadas como: tubo de borracha, cabo de borracha, cabo de amarração, mangueira plástica, correia emborrachada e tubo de conduíte.

Dentro da indústria *offshore* - que inclui unidades de perfuração, produção e completação; embarcações de apoio de diversos tipos; navios-cisterna e aliviadores entre outros - assim como nas instalações em terra, diversos tipos de efluentes líquidos, emissões atmosféricas e resíduos sólidos de diferentes classificações são gerados. Isso demanda um adequado gerenciamento a fim de que não causem impactos maiores do que os considerados aceitáveis dentro do ordenamento jurídico dos Estados em cujas águas essas unidades se encontrem.

### 1.1.3. Gerenciamento de resíduos sólidos

A gestão de resíduos sólidos engloba desde o controle, produção, armazenamento, coleta, transferência e transporte, processamento, tratamento e destinação final, de acordo com os melhores princípios de preservação da saúde pública, economia, engenharia, conservação dos recursos e outros princípios ambientais (RUSSO, 2003).

O acelerado processo de urbanização, aliado ao consumo crescente de produtos menos duráveis e/ou descartáveis, provocou um sensível aumento do volume e da diversificação dos resíduos sólidos gerados e sua concentração espacial. Desse modo, o encargo de gerenciar o resíduo sólido tornou-se uma tarefa urgente e que demanda ações diferenciadas e articuladas as quais levem em conta a qualidade de vida da população e a preservação do meio ambiente através do controle da qualidade da água, solo e ar.

Atendendo ao preceituado no capítulo 21 da Agenda 21<sup>1</sup> aprovado na sessão plenária de 14 de junho de 1992 da Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente e Desenvolvimento, tanto os países mais industrializados como os países em desenvolvimento devem dar maior prioridade à investigação e desenvolvimento, transferência tecnológica, educação e investimento dos setores público e privado para uma adequada gestão dos resíduos sólidos.

---

<sup>1</sup> Agenda 21 é um programa de ação para viabilizar a adoção do desenvolvimento sustentável e ambientalmente racional em todos os países.

Dentro desse contexto, os países devem seguir estratégias cujos princípios são os da adoção de sistemas integrados para minimização dos impactos causados pelos resíduos que incluam redução na fonte e reciclagem; compostagem; incineração; aterro sanitário; programas de educação ambiental e de participação comunitária (RUSSO, 2003).

A destinação adequada a ser dada aos resíduos sólidos ainda é um problema. A grande diversidade dos resíduos, principalmente os industriais, assim como a diferença nas concentrações dos poluentes em cada um deles, dificultam a escolha da melhor gestão para cada caso. Além disso, fatores econômicos também exercem grande influência na escolha do destino final do resíduo (MARIANO, 2005).

A EPA considera o tratamento de um resíduo perigoso como sendo “qualquer método, técnica ou processo que provoque mudanças de caráter físico ou biológico da composição desse resíduo, transformando-o em resíduo não perigoso, seguro para o transporte, adequado para reutilização, armazenamento, ou que lhe reduza o volume” (MARIANO, 2005).

Dentre os processos para eliminação de periculosidade dos resíduos sólidos normalmente usados na indústria, como os físicos, químicos, biológicos e térmicos, este último tipo é vantajoso quando comparado aos demais porque é menos dependente da especificidade do produto a tratar (FORMOSINHO et al, 2000).

Tecnologias de tratamento térmico têm sido amplamente utilizadas por muitos países desenvolvidos como Alemanha, Japão, Suíça e Estados Unidos para a redução de peso e volume de resíduos que serão submetidos à destinação final em aterro (FORMOSINHO et al, 2000).

A eliminação da periculosidade e redução de volume não são os únicos fatores relevantes para a escolha do tratamento térmico. Esse também permite a recuperação de parte da energia gerada pela queima dos resíduos com geração de eletricidade e/ou vapor, antes da disposição final (MENEZES, 2005).

Segundo Johnke (1998), os processos de tratamento térmico ainda são, em sua quase totalidade, liderados pela incineração, seguido da pirólise, gaseificação em leito fluidizado, processos de fusão e processos a plasma térmico.

## **1.2 Tratamento térmico de resíduos sólidos**

### 1.2.1. Incineração

A incineração como destino final de RSU é uma prática muito antiga. Com o advento da Revolução Industrial ocorreu a expansão das cidades e a criação de aglomerados populacionais no entorno das áreas industriais. Com isso, ocorreu aumento da geração de resíduos tanto de origem industrial quanto doméstica, criando problemas relacionados às condições sanitárias mínimas das áreas habitacionais, problemática esta que passou a exigir soluções urgentes (CAMILO, 2003; INCINERAÇÃO ONLINE, 2008).

No ano de 1874, na cidade de Nottingham, Inglaterra, construiu-se a primeira unidade incineradora de RSU. Já em 1989, existiam no mundo aproximadamente 3000 incineradores com uma capacidade média de 200 toneladas por dia (CAMILO, 2003; MENEZES, 2000; HENRIQUES, 2004).

No Brasil, a incineração de resíduos teve início em 1896 com a instalação do primeiro incinerador municipal de RSU na cidade de Manaus. Um equipamento similar foi instalado em Belém, e outro em São Paulo, em 1913. Estes incineradores tinham capacidade média de processo entre 40 a 60 toneladas por dia. A partir de 1970, foi iniciada a fase de implantação de incineradores especificamente desenvolvidos para o tratamento de resíduos especiais como aeroportuários, hospitalares, industriais e outros perigosos (CAMILO, 2003; HENRIQUES, 2004).

A tecnologia de incineração de RSU no mundo evoluiu ao longo do tempo. Antes da década de 50, as plantas existentes ainda eram rudimentares, tendo havido um primeiro estágio de evolução naquelas instaladas entre 1950 e 1965; mas nesta fase, a sua função única ainda era a redução do volume do resíduo. Entre 1965 e 1975 começaram a aparecer os primeiros sistemas de proteção ao meio ambiente e surgiu também o interesse na recuperação do calor desprendido para a geração de energia e de plantas de grande capacidade. O período de 1975 a 1990, é caracterizado, no mundo desenvolvido, pela melhoria da performance energética e pelo desenvolvimento das normas de proteção ambiental dos incineradores. Neste período, são introduzidos os sistemas complexos de lavagem de gases para reduzir as emissões de gases ácidos e metais pesados. A partir de 1990, ampliam-se as pressões dos

movimentos verdes e surgem tecnologias para remoção de outros poluentes como NO<sub>x</sub>, dioxinas e furanos (HENRIQUES, 2004).

A incineração consiste, basicamente, num processo de oxidação por combustão controlada (BAIRD, 2002; RAMOS, 2004), onde os resíduos incinerados são convertidos basicamente em gases, cinzas e escórias. Neste processo, há redução média em 90% do volume e 75% do peso, além da redução da toxicidade do material incinerado.

As temperaturas do processo variam de 800 a 1300 °C e ocorre em atmosferas fortemente oxidantes, com excesso de oxigênio em torno de 10 a 25% acima das necessidades de queima dos resíduos para garantir a combustão completa (PACHECO, 2003; OLIVEIRA, 2006). O processo é controlado por três variáveis importantes (ROCCA, 1993):

- ✓ Temperatura - É a quantidade de energia fornecida necessária para que haja quebra e recombinação das moléculas;
- ✓ Tempo de residência - É o tempo ideal que os resíduos devem ficar na temperatura adequada para que as reações de oxidação aconteçam
- ✓ Turbulência - Indica o grau de mistura do resíduo com o oxigênio.

Além dessas variáveis, também é importante saber qual a composição química e o teor de umidade do resíduo, pois o poder calorífico específico do resíduo e a umidade do mesmo interferem diretamente no rendimento do processo. Se a umidade for elevada ou se o poder calorífico for baixo, será necessária maior energia para a combustão dos resíduos. Por outro lado, RSU com materiais que apresentem poder calorífico muito variável pode dificultar o controle de temperatura do incinerador (CAMILO, 2003).

O grande problema da incineração são os subprodutos gerados, que por vezes são até mais tóxicos que os resíduos não incinerados necessitando assim de grande controle operacional. Dependendo da variabilidade da composição do resíduo, tecnologia da unidade e parâmetros de operação, estes podem liberar gases ácidos (HCl, HF, SO<sub>2</sub>, e NO<sub>x</sub>), partículas contaminadas com metais pesados (Cd, Hg), compostos orgânicos não voláteis, dioxinas e furanos e produtos da combustão incompleta como por exemplo, CO. A Tabela 4 apresenta os poluentes normalmente presentes nos gases de combustão durante a incineração de RSU (MENEZES, 1999).

Tabela 4 - Poluentes normalmente presentes nos gases de combustão durante a incineração de RSU

Poluentes gerados no processo de incineração de RSU		Tipo de RSU
Categoria	Substância	
Poeiras	Fuligem, cinzas, sal	Todos os resíduos
Gases	Ácido clorídrico	PVC, sal de cozinha
	Dióxido de enxofre	Papeis, pigmentos, lama, borracha
	Ácido fluorídrico	Isoladores, teflon, sprays, refrigerantes
	Óxidos de nitrogênio	Têxteis, nylon, proteínas, reações secundárias.
	Brometo de hidrogênio	Componentes eletrônicos, têxteis não-inflamáveis
Metais pesados	Chumbo	Baterias, tintas, cortinas
	Zinco	Baterias, tintas, material galvanizado
	Cadmo	Baterias, materiais sintéticos
	Mercúrio	Baterias, termômetros, amalgamas
Organoclorados	Dioxinas e furanos	Cavacos de madeira, pesticidas, compostos clorados, reações secundárias.

(MENEZES, 1999)

A incineração, especialmente a de RSU, foi apontada durante a década de 80 e início de 90, como uma das principais fontes de dioxinas e furanos, estimando-se algo em torno de 40 a 80% das emissões. Durante a década de 90, houve avanços nas tecnologias para controle das emissões acarretando na redução significativa de dioxinas lançada na atmosfera. O problema é que esta redução resultou em um aumento correspondente nos níveis de dioxinas presentes nas cinzas (ALLSOPP, 2007). Assim como as dioxinas, a redução de lançamento de metais pesados nas chaminés também resultou no aumento correspondentes destes compostos nas cinzas. Cinzas estas que muitas vezes não são corretamente dispostas causando a contaminação do solo e de lençóis freáticos (ALLSOPP, 2007).

Tecnicamente, o funcionamento da maioria dos incineradores ocorre em 2 estágios (Figura 3). Inicialmente, o resíduo é queimado na câmara primária, a uma temperatura que

varia de 800 a 1000°C. Os gases e partículas geradas nesta câmara são então encaminhados para a câmara secundária onde são novamente queimados a uma temperatura que varia de 850 a 1250°C. Os gases e o material particulado provenientes desta segunda etapa são então resfriados e tratados antes de serem lançados para a atmosfera (HENRIQUES, 2004).

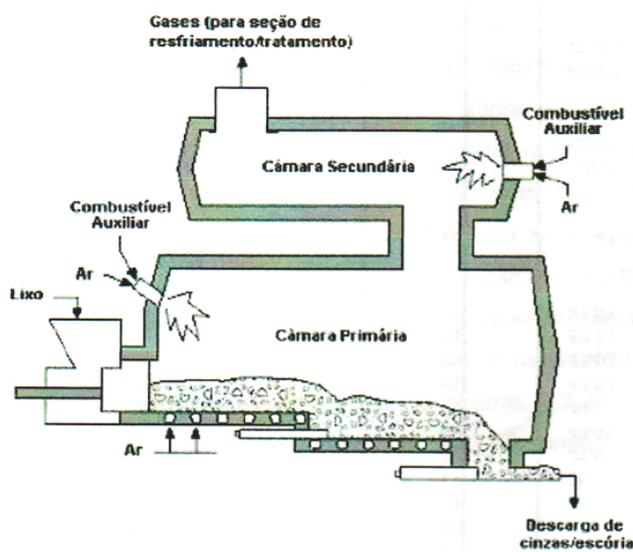


Figura 3 – Esquema de um incinerador (HENRIQUES, 2004)

Existem vários tipos de incineradores, entretanto, no caso de RSU o mais comum é o comuns é o incinerador de forno rotatório (BAIRD, 2002).

Este tipo de equipamento se caracteriza pelo fato de apresentar grande flexibilidade operacional, pois permite incinerar resíduos sólidos, líquidos e semi-sólidos. São incineradores cilíndricos, revestidos internamente com material refratário, apresentando ligeira inclinação em relação ao plano horizontal (cerca de 5°). Os resíduos são introduzidos no interior na primeira câmara que gira lentamente e assim o material que não é queimado fica continuamente exposto as condições oxidantes. O tempo que os resíduos ficam nesta câmara varia em torno de uma hora e a fração volátil convertida em gases é levada para a câmara de combustão secundária, não rotatória, na qual os gases permanecem por um período de pelo menos dois segundos, tornando a destruição das moléculas orgânicas praticamente completa. Em algumas instalações os resíduos líquidos podem ser introduzidos diretamente nesta câmara como combustível. Este tipo de incinerador pode ser operado com temperaturas

superiores a 1400°C, o que é muito importante para destruição de compostos termicamente estáveis como os PCBs e permite a remoção contínua das cinzas sem interferir na combustão. Seu custo de instalação e manutenção é alto necessitando de cuidados em sua operação para evitar danos aos refratários, principalmente por choque térmico (Figura 4) (MENEZES, 1999).

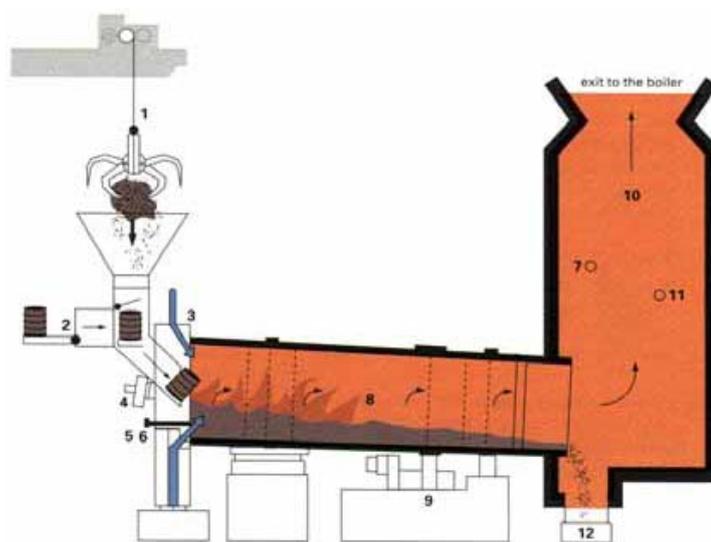


Figura 4 - Esquema de um forno rotatório (MENEZES, 1999)

### 1.2.2. Pirólise

O processo de pirólise surgiu, conceitualmente, por volta de 1897, quando Max Plank<sup>1</sup> demonstrou a conexão fechada entre a Segunda Lei da Termodinâmica e o conceito de Irreversibilidade, o que foi usado mais tarde por C. Caratheodory<sup>2</sup> estabelecendo o conceito de Parede Adiabática. Este conceito permitiu a construção de sistemas térmicos mais eficientes como os reatores e as caldeiras, incluindo a pirólise neste processo (AIRES, *ET AL*, 2003; NETSABER, 2008).

Em 1926, F. Winkler, na Alemanha, realizou as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos. Os alemães, próximo ao final da Segunda Guerra Mundial usaram os estudos de Winkler e produziram gases combustíveis como metano e isobutano a partir do RSU para movimentar suas frotas. Em seguida, em 1929 nos Estados Unidos, a empresa *US Bureau of Mines* desenvolveu um protótipo para carbonização de carvão e o aproveitaram para pirolisar pneus obtendo gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos. Como os resultados foram bons, resolveram também pirolisar outros produtos como plásticos e resíduos de curtume (AIRES et al, 2003).

Em 1967, E. R. Kaisers e S. B. Friedman mostraram, a partir de pesquisas com reatores pirolíticos, onde usaram exclusivamente RSU, que este processo é energeticamente auto-sustentável, não necessitando de energia externa. Outra pesquisa, também usando RSU urbano, foi desenvolvida por W. S. Sanner em 1970, nos Estados Unidos (AIRES et al, 2003). Foram testados três tipos de resíduos sólidos: (1) RSU selecionado e moído; (2) resíduo sólido de processamento de plásticos e (3) resíduo sólido industrial selecionado e finamente moído. Esta pesquisa demonstrou que, dentre os resíduos estudados, o RSU era o que apresentava melhor poder calorífico, em torno de 3,27 milhões de kcal/t, confirmando que o processo era auto-sustentável do ponto de vista energético (AIRES et al, 2003).

A partir de 1973, com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada mas, apesar dos esforços empreendidos, muitos foram as dificuldades encontradas para seu desenvolvimento em escala comercial. Na década de 80, a pesquisa de pirólise foi reavivada com o surgimento de novos projetos nos EUA, alguns dos quais passaram a operar em escala industrial. Um dos primeiros projetos, chamado Landgard-Monsanto, instalado no

---

<sup>1</sup> Físico contemporâneo considerado o criador da teoria quântica.

<sup>2</sup> Constantin Carathéodory – matemático germânico, deu contribuições significantes no cálculo de variações, na teoria do ponto medida fixa, e para a teoria de funções de uma variável real.

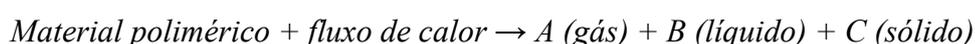
município de Baltimore, Maryland, foi projetado com objetivo exclusivo de solucionar problemas da destinação final do RSU e apresentava capacidade para processar 1000 toneladas/dia. Na mesma década, foi instalado o sistema Torrax na Disneylândia, com capacidade de processar 100 toneladas/dia. Este sistema era usado para produção de energia para aquecimento de água de calefação, e para refrigeração do parque (AIRES et al, 2003).

No Brasil, a Petrobrás que há anos explora o xisto betuminoso em sua unidade de São Mateus do Sul-PR, instalou em 1998 uma usina de reprocessamento de xisto, pirolisando-o juntamente com resíduos de pneus para a produção de óleo e gás combustíveis como GLP, além da recuperação do enxofre (ANDRIETTA, 2002).

A pirólise pode ser definida como um processo de degradação endotérmica de matéria orgânica em atmosfera isenta ou deficiente de agente oxidante, como oxigênio, abaixo do limite estequiométrico de combustão (OJOLÓ et al, 2004; GÓMEZ, 2008; BAGGIO et al, 2007).

Enquanto na incineração os hidrocarbonetos contidos nos RSU são convertidos, a altas temperaturas, basicamente em gases inorgânicos, na pirólise eles são degradados em hidrocarbonetos de menor peso molecular, que podem ser usados como combustíveis, novos materiais e também monômeros (BAGGIO et al, 2007).

Os subprodutos da pirólise podem ser divididos em três grupos de acordo com seguinte equação (LIPTAK, 1999; BAGGIO et al, 2007):



A composição dos gases (fração A) geralmente é composta por CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e vários hidrocarbonetos saturados e insaturados C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>.

A fração líquida ou líquido pirolítico (fração B) contém uma variedade de compostos químicos, tais como resinas, ácidos, álcoois, hidrocarbonetos, fenóis, aromáticos e aldeídos, dependendo do material de origem, de elevado poder calorífico.

A fração sólida contém resíduos carbonáceos derivados da decomposição térmica de componentes orgânicos e carvão de elevada pureza (*char*) e ainda por vidros, metais e outros materiais inertes (escória) e cinzas, oriundas de material inorgânico. Seu poder calorífico é comparável ao do lignito e do coque.

Genericamente, um reator pirolítico possui um gradiente de temperatura onde se pode observar as seguintes zonas específicas (Figura 5) (ANDRIETTA, 2002):

1. Zona de secagem: a secagem do resíduo ocorre em duas regiões definidas como: (i) região de pré-secagem e (ii) região de secagem. As temperaturas nesta zona são mantidas na faixa de 100 a 150 °C pelos gases provenientes da

zona de pirólise que são reaproveitados no sistema. Esta etapa é de suma importância, pois a umidade presente nos resíduos diminui a eficiência da pirólise. Nesta zona, são coletados os produtos gasosos da pirólise.

2. Zona de pirólise: Nesta zona, ocorrem a volatilização e a fusão do resíduo, além dos processos químicos oxidativos. As temperaturas variam de 150 a 1600 °C.
3. Zona de resfriamento: zona onde são coletados os produtos pesados (resíduos da pirólise) (char, cinzas e escória).

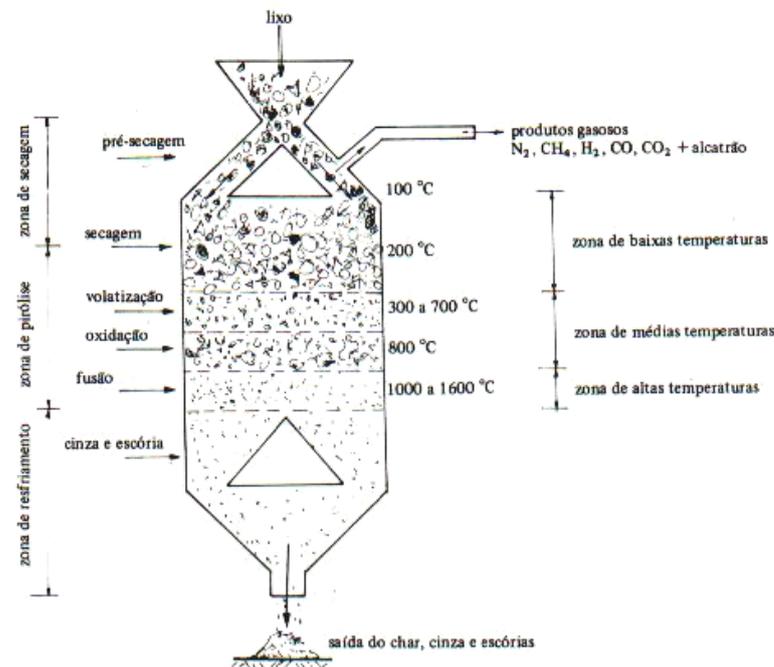


Figura 5 – Esquema de um reator pirólítico (GEOCITIES, 2008)

### 1.2.2.1. Fatores que influenciam na pirólise

Vários estudos indicam que a natureza e quantidade dos produtos gerados no processo de pirólise são dependentes das propriedades dos resíduos, como por exemplo: natureza química; teor de umidade; tamanho e formato das partículas. Além destes parâmetros inerentes do resíduo, os produtos de pirólise também são influenciados por parâmetros de processamento, tais como temperatura de pirólise, a taxa de aquecimento e o tempo de residência do resíduo no forno e granulometria do mesmo, dentre outros (MATSUZAWA et

al, 2004; PITO et al, 1999; LI et al, 1999; SORUM et al, 2001; DEMIRBAS, 2004; BARBOOTI et al, 2004).

#### *Taxa de aquecimento e temperatura de processo*

Segundo Liptak (1999), os produtos resultantes da decomposição térmica de um mesmo resíduo orgânico são influenciados pela temperatura máxima de pirólise e pela taxa de aquecimento para se atingir esta temperatura. A pirólise em baixas taxas de aquecimento e temperatura menores, geram moléculas de alto peso molecular e termicamente estáveis e conseqüentemente mais difícil de serem destruída. A formação destas moléculas de alto peso molecular ocorre pela recombinação e/ou reorganização de moléculas pequenas geradas durante o processo e que permanecem no meio. Sob altas taxa de aquecimento e temperatura, as moléculas de baixo peso molecular são volatizadas e escapam do meio reacional (LIPTAK et al, 1999).

Segundo o autor, a pirólise de resíduos de celulose exemplifica bem a influência da temperatura e da taxa de aquecimento no processo de pirólise. Em baixas taxas de aquecimento, há maior produção de *char* e menor produção de produtos gasosos, de baixo poder calorífico (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Por outro lado, em altas taxa de aquecimento e temperatura o rendimento do líquido pirolítico diminui e o de gás aumenta. A fração gasosa, neste caso apresenta considerável poder calorífico, composta basicamente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Para taxas intermediárias de aquecimento e temperaturas medianas, altos rendimentos de líquido são obtidos e uma fração gasosa com alto poder e composta basicamente de hidrocarbonetos C1 a C4 (BAGGIO et al, 2007; LIPTAK et al, 1999).

Os produtos gerados na pirólise de RSU também são dependentes da temperatura e da taxa de aquecimento. Neste estudo, foram pirolisados RSU em duas temperaturas diferentes (750 e 900°C) a uma baixa taxa de aquecimento; e a uma taxa de aquecimento mais elevada na temperatura de 787°C (Tabela 5) (LIPTAK et al, 1999 ).

Pode-se observar, que nas taxas de aquecimento mais baixas, o rendimento de resíduo foi maior, 11,6 e 7,7% respectivamente, comparado a 3,0% , rendimento obtido na taxa de aquecimento mais baixa. Já na produção de gás ocorreu o inverso, em baixas taxas de aquecimento obteve-se 23,7 e 39,5% de rendimento e em alta taxa, 61%.

Tabela 5 – Pirólise de RSU

Variáveis	Composição dos Produtos Pirolíticos		
	<i>Baixo</i>	<i>Baixo</i>	<i>Alto</i>
Taxa de Aquecimento			
Temperatura de Processo (°C)	750	900	787
Percentual em peso (%)			
Resíduo	11,59	7,70	3,00
Gás	23,70	39,50	61,00
Tar	1,20	0,20	26,00
Óleo Leve	0,90	-	-

(LIPTAK et al, 1999)

*Tamanho das partículas*

Segundo Liptak et al (1999), os produtos de pirólise derivados de amostras sólidas de elevada granulometria podem ser significativamente diferentes dos obtidos com a mesma amostra, porém com granulometria menor. Uma vez que a taxa de aquecimento do centro da partícula do material é menor que na sua periferia, os gases e líquidos produzidos no interior do material durante o processo terão que atravessar as grossas camadas do char pirolítico já formado em sua periferia, reagindo com este, e conseqüentemente, gerando produtos diferentes daqueles originados sem esta interação.

Barbooti et al (2004), estudou a pirólise de resíduos de pneus com diferentes tamanhos de partículas (Tabela 6). Em seu estudo foi observado que sob a mesma temperatura (450°C) e fluxo (0,25m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>) o pneu pirolisado com partículas de menor tamanho gerou um maior rendimento de líquido com menor produção de gás.

Tabela 6 – Percentual dos subprodutos de pirólise de pneus em função das variáveis temperatura, fluxo de gás e tamanho da partícula

Número do Experimento	Variáveis			Produtos (% peso)		
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Fluxo de Gás (m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tamanho da Partícula (mm)</i>	<i>Carbono</i>	<i>Óleos</i>	<i>Gases</i>
1	450	0,25	16	45,3	42,0	12,7
2	450	0,25	6	35,7	51,7	12,6
3	430	0,35	20	36,7	51,3	12,1
4	430	0,35	10	32,6	50,8	16,6
5	430	0,35	2	31,5	58,5	9,9

(BARBOOTI et al, 2004)

#### 1.2.2.2. Tipos de reatores de pirólise

Existem vários tipos de reatores pirolíticos, com tecnologias diversas, dependendo do tipo de produtos pirolíticos desejados. Os fornos mais comuns são: de câmaras múltiplas (conhecido como tipo retorta), rotativos, de eixo vertical, e de leito fluidizado (LIPTAK et al, 1999).

#### *Pirólise em fornos de câmaras múltiplas*

Este é o forno mais antigo que se conhece, sendo utilizados extensivamente para fazer carvão de madeira. O sistema de operação é batelada onde o forno é carregado, selado e aquecido externamente. O ciclo de aquecimento é longo (normalmente mais de 24 horas) e o processo é limitado pela taxa de aquecimento. Os subprodutos são complexos, sendo normalmente obtidos *char* e compostos ácidos, além do gás produzido que é usado como fonte de energia para aquecimento indireto. Uma análise de subprodutos desse processo para madeira de demolição mostra um rendimento de 35% de *char*, 12% de alcatrão de madeira, 5% de ácido acético, 3% de metanol, e 15% de gás com poder calorífico de 300 BTU/ft<sup>3</sup>.

### *Pirólise em forno rotativo*

A Pirólise em Forno Rotativo é mais flexível e apresenta uma maior taxa de transferência de calor, no entanto, são mais difíceis de serem projetados, são mais dispendiosos, e requerem mais manutenção.

O forno pode ser aquecido indiretamente ou o calor pode ser também proveniente da queima parcial dos produtos a ser pirolisados ainda dentro do reator. O ciclo de aquecimento é muito mais rápido devido à maior taxa de transferência, e o rendimento de gás é maior enquanto que o de líquido é menor. Os produtos líquido e gasoso não precisam escapar através de grossas camadas de *char* como nos reatores de batelada, formando assim menos resíduos sólidos.

Nos reatores aquecidos indiretamente, devido às altas temperaturas envolvidas associadas à necessidade de transferência de calor através das paredes, suas dimensões são limitadas a pequenos volumes de resíduos. Normalmente, sua capacidade máxima fica na faixa de 2 toneladas por hora.

Se a pirólise ocorrer na presença de baixa concentração de oxigênio, fornos com cobertura refratária poderão ser utilizados. Se o oxigênio e a alimentação dos resíduos forem introduzidos em sentidos opostos, o oxigênio fará contato inicialmente com o *char*, e tenderá a queimá-lo, fornecendo assim a energia extra para o processo, o que reduzirá o rendimento deste produto. Se, por outro lado, o oxigênio for suprido no mesmo sentido da corrente de alimentação, este reagirá antes com os resíduos *in natura*, e com o gás pirolítico, fornecendo um rendimento menor de gás.

### *Pirólise em forno de eixo vertical (Shaft kiln)*

No forno de eixo vertical, os sólidos descem através de um fluxo de gás. O oxigênio, se for o caso, entra pelo fundo na contra-corrente da alimentação e queima o *char* produzido, que está chegando ao fundo do forno. Os gases da combustão produzidos passam pelo sólido alimentado, pirolisando-o. Nesse caso, o *char* é utilizado para produzir a energia necessária para o processo, o que pode ser indesejado se o *char* for um produto valioso.

### *Pirólise em leito fluidizado*

O forno de leito fluidizado é um sistema onde a taxa de transferência de calor é rápida. Este tipo de forno é aconselhável quando se deseja baixos rendimentos de líquido e altos rendimentos de gases. A técnica de leito fluidizado proporciona grande movimentação interna na região de fluidização, o que acaba por homogeneizar a temperatura em seu interior e permitir o surgimento de pirólise, combustão e redução simultaneamente em vários pontos do leito o que melhora sensivelmente a qualidade dos produtos obtidos.

No forno de leito fluidizado, o material a ser pirolisado é injetado em um leito aquecido de sólidos, em agitação. Para manter o leito em estado fluidizado, o sistema injeta gás de baixo para cima. Se for o caso, o oxigênio introduzido dentro do leito, poderá, em alguns casos, reagir mais rapidamente com o gás pirolítico do que o *char*, reduzindo assim, o rendimento de gás. Para assegurar que o gás pirolítico produzido não reaja com o oxigênio, o ar pode ser substituído por gás quente produzido pelo *char* gerado durante o processo de pirólise. Neste caso, o *char* produzido é queimado em uma unidade separada, e a fração gasosa resultante retorna ao leito fluidizado. A capacidade é limitada pelo calor sensível disponível nesse gás (LIPTAK et al, 1999). A Figura 6 apresenta um esquema de sistema de pirólise com reator de leito fluidizado.

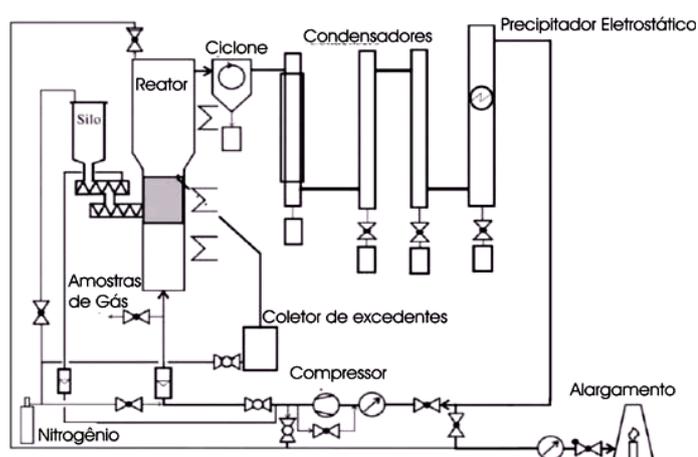


Figura 6 - Esquema de um sistema de pirólise com reator de leito fluidizado (KAMINSKY et al, 2004)

*Vantagens do tratamento térmico de resíduos sólidos por pirólise.*

O sistema de tratamento térmico por pirólise apresenta vantagens sobre os demais sistemas de tratamento de resíduos sólidos. Podem-se considerar os seguintes pontos relevantes para esse tratamento:

- ❖ Os líquidos combustíveis podem ser utilizados como matéria-prima nas refinarias e na indústria plástica;
- ❖ O processo é auto-suficiente, do ponto de vista energético, uma vez que os gases produzidos podem ser reaproveitados no sistema como fonte de calor;
- ❖ O processo aceita qualquer tipo de resíduo plástico, orgânico ou suas misturas;
- ❖ O controle das emissões é mais fácil na pirólise do que na incineração pela redução do conteúdo de oxigênio;
- ❖ Oferece uma alternativa para o tratamento de resíduos sólidos, com geração de emissões atmosféricas dentro dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, com produção de dioxinas e furanos minimizadas.

### 1.3. Gerenciamento de resíduos sólidos e o efeito estufa

O efeito estufa é um fenômeno natural no qual os GEE retêm parte dos raios infravermelhos (IV) irradiados da superfície da Terra, sendo responsável pela manutenção da temperatura na superfície terrestre, garantindo a sobrevivência das espécies animais e vegetais.

Segundo Christianson (1999), o efeito estufa foi observado pela primeira vez por Fourier<sup>1</sup> durante a Revolução Francesa, século XVIII. Para o autor, Fourier foi o primeiro a conceber a Terra como uma estufa gigante, viabilizando a vida de plantas e animais na superfície da Terra. Em 1896, Svante Arrhenius<sup>2</sup> criou um modelo para estudar a influência do dióxido de carbono, residente na atmosfera, sobre a temperatura da Terra.

A fonte primária de toda energia terrestre é o Sol. A temperatura de equilíbrio na Terra é o resultado do balanço térmico resultante da diferença entre a quantidade de energia recebida do Sol e emitida de volta para o espaço. Para manter o equilíbrio térmico, a Terra emite para o espaço a mesma proporção de energia que recebe de radiação solar (BNDES, 1999; BRAGA et al, 2003).

O Sol emite energia, em forma de ondas eletromagnéticas, as quais abrangem desde valores extremamente pequenos (raios X e gama) até valores elevados (ondas de rádio) de comprimento de onda do espectro eletromagnético (Figura 7) (BRAGA et al, 2003; INPE 1, 2006; INPE 2, 2006).

---

<sup>1</sup> Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) – Matemático francês que contribuiu decisivamente na análise matemática do fluxo de calor e criou um novo método de análise matemática, hoje conhecida como análise de Fourier.

<sup>2</sup> Svante August Arrhenius (1859-1927) – Químico sueco, vencedor do Prêmio Nobel de Química em 1903, em reconhecimento pelos extraordinários serviços prestados ao avanço da química através de sua teoria da dissociação eletrolítica.

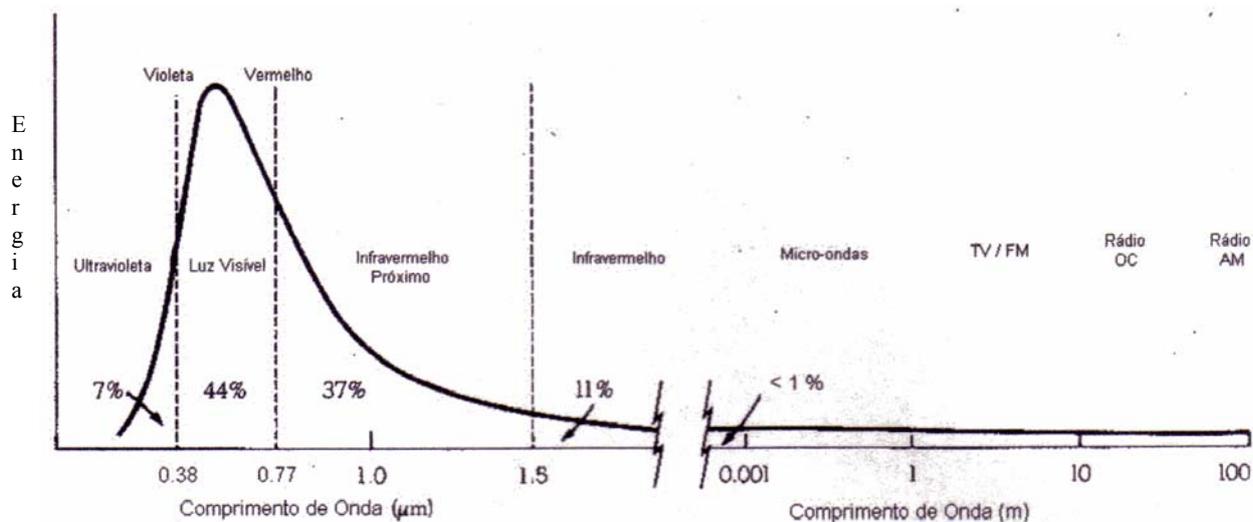


Figura 7 – Distribuição de energia emitida pelo Sol (INPE 2, 2006)

De toda energia emitida, 44% encontram-se na região do espectro compreendido entre 400 e 700 nm, denominado espectro de luz visível. O restante é dividido da seguinte maneira (Corrêa, 2003):

- ✓ 7% encontram-se na região do ultravioleta (<400nm);
- ✓ 37% encontram-se na região do infravermelho próximo (entre 700 e 1500 nm);
- ✓ 11% encontram-se na região do infravermelho (>1500 nm);
- ✓ Menos de 1% encontra-se acima da região do infravermelho, conhecido como microondas e ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, chamado raios X e raios gama (INPE 1, 2006).

A quantidade máxima de energia proveniente do Sol situa-se na região da luz visível. Grande parte das radiações ultravioleta são absorvidas pela camada de ozônio presente na estratosfera (BAIRD, 2002; BRAGA et al, 2003).

De toda radiação emitida pelo Sol, cerca de 50% são absorvidas na superfície terrestre e redistribuídas pela circulação atmosférica e oceânica, para depois serem irradiadas para o espaço. Do restante da radiação emitida pelo Sol, 20% são absorvidos pelo ozônio estratosférico e pelo gás oxigênio, que absorvem a luz ultra-violeta, e pelo dióxido de carbono e vapor d'água que absorvem a luz infra-vermelha, e 30% são refletidos de volta para o espaço pelas nuvens, gelo, neve, areia e por outros corpos refletores, como os aerossóis de sulfato (Figura 8) (BAIRD, 2002; BRAGA et al, 2003; BNDES, 1999).

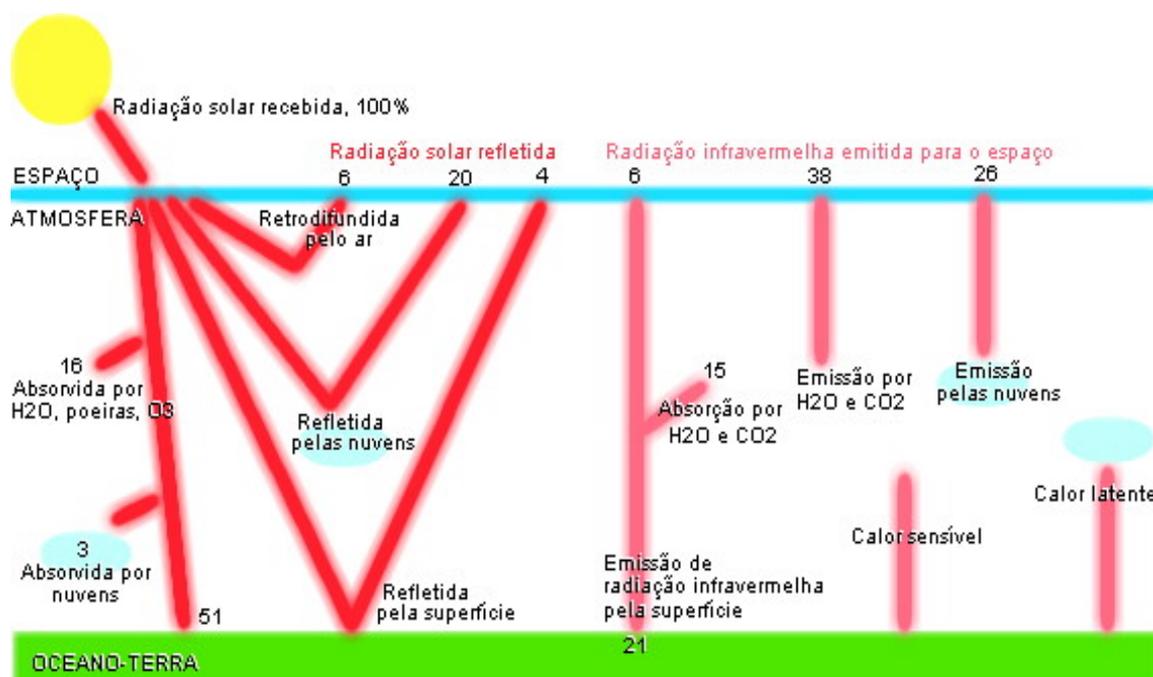


Figura 8 – Absorção e emissão da radiação solar (Gomes, 2006)

A superfície terrestre absorve a energia das radiações ultravioleta, visível e infravermelha e emite essa energia na forma de radiação infravermelha de ondas longas (entre 4.000 e 50.000 nm), chamada de infravermelho térmico. Uma parte dessa radiação escapa para o espaço, mas a maior parte é absorvida pelos GEE e reemitida em todas as direções de modo aleatório. Desse modo, uma parte da radiação infravermelha é direcionada à superfície, sendo reabsorvida e, conseqüentemente, provocando o aquecimento adicional tanto da superfície terrestre quanto do ar (BAIRD, 2002; MCT, 2006).

A radiação infravermelha ao atingir os GEE ocasiona o aumento da freqüência de vibração das ligações covalentes entre os átomos dessas molécula, resultando na geração de calor. Dependendo do tipo de átomos presentes em uma molécula, esta, quando irradiada por luz infravermelha, irá apresentar uma resposta diferente em termos de vibração e, conseqüentemente, em termos de liberação de energia na forma de calor (SOLOMONS, 2001).

### 1.3.1. Emissões de gases que agravam o efeito estufa.

Como discutido anteriormente, o efeito estufa é um fenômeno natural sem o qual não haveria vida na Terra. O problema é a intensificação desse efeito, com conseqüente mudança climática

Historicamente, as mudanças climáticas têm afetado o destino da Humanidade e o homem tem reagido a essas mudanças, adaptando-se, migrando e desenvolvendo sua inteligência. Muitas catástrofes ocorreram na Terra, com maiores ou menores flutuações climáticas. A mais conhecida é a Pequena Era Glacial, que afetou a Europa no começo da Idade Média, provocando períodos de fome, revoltas e migração das colônias do norte da Islândia e da Groelândia (MCT, 2006; MUYLAERT, 2000).

Inicialmente, o clima mudava os seres humanos. Agora, parece que os seres humanos estão mudando o clima mundial. Os resultados são incertos, mas se as previsões atuais se confirmarem, essas mudanças serão de uma amplitude sem precedentes devido ao aumento nas emissões antrópicas de GEE, principalmente o dióxido de carbono, o metano e o óxido nitroso (MCT, 2006; MCT, 2004; MUYLAERT, 2000).

As atividades antrópicas que mais contribuem com a emissão dos GEE são:

- ✓ Queima de combustíveis fósseis como o carvão, o petróleo e o gás natural que emitem grandes quantidades de dióxido de carbono para a atmosfera;
- ✓ Destruição de florestas (2ª maior fonte de emissão de CO<sub>2</sub> nos países desenvolvidos) pela queimada, que além de liberar GEE, diminui a captação do CO<sub>2</sub> pelo processo de fotossíntese;
- ✓ Criação de gado, sendo grande fonte de emissão de CH<sub>4</sub> pela fermentação entérica, a qual faz parte da digestão dos animais herbívoros;
- ✓ Agricultura: Emissão de N<sub>2</sub>O, principalmente pelo uso de fertilizantes, tanto de origem sintética quanto animal, e da deposição de dejetos de animais em pastagens. O cultivo de arroz em campos inundados ou em áreas de várzea emite CH<sub>4</sub> pela decomposição anaeróbia de matéria orgânica presente na água (MCT, 2006; MCT, 2004; MUYLAERT, 2000).

Entre os GEE, o CO<sub>2</sub> é o mais importante, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa algo em torno de 55% do total. O segundo gás mais importante é

o CH<sub>4</sub>, que apresenta um potencial de aquecimento global (GWP - *Global Warming Potential*) 21 vezes maior que o CO<sub>2</sub>, mas suas emissões são geralmente estáveis ou decrescentes nos países desenvolvidos e seu controle não parece representar um desafio tão grande quanto o do CO<sub>2</sub> (MCT, 2006; BNDES, 1999).

Segundo Baird (2002), nos países industrializados cada pessoa, em média, libera cerca de 5 Kg de CO<sub>2</sub> de combustíveis fósseis por ano. Já nos países em desenvolvimento, essa emissão é cerca de um décimo, mas está em fase de crescimento.

Nos últimos 150 anos, as concentrações de CO<sub>2</sub> aumentaram cerca de 28%, as de CH<sub>4</sub> quase dobraram e as de N<sub>2</sub>O aumentaram cerca de 15%. Se as emissões continuarem aumentando no ritmo atual, é quase certo que em meados do século XXI, os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera duplicarão em relação aos níveis pré-industriais. E se nenhuma providência for tomada, para redução das emissões de GEE, é bem possível que esses níveis tripliquem até o ano de 2100 (CAMPOS, 2001; MCT, 2006).

Experimentos feitos na Antártida e Groelândia com a medição de CO<sub>2</sub> no ar aprisionado no interior de blocos de gelo mostraram que a concentração atmosférica desse gás em épocas pré-industriais (i.e., antes de 1750) era de cerca de 280 ppm, tendo aumentado cerca de 30% (365 ppm) em 1998. Essas análises mostraram uma taxa de crescimento anual de 0,4%, ou 1,5 ppm, quase o dobro em relação aos anos 1960 (BAIRD, 2002).

Segundo inventário do IPCC de 1994, havia 20 países classificados como os maiores responsáveis pelas emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da produção e uso de energia e da produção de cimento no mundo. Segundo esse inventário, o Brasil encontrava-se na 21ª posição. No Brasil, as fontes de maior contribuição de emissões antrópicas de CO<sub>2</sub> são decorrentes, principalmente, do desmatamento, tráfego de veículos e combustão industrial (BNDES, 1999).

No Brasil, as emissões de CO<sub>2</sub> do setor de Energia, que engloba as emissões por queima de combustíveis fósseis e emissões fugitivas representaram, em 1994, 23% das emissões totais de CO<sub>2</sub>, tendo aumentado em 16% em relação às emissões de 1990. O setor de Mudança no Uso da Terra e Florestas foi responsável pela maior parcela das emissões de CO<sub>2</sub>, havendo uma pequena diminuição de 1990 (77%) para 1994 (75%). A Figura 9 mostra a distribuição das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil (MCT, 2004).

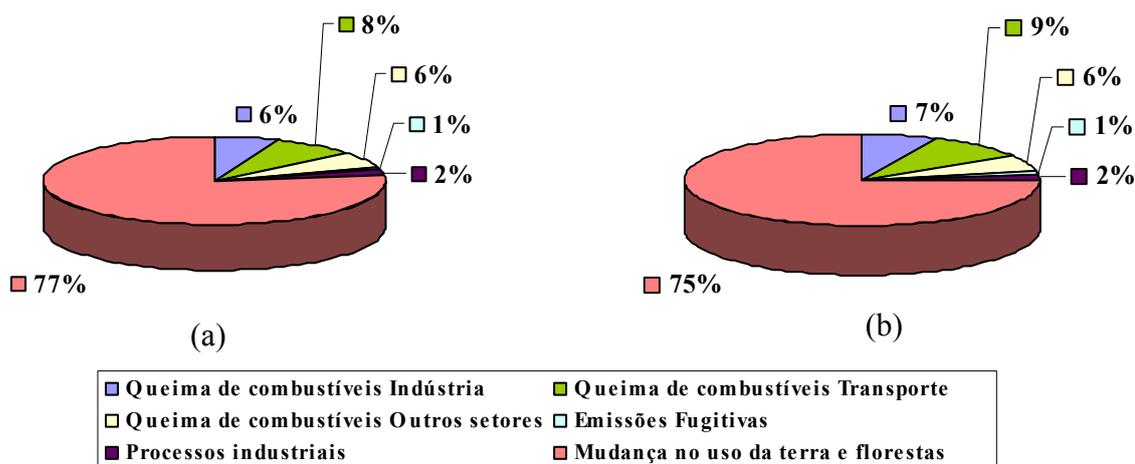


Figura 9 – (a) Emissões de CO<sub>2</sub> por setor em 1990 (b) Emissões de CO<sub>2</sub> por setor em 1994 (MCT, 2004)

As emissões de CH<sub>4</sub> resultam de diversas atividades. No Brasil o setor Agropecuário é o maior responsável pelas emissões de CH<sub>4</sub>, sendo a fermentação entérica sua principal fonte. As emissões do setor de Tratamento de Resíduos representaram 6% do total das emissões de CH<sub>4</sub> em 1994, sendo a disposição de resíduos sólidos responsável por 84% desse valor. No período de 1990 a 1994, as emissões de CH<sub>4</sub> do setor Tratamento de Resíduos aumentaram 9%. A Figura 10 mostra a distribuição das emissões de CH<sub>4</sub> (MCT, 2004).

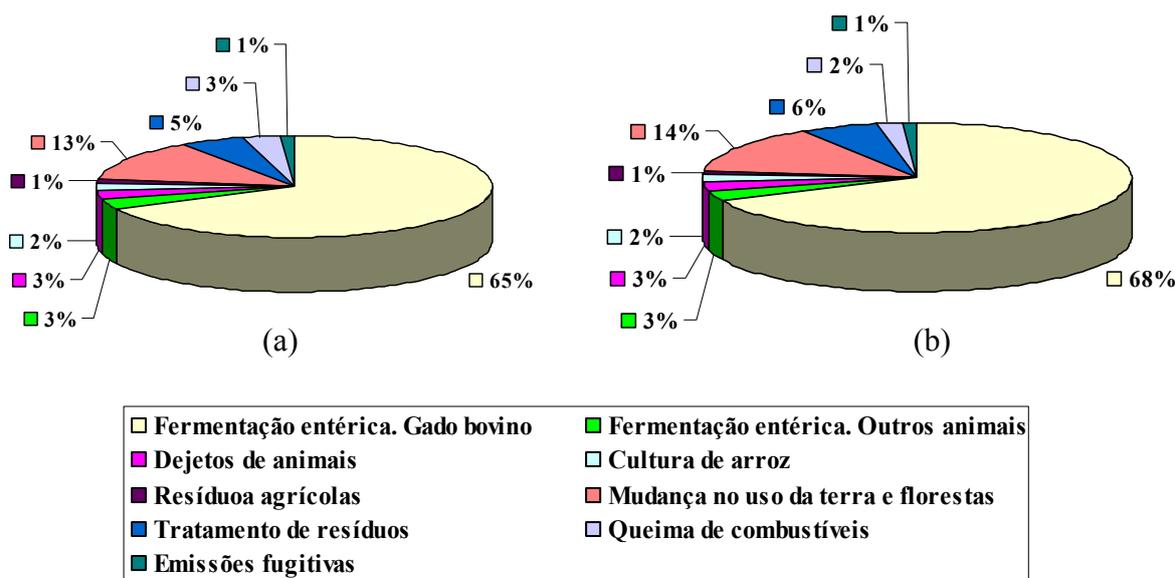


Figura 10 – (a) Emissões de CH<sub>4</sub> por setor em 1990 (b) Emissões de CH<sub>4</sub> por setor em 1994 (MCT, 2004)

### 1.3.2. Conseqüências do aumento do efeito estufa

O significativo aumento de GEE em nossa atmosfera vem provocando alteração do equilíbrio térmico da superfície da Terra com conseqüências já apontadas pela comunidade científica mundial. Segundo o IPCC, dentre os prováveis impactos projetados para o século XXI, com alta confiabilidade podem ser destacadas (IPCC, 2001):

- ✓ Aumento da temperatura com dias mais quentes e mais ondas de calor em praticamente toda a Terra. Esse aumento de temperatura acarretará maior incidência de mortes e doenças sérias nos idosos, crianças e população de baixa renda; aumento de epidemias de doenças transmissíveis; aumento do estresse por calor nos rebanhos e animais selvagens; aumento da demanda de energia elétrica para refrigeração; aumento de risco de danos para algumas plantações; mudanças nas rotas turísticas; fusão de massas polares com elevação do nível do mar.
- ✓ Eventos de precipitação mais intensos, acarretando aumento de danos por deslizamentos e avalanches; aumento da erosão do solo; aumento de inundações.
- ✓ Intensificação das secas e inundações associadas com eventos do *El Nino* em diversas regiões. Com a seca, ocorrerão a redução da qualidade e quantidade dos recursos hídricos; danos para fundações de construções devido ao encolhimento do solo e aumento de incêndios florestais. As inundações ocasionarão redução da produtividade agrícola assim como as secas, reduzindo a capacidade de alimentação da humanidade.
- ✓ Aumento da velocidade dos ciclones tropicais, acarretando agravamento da erosão costeira e danos para construções costeiras litorâneas; aumento da degradação de ecossistemas costeiros como recifes de corais.

Cabe ressaltar mais uma vez, que as fortes alterações climáticas trazem em si o espectro de novas catástrofes ambientais, colocando em risco a vida na Terra pela ameaça à biodiversidade, à agricultura, à saúde e ao bem-estar da população humana.

### 1.3.3 Emissão de GEE

Dentre os trabalhos encontrados na literatura sobre gerenciamento de resíduos sólidos e a geração de GEE dele resultante, o que se encontra são relações comparativas entre o sistema de aterro, o mais comum destino final usualmente empregado, e o tratamento térmico por incineração.

Os resíduos depositados nos aterros decompõem-se, primeiro aerobicamente e após alguns meses a um ano, anaerobicamente. Inicialmente, a decomposição anaeróbica produz ácidos carboxílicos e ésteres voláteis, que se dissolvem na água presente. Na fase seguinte da decomposição, são emitidas quantidades significativas de metano à medida que os ácidos são auto-decompostos em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (BAIRD, 2002).

No Brasil, as emissões de CH<sub>4</sub> por disposição de resíduos sólidos foram estimadas em 0,68Tg em 1994, tendo aumentado 10% em relação às emissões em 1990, acompanhando o crescimento da população urbana como mostradas na Tabela 7 (MCT, 2004).

Tabela 7 – Emissões de CH<sub>4</sub> provenientes da disposição de resíduos sólidos em aterros de 1990 a 1994

	1990	1991	1992	1993	1994	Varição 90/94
População urbana (10 <sup>6</sup> hab)	107,8	111,0	113,3	115,7	118,1	10%
Emissão de CH <sub>4</sub> (Gg)	618	636	650	663	677	10%

(MCT, 2004)

A estimativa da geração de GEE e alternativas para mitigação das emissões desses gases a partir dos RSU têm sido estimadas por diferentes autores através de modelos matemáticos (AYALON, 2001; AUMONIER, 1996; ESCHENROEDER, 2001; LEÃO, 1998; PIPATTI, 1996; SANDULESCU, 2004).

Sandulescu (2004) relata em seu trabalho que, em 1995, na cidade de Bucareste (Romênia), 98,3% das emissões equivalentes de CO<sub>2</sub>, provenientes de RSU, eram derivadas da disposição dos mesmos em aterros (93% dos resíduos sólidos eram depositados nos aterros sem nenhum pré-tratamento), 1% da reciclagem, e 0,7% da incineração.

Buscando determinar a melhor opção viável, a autora avaliou comparativamente, através de modelos matemáticos, as emissões de GEE geradas por diferentes metodologias de gerenciamento dos resíduos sólidos municipais na cidade.

Foram criados diferentes cenários hipotéticos para o gerenciamento dos resíduos, mesclando o uso de incineração, tratamento mecânico-biológico (MBT) e reciclagem (Tabela 8), tendo em conta o ciclo de vida do produto (da produção à disposição final), as relações custo-benefício e o impacto ambiental de cada opção. Todos os cenários foram baseados nas seguintes considerações: a quantidade de resíduos era a mesma (475 Kt); a quantidade real de cada resíduo destinado a cada processo era relacionada à quantidade de carbono orgânico ( $C_{org}$ ) do mesmo; metade do  $C_{org}$  do resíduo era disposto em aterros e os outros 50% no gerenciamento alternativo (incineração; tratamento mecânico-biológico ou reciclagem).

Tomando-se os modelos matemáticos derivados de vários estudos, considerados para um período de avaliação de 10 anos (segundo o autor, tempo suficiente para que as emissões de GEE para cada processo tenham cessado), e aplicando-os para avaliação de propostas conjuntas de tratamento viáveis, chegou-se ao cenário ótimo em face da realidade e das limitações da cidade.

Tabela 8 – Cenários propostos por Sandulescu para a Cidade de Bucareste na avaliação dos GEE gerados no gerenciamento de RSU

CENÁRIO	FLUXO DE DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS		
	Opções de gerenciamento de RSU	Quantidade de resíduo por ano (kt/ano) <sup>a</sup>	Quantidade de resíduo por ano (% total) <sup>a</sup>
I (atual)	Aterro	443	93,3
	Reciclagem	30	6,3
	Incineração	2	0,4
II	Incineração	115	24,2
	Aterro	360	75,8
III	Mecânico-biológico	186	39,2
	Aterro	289	60,8
IV	Reciclagem	116	24,4
	Aterro	359	75,6
Ideal	Reciclagem	41	8,6
	Incineração	279	58,7
	Aterro	155	32,6

a: A quantidade de resíduos foi estipulada considerando a mesma quantidade equivalente de  $C_{org}$  (SANDULESCU, 2004)

O melhor cenário para a cidade, sugerido pela autora, foi o que conjugou 32 % de disposição nos aterros; 8% de reciclagem; e 60% de incineração, resultando em uma redução de 5,5% do total de CO<sub>2</sub> equivalentes emitidos em Bucareste (SANDULESCU, 2004).

Eschenroeder (2001), também enfatizou a vantagem do ponto de vista da prevenção de emissão de GEE ao se utilizar preferencialmente incineradores em lugar de aterros sanitários para a redução de resíduos sólidos municipais.

O estudo defende que o impacto gerado pelos aterros sanitários, quando comparado ao produzido pela incineração, vem sendo subdimensionado por outros pesquisadores, por não considerarem a resposta atmosférica às emissões desses gases ao longo do tempo. Pela análise tradicional, o impacto, do ponto de vista da geração de GEE do aterro sanitário, é apenas 10 vezes maior que o causado pela incineração de resíduos sólidos.

Neste estudo, o autor, comparando duas hipotéticas instalações de tratamento de resíduos, uma do tipo aterro, e outra do tipo incinerador, considera que ambas recebam 1000 toneladas de resíduos sólidos por dia durante 30 anos, sendo essa quantidade armazenada, segundo as técnicas vigentes no aterro, ou incineradas na mesma taxa de recebimento no incinerador. Considera ainda um período adicional de pós-armazenamento de 70 anos para o aterro, durante o qual este ainda estaria emitindo gases resultantes da decomposição do resíduo ali armazenado (GWP é usualmente cotado para 100 anos).

Tomada essa condição inicial, postulam-se dois cenários (Figuras 11 a / 11 b):

- I. São comparados simplesmente os impactos das emissões de ambos os sistemas ao longo de 100 anos (Figura 11 a);
- II. Ao cenário anterior, adiciona-se a variável geração de energia a partir do calor gerado pela queima, em plantas específicas, do biogás recuperado no caso do aterro; e a partir do calor gerado pela queima direta do resíduo, no caso do incinerador, deduzindo do total seus respectivos Créditos de Carbono<sup>1</sup> pelo aproveitamento dessa energia com prevenção das emissões extras que se fariam em uma hipotética instalação geradora tradicional (Figura 11 b).

Utilizados os modelos matemáticos citados anteriormente, e levando-se em conta o efeito destes GEE ao longo dos 100 anos propostos, conforme indicam os gráficos, o estudo conclui que o impacto, do ponto de vista da geração de GEE do aterro sanitário, é na verdade

---

<sup>1</sup> São certificados de compensação que os países em desenvolvimento podem emitir a cada tonelada de GEE que deixam de lançar na atmosfera

115 vezes maior que o causado pela incineração no primeiro cenário, e 45 vezes maior no segundo.

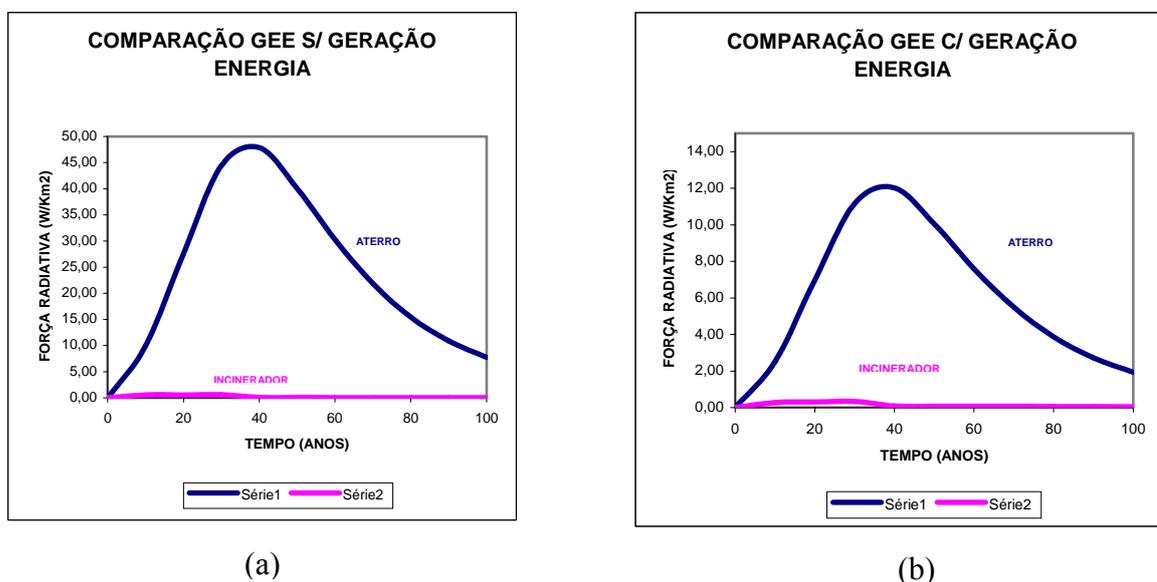


Figura 11 – Comparação de efeito estufa: (a) comparação de emissão de GEE sem geração de energia; (b) comparação de emissão GEE com geração de energia.

O Esses estudos demonstram a vantagem do tratamento térmico como forma de gestão dos resíduos sólidos em relação a outros no que se refere à emissão de GEE.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, encontra-se descrita a parte experimental realizada neste estudo.

### 2.1 Produtos químicos

Os principais produtos químicos utilizados durante as análises estão listados a seguir:

- Diclorometano – procedência: Tedia Brazil Produtos para Laboratório Ltda, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Metanol – procedência: Merck, grau de pureza P.A., usado como recebido;
- Nitrogênio – procedência: AGA S.A., grau de pureza: ultra puro (99,999%), usado como recebido;
- Hidrogênio – procedência: AGA S.A., grau de pureza: ultrapuro (99,999%), usado como recebido;
- Nitrogênio – procedência AGA S.A., grau de pureza: 99,99%, usado como recebido;

### 2.2 Equipamentos

Além das vidrarias tradicionais usadas em laboratório, foram utilizados neste trabalho os seguintes equipamentos:

- Balança Analítica, marca Denver Instrument Company, modelo AM-20;
- Cromatógrafo à Gás de Alta Resolução (CGAR), marca Agilent, modelo CG 6820;
- Cromatógrafo à Gás de Alta Resolução (CGAR), marca Agilent, modelo CG 6890 N;

- Espectrometro de Infravermelho com Transformada de Fourier, marca Perkin Elmer, modelo: Spectrum One FT-IR Spectrometer;
- Unidade de Pirólise – Teste de Microatividade (MAT), marca Technish Bureau Takkenberg, modelo Ketjen M.A.T. unit, série nº 868.

### **2.3 Amostras**

As amostras estudadas neste trabalho são resíduos sólidos provenientes da plataforma de produção PETROBRAS-40 (P-40) que opera no campo de Marlim Sul, e foram selecionadas dentro do conjunto de amostras previamente analisadas no trabalho de Oliveira (2006).

Na escolha do universo de estudo, foram considerados os principais constituintes da composição química de materiais de base polimérica orgânica, natural ou sintética com potencial energético, bem como os resíduos perigosos - classe I, gerados em grande quantidade e que exigem tratamento e disposição final específicos de custo elevado. Esta avaliação foi feita de acordo com levantamento de quantitativo de resíduos gerados e destinados para terra, considerados a partir de informações registradas na ferramenta de gestão ambiental da Petrobras, SIGRE.

Assim, neste trabalho, foram selecionados cinco resíduos poliméricos (cabo de amarração, cabo de borracha, correia emborrachada, embalagem plástica e sacaria de produtos químicos), e que foram consideradas como potencialmente geradoras de subprodutos de considerável valor energético quando pirolisadas.

### **2.4 Procedimentos**

#### 2.4.1 Pirólise das amostras

As amostras de resíduos *offshore* foram pirolisadas em uma unidade montada no Laboratório de Tecnologia Ambiental da UERJ, a partir de adaptação da Unidade Teste de Micro Atividade (MAT), anteriormente usada pelo Centro de Pesquisas da Petrobras

(CENPES) para avaliação do processo de craqueamento de gás-óleo em leito fixo. Esta adaptação consistiu no uso de reator para amostras sólidas e na retirada do injetor automático de líquidos dentro do reator.

A unidade MAT está representada pela Figura 12 e pelo diagrama em bloco na Figura 13. Esta unidade é um sistema integrado para a realização de pirólise sob fluxo de nitrogênio, sendo constituída basicamente de reator, fornalha, condensador de vidro e vaso recolhedor. Durante a pirólise, o líquido pirolítico produzido é recolhido em um condensador de vidro imerso em banho de gelo e o gás combustível em vaso recolhedor. O sistema opera com base nas normas do *Standart Test Procedure* estabelecida no ASTM 3907-92.



Figura 12 – Foto da unidade MAT

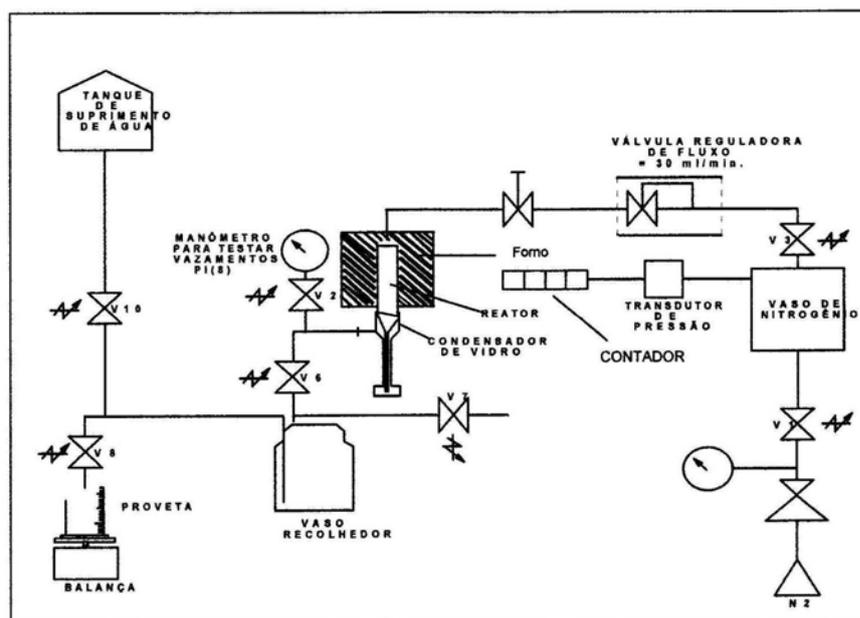


Figura 13 – Diagrama em bloco da unidade MAT

Cada amostra foi pirolisada nas temperaturas de 450, 500 e 550°C de acordo com as seguintes etapas:

- Adicionou-se cerca de  $1 \pm 0,005$ g de amostra de resíduo no reator limpo e seco, contendo no fundo um chumaço de lã de vidro previamente pesado. Em seguida, outro chumaço de lã de vidro também previamente pesado foi inserido na parte superior do reator (Figura 14);
- Pesou-se um condensador limpo e seco, conectando-o depois à parte inferior do reator. Em seguida, a parte superior do reator foi conectada ao duto de fornecimento de gás nitrogênio. Foi feito um teste de vazamento e depois deixou passar nitrogênio pelo sistema por 40 minutos para eliminar a presença de gases contaminantes (Figura 15);
- Após a purga, colocou-se o reator acoplado ao condensador dentro do forno da unidade MAT aquecida à temperatura da análise, imergindo o condensador de vidro em um frasco DEWAR com gelo picado e água. Imediatamente cronometraram-se 900 segundos de corrida, recolhendo o gás produzido em bolsa de teflon, após o deslocamento de água para o vaso recolhedor, e o líquido combustível no condensador de vidro (Figura 16);
- Ao término da corrida, retirou-se o banho de gelo do condensador, e removeu-se o conjunto reator-condensador de vidro da unidade MAT. Desconectou-se então o condensador do reator e efetuou-se sua pesagem. O líquido pirolítico recolhido no condensador foi transferido para um frasco de amostragem, acrescentando-se 2 ml de diclorometano para evitar perda de frações voláteis;
- Efetuaram-se as pesagens do reator, dos resíduos sólidos e dos chumaços de lã de vidro presentes dentro do reator, para realização de cálculos de balanço de massas dos produtos pirolíticos (gás, líquido e resíduo sólido).

Os líquidos da pirólise e a fração gasosa da amostra composta foram analisados por cromatografia em fase gasosa de alta resolução (CGAR) para caracterização dos mesmos.

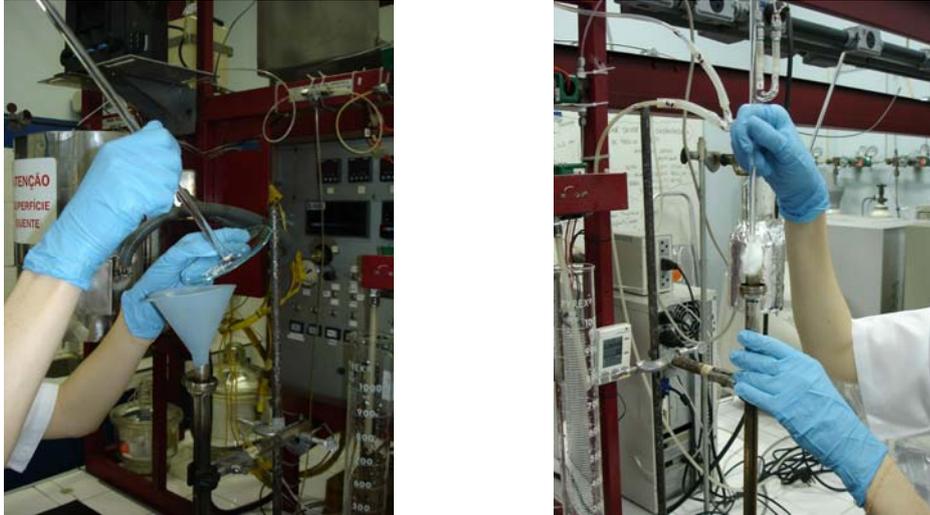


Figura 14 – Adição de amostra e lã de vidro dentro do reator



Figura 15 – Conexão do condensador ao reator e deste ao fornecimento de gás nitrogênio



Figura 16 – Colocação do reator dentro do forno da unidade MAT

#### 2.4.2 Análise por Espectrofotometria no Infravermelho

A análise por espectrofotometria no infravermelho é uma técnica instrumental utilizada para determinação de grupos funcionais de um determinado material a partir da interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética.

A radiação infravermelha causa o aumento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Como os grupos funcionais das moléculas orgânicas incluem átomos ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de átomos e ligações presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Essas vibrações são *quantizadas*, e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia de infravermelho em regiões particulares da porção infravermelha do espectro.

Foram realizadas análises das frações de líquido pirolítico obtidas nas pirólises das amostras nas temperaturas de 450, 500 e 550°C no Espectrômetro com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 2.4.3 Análise por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)

Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução é uma técnica que permite a análise relativamente rápida (escala de minutos) de amostras voláteis. Esta técnica apresenta alta sensibilidade, conseguindo-se a detecção das moléculas em nível de traços (faixa de µg/L) e também de pouca quantidade de amostra (cerca de 1µl) (AQUINO NETO, 2003).

O detector usado foi o detector por ionização em chama (FID). Este possui grande aplicabilidade, sendo um detector quase universal na cromatografia gasosa de compostos orgânicos.

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa de alta resolução para caracterização e quantificação de possível presença de fração óleo diesel no líquido pirolítico, nas condições descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições de análise do líquido pirolítico por CGAR para quantificação do óleo diesel.

Condições de análise no CGAR	
Coluna	HP-5MS (30 m x 320 $\mu$ m x 0,25 $\mu$ m)
Gás de arraste	Nitrogênio
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	300°C
Volume de injeção	1 $\mu$ L
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do forno	40°C (5 min) – 20°C/min – 100°C (0min) – 10°C/min – 300°C (24 min)

#### 2.4.4 Caracterização Preliminar do Líquido Pirolítico por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas permite análise rápida de amostras, com limites de detecção em nível de traços ( $\mu$ g/L). A técnica de cromatografia gasosa de alta resolução é utilizada para separar substâncias de uma mistura através da interação diferencial dos componentes entre uma fase estacionária líquida e a fase móvel gasosa (VOGEL, 1992).

Na espectrometria de massas, o material é vaporizado em alto vácuo e o vapor é bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia. As moléculas do vapor sofrem fragmentação e formam íons de tamanhos diferentes que são identificados mediante a aceleração num campo elétrico, seguida pela deflexão num campo magnético, onde percorrem trajetórias determinadas pela razão entre a massa e a carga ( $m/z$ ). Cada espécie de íon gera um pico no espectro de massas ao atingir o equipamento de detecção e registro. A confirmação de identidade do composto é realizada pela análise dos fragmentos de massa específicos que são gerados para cada substância e registrados por meio de espectros de íons (VOGEL, 1992).

Neste trabalho, serão discutidos os cromatogramas, baseados nos espectros de massas cedidos por Oliveira (2006) a partir dos líquidos pirolíticos provenientes de cada amostra do

presente estudo. As condições de análise por CG/EM dos líquidos pirolíticos conforme executados por Oliveira (2006), estão descritas na Tabela 10. A caracterização dos prováveis compostos foi feita utilizando a biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library* comercializadas pela Varian e integrante do equipamento utilizado. Esta biblioteca, para cada espectro de massas, fornece a lista de substâncias mais prováveis e suas respectivas probabilidades. As condições de análise por CG/EM dos líquidos pirolíticos conforme executados por Oliveira (2006) estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições de análise do líquido pirolítico por CG/EM

<b>Condições de análise em sistema CG/EM</b>	
Cromatógrafo	Varian 3800
Espectrômetro de massas	Varian 1200 L
Coluna	DB5 (30m x ,25 mm x 25 µm)
Análise do tipo	Scan
Gás de arraste	Hélio fluxo constante (1,0 mL/min)
Temperatura do forno	40°C (2 min)—10°C/min – 200°C (0 min) – 20°C/min – 300°C (10 min)
Temperatura da fonte de íons	230°C
Temperatura da interface	250°C
Faixa de massa	(40-600) u.m.a.
Energia dos elétrons	70 eV
Temperatura do injetor	250°C
Volume de injeção	1,0 µL
Split	1:20

As amostras foram injetadas no cromatógrafo em fase gasosa de alta resolução (CGAR) adaptado às condições das injeções feitas no trabalho de Oliveira (2006) conforme a Tabela 11, e os resultados obtidos por Oliveira(2006).

Tabela 11 – Condições de análise do líquido pirolítico por CGAR

Condições de análise no CGAR	
Coluna	HP-5MS (30 m x 320 $\mu$ m x 0,25 $\mu$ m)
Gás de arraste	Nitrogênio
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	300°C
Volume de injeção	1 $\mu$ L
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do forno	40°C (5 min) – 10°C/min – 200°C (0min) – 20°C/min – 300°C (10 min)

Na análise dos espectros de massas dos picos selecionados, avaliaram-se as probabilidades das substâncias sugeridas pela biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*, excluindo as substâncias de baixa probabilidade, bem como aquelas, que de acordo com os resultados de caracterização do polímero-base da amostra, não poderiam ser geradas durante a pirólise.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Amostras

Dentre os resíduos industriais da plataforma da Bacia de Campos, foram selecionadas cinco amostras de resíduos sólidos poliméricos com potencial energético à saber: cabo de amarração, cabo de borracha, correia emborrachada, embalagem plástica e sacaria de produtos químicos. A Tabela 12 apresenta as amostras selecionadas identificadas e a caracterização de seu polímero base (OLIVEIRA, 2006). A partir das amostras selecionadas, foi criada uma amostra composta (Am 6) contendo quantidades equivalentes (em massa) de cada resíduo.

Tabela 12 – Identificação das amostras e seu principal polímero base

<b>Identificação da amostra</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Polímero base</b>
Am 1	Cabo de amarração	Poliamida
Am 2	Cabo de borracha	Nitrílico
Am 3	Correia emborrachada	Estirênico
Am 4	Embalagem plástica	Polietileno
Am 5	Sacaria de produtos químicos	Polipropileno
Am 6	Amostra composta *	Composta

\* amostra composta constitui de uma mistura contendo 0,2 g de cada amostra

(adaptado de OLIVEIRA, 2006)

As Figuras 17 a 21 estão apresentadas as amostras de resíduos originais e picotadas manualmente para serem pirolisadas. A Figura 22 apresenta a amostra composta, constituída por uma mistura contendo 0,2 g de cada amostra já triturada.



Figura 17 – Cabo de amarração



Figura 18 – Cabo de borracha



Figura 19 – Correia emborrachada



Figura 20 – Embalagem plástica



Figura 21 – Sacaria de produtos químicos



Figura 22 – Amostra composta

## 3.2 Pirólise

Como a temperatura na qual um determinado resíduo é pirolisado é uma variável importante, foram analisadas as curvas de degradação térmica dos resíduos obtidas no estudo de Oliveira (2006).

### 3.2.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. Desse modo, a partir do aquecimento controlado de uma amostra, obtém-se uma curva termogravimétrica (TG) que apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material e a quantidade de resíduo obtido durante o processo de queima (LUCAS, 2001).

O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho. Em uma curva termogravimétrica, são identificados dois registros importantes,  $T_i$  e  $T_f$ , os quais correspondem ao intervalo de temperatura em que ocorre o processo de variação de massa.  $T_i$  corresponde a menor temperatura que indica o início da variação de massa e  $T_f$  indica a maior temperatura em que o processo de variação de massa foi concluído (LUCAS, 2001)

Alguns equipamentos também permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra, através de registros de velocidade da variação de massa em função da temperatura ( $dm/dT$ ) ou do tempo ( $dm/dt$ ) - termogravimetria derivativa (DTG).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que tem por objetivo determinar as temperaturas de ocorrências de alterações físico-químicas em uma dada amostra, pela diferença de temperatura, observada entre a amostra e um material inerte de referência, submetidos a um mesmo regime de aquecimento controlado.

Quando ocorre uma alteração físico-química na amostra, ocorre uma correspondente alteração no gradiente de temperatura da mesma ( $T_a$ ) em relação ao gradiente de referência ( $T_r$ ) que permanece constante. Se a variação for exotérmica, a amostra irá liberar calor e  $T_a$  será temporariamente maior que  $T_r$ . Se a variação for endotérmica,  $T_a$  será temporariamente

menor que  $T_r$ . Esta diferença ( $\Delta T$ ) é então monitorada e traçada em um gráfico em função da temperatura da amostra proporcionando um termograma diferencial, onde mudanças físico-químicas na amostra, tais como fusão e cristalização são registradas sob a forma de picos.

Neste trabalho serão apresentadas as análises das curvas de TG–DTG obtidas de Oliveira (2006) para cada amostra deste estudo. As curvas de TG estão registradas em verde e sua derivada (DTG) em azul. As curvas da DTA estão em vermelho.

### 3.2.1.1 Amostra Am 1 (cabo de amarração)

A curva de TG da amostra Am 1 apresenta perdas de massas entre a temperatura ambiente e 100°C, em torno de 5%; entre 125 e 420°C, em torno de 71%; entre 420 e 510°C, em torno de 14 %; e entre 650 e 910°C, em torno de 7%, restando ainda um resíduo de 3% após 1000°C (Figura 23).

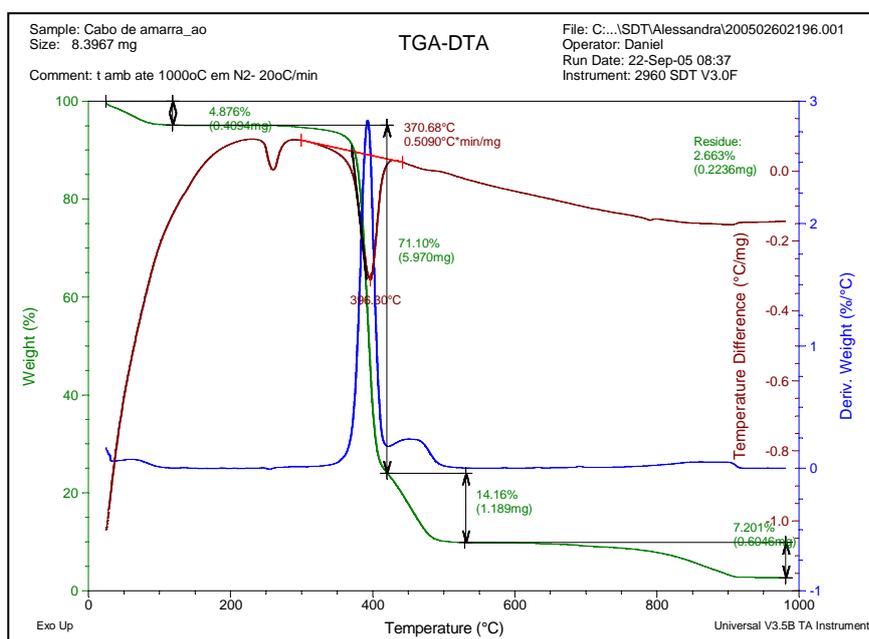


Figura 23 – Curvas de TG /DTG – DTA da amostra Am1 - cabo de amarração (TG em verde, DTG em azul e DTA em vermelho) (OLIVEIRA, 2006)

Duas transformações endotérmicas são observadas na curva de DTA: a primeira em torno de 250°C e a segunda em torno de 396°C. A segunda transformação, que pode ser

observada comparando-se as curvas de TG e DTA, ocorre na mesma região onde há a perda de massa do material sugerindo ser a degradação do mesmo.

### 3.2.1.2 Amostra Am 2 (cabo de borracha)

A curva de TGA da amostra Am 2 apresenta perdas de massas entre as temperaturas de 180 a 510°C, em torno de 56%; entre as temperaturas de 700 e 1000°C, em torno de 3 %, restando ainda resíduo de 40% após 1000°C (Figura 24).

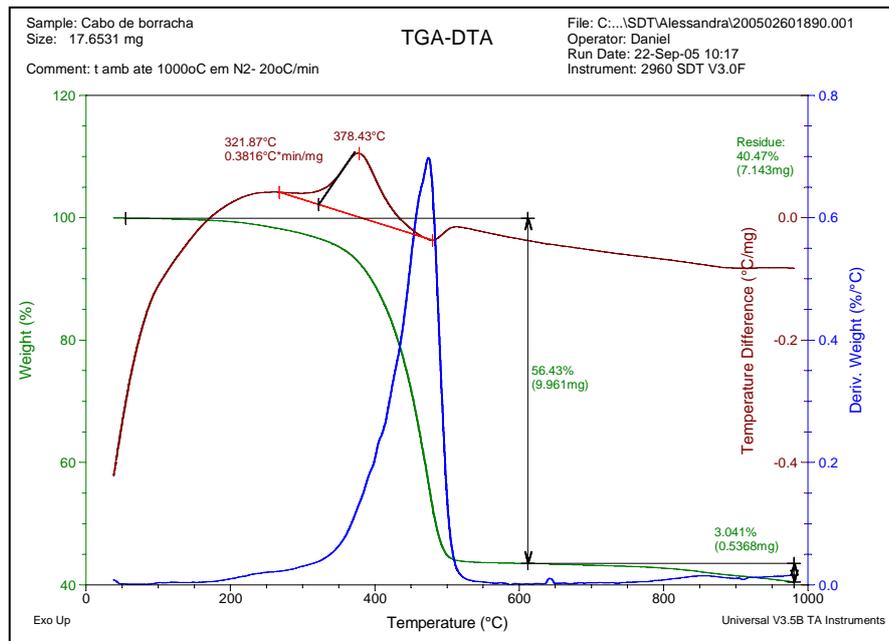


Figura 24 – Curvas de TG/DTG da amostra Am 2 - cabo de borracha (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) (OLIVEIRA, 2006)

A curva de DTA apresenta duas transformações: uma exotérmica em torno de 378°C e outra, endotérmica em torno de 500°C. A segunda transformação, que pode ser observada comparando-se as curvas de TG e DTA, ocorre na mesma região onde há a perda de massa do material sugerindo ser a degradação do mesmo.

Segundo Oliveira (2006), o pico observado em 378°C na curva de DTA não corresponde a um sinal exotérmico, já que durante a análise foi verificada, nesta temperatura, uma variação do equipamento.

### 3.2.1.3 Amostra Am 3 (correia emborrachada)

A curva de TG da amostra Am 3 apresenta perdas de massas entre a temperatura ambiente e 550°C em torno de 56%; entre 550 e 1000°C, em torno de 5% e um resíduo de 39% após 1000°C conforme apresenta a Figura 25.

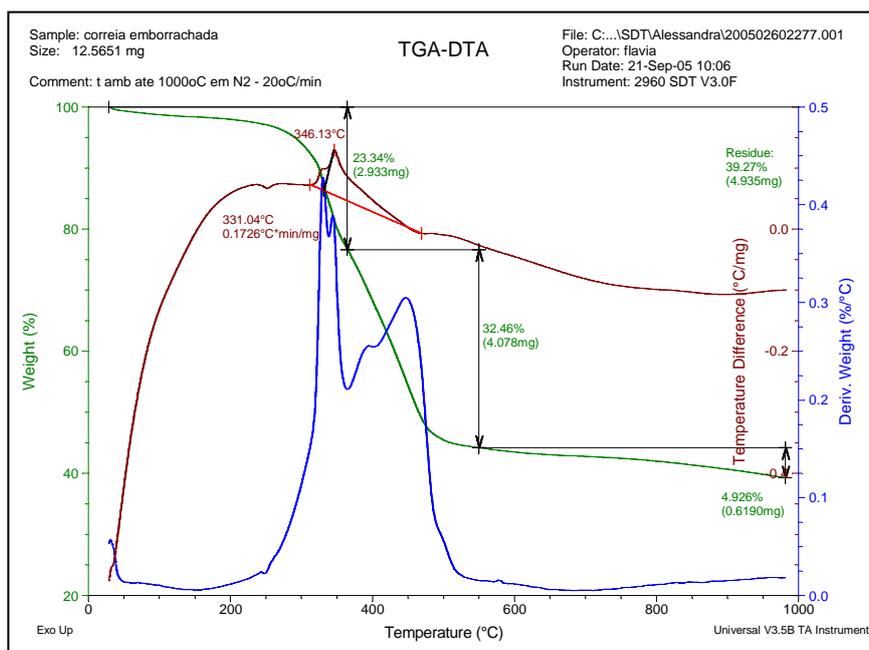


Figura 25 – Curvas de TG/DTG – DTA da amostra Am 3 - correia emborrachada (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho)(OLIVEIRA, 2006)

É observada uma transformação exotérmica em 346°C na curva de DTA. Esta transformação ocorre na mesma região onde há a perda de massa do material que pode ser observado comparando as curvas de TG e DTA, sugerindo ser a degradação do material.

### 3.2.1.4 Amostra Am 4 (embalagem plástica)

A curva de TG da amostra Am 4 exibe perda de massa entre as temperaturas de 240 e 500°C, em torno de 99,4%, restando ainda um resíduo de cerca de 0,6% após 1000°C (Figura 26)

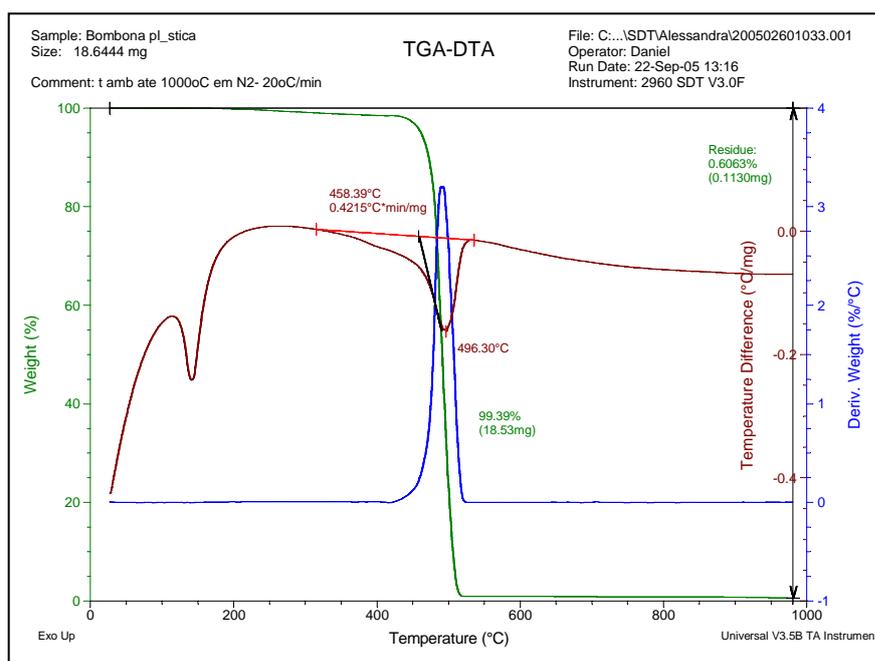


Figura 26 – Curvas de TG/DTG–DTA da amostra Am 4 - embalagem plástica (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) (OLIVEIRA,2006)

Na curva de DTA uma transformação endotérmica é observada em torno de 150°C e outra, também endotérmica em 496°C. A segunda transformação ocorre na região onde há perda de massa do material sugerindo ser a degradação do mesmo

### 3.2.1.5 Amostra Am 5 (sacaria de produtos químicos)

A curva de TG da amostra Am 5 apresenta perdas de massas entre as temperaturas de 300 e 550°C, em torno de 88%; entre 650 e 880°C em torno de 3%, restando ainda um resíduo 9% após 1000°C (Figura 27).

A curva de DTA apresenta uma transformação endotérmica em torno de 150°C, e outra em torno de 470°C. A segunda transformação ocorre na região onde há perda de massa do material, o que indica ser a degradação do mesmo.

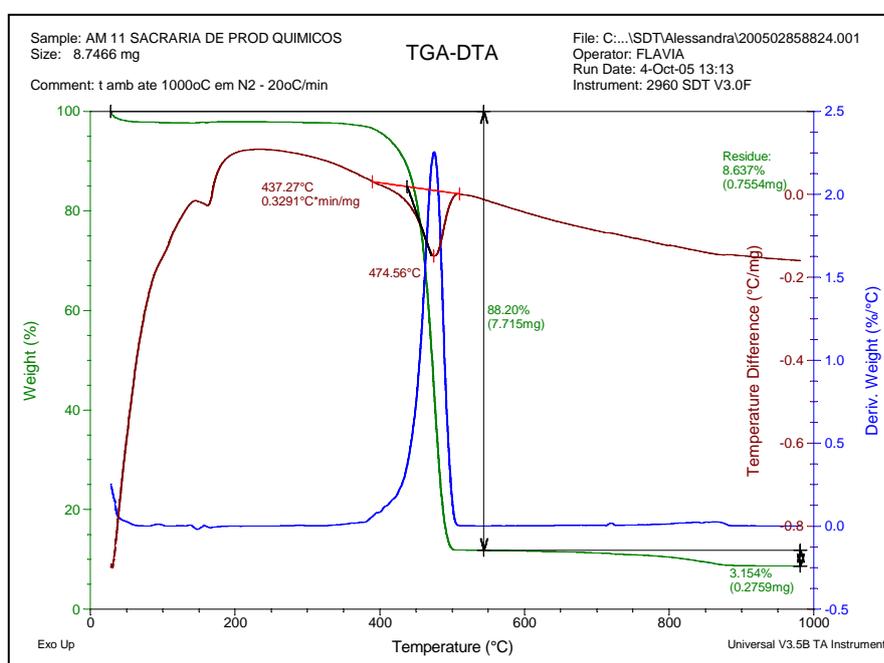


Figura 27 – Curvas de TG/DTG–DTA da amostra Am 5 - sacaria de produtos químicos (TG em verde; DTG em azul e DTA em vermelho) (OLIVEIRA, 2006)

### 3.2.2 Resultados da pirólise das amostras em diferentes temperaturas

Como a temperatura influencia no rendimento da quantidade e qualidade dos produtos de pirólise (LARESGOITI et al, 2003) e as curvas de TG/DTA para as amostras selecionadas mostrou ainda considerável perda de massa em temperaturas acima de a 450°C. Neste trabalho, serão estudas as pirólises nas temperaturas de 500 e 550°C e para fim de comparação, a temperatura de 450°C estudada por Oliveira (2006).

Cada amostra foi pirolisada em duplicada sob fluxo de nitrogênio na vazão de 20 mL/min com duração de 900 s. Após cada pirólise, determinaram-se as quantidades de resíduo e de líquido gerados e foi calculada a quantidade de gás gerado no processo.

Os líquidos pirolíticos obtidos a partir da pirólise das amostras isoladas e da amostra composta foram analisados por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR) e por Espectrometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A fração gasosa da amostra composta foi analisada por CGAR.

A seguir será apresentada a discussão dos resultados das pirólise de cada amostra em separado e para a amostra composta.

### 3.2.2.1 Cabo de amarração

A Tabela 13 apresenta o rendimento dos produtos de pirólise (balanço de massas) da Am 1 (cabo de amarração), picotada manualmente e pirolisadas em diferentes temperaturas (450, 500 e 550°C).

Tabela 13 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 1 em diferentes temperaturas

Am 1		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450	T1	12,9	12,9 ± 0,1	14,0	15,5 ± 2,1	73,1	71,7 ± 2,1
	T2	12,8		17,0		70,2	
500	T1	19,3	19,2 ± 0,1	25,6	24,3 ± 1,9	55,1	56,6 ± 2,1
	T2	19,1		22,9		58,0	
550	T1	20,1	19,8 ± 0,5	16,2	14,8 ± 2,1	63,7	65,5 ± 2,5
	T2	19,4		13,3		67,3	

Pode-se observar, pelos resultados apresentados na Tabela 13 e destacados na Figura 28 que ocorreu um ligeiro aumento de produção de líquido pirolítico na temperatura de pirólise de 500°C, que se manteve a 550°C. Com relação à produção de gás, também houve

um aumento quando se elevou a temperatura de pirólise de 450°C para 500°C. Entretanto, este comportamento não foi observado em temperaturas mais altas (550 °C).

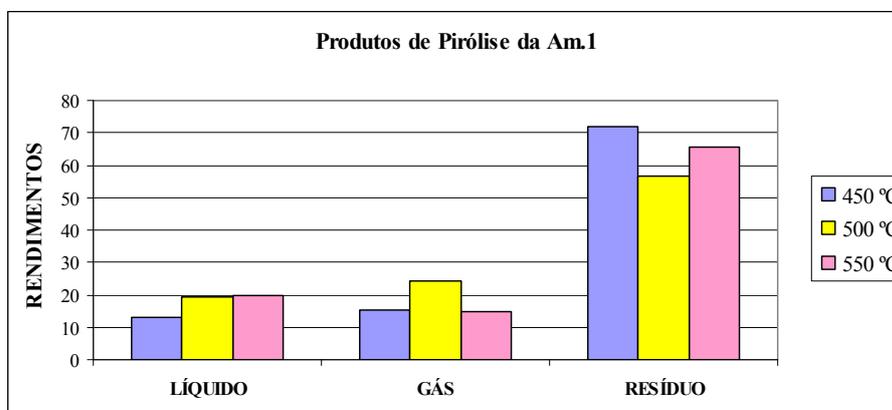


Figura 28 – Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 1 em diferentes temperaturas.

A quantidade de perda de massa pela pirólise nas temperaturas de 450, 500 e 550°C foi respectivamente de 28,4%; 44% e 34,6%, bem abaixo do esperado pela análise termogravimétrica (p.63) que mostra ocorrência de perda de massa em torno de 71% entre 125 e 420°C, demonstrando que não ocorreu pirólise da amostra Am 1 na proporção esperada. Este resultado pode ser devido à granulometria do material, uma vez que foi picotado manualmente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 1 pirolisada em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 29.

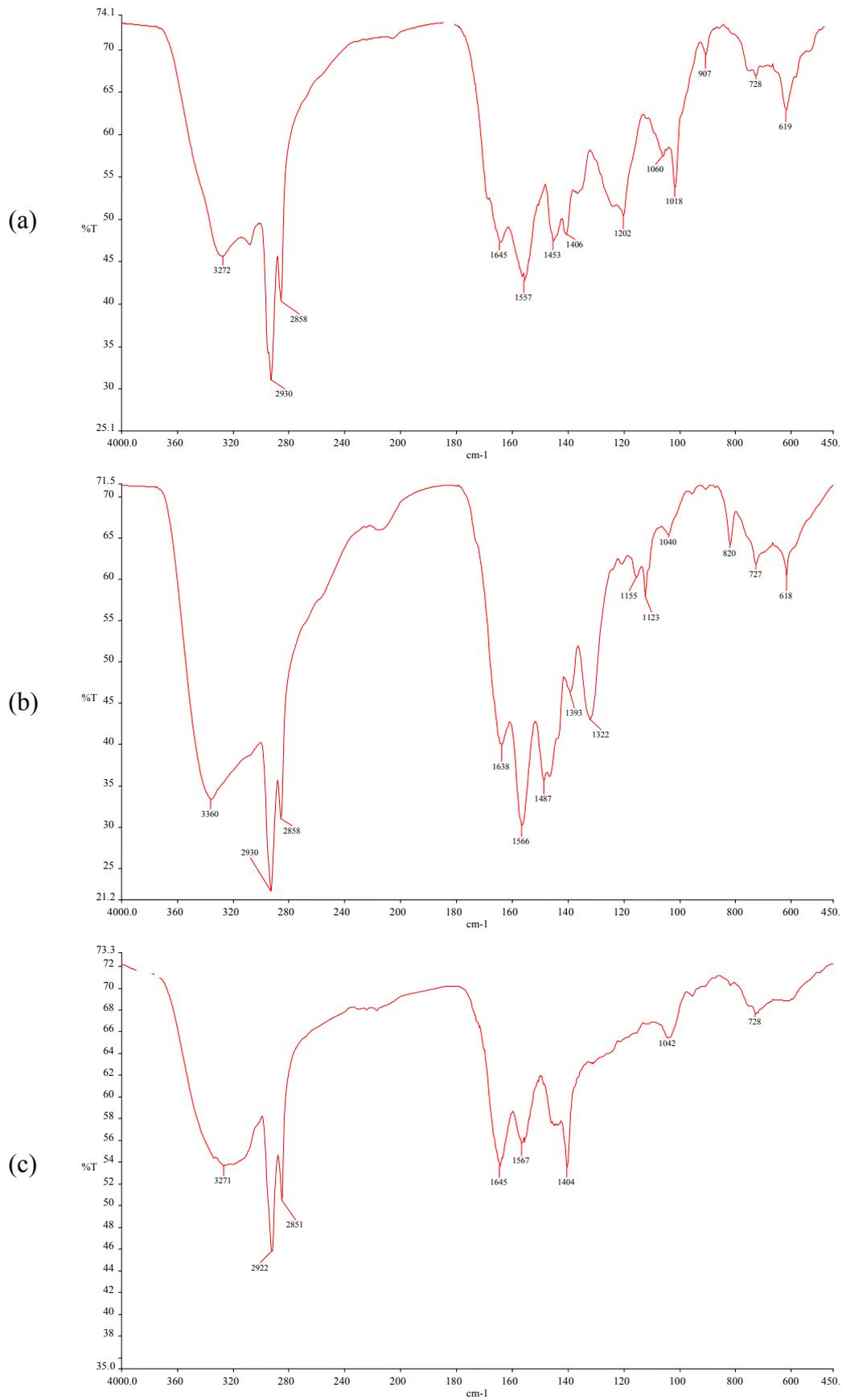


Figura 29 – Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 1 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500 °C e (c) 550°C

Os três espectros de FTIR são bem similares e mostram bandas de deformação axial de grupo carbonila insaturada ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) e deformações axial e angular de N-H característica de amida em nas frequências  $3272$  e  $1557\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Além dessas bandas, foram observadas bandas de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento  $\text{CH}_2$  nas frequências  $2930$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (SILVERSTEIN, 1994). A existência de compostos contendo grupo amida no líquido pirolítico é coerente com a estrutura do polímero base (uma poliamida).

A Figura 30 apresenta a análise cromatográfica quantitativa dos produtos contidos nos líquidos obtidos a partir da pirólise da Am 1 em diferentes temperaturas. Como pode ser observado, os três cromatogramas apresentam produtos com tempo de retenção entre 5 e 30 minutos. Os cromatogramas da amostra pirolisada em  $500$  e  $550^\circ\text{C}$  apresentam contaminação do plastificante (ftalatos) contido no septo da tampa do frasco de amostragem (tempo de retenção entre 23 e 24 min).

Aparentemente, em função da contaminação a que esta amostra está normalmente sujeita, uma vez que os cabos de amarração atritam constantemente contra o convés, muitas vezes sujo por óleos, graxas, e diversos outros contaminantes, os cromatogramas mostram-se erráticos. Entretanto, observa-se a presença de produtos de menor peso molecular (tempos de retenção entre 5 e 16 minutos) nos cromatogramas obtidos nas pirólises realizadas em  $450^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ .

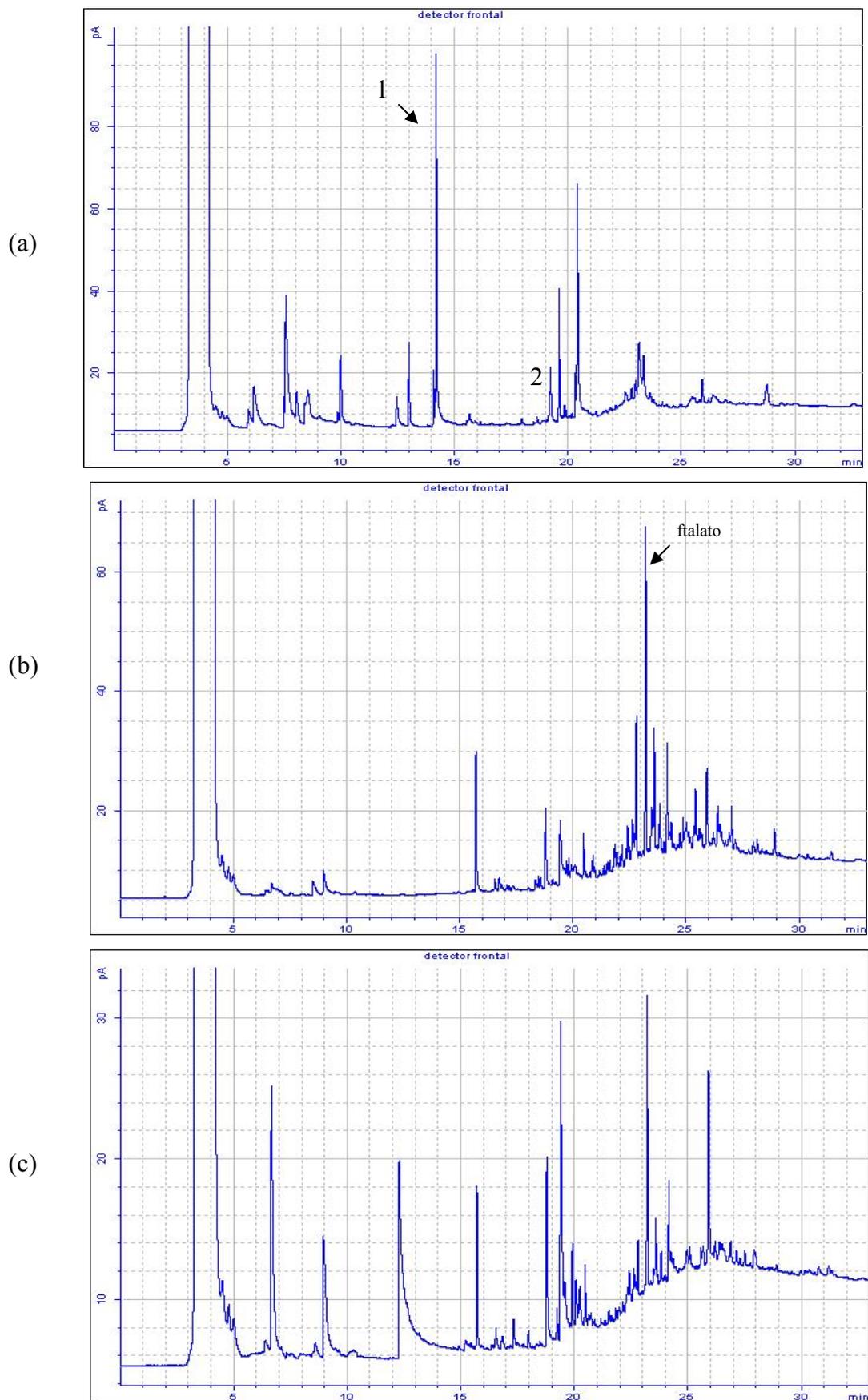


Figura 30 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am1 pirolisa em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Neste trabalho, foram identificados os picos 1 e 2 do cromatograma da amostra Am1 em 450°C. Seus espectros de massas encontram-se apresentados nas Figuras 31 e 32.

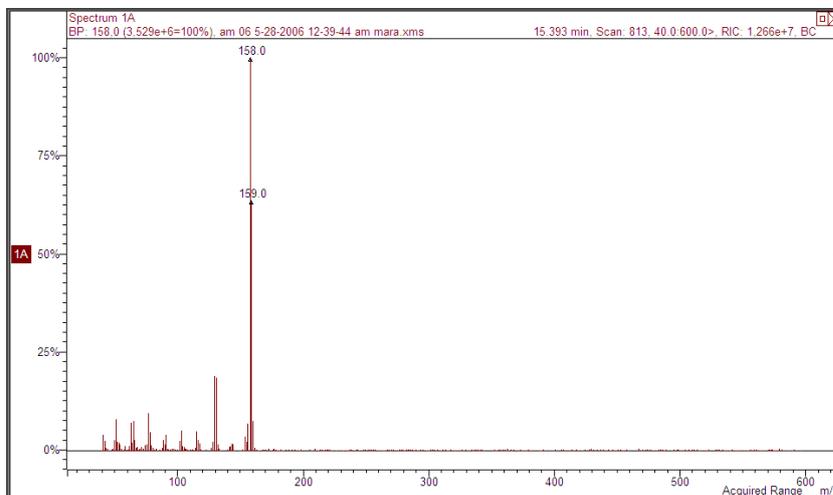


Figura 31 – Espectro de massas do pico 1 da Am 1

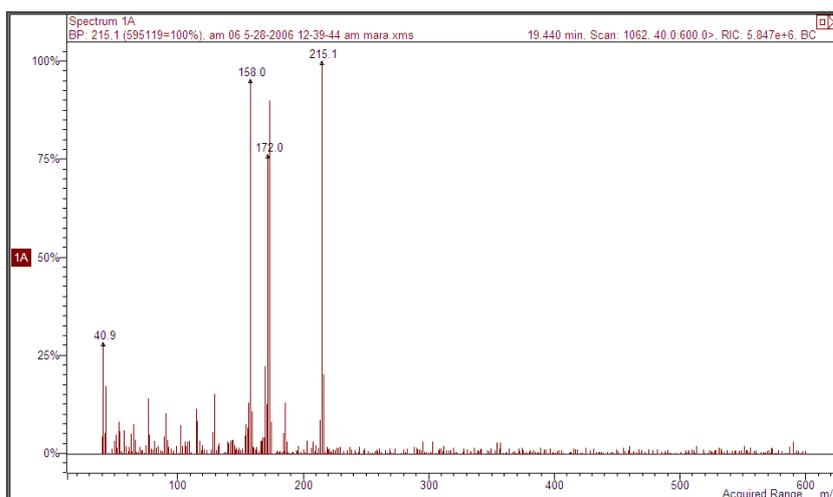


Figura 32 – Espectro de massas do pico 2 da Am 1

Na Tabela 14, estão listadas as substâncias indicadas pelos espectros de massas da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*. Os 2 picos analisados do cromatograma (Figura 30) indicam a formação de compostos nitrogenados e oxigenados, inclusive compostos com grupos amidas como indicado pelo FTIR.

Tabela 14 – Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 1

Pico	Prováveis Substâncias
1	8-aminoquinaldina
	4-metil 8-aminoquinaldina
2	N-(1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-idacen-4-il) acetamida

## 3.2.2.2 Cabo de borracha

A Tabela 15 apresenta o rendimento dos produtos de pirólise (balanço de massas) do resíduo de cabo de borracha (Am 2), picotado manualmente e pirolisado em diferentes temperaturas (450, 500 e 550°C).

Tabela 15 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 2 em diferentes temperaturas

Am 2		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450	T1	41,8	40,4 ± 2,1	15,1	14,4 ± 1,1	43,1	45,3 ± 3,1
	T2	38,9		13,6		47,5	
500	T1	53,8	51,6 ± 3,1	3,7	4,7 ± 1,3	42,5	43,8 ± 1,8
	T2	49,4		5,6		45,0	
550	T1	59,3	57,7 ± 2,3	1,9	2,6 ± 1,0	38,8	39,8 ± 1,4
	T2	56,1		3,3		40,8	

De acordo com os resultados da Tabela 15 e representados na Figura 33, pode-se observar que houve um aumento de produção de líquido pirolítico na temperatura de pirólise de 500°C, mantendo-se a mesma faixa de produção de 500°C para 550°C. Com relação à produção de gás, ocorreu uma diminuição quando a temperatura de pirólise foi aumentada de 450°C para 500°C, a qual foi mantida em 550°C.

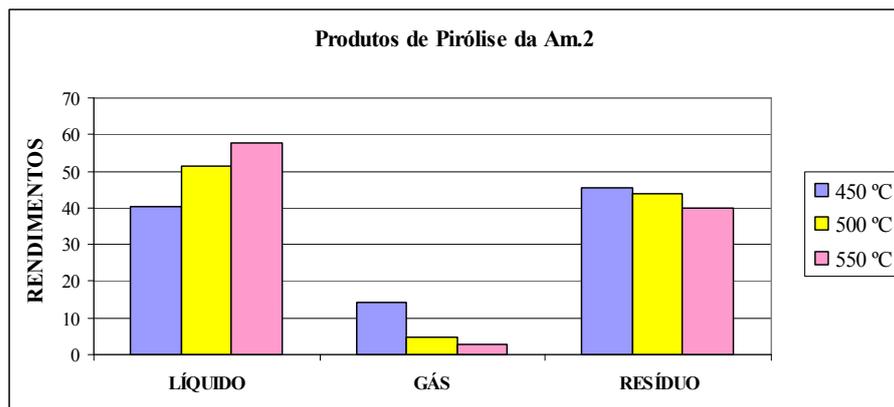


Figura 33 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 2 em diferentes temperaturas

As perdas de massa pela pirólise nas temperaturas de 450°C, 500°C e 550°C foram respectivamente 54,8%; 56,3% e 60,3%. Este resultado foi similar ao observado no teste de TGA (p.64), onde a perda de massa foi de 56% entre as temperaturas de 180 a 510°C. A quantidade de resíduo gerada, média de 43%, entre as três temperaturas de pirólise também foi equivalente ao do teste de TGA, posto que há perda de massa de apenas mais 3% entre as temperaturas de 700 e 1000°C, restando ainda 40% de resíduo após 1000°C. Estes resultados demonstram que a pirólise foi eficaz.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 2 pirolisada em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 34.

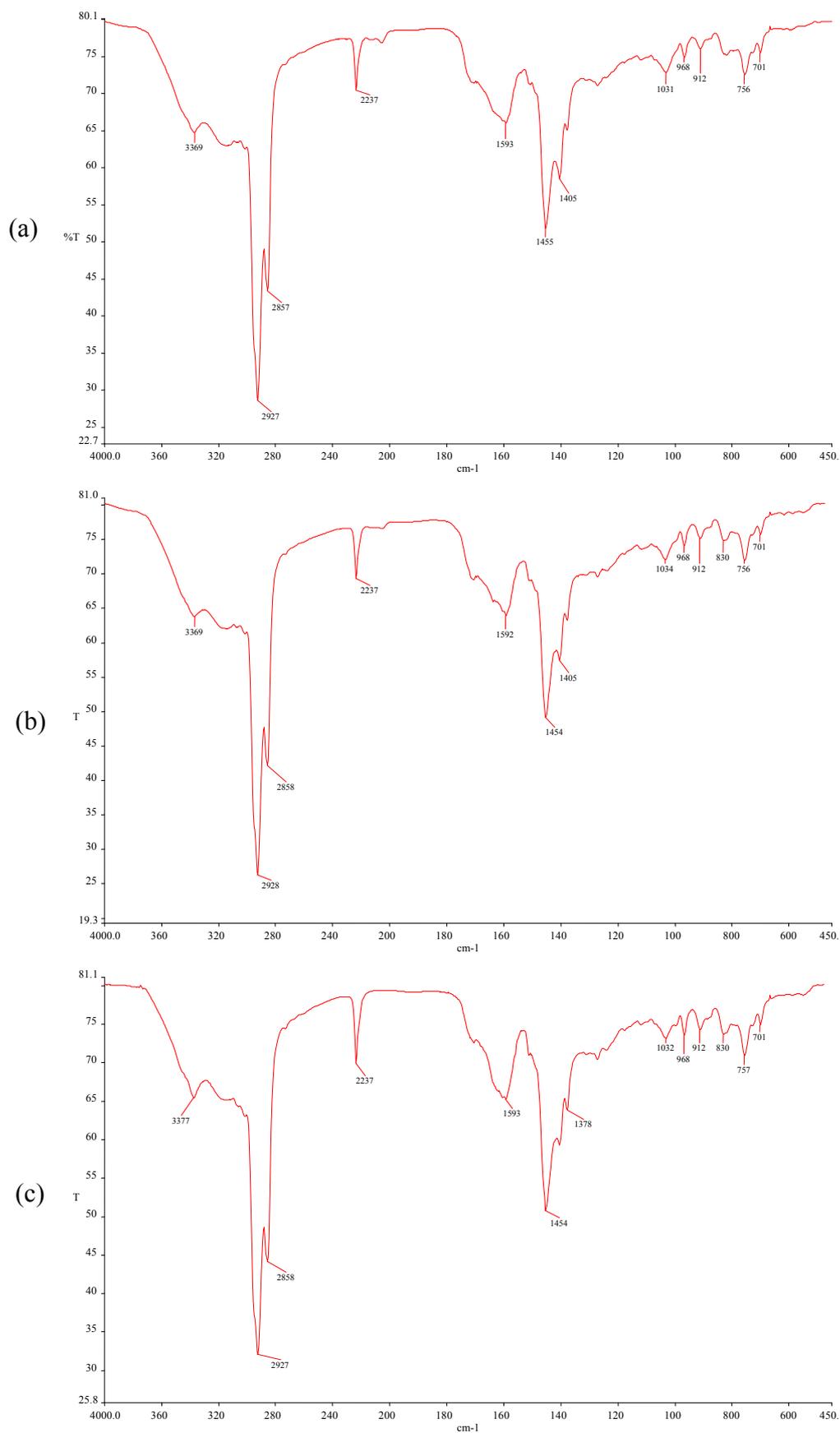


Figura 34 – Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 2 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Os espectros de FTIR da Figura 34 são bem similares e mostram bandas de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento metileno nas faixas de frequências  $2927\text{cm}^{-1}$  e  $2857\text{cm}^{-1}$  respectivamente, característico de parafinas. Aparece também banda de formação axial da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  na frequência de  $2237\text{cm}^{-1}$ , característico de substâncias nitrílicas (SILVERSTEIN, 1994). Este resultado é coerente com a estrutura do polímero-base, borracha nitrílica (p. 59).

A Figura 35 exibe a análise de cromatografia quantitativa dos produtos contidos nos líquidos obtidos a partir da pirólise da amostra Am 2 em  $450$ ,  $500$  e  $550^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Para esta amostra foi verificado um pico correspondente à presença de material composto de ftalato no tempo de retenção entre 24 e 25 min, devido à contaminação da amostra pelo septo do frasco de amostragem.

Os três cromatogramas apresentam o mesmo perfil nas três temperaturas de pirólise, diferenciando um do outro apenas pelas áreas dos picos. Observa-se um aumento nos tamanhos dos picos que se encontram nos tempos de retenção de 10 a 18 minutos, de 39% entre os cromatogramas gerados da pirólise de  $450^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , e de 21% entre os cromatogramas gerados da pirólise de  $500^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . Observa-se também a presença de picos nos cromatograma de  $500$  e  $550^\circ\text{C}$  entre 6 e 10 minutos não presente em  $450^\circ\text{C}$ . Há uma diminuição na área dos picos que se encontram nos tempos de retenção entre 22 e 24 minutos de 17% e 12% quando a temperatura de pirólise aumentou para  $500$  e  $550^\circ\text{C}$  respectivamente. Isso sugere maior proporção de substâncias de menor peso molecular nos líquidos pirolíticos nas pirólises de  $500$  e  $550^\circ\text{C}$  comparado com  $450^\circ\text{C}$ . Estes resultados estão coerentes com os rendimentos de pirólise desta amostra (Tabela 15, p. 74) que mostraram menor produção de gás em  $500$  e  $550^\circ\text{C}$ .

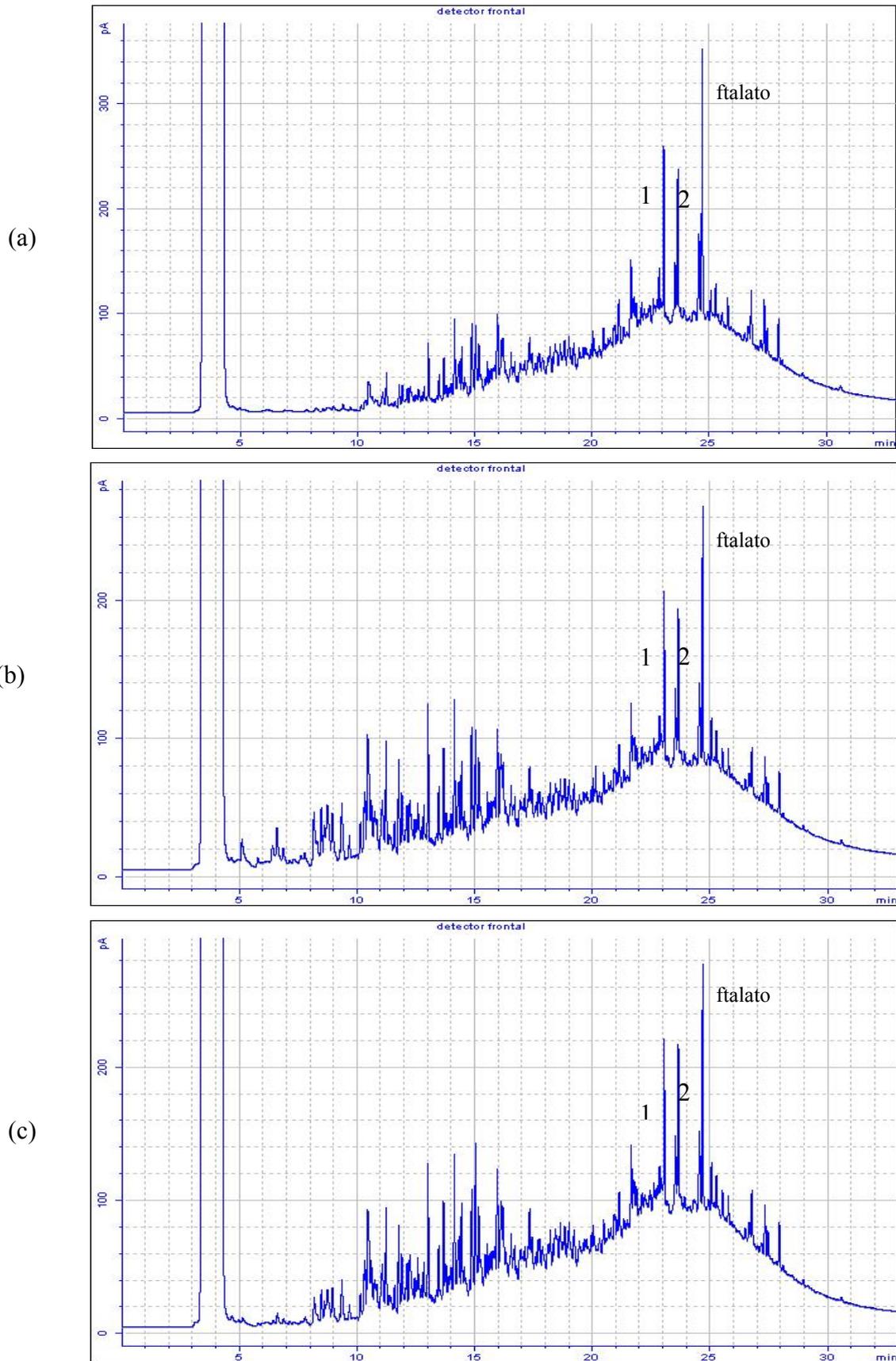


Figura 35 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 2 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Neste trabalho, foram identificados os picos 1 e 2 do cromatograma da amostra Am 2 em 450, 500 e 550°C. Seus espectros de massas estão apresentados nas Figuras 36 e 37.

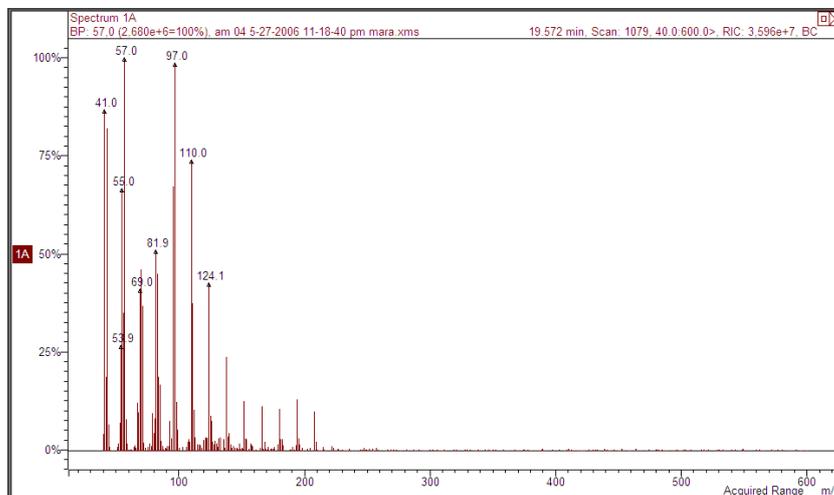


Figura 36 – Espectro de massas do pico 1 da Am 2

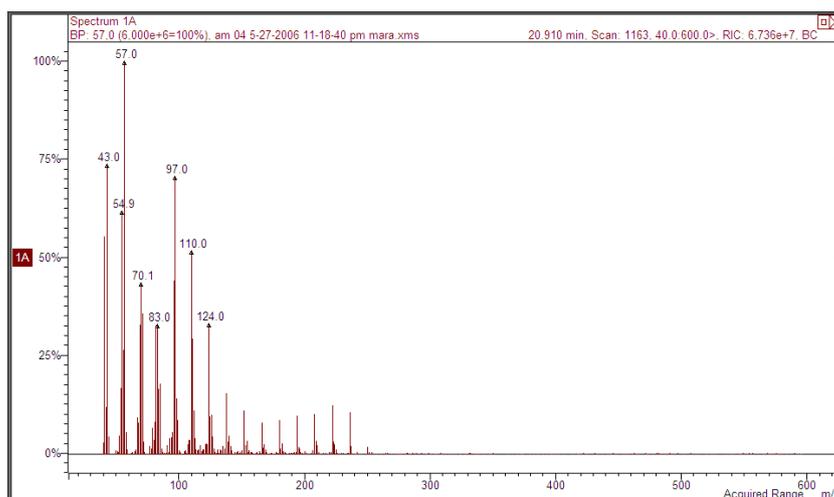


Figura 37 – Espectro de massas do pico 2 da Am 2

Na Tabela 16 estão listadas as substâncias indicadas pelos espectros de massas da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*.

A caracterização por espectrometria de massas dos picos identificados nos cromatogramas da amostra Am 2 (Figuras 35) corrobora com os resultados obtidos pelo FTIR que sugerem a formação de compostos com grupos nitrílicos e metilênicos.

Tabela 16 – Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 2

Pico	Prováveis Substâncias
1	tetradecanitrila
2	heptadecanitrila
	nonadecanitrila
	hexadecanitrila
	eicosanonitrila

### 3.2.2.3 Correia emborrachada

A Tabela 17 apresenta os rendimentos de líquido, gás e resíduo obtidos na pirólise do resíduo de correia emborrachada (Am 3) em 450, 500 e 550°C. Nesta tabela encontram-se os valores obtidos em cada teste e suas respectivas médias com desvio padrão.

Tabela 17 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 3 em diferentes temperaturas

Am 3		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450°C	T1	39,1	37,4 ± 2,5	12,0	9,8 ± 3,1	48,9	52,9 ± 5,6
	T2	35,6		7,6		56,8	
500°C	T1	36,2	34,6 ± 2,3	11,0	11,9 ± 1,3	52,8	53,5 ± 1,0
	T2	33,0		12,8		54,2	
550°C	T1	37,2	35,7 ± 2,1	16,0	17,5 ± 2,1	46,8	46,9 ± 0,1
	T2	34,2		18,9		46,9	

De acordo com os resultados da Tabela 17, representados na Figura 38, pode-se observar que a produção de líquido pirolítico não se alterou com a variação de temperatura. Já com relação à produção de gás, ocorreu um aumento gradativo na produção de gás quando a temperatura de pirólise foi aumentada de 450°C para 500 e 550°C.

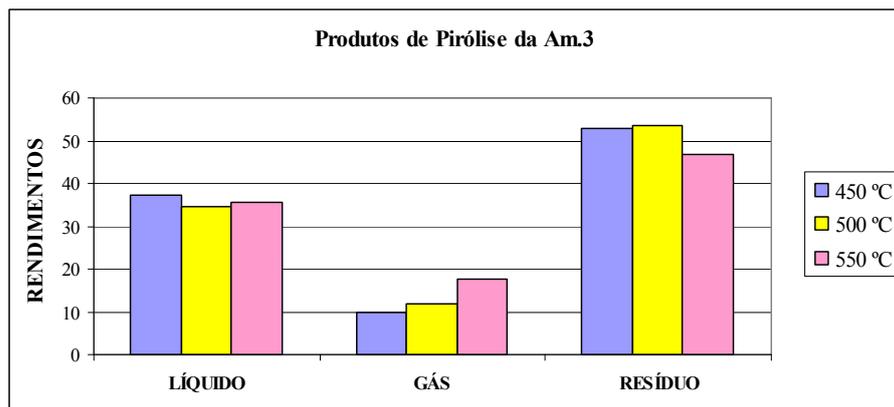


Figura 38 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 3 em diferentes temperaturas.

A perda de massa pela pirólise nas temperaturas de 450, 500 e 550°C foram respectivamente de 47,2%; 46,5% e 53,2%, similar ao observado no teste de TGA (p.65) onde a perda de massa foi de 56% entre a temperatura ambiente e 550°C.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 3 pirolisada em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 39.

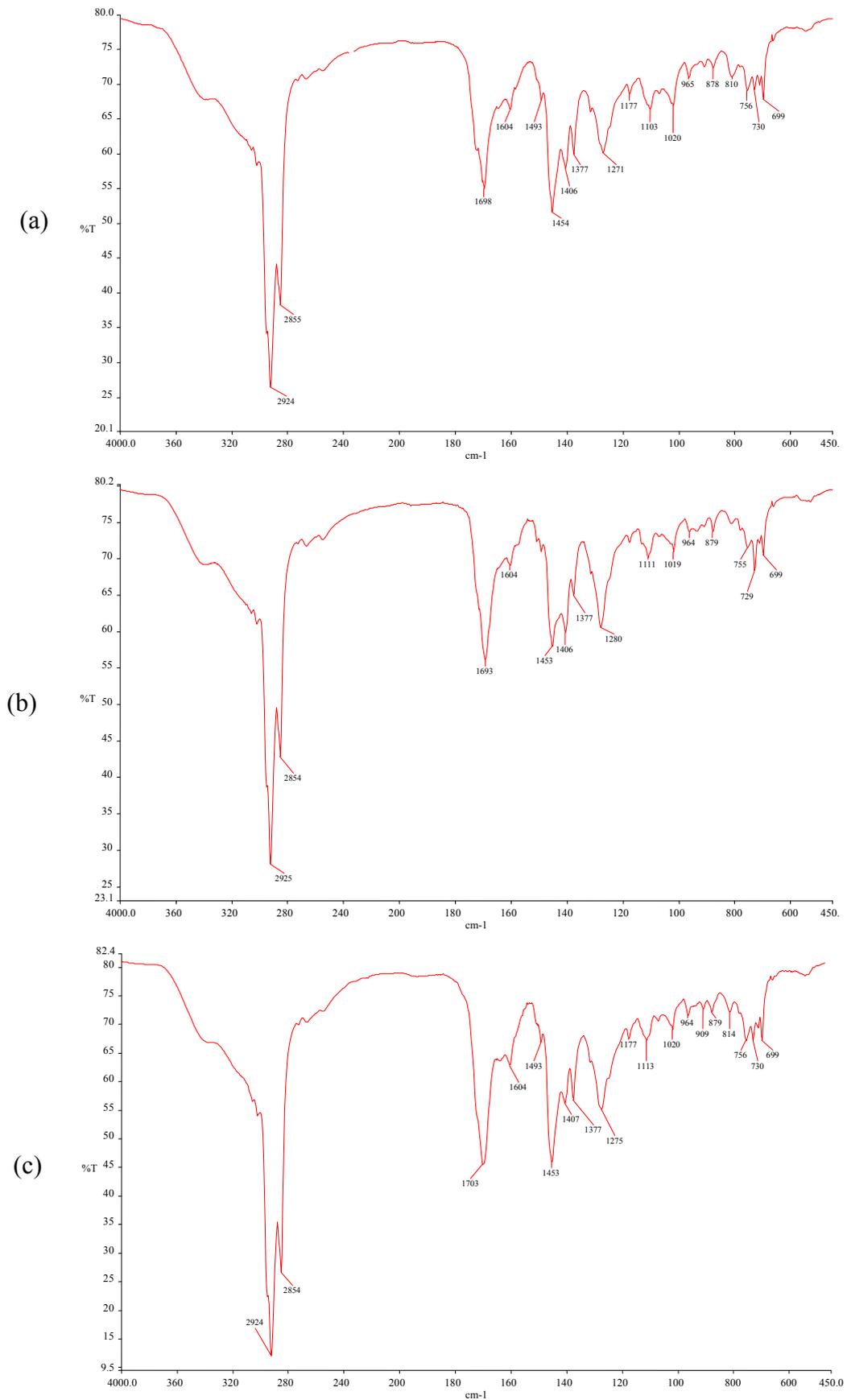


Figura 39 – Espectro de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 3 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Os três espectros de FTIR do líquido pirolítico da Am 3, que são similares, apresentam bandas características de: (1) alcanos (deformação axial assimétrica e simétrica de CH<sub>2</sub> em 2924 e 2855cm<sup>-1</sup>); (2) aromáticos (deformação axial C=C do anel em 1454cm<sup>-1</sup> e 1604cm<sup>-1</sup> e deformação axial C=O de ácidos aril conjugados em 1698cm<sup>-1</sup>); (3) ácidos (deformação axial de O-H em 3300 cm<sup>-1</sup> e deformação axial C—O do ácido em 1271cm<sup>-1</sup>). Além desses, também aparece banda característica de poliestireno em 1493cm<sup>-1</sup>, coerente com a estrutura do polímero-base (borracha estirênica) (SILVERSTEIN, 1994).

Os grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR da Am 3 também são observados na pirólise de poliestireno relatado por Fabbri (2000). Segundo o autor, os produtos identificados na pirólise do poliestireno a 700°C são: estireno; dibenzil (1,2 difeniletano); 1,2-difenilpropano; 1,3-difenilpropano; 2,4-difenil-1-buteno e 2,4,6-trifenil-1-hexeno.

A Figura 40 apresenta análise cromatográfica quantitativa dos produtos contidos nos líquidos obtidos a partir da pirólise da Am 3 em diferentes temperaturas.

Os cromatogramas dos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises nas três temperaturas, 450, 500 e 550°C, apresentam o mesmo perfil, diferenciando um do outro por uma pequena oscilação nas áreas dos picos. Os cromatogramas indicam formação de produtos com tempo de retenção entre 5 e 28 minutos. Pode-se observar um aumento (cerca de 110%) no tamanho dos picos entre os tempos de retenção de 5 e 10 minutos quando a temperatura de pirólise aumentou para 500°C, não ocorrendo aumento em 550°C mantendo-se em 550°C. Isto indica que ocorreu maior obtenção de produtos de menor peso molecular nos líquidos gerados nas pirólises nestas temperaturas. No artigo de Demirbas (2004), também foi observado maior geração de produtos mais leves quando a temperatura de pirólise do poliestireno foi acima de 450°C.

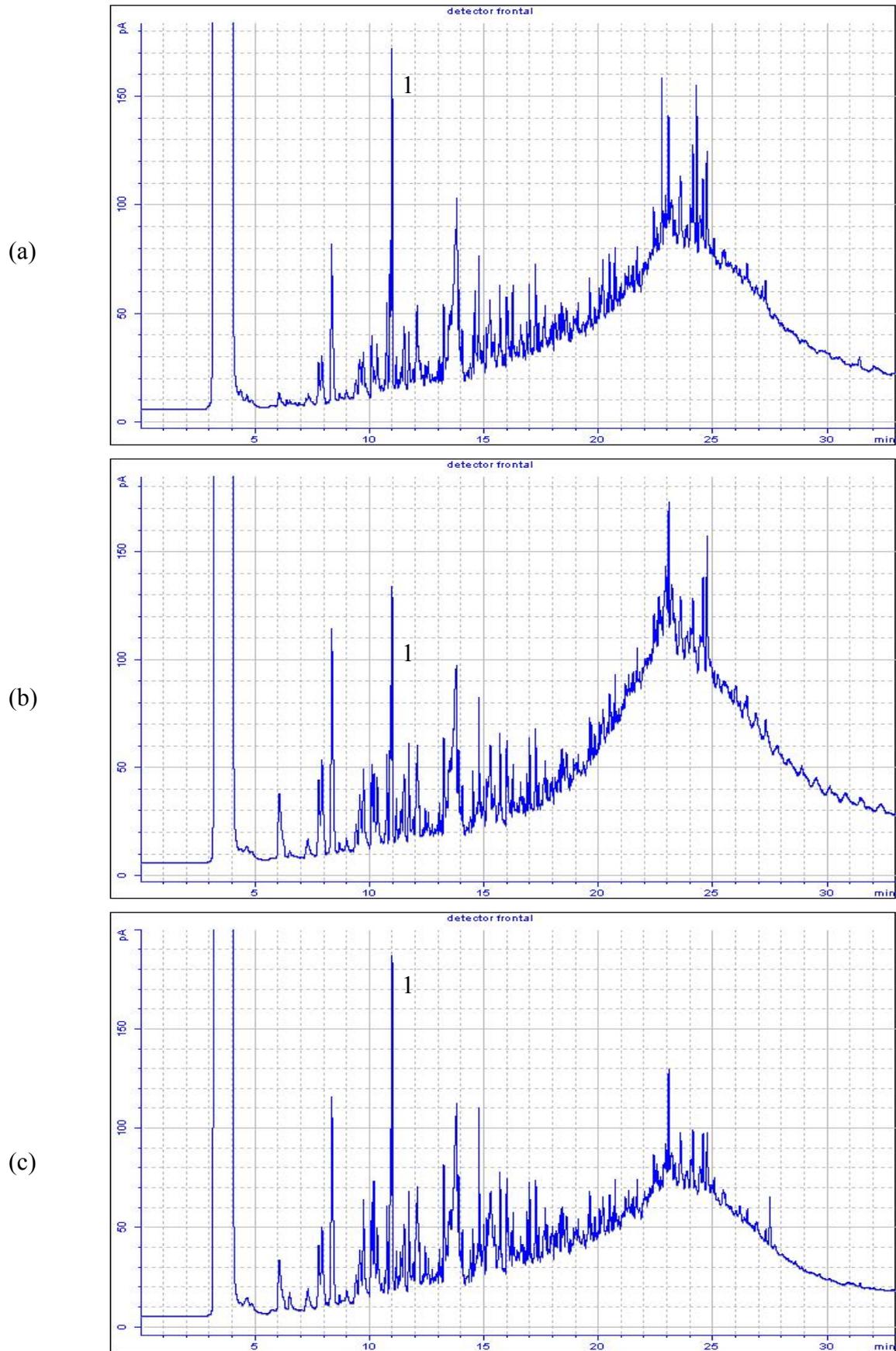


Figura 40 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 3 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Neste trabalho foi identificado o pico de número 1 nos três cromatogramas da amostra Am 3. Seu espectro de massas está apresentado na Figura 41.

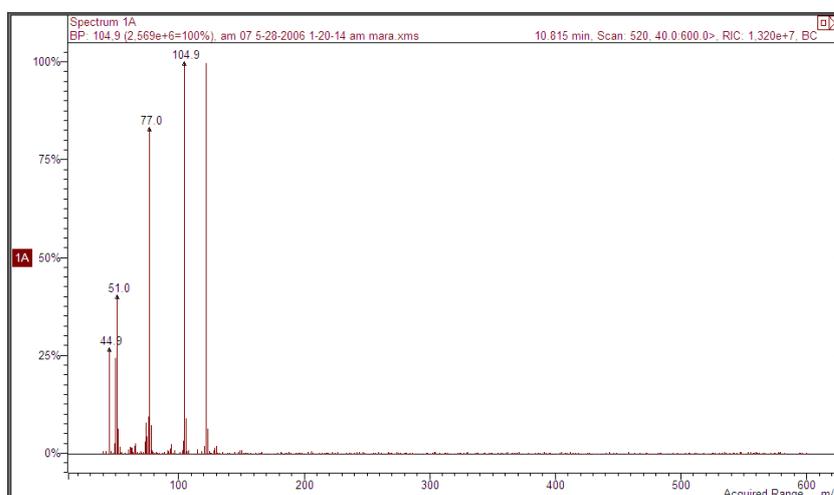


Figura 41 – Espectro de massas do pico 1 da Am 3

O espectro de massas indica, por meio da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*, a substância ácido benzóico. A análise do cromatograma sugere a formação de compostos contendo grupo aromático e carboxila como observado pelo FTIR.

### 3.2.2.4 Embalagem plástica

A Tabela 18 apresenta os rendimentos dos produtos de pirólise (balanço de massas) dos resíduos de embalagem plástica (Am 4), picotados manualmente e pirolisados na temperaturas de 450, 500 e 550°C.

Tabela 18 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 4 em diferentes temperaturas

Am 4		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450	T1	12,9	12,2 ± 1,1	8,4	7,1 ± 1,8	78,7	80,8 ± 2,9
	T2	11,4		5,8		82,8	
500	T1	97,0	95,8 ± 1,8	2,0	3,3 ± 1,8	1,0	1,0 ± 0,0
	T2	94,5		4,5		1,0	
550	T1	98,0	97,5 ± 0,7	1,5	1,8 ± 0,4	0,5	0,8 ± 0,4
	T2	97,0		2,0		1,0	

De acordo com os resultados da Tabela 18, representados na Figura 42, pode ser observada a ocorrência de um substancial aumento na produção de líquido pirolítico quando a temperatura de pirólise se elevou para 500 e 550°C. Com relação à produção de gás, houve diminuição quando a temperatura foi superior a 500°C.

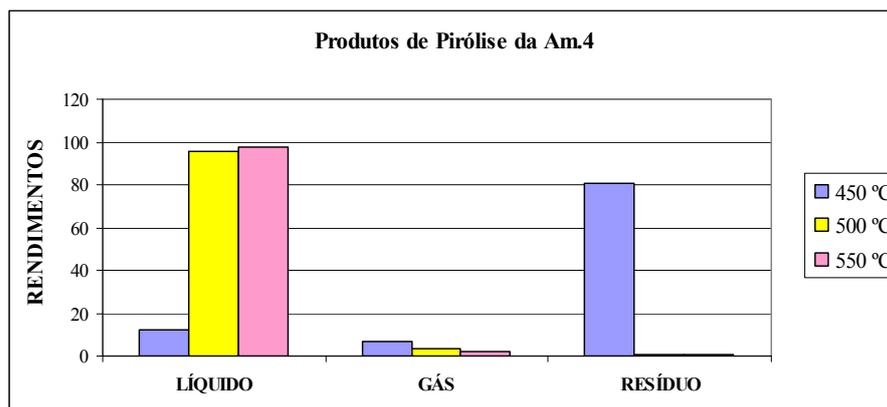


Figura 42 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 4 em diferentes temperaturas.

A perda de massa pela pirólise nas temperaturas de 450, 500 e 550°C foram respectivamente de 19,3%; 99,1% e 99,3%. Este resultado é similar ao da curva de TG (p.66), onde na temperatura de 450°C quase não há perda de massa do material. Já na temperatura de 500°C ocorre perda de massa em torno de 99,4%, restando apenas 0,6% de resíduo após 1000°C. Estes resultados demonstram que a pirólise realizada foi eficaz.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 4 pirolisada em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 43.

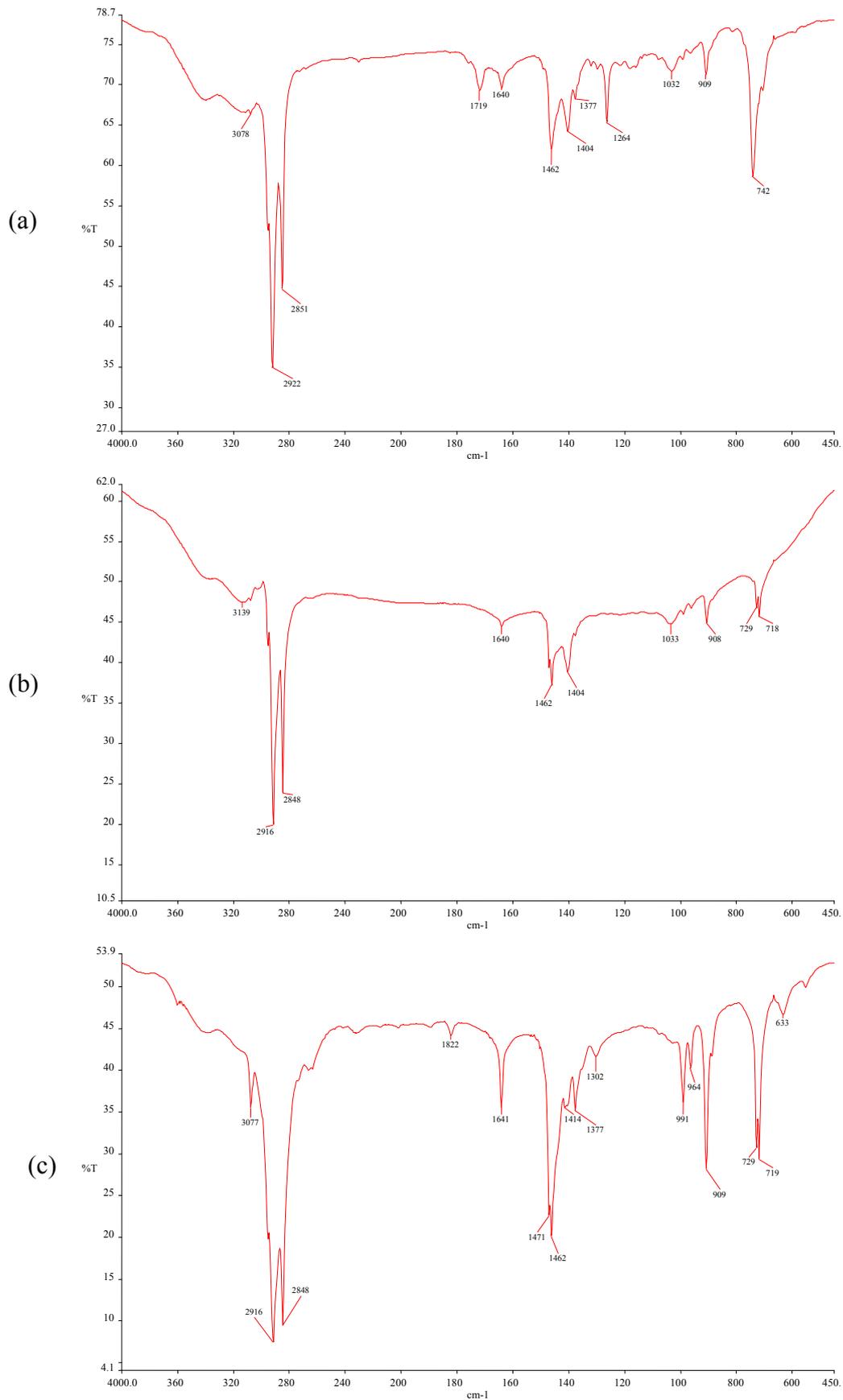


Figura 43 – Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 4 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Os espectros de FTIR são similares e exibem bandas de deformação axial assimétrico e simétrico do grupamento metileno em 2922 e 2851  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e deformação simétrica fora do plano de C—H<sub>2</sub> em 909  $\text{cm}^{-1}$ , características de alcanos de cadeia longa. Também apresentam banda característica de vibração axial de C=C de alcenos na frequência de 1640  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial de C=C) (SILVERSTEIN, 1994).

As bandas observadas no FTIR estão coerentes com o trabalho de Dermibas (2004), quando pirolisou resíduo de polietileno. Segundo o autor, cerca de 80% dos produtos são composto por parafinas e olefinas.

A Figura 44 apresenta a análise cromatográfica quantitativa do líquido pirolítico da amostra Am 4 (embalagem plástica) em 450, 500 e 550°C respectivamente. Os cromatogramas indicam a formação de vários produtos com tempo de retenção entre 7 e 33 minutos. Como pode ser observado, como ocorrido com as demais amostras, os cromatogramas são similares, diferindo apenas nas áreas dos picos de maior tempo de retenção, que decrescem com o aumento da temperatura. Esta redução é de 34% entre as temperaturas de 450 e 500°C e de 40% entre as temperaturas de 500 e 550°C.

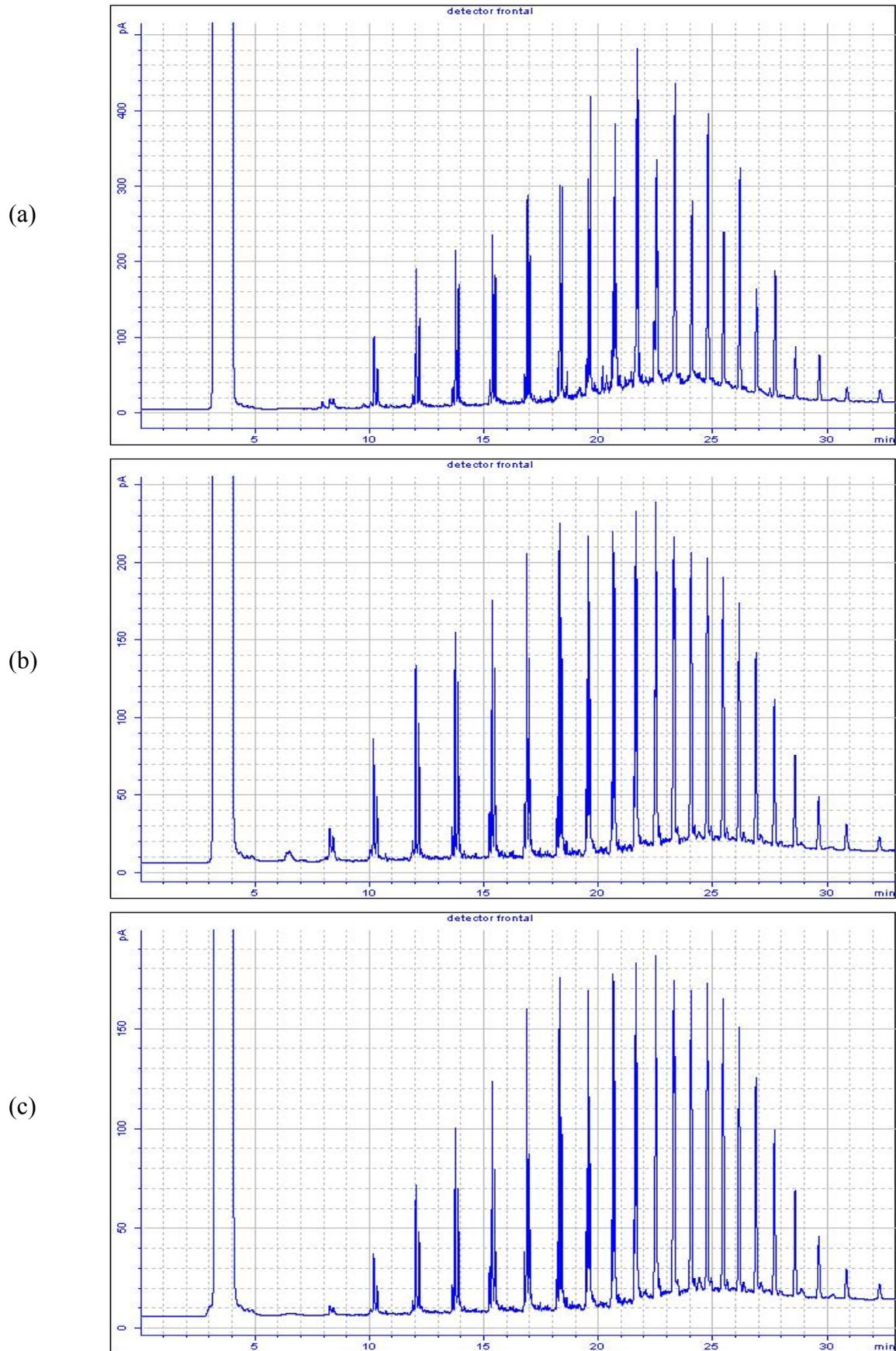


Figura 44 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 4 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Os cromatogramas da amostra Am 4 apresentam um perfil de série homóloga (cada pico consecutivo representa um aumento de uma unidade de CH<sub>2</sub>). Segundo Oliveira (2006) e Carneiro (2007), a pirólise de polietileno fornece altas concentrações de alcanos, alcenos e alcadienos. A análise de CG/EM de produtos de pirólise de polietileno no trabalho de Bockhorn (1998) revelou altas quantidades de n-alcanos e n-alcenos, compostos característicos do óleo diesel.

Também foi criado um método para realização de uma curva padrão de óleo diesel e quantificação do mesmo, e foram encontrados 43%, 58% e 53 % de óleo diesel nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises realizadas nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, respectivamente.

### 3.2.2.5 - Sacaria de produtos químicos

A Tabela 19 apresenta os rendimentos de líquido, gás e resíduo obtidos na pirólise da amostra Am 5 (resíduos de sacaria de produtos químicos) em 450, 500 e 550°C. Nesta tabela encontram-se os valores obtidos em cada teste e suas respectivas médias com desvio padrão.

Tabela 19 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 5 em diferentes temperaturas

Am 5		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450	T1	38,5	38,8 ± 0,4	11,0	10,0 ± 1,4	50,5	51,2 ± 1,0
	T2	39,1		9,0		51,9	
500	T1	30,3	31,5 ± 1,7	9,4	9,9 ± 0,7	60,3	58,6 ± 2,4
	T2	32,7		10,4		56,9	
550	T1	44,8	44,2 ± 0,8	3,6	3,8 ± 0,3	51,6	52,0 ± 0,6
	T2	43,6		4,0		52,4	

Pode-se observar com os resultados da Tabela 19, destacado na Figura 45, que ocorreu uma ligeira queda na produção de líquido pirolítico quando aumentou-se a temperatura de pirólise para 500°C e ligeiro aumento quando novamente aumentou-se a temperatura para 550°C. Com relação à produção de gás, esta foi a mesma quando a amostra foi pirolisada a 450 e 500°C, ocorrendo diminuição quando a pirólise foi realizada a 550°C.

A perda de massa pela pirólise nas temperaturas de 450, 500 e 550°C foram respectivamente de 49%; 41,4% e 48%. O resultado da pirólise na temperatura de 450°C está coerente com a curva de TG (p.67) a qual mostra que nesta temperatura há perda de massa em torno de 40%. Já as pirólises ocorridas nas temperaturas de 500 e 550°C não apresentam resultado coerente com a curva de TG, onde as perdas de massa nas temperaturas de 500 e 550°C apresentam-se em torno de 88%. Este resultado pode ser devido ao fato desta amostra - sacaria de produtos químicos - estar contaminada por diferentes materiais em concentrações e áreas diversas. É importante ressaltar que se tomou o cuidado de coletar amostras tão uniformes quanto possível para a realização dos experimentos.

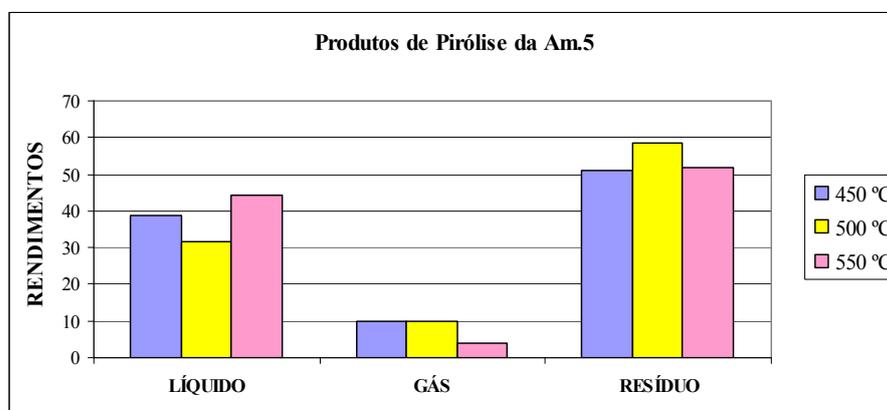


Figura 45 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 5 em diferentes temperaturas.

A Figura 46 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 5 pirolisada nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

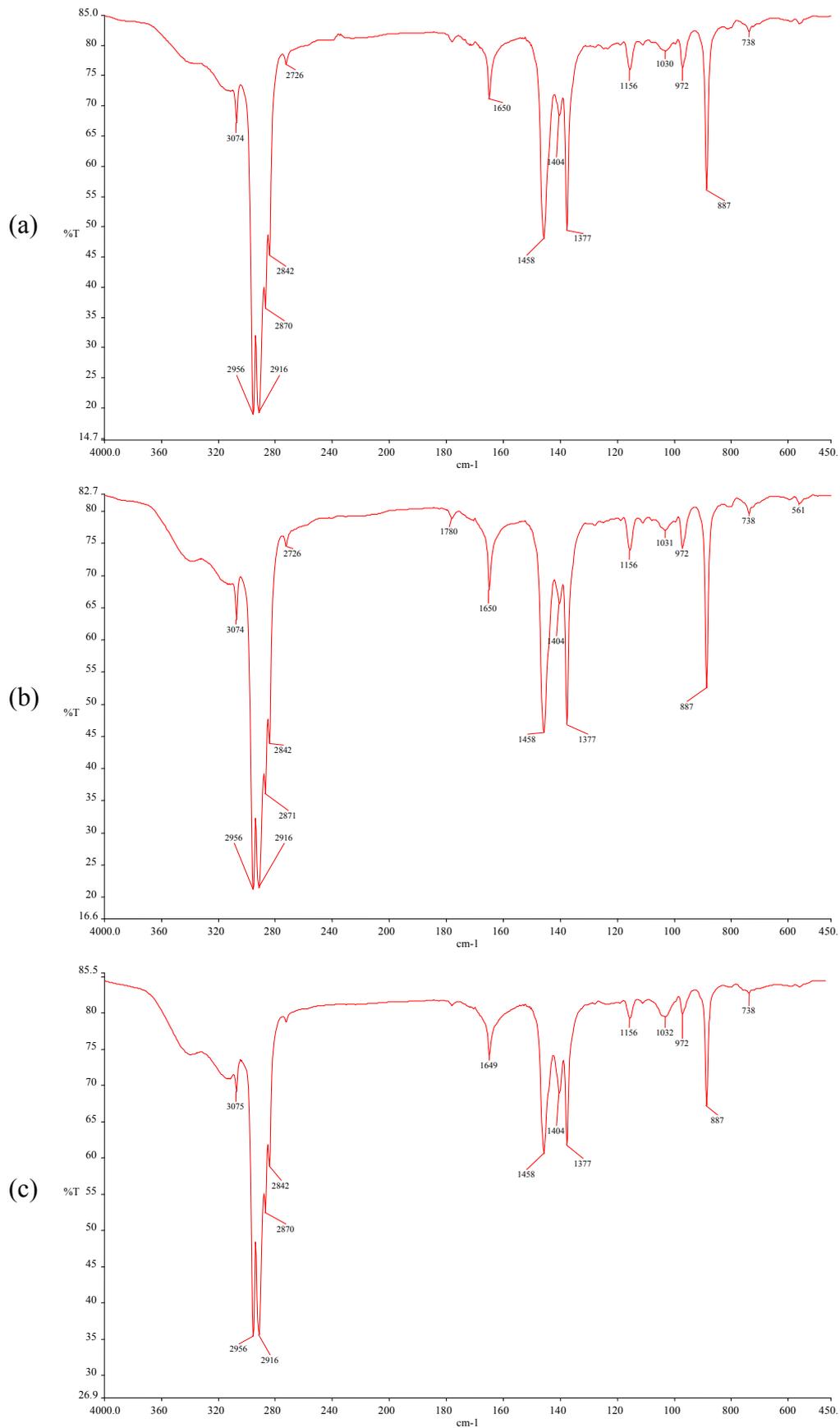


Figura 46 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 5 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

São observadas em todos os espectros de FTIR bandas características de alcanos em: (1) deformação axial assimétrica e simétrica de C—H do grupamento metila nas frequências 2956 e 2870 $\text{cm}^{-1}$ ; (2) deformação axial assimétrica de C—H do grupamento metileno na frequência 2916 $\text{cm}^{-1}$ ; (3) deformação angular simétrica C—H do grupamento metila na frequência 1458  $\text{cm}^{-1}$ . Além destas bandas, também foram encontradas bandas de deformação axial C=C e deformação angular fora do plano de =CH<sub>2</sub> nas frequências 1650 e 887 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, características de alcenos (SILVERSTEIN, 1994).

A análise de cromatografia quantitativa dos produtos contidos nos líquidos gerados na pirólise da amostra Am 5 em diferentes temperaturas está apresentado na Figura 47. Os cromatogramas indicam a formação de vários produtos com tempo de retenção entre 15 e 32 minutos.

Os três cromatogramas apresentam o mesmo perfil nas três temperaturas de pirólise, diferenciando-se uns dos outros apenas pelas áreas dos picos. Observou-se uma progressiva diminuição no tamanho dos picos nos tempos de retenção entre 15 e 16,5 minutos à medida que a temperatura de pirólise foi elevada de 450°C para 500°C (cerca de 28%) e de 500°C para 550°C (cerca de 79%). Verificou-se que com aumento da temperatura de pirólise, ocorreu aumento da geração de produtos de maior peso molecular para esta amostra.

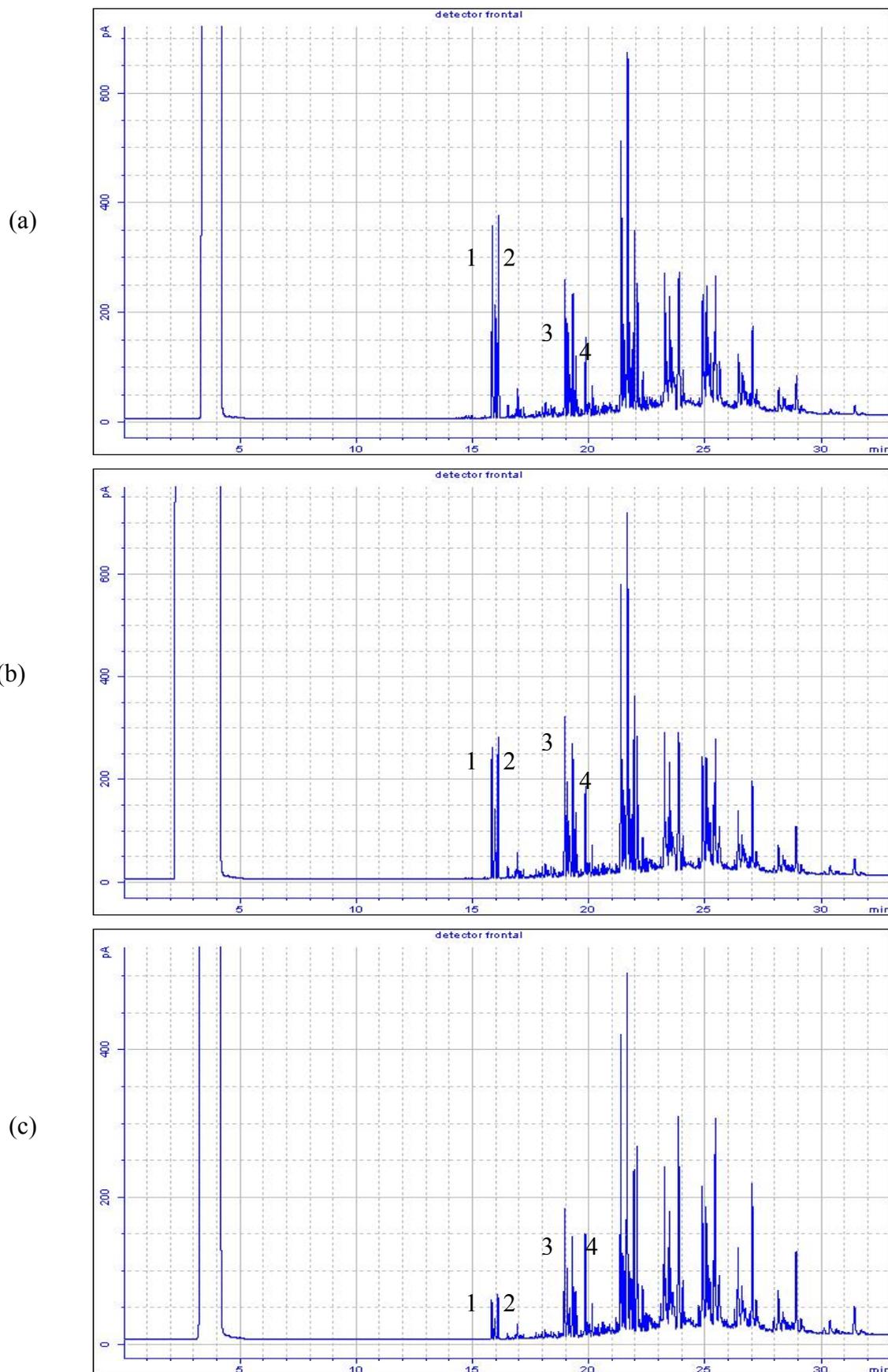


Figura 47 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am 5 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Neste trabalho, foram identificados os picos 1, 2, 3 e 4 nos cromatogramas da amostra Am 5. Seus espectros de massas encontram-se nas Figuras 48, 49, 50, e 51.

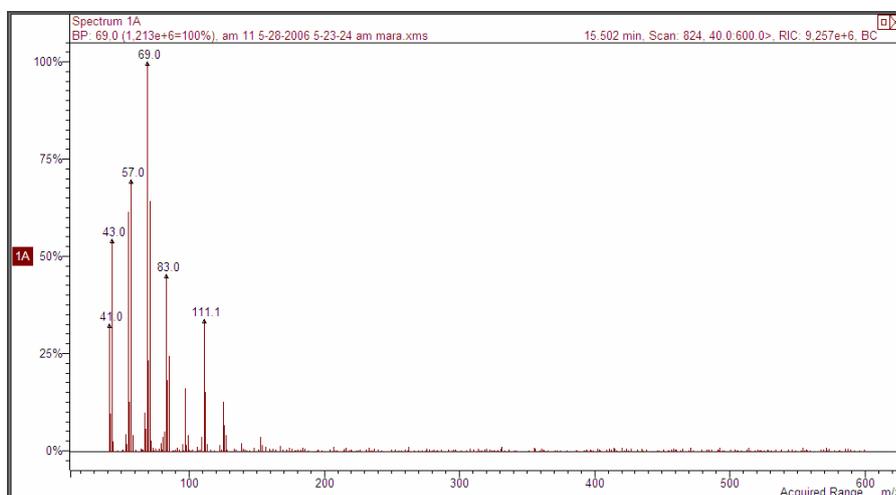


Figura 48 – Espectro de massas do pico 1 da Am 5

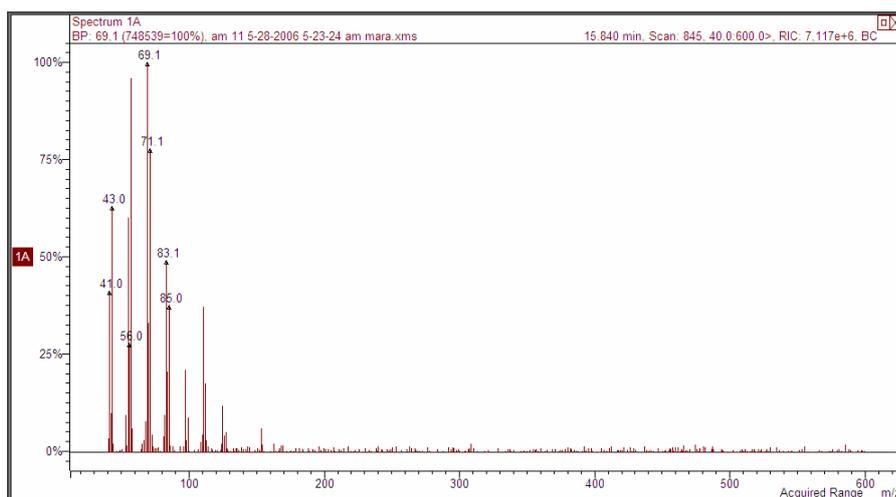


Figura 49 – Espectro de massas do pico 2 da Am 5

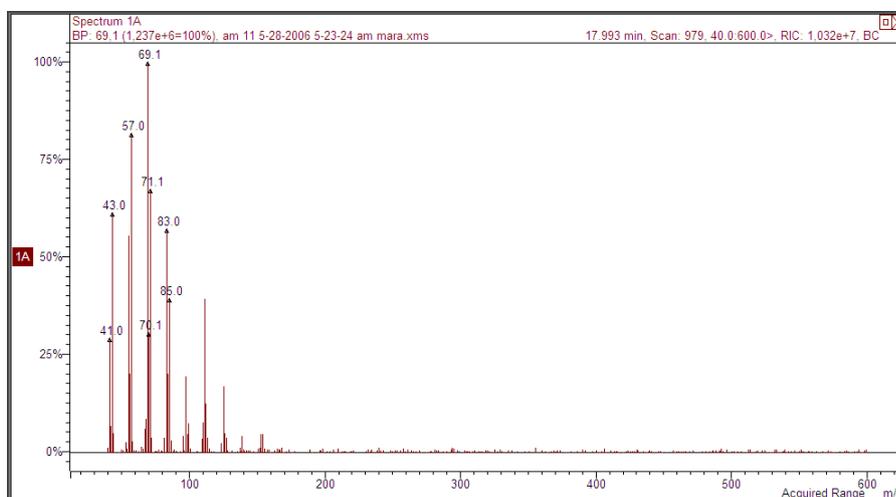


Figura 50 – Espectro de massas do pico 3 da Am 5

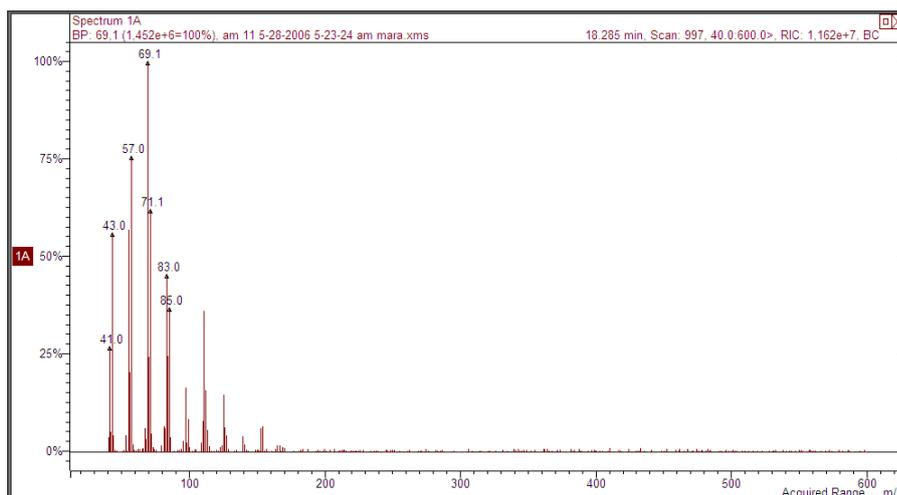


Figura 51 – Espectro de massas do pico 4 da Am 5

Os espectros de massas indicam, por meio da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*, as substâncias listadas na Tabela 20, confirmando a formação de compostos parafínicos e olefínicos, como sugerido pelo FTIR.

Tabela 20 – Prováveis substâncias geradas na pirólise da amostra Am 5 em 450, 500 e 550°C.

Pico	Prováveis Substâncias
1	3-eicoseno
	5-octadeceno
	9-eicoseno
2	11-tricoseno
	3-eicoseno
3	1-tricoseno
	ciclooctasano
	3-eicoseno
4	1-tricoseno
	ciclooctasano

Observa-se na Tabela 20 que das prováveis substâncias geradas na pirólise de polipropileno, a maioria são compostos olefínicos. Este resultado também foi verificado por

Bockhorn (1998), onde a análise de CG/EM indicou que 84,8% de alcenos foram obtidos na pirólise de polipropileno.

### 3.2.2.6 Amostra Composta

A Tabela 21 apresenta os rendimentos de líquido, gás e resíduo obtidos na pirólise da amostra Am 6 (composta) em 450, 500 e 550°C.

Tabela 21 – Balanço de massas dos produtos de pirólise da amostra Am 6 em diferentes temperaturas

Amostra Composta		Balanço de Massas (% do peso)					
		Líquido		Gás		Resíduo	
Temperatura (°C)	Teste	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)	massa (%)	média (%)
450	T1	43,9	44,0 ± 0,1	15,6	12,4 ± 4,5	40,5	43,7 ± 4,5
	T2	44,0		9,2		46,8	
500	T1	56,4	55,6 ± 1,1	21,6	21,2 ± 0,6	22,0	23,2 ± 1,7
	T2	54,8		20,8		24,4	
550	T1	58,9	58,5 ± 0,6	15,0	13,7 ± 1,9	26,1	27,9 ± 2,5
	T2	58,1		12,3		29,6	

Pode-se observar na Tabela 21 e apresentada na Figura 52, que ocorreu um aumento na produção de líquido pirolítico quando se aumentou a temperatura de pirólise para 500°C e ligeiro aumento na temperatura de 550°C. Com relação à produção de gás, houve aumento quando a temperatura de pirólise aumentou de 450 para 500°C, ocorrendo diminuição quando a pirólise foi realizada a 550°C.

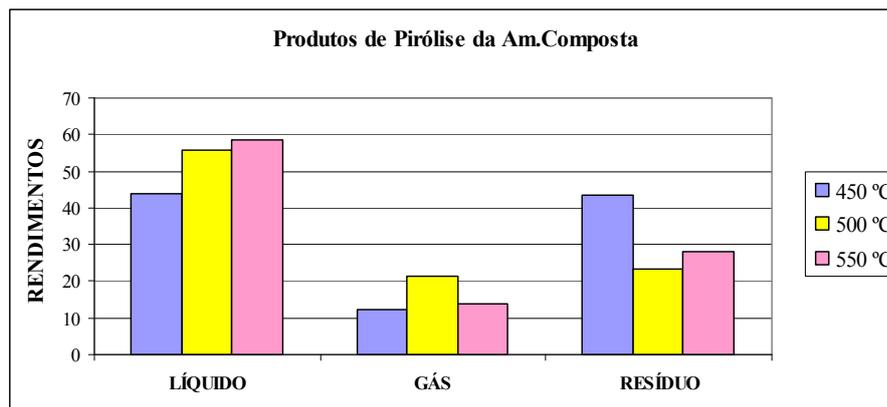


Figura 52 - Rendimentos dos produtos de pirólise da amostra Am 6 em diferentes temperaturas.

A Figura 53 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos pirolíticos da Am 5 pirolisada nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

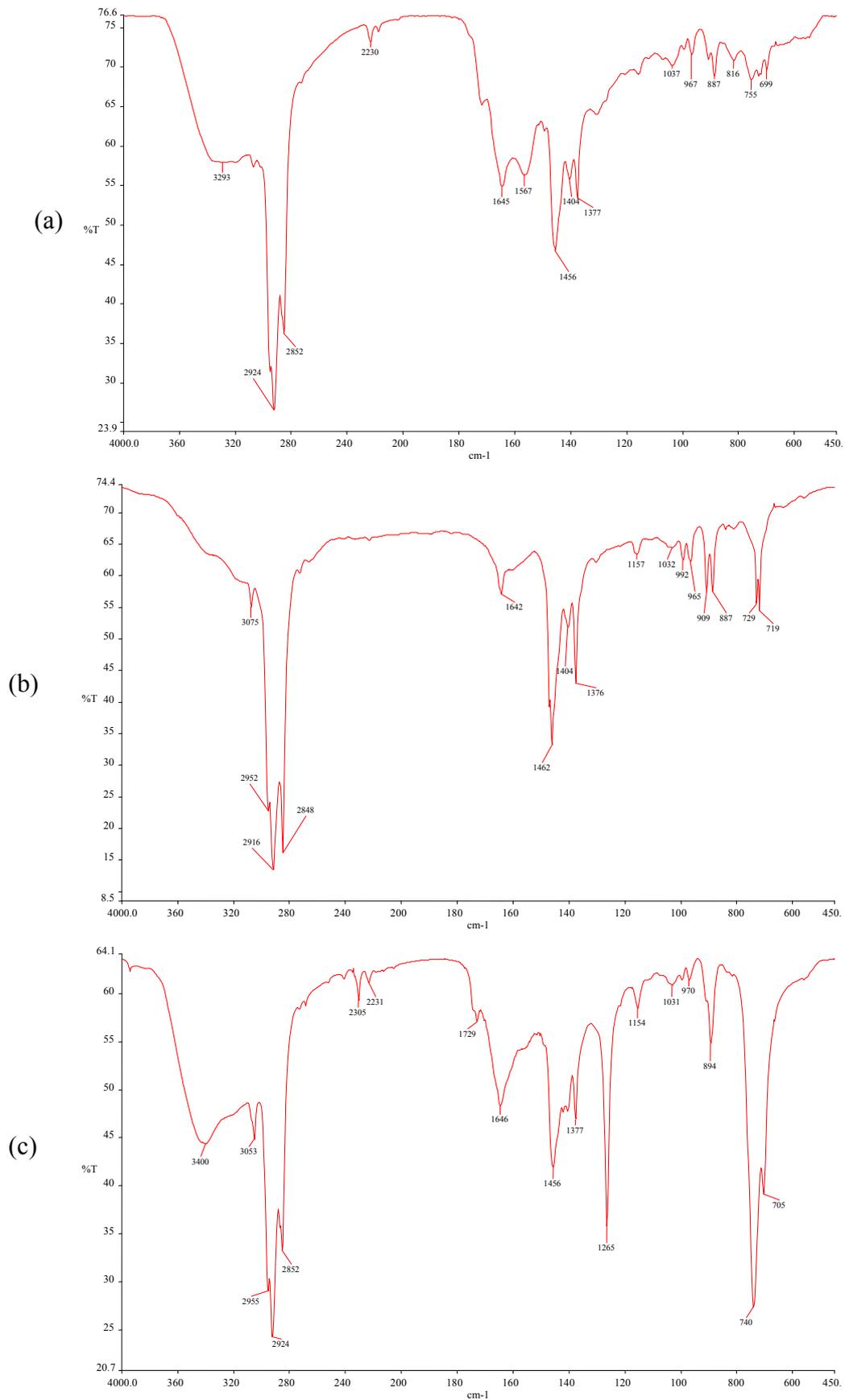


Figura 53 - Espectros de FTIR do líquido proveniente da pirólise da Am 6 pirolisada em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Os espectros da Figura 53, (a) e (b) são relativamente similares e apresentam bandas de (1) alcenos com deformação axial assimétrica e simétrica do  $\text{CH}_2$  em  $2924$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular simétrica do  $\text{CH}_3$  em  $1456\text{ cm}^{-1}$ ; (2) nitrilas em  $2230\text{ cm}^{-1}$  e (3) amida em  $1645\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular de  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$ ) (SILVERSTEIN, 1994).

O espectro da Figura 53 (c) exhibe, além das bandas dos outros espectros, bandas características de compostos aromáticos nas frequências de  $1265\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular no plano de  $\text{C-H}$ ) e  $740\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular fora do plano de  $\text{C-H}$ ) (SILVERSTEIN, 1994).

Estes resultados sugerem a presença de compostos parafínicos, ácidos, nitrílicos, nitrogenados e aromáticos no líquido pirolítico da amostra composta.

A Figura 54 apresenta a análise de cromatografia quantitativa dos produtos contidos nos líquidos obtidos a partir da pirólise da Am 6 nas temperaturas de  $450$ ,  $500$  e  $550^\circ\text{C}$ .

Como pode ser observado, os três cromatogramas apresentam o mesmo perfil nas três temperaturas de pirólise, com presença de picos com tempos de retenção entre 5 e 32 minutos. Há um aumento visível nas áreas dos picos compreendidos entre os tempos de retenção de 5 a 10 minutos a medida que a temperatura de pirólise aumentou de  $450^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$  (aumento de 103%) e de  $500^\circ\text{C}$  para  $550^\circ\text{C}$  (aumento de 20%). Estes picos equivalem à geração dos produtos de menor peso molecular, ou seja, com o aumento da temperatura ocorreu maior produção de produtos de menor peso molecular.

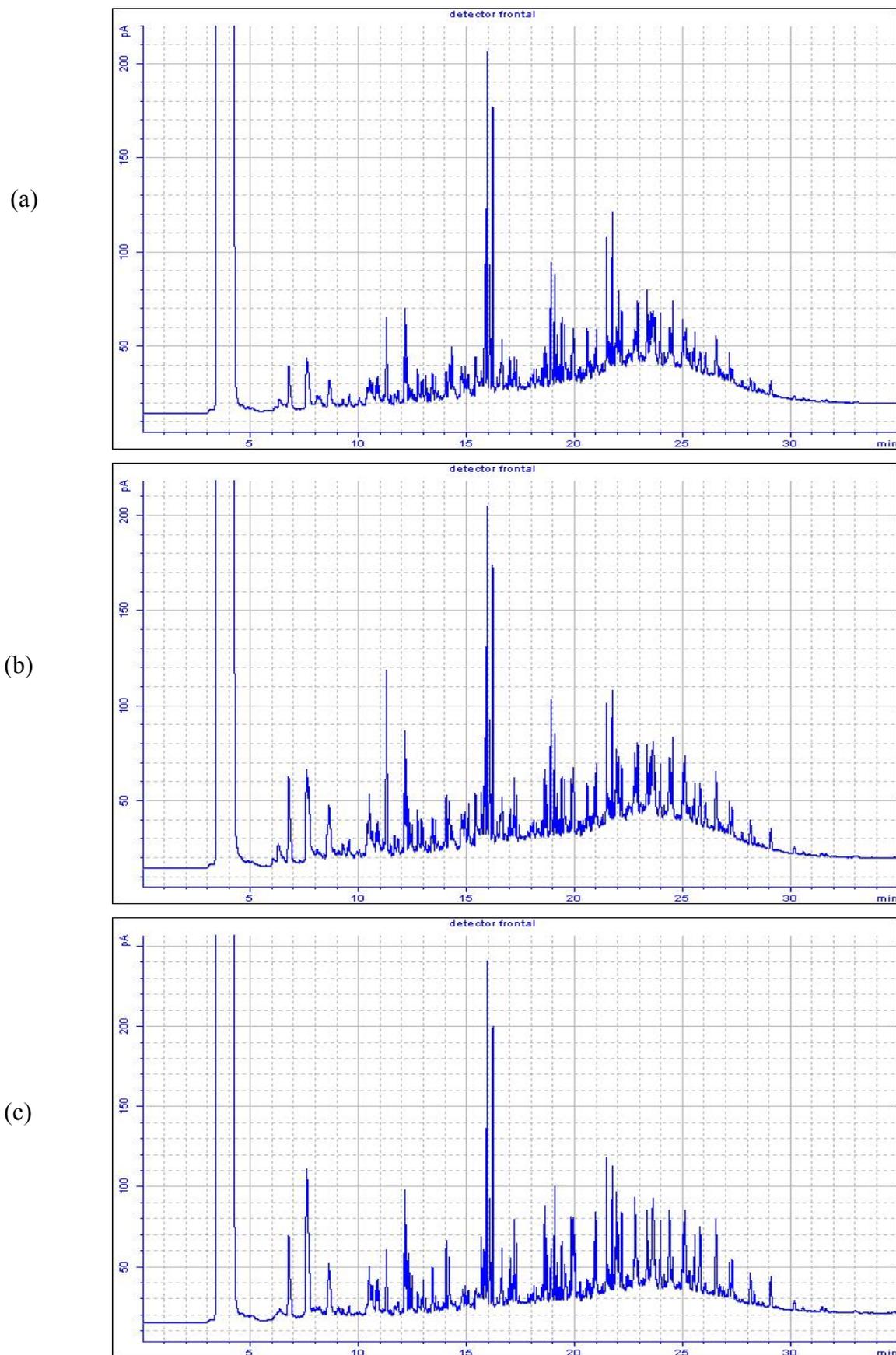


Figura 54 – Cromatogramas dos líquidos proveniente da amostra Am6 pirolisa em diferentes temperaturas: (a) 450°C, (b) 500°C e (c) 550°C.

Com o objetivo de se avaliar a geração de GEE e de gases com potencial combustível, o gás produzido na pirólise da amostra composta foi analisado por cromatografia em fase gasosa de alta resolução. A Tabela 22 exibe os resultados percentuais da análise dos componentes presentes no gás produzido na pirólise da amostra composta nas temperaturas de 450, 500 e 550°C.

Tabela 22 – Resultados da análise dos gases da amostra composta por CGAR

Componente	Resultados Médios (%) <sup>a</sup>		
	450°C	500°C	550°C
H2	35,71	35,99	29,70
O2	17,33	18,68	8,52
metano	3,19	5,16	6,21
etano	2,28	3,64	4,02
eteno	1,98	2,51	3,10
propano	1,06	2,20	2,25
propeno	3,04	6,45	7,36
i-butano	0,00	0,08	0,12
n-butano	0,61	0,99	0,91
t-2-buteno	0,30	0,38	0,37
1-buteno	0,46	0,99	1,03
i-buteno	0,91	2,13	2,13
c-2-buteno	0,15	0,23	0,24
i-pentano	0,00	0,00	0,00
n-pentano	0,00	0,00	4,32
C5+	4,10	5,47	5,90
H2S	0,00	0,00	0,00
1,3-butadieno	0,76	0,68	0,97
CO	2,58	1,37	2,25
CO2	25,53	13,06	20,57
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

a: Corrida em branco apresentou 0,04 % de H<sub>2</sub>; 0,56 % de O<sub>2</sub>; 99,22 % de N<sub>2</sub> e 0,18% de CO<sub>2</sub>.

As pirólises das amostras compostas em diferentes temperaturas geram, em quantidades significativas, apenas CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, dos gases considerados como gases de efeito

estufa (GEE), e em torno de 30% de hidrogênio e hidrocarbonetos (Tabela 22). A quantidade de oxigênio é proveniente do gás nitrogênio utilizado na pirólise.

A Figura 55 mostra os rendimentos de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> produzidos na pirólise da amostra composta. Observa-se que a geração de metano, em torno de 5 %, sofre um ligeiro aumento com a elevação da temperatura. Já o teor de dióxido de carbono apresenta uma queda de produção quando a temperatura de pirólise se eleva para 500°C (25 para 13 %), mas volta a aumentar quando a temperatura foi mais alta, 550°C (21 %). Este resultado pode ser devido à heterogeneidade dos resíduos da amostra composta.

Comparando com a incineração, onde em um sistema ideal (combustão completa), todo o teor de carbono contido no resíduo deve se converter em CO<sub>2</sub>, a geração de gases combustíveis (hidrocarbonetos) demonstra o potencial da técnica para se reduzir a geração de GEE e consequentemente venda de créditos de carbono.

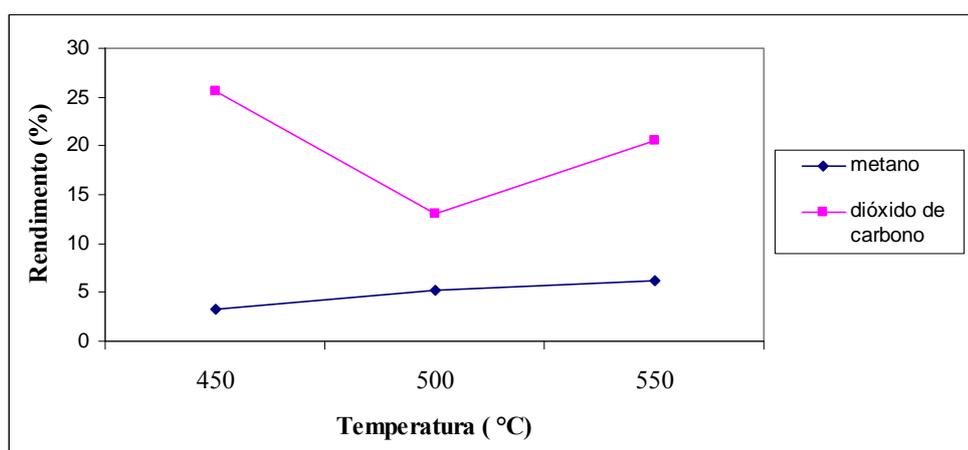


Figura 55 – Curva de rendimento de metano e dióxido de carbono gerados na pirólise da amostra composta.

A Figura 56 mostra os rendimentos de gases combustíveis, H<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> produzidos na pirólise da amostra composta. Há uma queda na produção de gás hidrogênio quando a temperatura de pirólise é aumentada para 550°C. Os outros gases, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> apresentam um ligeiro aumento de produção à medida que a temperatura aumenta.

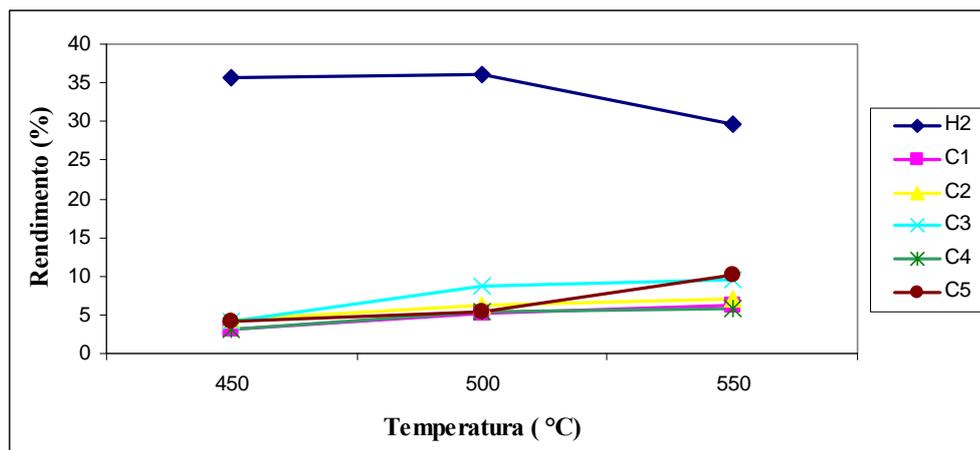


Figura 56 – Curva de rendimento de gases H<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> gerados na pirólise da amostra composta.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir das pirólises realizadas nos resíduos sólidos plásticos oriundos das plataformas da Bacia de Campos, foi possível observar que a temperatura influencia significativamente na geração dos produtos de pirólise (líquido, gás e sólido). De um modo geral, com a elevação da temperatura, ocorreu uma maior produção de líquido pirolítico, com diminuição da geração de resíduo, especialmente para o resíduo de embalagem plástica a partir de 500°C. Entretanto, a pirólise da mistura dos resíduos poliméricos forneceu maior quantidade de líquido pirolítico na temperatura de pirólise de 450°C.

As caracterizações dos líquidos pirolíticos por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia em fase gasosa de alta resolução (CGAR - quantitativa) e por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas dos líquidos pirolíticos apresentam alto teor de hidrocarbonetos, indicando o seu potencial no reaproveitamento energético.

A partir da análise dos gases da amostra composta feito pelo CGAR, foi observado que o aumento da temperatura de pirólise favoreceu a geração de gases combustíveis C1-C5. Em todas temperaturas, foi observada geração de pelo menos 15% CO<sub>2</sub>, resultado bem inferior ao que seria obtido na incineração destes resíduos.

## 5. SUGESTÕES

- Analisar os gases de efeito estufa gerados na pirólise das amostras em separado;
- Analisar o teor de carbono nos resíduos gerados;
- Analisar o poder calorífico do líquido pirolítico;
- Aumentar o intervalo entre as temperaturas de pirólise com intuito de melhor avaliar as variações dos rendimentos dos produtos gerados;
- Realizar pirólise alterando outros parâmetros como o fluxo de nitrogênio e tamanho das partículas;
- Pirolisar outros resíduos sólidos provenientes da indústria com potencial energético;
- Comparar a geração de GEE a partir dos resíduos pirolisados com os que seriam gerados através do tratamento térmico convencional de incineração.

## REFERÊNCIAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*, 2004. Disponível em: <<http://www.abrelpe.com.br>>. Acesso em: ago. 2005.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*, 2007. Disponível em: <<http://www.abrelpe.com.br>>. Acesso em: maio 2008.

AIRES, Raquel Dias et al. Pirólise. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2003, Rio Claro, S.P.

ALLSOPP, Michelle; COSTNER, Pat; JOHNSTON, Paul. *Incineração e saúde humana – Estudo do conhecimento sobre os impactos da incineração na saúde humana*. Laboratórios de pesquisas do Greenpeace, Universidade de Exeter, Reino Unido. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br>> Acesso em: 10 dez. 2007.

AQUINO NETO, Francisco Radler de; SOUZA NUNES, Denise da Silva e. *Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ANDRIETTA, Antônio J. *Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução*, 2002. Disponível em: <<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br/recipneus.htm>>. Acesso em: 31 maio 2006.

AYALON, Ofira; AVNIMELECH, Yoram; SHECHTER, Mordechai. Solid waste treatment as a high-priority and low-cost alternative for greenhouse gas mitigation. *Environmental Management*. v. 27, n. 5, p.697-704, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 1004*. Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ASTM 3907, Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC), American Methods, 1992.

AUMONIER, Simon. The greenhouse gas consequences of waste management – identifying preferred options. *Energy Conversion and Management*, v. 37, n. 6-8, p. 1117-1122, 1996.

BAGGIO Paolo, et al. Energy and environmental analysis of an innovative system based on municipal solid waste (MSW) pyrolysis and combined cycle. *Applied Thermal Engineerin*, v. 28, p.136 -144, 2008.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BARBOOTI et al, Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72 , p.165–170, july 2004.

BOCKHORN, H et al. Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3043-3051, november 1998.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. *Efeito Estufa e a Convenção sobre Mudança do Clima*. Ministério da Ciência e Tecnologia, 1999.

BRAGA, B; et al. *Introdução à engenharia ambiental*. 2 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2003. 305p.

CAMILO, Y.M.V., et al. Incineração. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS. 2003 Rio Claro, S.P.

CAMPOS, C.P. *A conservação das florestas no Brasil, mudança do clima e o mecanismo de desenvolvimento limpo do Protocolo de Quioto*. 2001. 169f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CARNEIRO, Débora da Silva. *Co-pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos*. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J.

CHRISTIANSON, G.E. *Greenhouse, The 200 year story of global warming*. New York: Walker and Company, 1999, in: Muylaert, 2000.

CORRÊA, M.P. *Índice ultravioleta: avaliações e aplicações*. 2003. 247f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DEMIRBAS, Ayhan. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasolinerange hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72, p. 97–102, may 2004.

FABBRI, Daniele. Use of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to study environmental pollution caused by synthetic polymers: a case study the Ravenna Lagoon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, p. 361-370, october 2000.

ESCHENROEDER, A. Greenhouse gas dynamics of municipal solid waste alternatives. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 51, p. 1423-1427, October 2001.

FORMOSINHO, S.J.; PIO, C.A.; BARROS, J.H.; CAVALHEIRO, J.R. *Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos*. Aveiro, 2000. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~jotace/cci/Relatorio/Rcom.pdf>> Acesso em: 01 jun. 2006.

GOMES, R.J.; SANTIAGO, A. M. *Fotoquímica na atmosfera*. Programa de pós graduação em engenharia ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em: <[www.inf.ufes.br/~neyval/Monitoramento\\_Qualidade\\_Ar/Fotoquimica\\_da\\_atmosfera.ppt](http://www.inf.ufes.br/~neyval/Monitoramento_Qualidade_Ar/Fotoquimica_da_atmosfera.ppt)> Acesso em: 09 out. 2006.

GÓMEZ, Edgardo Olivares. *A tecnologia de pirólise no contexto da produção moderna de biocombustíveis: uma visão perspectiva*. Disponível em: <[www.ambientebrasil.com.br](http://www.ambientebrasil.com.br)> Acesso em: mar. 2008.

HENRIQUE, M. R. *Aproveitamento energético dos resíduos sólidos urbanos: uma abordagem tecnológica*. 2004. 189f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

INCINERAÇÃO ONLINE. *História da Incineração*. Disponível em: <[www.incineracao.online.pt](http://www.incineracao.online.pt)> Acesso em: 14 fev. 2008.

INPE 1 - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. *O que é radiação ultravioleta*. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>>. Acesso em: 09 out. 2006.

INPE 2 - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. *Distribuição de energia emitida pelo Sol*. Disponível em: <[http://satelite.cptec.inpe.br/uv/espectro\\_percentual.jpg](http://satelite.cptec.inpe.br/uv/espectro_percentual.jpg)> Acesso em: 09 out. 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 27 out. 2006.

IPCC - Climate Change 2001 - *Synthesis Report: Summary for Policymakers*. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch>>. Acesso em: 05 out. 2006.

JOHNKE, B. Situation and aspects of waste incineration in Germany, UTA – *Technology & Environment*, 1998. In: Menezes, 2005.

JUCA, T.F.J. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. In: 10º SILUBESA – SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2002, Braga, Portugal.

KAMINSKY, W.; PREDEL, M.; SADIKI, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, p. 1045-1050, 2004.

KOMPAC. *Usinas Termoelétricas a Lixo: Edr – Energia Derivada dos Resíduos; Cdr – Combustível Derivado dos Resíduos*, agosto 2005, 6p. Disponível em: <[www.kompac.com.br](http://www.kompac.com.br)> Acesso em: 11 nov. 2006.

LARESGOITI, M. F., et al. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, p. 917-934, december 2003.

LEÃO, A.L.; TAN, I. H. Potential of municipal solid waste (MSM) as a source energy in São Paulo: its impact on CO<sub>2</sub> balance. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 1, p. 83-89, 1998.

LI, A. M. et al. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, v. 24, p. 209- 218, 1998.

LIPTAK, Bela G.; LIU, David H.F. *Environmental Engineers`Handbook*. 2.ed. [S.I.]: CRC Press LLC, 1999.

LUCAS, Elizabete F; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth E.C..*Caracterização de Polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366p.

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino do petróleo*. 2ed. Rio de janeiro: Interciência, 2005. 271p.

MATSUZAWA, Yoshiaki, et al. Evaluation of char fuel ratio in municipal pyrolysis waste. *Fuel*, v. 83, p.1675–1687, march 2004.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. *Entendendo a mudança do clima: um guia para iniciantes da Convenção- Quadro das Nações Unidas e seu Protocolo de Quioto*. Disponível em: <<http://mct.gov.br/index.php/content/view/3886.html>>. Acesso em: 07 jun. 2006.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. *Comunicação Nacional Inicial do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima*. Parte I. 1 ed. Brasília, 2004a.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. *Comunicação Nacional Inicial do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima*. Parte II. 1 ed. Brasília, 2004b.

MENEZES, Ricardo - Destruição Térmica de Resíduos Sólidos Urbanos e Especiais. Indicadores Operacionais. Curso ABES – CEF, novembro de 1999. Disponível em: <[www.kompac.com.br](http://www.kompac.com.br)>. Acesso em: 02 nov. 2006.

MENEZES, Ricardo; MENEZES, Marco Antonio; REAL, José Luiz Gerlach; - Estágio Atual da Incineração no Brasil In: VII Seminário Nacional de Resíduos Sólidos e Limpeza, 2000, Curitiba, P.R.. Disponível em:<[www.kompac.com.br](http://www.kompac.com.br)>. Acesso em: 02 nov. 2006.

MENEZES, R.A.A.; MENEZES, M.A.A. *Considerações sobre gerenciamento integrado de resíduos sólidos*, 2005. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/solucoes/981001c%20Gerenciamento%20de%20residuos.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2006.

MONI, R.C. *O sistema de gerenciamento de resíduos da Bacia de Campos e sua relação com os sistemas de gestão ambiental existentes: uma proposta de gestão integrada*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, R.J.

MUYLAERT, M. S. *Análise dos acordos internacionais sobre mudanças climáticas sob o ponto de vista do conceito de ética*. 2000. 250f. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético). - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

NETSABER. Biografias. Disponível em: <<http://www.netsaber.com.br/biografias>> Acesso em: 14 mar. 2008.

OJOLO, S. J., et al. Pyrolysis of shredded plastic waste. In: OLIVEIRA, 2006.

OLIVEIRA, Mara Lucia de. *Caracterização e pirólise dos resíduos da Bacia de Campos: análise dos resíduos da P-40*. 2006. 192f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J.

PACHECO, E.V., et al. Tratamentos de resíduos gerados em laboratórios de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n.1, p.14-21, 2003.

PINTO, F., et al. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v. 51, p. 39-55, 1999.

PIPATTI, R.; SAVOLAINEN, I.. Role of production in the control of greenhouse gas emissions from waste management. *Energy Convers. Mgmt*, v. 37, n.6-8, p.1105-1110, 1996.

Geocities. *Pirólise*. Disponível em:  
<<http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm?200819>>. Acesso em: 19 mar. 2008.

PROTOCOLO DE QUIOTO (1997) – Editado e traduzido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia .

RAMOS, S.I.P. *Sistematização técnico-organizacional de programas de gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos em municípios do Estado do Paraná*. 2004. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

ROCCA, Alfredo Carlos C. et al. *Resíduos sólidos industriais*. 2.ed. ver. ampl. São Paulo: CETESB, 1993 – 233p.

RUSSO, M.A.T. *Tratamento de resíduos sólidos*. Universidade de Coimbra, 2003. Disponível em: <[http://www.uc.pt/mhidro/edicoes\\_antigas/Tratamentos\\_Residuos\\_Solidos.pdf](http://www.uc.pt/mhidro/edicoes_antigas/Tratamentos_Residuos_Solidos.pdf)> Acesso em: 24 out 2006.

SANDULESCU, H. The contribution of waste management to the reduction of greenhouse gas emissions with applications in the city of Bucharest. *Waste Management & Research*. v. 22, p. 413-426, august 2004.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER,G.C.; MORRIL,T.C., “Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos”, Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE C. B. *Química orgânica 1*. 7.ed. Rio de Janeiro: LCT Editora, 2001. 645p.

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

VOGEL. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro, R.J.: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1992.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)