

**UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE MATERIAIS
E PROCESSOS INDUSTRIAIS**

LUCIANA ROCHA SANTOS

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO
EM RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA**

Novo Hamburgo

2021

UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE MATERIAIS
E PROCESSOS INDUSTRIAIS

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO
EM RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Novo Hamburgo

2021

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Santos, Luciana Rocha.

Aplicação do processo de pirólise e combustão em resíduos sólidos da indústria moveleira / Luciana Rocha Santos. – 2021.
97 f. ; il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2021.

Inclui bibliografia.

“Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues”.

1. Pirólise seguida de combustão. 2. Pirólise. 3. Tratamento térmico para resíduos. 4. Resíduos de móveis. I. Título.

CDU 628.4.043

Bibliotecária responsável: Janice Moser Corrêa – CRB 10/2315

UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE MATERIAIS
E PROCESSOS INDUSTRIAIS

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO
EM RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA MOVELEIRA

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 16 de julho de 2021, necessária para conferir ao autor o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
(Orientador)

Universidade Feevale

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Daniel Assumpcao Bertuol

Universidade Federal de Santa Maria

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram envolvidos no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pela orientação, dedicação, atenção em cada etapa desse trabalho e por ter acreditado em mim, dando-me suporte nesta pesquisa.

Aos professores Dr. Álvaro Meneguzzi e Dr. Daniel Assumpcao Bertuol pelas contribuições durante a etapa de qualificação e defesa.

À Gisele M. Rasia, Agnes M. Kich, Tauane S. Sudbrack e Lucas Zoldan pelo apoio na realização dos ensaios.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros e ao Centro de Tecnologias Limpas (CTL) da Universidade Feevale pelo suporte e disponibilidade da estrutura na realização desta pesquisa.

À empresa Fergus Materiais Elétricos Ltda, especializada em aquecimento e energia, pela construção e disponibilização do reator de bancada para execução dos experimentos.

À Fábrica de Móveis Florense Ltda pelo incentivo e por providenciar materiais e informações para a realização desta pesquisa.

Ao meu marido Jocinei de J. F. de Almeida pelo auxílio na realização dos experimentos e pela parceria durante todo este trabalho. À minha filha Maria Luiza S. de Almeida pela compreensão e companheirismo.

Agradeço a Deus, força criadora da vida, por oportunizar a vivência desta experiência.

RESUMO

Durante décadas o Brasil tem depositado resíduos sólidos industriais em aterros industriais. A geração de resíduos aumentou nas últimas décadas com o aumento da atividade industrial e as novas soluções não foram suficientes para eliminar o envio de resíduos para aterros. Esta situação tem gerado um grande acúmulo de resíduos nestes locais e, conseqüentemente, de passivos ambientais. Indo ao encontro de soluções para esta situação, o presente trabalho investigou um modelo de tratamento de resíduo sólido industrial: pirólise seguida de combustão. A pirólise trata-se da degradação térmica de materiais via atmosfera com deficiência ou ausência de oxigênio. A pirólise foi estudada na temperatura máxima de 600°C e, nesta condição, os principais produtos podem ser agrupados em sólidos, líquidos e gases. Os líquidos volatilizados e gases alimentaram um reator de combustão, para a finalização do tratamento do resíduo. Os resíduos industriais utilizados no estudo foram provenientes de processos de fabricação de móveis. Na primeira fase da pesquisa investigou-se a degradação térmica dos resíduos por Análise Termogravimétrica com Espectrômetro de Massas acoplado (TGAMS), a composição de elementos por análise elementar (C, H e N) e elementos inorgânicos pela análise de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X. Na sequência, foram realizados experimentos no reator de bancada que oportunizaram a investigação do balanço mássico, dos gases de combustão e dos sólidos residuais do processo de pirólise e combustão. Os experimentos realizados a 500°C apresentaram eficiência em média 45% menor na redução mássica, no intervalo de tempo observado, em comparação aos experimentos realizados a 600°C. No processo pirolítico realizado a 600°C, a investigação de compostos clorados, NO_x e SO_x nos gases de combustão evidenciou níveis satisfatórios, de acordo com os limites estabelecidos pela Diretriz Técnica 01/2018 da FEPAM. A verificação de metais tóxicos, como chumbo, manganês e cobre, na mistura de resíduos original e nos sólidos residuais do processo, revelou que cerca de 50% destes elementos foram liberados ao ambiente durante o processo de pirólise e combustão.

Palavras-chave: pirólise seguida de combustão, pirólise, tratamento térmico para resíduos, resíduos de móveis.

ABSTRACT

For decades Brazil has been depositing solid industrial waste in industrial landfills. The production of waste has increased in recent decades with the growth of the industrial activity and the new solutions were not enough to eliminate the sending of waste to landfills. This situation has generated a large accumulation of waste in these sites and, consequently, of environmental liabilities. In order to find solutions to this situation, the present work investigated a model of industrial solid waste treatment: pyrolysis followed by combustion. Pyrolysis is the thermal degradation of materials via an atmosphere with a deficiency or absence of oxygen. Pyrolysis was studied at a maximum temperature of 600°C and, under this condition, the main products can be grouped into solids, liquids and gases. The volatilized liquids and gases fed a combustion reactor, for the completion of the waste treatment. The industrial waste used in the study came from furniture manufacturing processes. In the first phase of the research, the thermal degradation of the residues was investigated by Thermogravimetric Analysis with a Coupled Mass Spectrometer (TGAMS), the composition of elements by elemental analysis (C, H and N) and inorganic elements by the analysis of Fluorescence Ray Spectrometry -X. In the next step, experiments were carried out in the bench reactor, which provided an opportunity to investigate the mass balance, combustion gases and residual solids from the pyrolysis and combustion process. The experiments carried out at 500°C showed, on average, 45% lower efficiency in the mass reduction, in the observed time interval, compared to the experiments carried out at 600°C. In the pyrolytic process carried out at 600°C, the investigation of chlorinated compounds, NO_x and SO_x in the flue gases showed satisfactory levels, in accordance with the limits established by FEPAM Technical Guideline 01/2018. The verification of toxic metals, such as, lead, manganese and copper, in the original waste mixture and in the residual solids from the process, revealed that about 50% of these elements were released to the environment during the process of pyrolysis and combustion.

Key words: pyrolysis followed by combustion, pyrolysis, heat treatment for waste, furniture waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Frações molares na combustão do propano.....	29
Figura 2. Esquema de etapas de execução.....	31
Figura 3. Micronizador de laboratório.....	36
Figura 4. Analisador Elementar e Espectrômetro EDXRF.....	38
Figura 5. Equipamento TGAMS.....	39
Figura 6. Dimensões do reator (mm).....	40
Figura 7. Ilustração do processo no reator.....	41
Figura 8. Reator de Pirólise e Combustão durante experimento.....	42
Figura 9. Seringa para coleta de gás.....	44
Figura 10. Resíduos moídos – Amostra M	50
Figura 11. Micrografias ópticas da amostra M de 20x.....	51
Figura 12. Micrografia da amostra M de 450x.....	52
Figura 13. Tabela 20 extraída da diretriz da FEPAM.....	56
Figura 14. Curvas de perda de massa (TG).....	59
Figura 15. Gráfico da derivada de perda de massa (DTG).....	59
Figura 16. Espectrograma de massa do CH ₄	62
Figura 17. Espectrograma de massa do CO ₂ e CO.....	63
Figura 18. Espectrograma de massa de H ₂ O.....	63
Figura 19. Espectrograma de massa do C ₄ H ₁₀	64
Figura 20. Espectrograma de massa do C ₂ H ₄	64
Figura 21. Espectrograma de massa do C ₂ H ₅ OH e CH ₃ OH.....	65
Figura 22. Espectrograma de massa do C ₇ H ₈	65
Figura 23. Espectrograma de massa do H ₂	66
Figura 24. Espectrograma de massa de Compostos de Cl.....	67
Figura 25. Espectrograma de massa do SO ₂	67
Figura 26. Espectrograma de massa do HCN.....	68
Figura 27. Micrografia do sólido final de 150x.....	82
Figura 28. Micrografia sólido final de 10000x.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Histórico de geração de resíduos do ano de 2019.	33
Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra M moída.....	49
Tabela 3. Análise Elementar da amostra M	52
Tabela 4. Resultados das análises de fluorescência de RX.	54
Tabela 5. Resultado das análises de elementos.	54
Tabela 6. Elementos encontrados na amostra M	56
Tabela 7. Dados do ensaio de TGA.	60
Tabela 8. Resultado da análise da solução Branco (mg/l).....	71
Tabela 9. Resultado da análise das soluções dos experimentos a 600°C.....	71
Tabela 10. Resultado da avaliação da solução do experimento PVC.....	71
Tabela 11. Resultado da análise da solução dos experimentos a 500°C.....	72
Tabela 12. Concentrações dos compostos dos elementos (mg/l) nos gases... 73	
Tabela 13. Teores de cromo e chumbo dos sólidos residuais.	75
Tabela 14. Teores de cromo e chumbo na amostra M	75
Tabela 15. Teores de metais nos sólidos residuais e na amostra M	76
Tabela 16. Balanço mássico dos experimentos.....	77
Tabela 17. Concentrações dos compostos dos elementos (mg/l)	79
Tabela 18. Teores de metais da amostra M e dos sólidos residuais.....	79
Tabela 19. Avaliação do destino dos metais da amostra M (ppm).....	80
Tabela 20. Frações do destino dos metais.	80
Tabela 21. Teor de C e H nos Sólidos Finais.....	86
Tabela 22. Destino dos elementos C e H no processo pirolítico.....	86

LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	American Society for Testing and Material
EDXRF	Fluorescência de raio X por energia dispersiva
EPA	Environmental Protection Agency
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICP-MS	Espectroscopia por plasma indutivamente acoplado de massa
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma Indutivamente acoplado
MDF	“ <i>Medium Density Fiberboard</i> ” (fibras de media densidade)
MDP	“ <i>Medium Density Particleboard</i> ” (partículas de media densidade)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MS	Espectrômetro de Massas
NIST	National Institute of Standards and Tecnology
MOVERGS	Associação das Indústrias de Móveis do Rio Grande do Sul
PE	Polietileno
PIB	Produto Interno Bruto
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
TGA	Análise Termogravimétrica
TGAMS	Análise Termogravimétrica com espectrômetro de massas acoplado
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVO	16
1.2 JUSTIFICATIVA.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 PROCESSO DE PIRÓLISE.....	20
2.1.1 Pirólise de Resíduos contendo Biomassa.....	21
2.1.2 Pirólise de Resíduos Industriais.....	23
2.2 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	24
2.3 PROCESSO DE COMBUSTÃO	25
2.3.1 Estequiometria de reações de combustão.....	26
2.3.2 Cinética da Combustão.....	27
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	31
3.1 FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	32
3.1.1 Informações da geração dos resíduos.....	32
3.1.2 Coleta dos resíduos.....	35
3.1.3 Tratamento primário.....	35
3.1.4 Caracterização morfológica	36
3.1.5 Análise Elementar.....	37
3.1.6 Análise térmica	38
3.2 FASE 2: ENSAIOS NO REATOR	39
3.2.1 Gases de combustão	44
3.2.2 Sólidos.....	45
3.3 FASE 3: EXPERIMENTO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS	46
3.4 FASE 4: ANÁLISE ENERGÉTICA.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 FASE 1.....	49
4.1.1 Caracterização morfológica	49
4.1.2 Análise de elementos.....	52
4.1.3 Análise térmica	58

4.1.4	Avaliação da Fase 1	69
4.2	FASE 2.....	70
4.2.1	Gases de combustão	70
4.2.2	Sólido residual	74
4.2.3	Balanço Mássico.....	76
4.3	FASE 3.....	77
4.3.1	Análise Crítica dos Resultados	77
4.3.2	Experimento com Parâmetros Otimizados.....	78
4.3.3	Discussões	83
4.4	FASE 4.....	84
4.4.1	Necessidade Energética da Etapa Pirolítica	84
4.4.2	Liberação Energética da Etapa de Combustão	85
4.4.3	Análise Energética do Sistema	88
5.	CONCLUSÕES.....	89
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

Pelo levantamento realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2018), no Brasil no ano de 2017, houve um crescimento de 1% na geração total de resíduos sólidos urbanos, em relação ao ano anterior. Ao estratificar-se esse crescimento por indivíduo, obtém-se que a geração de resíduos sólidos urbanos per capita cresceu 0,48%, enquanto o PIB per capita teve um incremento de 0,2% (IBGE, 2018), no mesmo período. Neste cenário, observa-se que o aumento na geração de resíduos sólidos cresceu além do crescimento econômico que o PIB demonstrou. Essa realidade estatística é observada de maneira empírica, visto que o modelo da vida contemporânea tem favorecido a geração de resíduos. Estamos inseridos em uma cultura que incentiva o consumo, de forma inconsciente. Essa realidade aliada a outros fatores, como o consumo de materiais de baixa durabilidade ou descartáveis, o acesso da população a produtos industrializados, crescimento da população urbana, acabam sendo catalisadores para a geração de resíduos de todas as naturezas.

No Brasil atualmente há poucos dados completos de geração de resíduos sólidos divulgados. Há maiores informações do histórico e da situação atual sobre os resíduos sólidos urbanos (RSU). Os dados da ABRELPE contabilizam os resíduos sólidos urbanos. Contudo, quando se analisa todo o processo envolvido de um produto, desde a origem da matéria-prima até seu consumo, têm-se a geração de outros tipos de resíduos. De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei Federal 12.305/10), esses resíduos da cadeia produtiva podem ser classificados conforme a origem como: resíduos sólidos industriais, de mineração ou de transporte. A geração destes resíduos é expressiva e, normalmente, são encaminhados para aterro industrial, reciclagem ou coprocessamento.

A norma ABNT NBR 10004:2004 dispõe que a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é

conhecido. De acordo com estas informações a norma classifica da seguinte forma os resíduos:

Resíduos de Classe I – São aqueles que apresentam periculosidade e características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos de Classe II - A – Os resíduos dessa classe são considerados não inertes e podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduos de Classe II - B – Os resíduos são considerados como inertes. Essa classificação é definida quando o resíduo é submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente e não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, (ABNT NBR 10006:2004).

A reciclagem é um destino muito atrativo, pois o resíduo entra novamente no ciclo produtivo. Segundo a PNRS, o conceito de reciclagem é o processo em que há a transformação do resíduo sólido que não seria aproveitado, com mudanças em seus estados físico, físico-químico ou biológico, de modo a atribuir características ao resíduo para que ele se torne novamente matéria-prima ou produto. Este é um processo com maiores probabilidades de aplicação em resíduos de classe II. No entanto, muitos são os resíduos desta classe que não são economicamente ou tecnicamente viáveis de serem reciclados. Uma situação que exemplifica este fato é o resíduo de materiais compósitos ou mesmo a mistura de matérias-primas no design de produtos, que torna o processo de reciclagem oneroso ou contempla processos de maior complexidade técnica (Yugue, 2020).

O coprocessamento é uma tecnologia relativamente nova no Brasil, que iniciou sua regulamentação a partir da Resolução Conama 264/1999. Esta resolução refere-se ao coprocessamento em fornos de produção de clínquer, definindo-o como a técnica de utilização de resíduos sólidos industriais como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível nos fornos de produção de clínquer, na fabricação de cimento. Desde então, o coprocessamento vem expandindo sua aplicação. Contudo, de acordo com a informação do Sindicato

da Indústria do Cimento, em 2015 foram coprocessados pela indústria do cimento nacional 1,07 milhão de toneladas de resíduos e o setor possui um potencial total de destruição de aproximadamente 2,5 milhões de toneladas. Há espaço para crescimento, mas o resíduo para ser enviado ao coprocessamento precisa atender os requisitos legais definidos para a cimenteira.

A reciclagem e o coprocessamento são alternativas favoráveis ao meio ambiente, pois o resíduo sai da categoria de rejeito para a de produto. Apesar disso, existem muitos resíduos que não se adaptam a essas opções e acabam sendo destinados a aterros industriais. Destino este, que não resolve a problemática, apenas é uma ação paliativa, pois o resíduo continua existindo como rejeito.

De acordo com dados da Biblioteca Digital FEPAM, em 1993 o Rio Grande do Sul contava com cinco aterros industriais e três centrais de resíduos. Em 2003, os aterros já eram no número de 65 e as centrais de resíduos passaram para 36. Pela análise de dados da FEPAM de 2014, observa-se mudanças no cenário de destinação final de resíduos sólidos industriais (RSI), com a entrada de outros agentes no contexto de manejo do RSI. Estes dados contabilizam a seguinte distribuição de unidades de destino final para RSI: aterros industriais (42), blindagem para coprocessamento (2), central de compostagem (17), tratamento/reciclagem/processamento (53) e centrais de recebimento e armazenamento para destinação em outro estado (9).

As indústrias demonstram preocupação por esse cenário, pois as mesmas são responsáveis pelo resíduo enquanto ele existir. Além disso, a sociedade como um todo tem observado com atenção essa situação. Na comunidade acadêmica há muitos estudos para solução ou para melhora deste cenário: incremento na eficiência dos ciclos produtivos (Bataghin Costa, 2018), aplicações de rejeitos em novos materiais (Talgatti, 2017) e novos tratamentos para os resíduos (Yugue, 2020). Enquanto que o poder público disponibiliza novas políticas públicas, como PNRS criada no ano de 2010 e a diretriz técnica da FEPAM N.º 002/2019 (Diretriz técnica para o licenciamento de tecnologias de tratamento e processamento de resíduos sólidos).

As linhas de pesquisa de tratamento térmico para resíduos vêm se destacando, principalmente o processo de pirólise e gaseificação. A pirólise é uma tecnologia antiga, aplicada desde há muito tempo no processo de obtenção

do carvão vegetal (Ambiente Brasil, 2020). No entanto, atualmente vem sendo estudada e desenvolvida para aplicação no tratamento de diversos resíduos. A gaseificação é um processo que envolve combustão parcial em ambiente controlado, com o objetivo da conversão do material em um gás sintético, composto principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (EICHLER et al., 2015).

1.1 OBJETIVO

A proposta do presente trabalho tem como objetivo a investigação do processo de pirólise seguido de combustão no tratamento térmico de resíduos proveniente da fabricação de móveis.

Como objetivos específicos têm-se:

- Investigar a degradação térmica dos resíduos da fabricação de móveis, por análises termogravimétricas em atmosfera inerte;
- Caracterizar a composição química do resíduo a ser tratado;
- Investigar presença de compostos clorados, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio na composição dos gases formados após o processo de combustão;
- Investigar presença de metais tóxicos no sólido residual ao término do processo de pirólise e combustão;
- Avaliar o balanço mássico do sistema, a partir da quantidade inicial de resíduos sólidos e a quantidade final de sólidos ao término do processo de pirólise e combustão.

1.2 JUSTIFICATIVA

A indústria moveleira é um importante segmento de negócios do Brasil, os fabricantes de móveis totalizam 21,8 mil estabelecimentos (Brainer, 2018), com predominância de pequenas e médias empresas. De acordo com dados da MOVERGS (Associação das Indústrias de Móveis do Rio Grande do Sul), o Rio Grande do Sul é o segundo maior produtor e exportador de móveis do Brasil. O

faturamento do estado em 2020 foi de R\$ 8,22 bilhões, crescimento nominal de 9,1% em relação a 2019. Este segmento industrial gera volumes relevantes de resíduos e, na pesquisa de Barros Nunes (2019) e Hilling (2009), foi relatado que o destino correto de resíduos moveleiros não é uma realidade comum entre as indústrias fabricantes de móveis.

De acordo com informações obtidas com Instituto SENAI de Tecnologia em Madeira e Mobiliário, de Bento Gonçalves (RS), cerca de 6,2% dos painéis de madeira e seus derivados (compósitos de madeira) adquiridos pela indústria moveleira, tornam-se rejeitos. Para este tipo de resíduo, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), pela Portaria Nº 009/2012 Art. 2º, destaca que:

Materiais derivados de MDP, MDF e assemelhados, na forma de cavacos, serragem, pó de lixamento, aglomerado, compensado e demais derivados poderão ser utilizados como combustível em processo de geração de calor por combustão externa, em caldeiras e fornos nos quais a temperatura mínima na zona de queima seja superior a 750º C, desde que não tenham sido tratados com produtos halogenados, anti fungicos, tintas, vernizes, adesivos e revestidos de plásticos, PVC ou quaisquer outros revestimentos, exceto papel melamínico puro. (FEPAM, 2012)

O destino indicado para esse tipo de resíduo contempla restrições quanto a presença de materiais poliméricos, limitando significativamente o envio dos resíduos moveleiro para a geração de calor.

No segmento de mercado da indústria moveleira, caracterizado pela presença de pequenas e médias empresas, em que está constatado a ocorrência do destino inadequado dos seus resíduos, evidencia-se a necessidade do desenvolvimento de opções de destino aos resíduos da fabricação de móveis que sejam ambientalmente seguras e atrativas economicamente. Neste contexto que se propõe a investigação do processo de pirólise e combustão para os resíduos de fabricação de móveis, de forma que seja avaliado em uma mistura representativa da geração de resíduos deste segmento industrial, ou seja, contemplando resíduos de madeira, seus derivados e materiais poliméricos.

A justificativa do estudo ter foco na pirólise, seguida de combustão está relacionada ao potencial deste sistema ser autossustentável na questão energética. Este fato, é explicado pelo caráter endotérmico do primeiro processo (pirólise) e exotérmico no segundo processo (combustão). Desta forma, objetiva-

se que o sistema receba energia externa somente para iniciar a pirólise e após o 2º processo estar em funcionamento, ocorrer a geração de energia térmica suficiente para sustentar a etapa pirolítica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A diversidade de resíduos produzidos pelas indústrias incentiva pesquisas da aplicação do processo de pirólise. Visto que cada resíduo gera uma composição gasosa, líquida e de sólidos específica. Fator importante de ser investigado antes da aplicação industrial.

A pirólise trata-se de um tratamento térmico, em que os materiais são degradados pela ação do calor, na ausência ou deficiência de oxigênio, evitando assim uma atmosfera oxidativa. As vantagens ambientais estão relacionadas à redução mássica de resíduos sólidos. Além disso, a forte atmosfera redutora não favorece a formação de óxidos de nitrogênio, dioxinas e furanos (Oliveira, 2009). Conforme destacado por Oliveira, a pirólise pode ser efetuada a baixa temperatura (400 a 600°C), média (600 a 1000°C), alta (em torno de 2000°C) e muito elevada (estado de plasma). Ele aponta também que a pirólise de resíduos a baixa e média temperatura, de maneira geral, apresenta como principais produtos do processo:

Gases: predominantemente H₂, CH₄, CO e CO₂;

Líquidos: que saem na forma de gás na temperatura da pirólise, mas em temperatura ambiente são líquidos, compostos principalmente por água, ácidos, ésteres, alcoóis e outros compostos orgânicos parcialmente oxidados;

Sólidos: constituído por uma fração mineral e outra de resíduos carbonosos.

Analisando-se a composição de produtos gasosos e líquidos destacados acima, verifica-se o potencial energético da fração gasosa e líquida como combustível. A realização da combustão com os compostos no estado gasoso (gases e líquidos) formados no processo pirólise, favorece a mistura combustível e comburente (ar), contribuindo assim para a combustão completa dos materiais.

Em 2007, Gonçalves realizou um estudo da pirólise e combustão de resíduos poliméricos (PE e PS), no trabalho foi fixada a temperatura de pirólise (1000°C) e os produtos da pirólise foram queimados, variando-se a temperatura de combustão. Também foram estudadas diferentes razões de combustível e ar,

pela taxa de alimentação dos polímeros no forno de pirólise. Destaca-se como resultado que o processo de pirólise e combustão dos resíduos poliméricos geraram hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e fuligem na ordem de uma grandeza menor, quando comparada com a combustão direta.

Aqui no Brasil, diversos estudos têm sido realizados com o processo de pirólise, inclusive há uma patente depositada no ano de 2015 (IN795DEL2014A). Nesta patente um sistema de pirólise é descrito em duas etapas para a decomposição de resíduos sólidos de couro. A proposta visa produção de matéria residual livre de cromo hexavalente e gases combustíveis, através do fornecimento de um fluxo controlado de oxigênio no segundo estágio da pirólise. O método de processo descrito na patente é também chamado de gaseificação. Esta metodologia refere-se a uma modificação no processo de pirólise, em que uma quantidade de oxigênio é introduzida e resulta em processos oxidativos, reações exotérmicas, gerando calor suficiente para manter o sistema autossustentável (Worrell, 2012).

Nos itens a seguir serão apresentados conceitos e informações de pesquisas do processo de pirólise, gaseificação e combustão.

2.1 PROCESSO DE PIRÓLISE

O processo de pirólise pode ser otimizado para o alcance do produto desejado (Worrell, 2012). Tempo de permanência do material no reator, temperatura, composição e dimensões do material, constituição da atmosfera, presença de catalisadores, são exemplos de variáveis que interferem no decurso do processo pirolítico, onde se verificam reações de decomposição térmica, de rearranjo molecular, de polimerização de moléculas de baixo peso molecular (Oliveira, 2009 e Liang et al, 2021).

A pirólise é um processo aplicado há muito tempo na produção de carvão, assim como é tema de pesquisa da sua aplicação no processamento de resíduos. Nos próximos itens serão discutidos resultados de pesquisas da pirólise aplicada em resíduos contendo biomassa e em resíduos industriais diversos.

2.1.1 Pirólise de Resíduos contendo Biomassa

No artigo “*Conversion and transformation of N species during pyrolysis of wood-based panels: A review*” (Xu et al, 2021), foram apresentados dados do comportamento de degradação térmica, investigados por análises termogravimétricas, de diversas pesquisas de madeira, adesivos de ureia formaldeído e de painéis de madeira. Os painéis de madeira são compostos, em média, por 90% de madeira e 10% de adesivos a base de ureia formaldeído. O artigo *review* apontou que, baseado nas pesquisas investigadas, a pirólise dos adesivos de ureia formaldeído foi em média na faixa de 194 a 348°C, enquanto a madeira apresentava faixa de pirólise de 200 a 400°C. Desta forma, o artigo destaca que durante a pirólise de painéis de madeira, os adesivos de ureia formaldeído completam a sua degradação antes da madeira. No entanto, no artigo são apontados outros estudos com foco na influência da presença do adesivo no processo pirólise da madeira, em que não há uma conclusão unanime quanto a interferência da presença do adesivo no comportamento da degradação térmica da madeira. Alguns apontam que há sobreposição dos picos de perda de massa da madeira e adesivo, enquanto outros artigos apontam interferências nos mecanismos de degradação. Outro ponto que deve ser destacado deste artigo *review*, refere-se ao teor de nitrogênio que um painel de madeira apresenta, por conta dos adesivos a base de ureia formaldeído. Este fato é importante, devido a presença de nitrogênio remeter a formação dos poluentes de NO_x. No artigo são indicados dois caminhos para uma menor formação de NO_x. O primeiro caminho fundamenta-se em um processo pirolítico por etapas, em que na etapa inicial (baixas temperaturas), os compostos de nitrogênio sejam coletados, condensados e encaminhados para indústria química. No segundo caminho, a proposta é fixar o nitrogênio no *biochar* (carvão) pelo uso de processos de co-pirólise e/ou pirólise catalítica.

O processo de degradação térmica via pirólise de biomassa apresenta muitas variáveis que têm sido exploradas e ainda há lacunas importantes para serem pesquisadas para aprimoramento do processo. No livro *Pyrolysis of Biomass* (Shurong Wang e Zhongyang Luo, 2017), afirma-se que a pirólise rápida de biomassa é um processo reconhecido para a obtenção de bio-óleo com valor energético. No entanto, este bio-óleo apresenta alto teor de água e

limitações relativas à estabilidade deste material. Esta situação faz com que o bio-óleo seja destinado a processos de queima de menores complexidades e não seja disposto, por exemplo, para uso em motores para substituição de gasolina ou diesel. Este cenário impulsiona para que novas pesquisas sejam realizadas para o entendimento das variáveis que podem interferir no processo de pirólise e colaborar na otimização de melhores resultados.

Um tema que tem sido explorado em pesquisas recentes de pirólise de biomassa refere-se a presença de componentes inorgânicos, provenientes da composição inorgânica da biomassa ou processos de pré-tratamento com soluções inorgânicas (Lu et al, 2020; Shurong Wang e Zhongyang Luo, 2017). A biomassa é composta principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, no entanto, apresenta uma fração inorgânica importante, em que sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos são predominantes, principalmente sais de potássio e sódio. Shurong Wang e Zhongyang Luo (2017) apresentaram um estudo do comportamento de degradação térmica da celulose com adição de KCl, CaCl₂, FeCl₂. O estudo foi realizado por análises termogravimétricas em atmosfera inerte. A adição dos sais teve efeito catalítico no processo pirolítico, o pico de degradação térmica ocorreu em temperaturas menores com a adição dos sais, com maior efeito da adição do KCl e CaCl₂. A adição dos sais interferiu na formação dos sólidos residuais, que resultou em um menor teor de sólidos ao final do processo. Neste aspecto, observou-se também uma maior interferência da adição do KCl e CaCl₂.

Além de sais inorgânicos, vários catalisadores, incluindo óxidos metálicos, zeólitas, sílica mesoporosa e materiais à base de carbono, foram amplamente investigados na pirólise de biomassa e se mostraram eficazes na melhoria da qualidade do bio-óleo. No entanto, catalisadores de zeólitas têm se destacado por conta de apresentar menor redução no rendimento do bio-óleo, quando comparado com os outros catalisadores (Liang et al, 2021).

O artigo de Liang et al (2021) apresenta uma revisão de diversas pesquisas de pirólise aplicada a biomassa, com aplicação de diferentes tipos de zeólitas. No artigo citado observa-se que a característica do tamanho de poro da zeólita, resulta em uma seletividade específica na composição dos produtos. Esta afirmação é fundamentada pela apresentação de pesquisas selecionadas de pirólise de biomassas específicas, que contemplaram variados tipos de

zeólitas. Nestes dados é possível verificar que o tamanho do poro e o espaço interno da zeólita resultam em uma distribuição característica de gases, líquidos e sólidos.

Por outro lado, além dos catalisadores e da composição da biomassa, a presença de outros materiais na pirólise de biomassa também altera os produtos formados neste processo. No artigo de ÖZBAY et al (2016) foi estudada a pirólise de madeira com diferentes tipos de verniz: sintético, poliéster e poliuretano. Pela análise dos resultados da pesquisa, verifica-se que a presença dos vernizes afeta o rendimento e a composição do bio-óleo durante o processo pirolítico. No experimento a 500°C, a presença dos vernizes aumentou os rendimentos de carvão e bio-óleo, enquanto reduziu a formação de compostos gasosos, quando se compara aos rendimentos de pirólise da madeira sem verniz. A composição elementar (carbono, hidrogênio e oxigênio) e o poder calorífico do bio-óleo também foram investigados e evidenciaram maior conteúdo de carbono e do poder calorífico no produto da pirólise de madeira com verniz. A avaliação por cromatografia gasosa (CG/MS) do bio-óleo produzido nos experimentos, destacou que os principais compostos encontrados foram aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos, benzenos, álcoois e compostos contendo nitrogênio.

Catalisadores, características da biomassa, parâmetros de processo e presença de outros materiais são alguns exemplos de variáveis do processo de pirólise de biomassa, que evidenciam o quanto este sistema pode ser suscetível a mudanças ou manipulado para o direcionamento da geração dos produtos.

2.1.2 Pirólise de Resíduos Industriais

A pirólise de resíduos industriais tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos acadêmicos, em que parâmetros de processo e produtos resultantes são pesquisados. Em um estudo realizado na Polônia para tratamento de resíduos de couro por pirólise, "*The influence of temperature on the physicochemical properties of products of pyrolysis of leather tannery waste*" (Kluska et al, 2019), foi investigado o processo de pirólise na temperatura de 300 a 500°C. A pirólise para aproveitamento energético apresentou melhores resultados quando conduzida acima de 400-450 °C, pois promoveu maior

produção de gás hidrogênio e metano, enquanto a composição do sólido residual não sofreu alterações significativas com a temperatura, sendo o óxido de cromo (Cr_2O_3) o principal componente.

Uçar (2016) realizou um estudo da pirólise de resíduos de polietileno (PE) e polipropileno (PP) com resíduos de óleo de motor, em diferentes proporções sob atmosfera de nitrogênio a 500°C . O conteúdo de hidrocarbonetos dos produtos líquidos obtidos a partir da pirólise da mistura foi superior aos produtos líquidos obtidos a partir da pirólise individual dos polímeros residuais de PP e PE.

A pirólise de pneus sem materiais metálicos foi estudada por Yazdani (2019). Uma ampla faixa de temperatura de processo foi aplicada para a verificação do efeito nos produtos da pirólise. Dentro das temperaturas estudadas, de 400 a 1050°C , verificou-se que o rendimento máximo de óleo pirolítico era de 44% em massa em 550°C .

Os estudos citados expressam a tendência de pesquisas do processo de pirólise aplicado ao tratamento de resíduos e os seus resultados reforçam que parâmetros de processo devem ser investigados, para cada tipo de resíduo ou misturas dos mesmos, para a otimização da obtenção dos produtos desejados.

2.2 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Segundo Eichler et al (2015), o processo de gaseificação consiste em converter um material sólido em um gás sintético, composto, principalmente, de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Neste tipo de sistema, ocorrem basicamente quatro fases: secagem, pirólise, combustão e redução. Dentre destas quatro etapas, somente a combustão é um processo exotérmico, as outras etapas são processos endotérmicos. Na etapa exotérmica ocorre a combustão parcial da matéria sólida em ambiente controlado, para a obtenção do gás de síntese e ofertar calor para as etapas endotérmicas. Durante a combustão parcial, as duas principais reações que ocorrem são a oxidação do carbono e do gás hidrogênio, produzindo CO_2 e água, respectivamente. Enquanto na etapa de redução, ocorrem diferentes reações endotérmicas:



A equação 2 é conhecida como WGS (*water- gas shift*, deslocamento água-gás). Esta equação é particularmente importante, pois reduz a molécula de água ao gás hidrogênio. Esta é uma área de interesse das últimas pesquisas do processo de gaseificação, que tem focado no desenvolvimento de novos catalisadores que possam aumentar a conversão da reação WGS, em condições mais amenas de temperatura e pressão e com catalisadores de menor custo (Baker, 2012).

Os principais estudos atuais na área de gaseificação estão voltados para a obtenção de elevadas conversões em gás de síntese, com baixo teor de componentes indesejáveis, para simplificar e diminuir o custo dos processos de purificação do gás de síntese. No estudo de Zhaohui Chen et al (2021) foi utilizado como catalisador o resíduo de lama vermelha proveniente do processo de mineração, no processo de gaseificação que resultou em maior rendimento de produção de gás de síntese. Na pesquisa de Makama et al (2021), dolomitas da Malásia foram utilizadas como catalisadores secundários em um gaseificador de leito fluidizado. Três tipos de dolomitas da Malásia foram avaliadas no processo de gaseificação de resíduos de biomassa da produção de óleo de palma. Os resultados mostraram que o rendimento total de gás aumentou em 20%, a formação de gás hidrogênio aumentou em 66%, juntamente com uma redução de quase 99% no teor de alcatrão com uma das amostras de dolomita avaliadas. A pesquisa evidenciou que a dolomita da Malásia pode ser utilizada como um catalisador secundário, com a possibilidade de fornecer um gás rico em hidrogênio sem alcatrão.

2.3 PROCESSO DE COMBUSTÃO

A incineração de resíduos constitui um processo de tratamento por oxidação de materiais orgânicos, realizada a elevada temperatura. O processo

é iniciado através da combustão dos materiais destinados a ser submetidos a esse tratamento e/ou de combustíveis adicionados (Oliveira, 2009).

O tratamento de resíduos por incineração permite uma grande redução mássica do material e é capaz de destruir resíduos diversos. No entanto, a sua desvantagem está associada há alguns poluentes gerados neste processo, que são hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados, os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO), os óxidos de enxofre (SO_x) e os particulados em suas várias formas (Turns, 2013). Oliveira (2009) afirma que os incineradores disponíveis atualmente possuem mecanismos para controlar as concentrações dos poluentes gerados no processo de combustão.

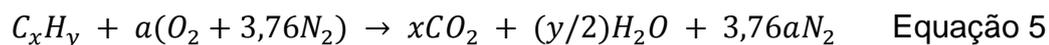
Em um processo de combustão alguns fatores são muito importantes para o favorecimento da reação completa: a área de contato entre combustível e comburente, a homogeneidade da mistura, a relação entre combustível e comburente, peso molecular do combustível, entre outras. A vista disso, observa-se que a realização da combustão após a pirólise possui fatores importantes que contribuem para a combustão completa dos materiais:

- Os combustíveis provenientes do processo de pirólise (gases e líquidos) possuem moléculas de baixo peso molecular;
- O estado gasoso dos combustíveis favorece o contato com o comburente;
- A alta temperatura dos combustíveis gera elevada energia cinética dos reagentes, aumentando os choques efetivos entre combustível e comburente, conseqüentemente maior velocidade de reação;
- A relação entre combustível e comburente pode ser controlada.

2.3.1 Estequiometria de reações de combustão

As informações a respeito da estequiometria de reações de combustão dispostas neste item, tiveram como referência o livro de Turns (2013).

A relação estequiométrica do processo de combustão está relacionada à quantidade necessária de oxigênio para oxidar totalmente o combustível. Para um hidrocarboneto dado pela fórmula química genérica C_xH_y , a relação estequiométrica pode ser expressa como:



$$a = x + \frac{y}{4} \quad \text{Equação 6}$$

A equação 5 foi descrita com algumas considerações para simplificar os cálculos: o comburente é o ar e a sua composição é 21% de O₂ e 79% de N₂, por volume. Além disso, foi admitido propriedades de gás ideal, logo a razão volumétrica é igual a molar: 1 mol de O₂ corresponde a 3,76 mols de N₂.

A razão estequiométrica entre o oxidante (ar) e o combustível é verificada como:

$$\left(\frac{Ar}{Comb}\right)_{esteq.} = quant. estequim. \left(\frac{massa_{ar}}{massa_{comb.}}\right) = 4,76a \frac{MW_{ar}}{MW_{comb}} \quad \text{Equação 7}$$

MW_{ar} e MW_{comb} referem-se respectivamente à massa molar do ar e do combustível. A equação 8 é importante para definir a razão de equivalência (Φ):

$$\Phi = \frac{(Ar/Comb)_{esteq.}}{(Ar/Comb)} \quad \text{Equação 8}$$

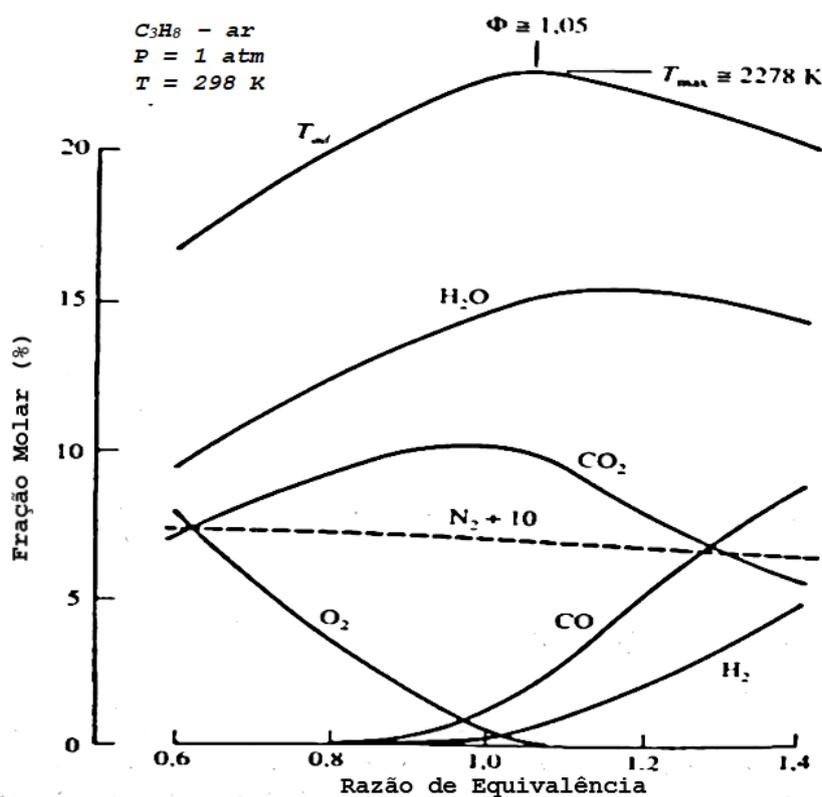
A razão de equivalência é utilizada para classificar a mistura de oxidante e combustível, como rica ($\Phi > 1$), pobre ($\Phi < 1$) ou estequiométrica ($\Phi = 1$). Esta propriedade do sistema de combustão é determinante no desempenho do processo. A mistura classificada como pobre estabelece a formação de produtos de combustão incompleta, como CO (monóxido de carbono) e C (carbono).

2.3.2 Cinética da Combustão

No item anterior, foi apresentado um exemplo de uma reação estequiométrica clássica no processo de combustão para hidrocarbonetos. No entanto, a combustão é um sistema complexo, onde mecanismos diversos ocorrem concomitantemente. Pesquisadores estudam há décadas os caminhos que levam os reagentes aos produtos e, atualmente, aplicam estes conhecimentos na construção de modelos computacionais para simulações (Andraus, 2004). Contudo, o nível de dificuldade da cinética das reações ainda deixa grande espaço para a investigação e estudo.

A reação da combustão completa teórica mostra que com um processo com excesso de ar, diminui-se a probabilidade de formação de CO ou C. No entanto, no processo real dissociações a altas temperaturas podem ocorrer, fazendo com que isso não seja evidenciado. Turns (2013) apresenta um gráfico de produtos de combustão do propano e ar, o gráfico está apresentado na Figura 1. O gráfico mostra o comportamento das frações molares das espécies químicas majoritárias como função da razão de equivalência na combustão do propano. Analisando-se a Figura 1, observa-se que a fração molar de CO aumenta, quando a razão de equivalência sai de 0,8 até 1,4. Fato que estaria em desacordo com as condições teóricas de combustão completa, pois a tendência seria diminuir a formação de CO, na medida em que se aumenta a razão de equivalência. Por outro lado, a formação de gás hidrogênio aumenta a partir da razão de equivalência de 1, enquanto a formação de água atinge seu pico em torno de 1,05 de razão de equivalência e depois inicia sua queda. O gráfico também evidencia que o pico de temperatura da chama ocorre na razão de equivalência de 1,05, com 2278 K. O processo de combustão envolve mecanismos complexos e estas informações reforçam a importância da propriedade da razão de equivalência e como sua variação resulta em produtos diferentes na combustão, de acordo com o combustível utilizado.

Figura 1. Frações molares na combustão do propano.



Fonte: Introdução a Combustão, (Turns, 2013).

Relativo à oxidação do CO durante um processo de combustão, sabe-se que é um processo relativamente lento, a menos que espécies químicas contendo hidrogênio estejam presentes, como H_2O ou H_2 , que geram grande efeito na taxa de oxidação. Segundo Turns (2013), os mecanismos de oxidação do CO com a presença de H_2 ou H_2O , apresentam-se envolvendo etapas com radicais de O, OH e H. Logo outro fator importante que interfere é a dissociação das moléculas de H_2 ou H_2O . Exemplos que revelam a variedade dos processos reacionais cruzando-se e interferindo na formação dos compostos finais.

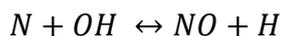
Outro exemplo importante refere-se à formação de NO, que também é uma espécie química que pode ser formada nas reações de combustão. Ele pode ocorrer inclusive quando o combustível não apresentar nitrogênio na sua composição. O mecanismo de Zeldovich explica essa ocorrência e está apresentado nas equações a seguir:



Equação 9



Equação 10



Equação 11

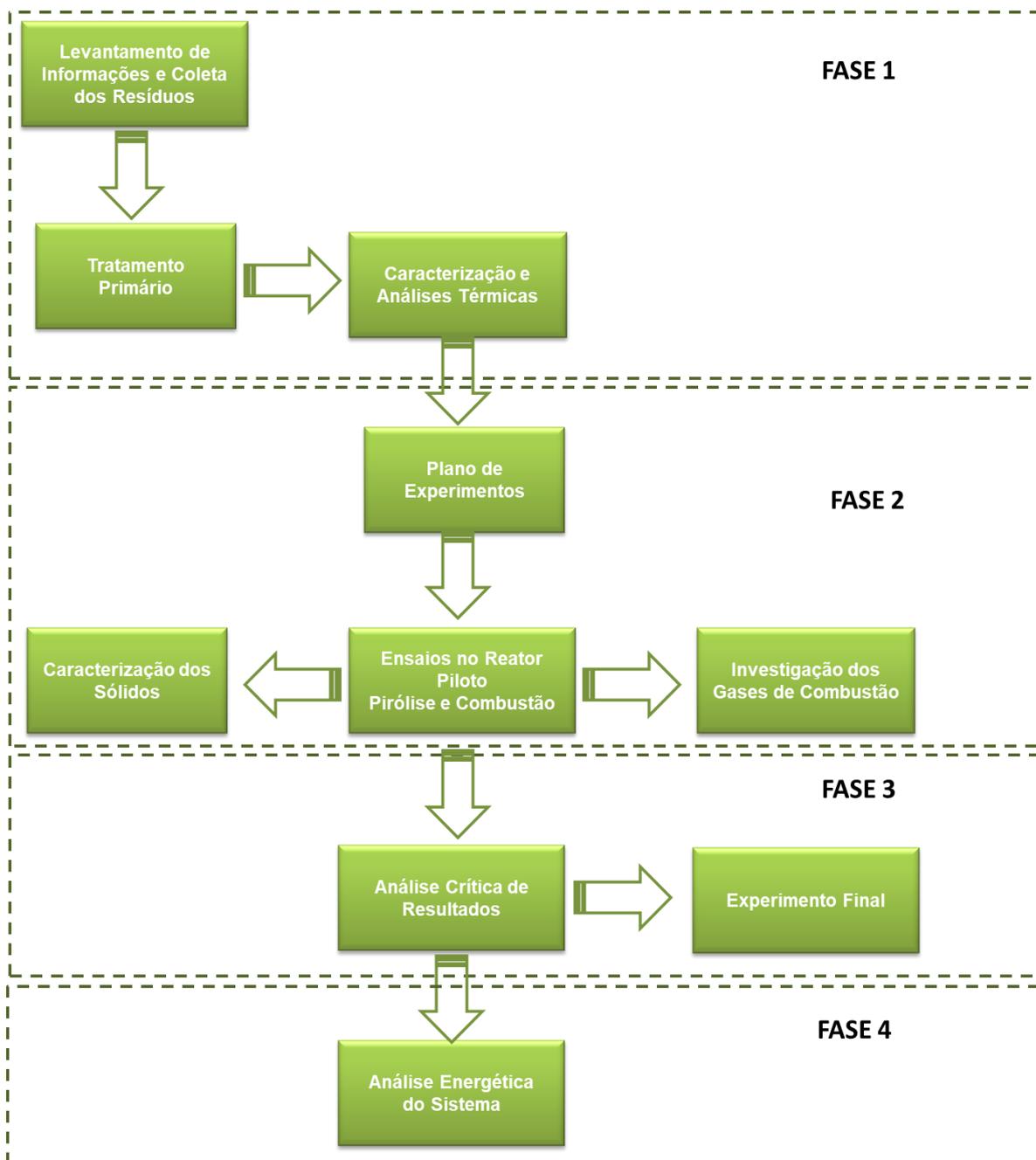
Esse mecanismo é dominante na formação de NO em combustão a elevadas temperaturas, em uma ampla faixa de razões de equivalência (Turns, 2013). A formação de NO_x, correlacionada com NO, cresce exponencialmente em temperaturas elevadas (Research centre for gas innovation, 2016).

Diante da grande diversidade de reações que ocorrem durante a combustão, é essencial o estudo experimental do sistema, principalmente quando o combustível é formado por diversas moléculas. No processo de pirólise, a degradação dos materiais gera moléculas de baixo peso molecular, como combustíveis gasosos (CH₄ e H₂) em meio há outros compostos volatilizados, como alcoóis, cetonas e hidrocarbonetos (Oliveira, 2009). A vista disso constata-se que a mistura gasosa, proveniente de um processo pirolítico, é muito diversa e reforça a necessidade de estudo e controle do processo de combustão realizado com este combustível. Este fato é evidenciado na pesquisa de Khodaei, Olson e Nikrityuk (2021), em que foram utilizados gases de pirólise de biomassa, principalmente composto por CH₄, CO₂ e CO, com propano em um processo de combustão. O estudo demonstrou que a injeção dos gases voláteis pré-misturados e ar com alta temperatura resulta em combustão mais eficiente e melhor taxa de transferência de calor entre a câmara de combustão e a seção de pirólise, em vez de condições não pré-misturadas.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia definida para a execução do plano de pesquisa. O desenvolvimento do trabalho ocorreu em fases com objetivos específicos, que foram organizadas de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.

Figura 2. Esquema de etapas de execução.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A execução do trabalho pode ser dividida em quatro fases. A Fase 1 foi dedicada ao levantamento de informações, coleta e tratamento primário dos resíduos, com ensaios de caracterização e investigação do processo de pirólise por análise térmica instrumental. A Fase 2 teve como foco a pesquisa da aplicação do processo de pirólise e combustão na mistura de resíduos, em reator de bancada, assim como o estudo dos produtos gerados neste processo: sólidos e gases. A Fase 3 contemplou a análise crítica dos resultados e a avaliação da necessidade de novos experimentos. Por fim, a Fase 4 teve como objetivo a análise energética do sistema de pirólise e combustão, para verificação se a energia térmica gerada no processo de combustão (exotérmica) é suficiente para abastecer a etapa pirolítica (endotérmica), o que viabiliza o sistema ser autossustentável.

3.1 FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

3.1.1 Informações da geração dos resíduos

A serra gaúcha é um dos polos moveleiros do Brasil. Este polo se diferencia por conta do nível de qualidade dos móveis produzidos nas indústrias desta região. Níveis maiores de qualidade recorrem à diversidade de uso de materiais e ao seu processamento, assim como, o trabalho permanente na eficiência de processos, para a garantia do padrão e da competitividade das empresas. Dentro deste cenário, limitações técnicas e de requisitos de qualidade, determinam a geração de resíduos. Como exemplo disso pode-se referir as atividades relacionadas à pintura, colagem e preparo de superfícies de madeira. Estes processos geram alguns resíduos que atualmente não possuem alternativas viáveis de serem reaproveitados ou reciclados.

Os resíduos utilizados neste estudo são provenientes de uma das indústrias moveleiras da serra gaúcha, a empresa Florense. A Florense produz uma linha de alto padrão de móveis e dispõe de diversidade de uso de materiais. O processamento destes materiais gera sobras, que são recolhidas e separadas de acordo com o tipo de resíduo. De acordo com os dados fornecidos pela empresa, o histórico da geração destes resíduos e sua descrição estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Histórico de geração de resíduos do ano de 2019.

Resíduos	Composição %
Madeira e seus compósitos MDF e MDP.	80,24
<i>Fibras de Média Densidade (MDF) e Partículas de Média Densidade (MDP) trata-se de painéis fabricados de fibras ou partículas de madeira, com o uso de resinas a base de ureia-formaldeído como ligante.</i>	
<i>Este item de classificação de resíduos se refere aos materiais coletados na forma de pó, durante o processamento destes materiais na fabricação de móveis.</i>	
Papel Contaminado	10,69
<i>Material oriundo do processo de pintura. Papel contaminado com tintas.</i>	
Polímeros Termoplásticos	2,56
<i>Este item refere-se a filmes flexíveis de polietileno.</i>	
Pó e raspa de tinta	1,55
<i>Resíduos de tintas diversas, coletados na cabine de pintura.</i>	
PVC	1,48
<i>Rejeitos de bordas de PVC para móveis.</i>	
Lodo ETE	0,91
<i>Lodo da Estação de Tratamento do Efluente proveniente das cabines de pintura.</i>	
Laminado Decorativo	0,75

O laminado decorativo é composto por material celulósico (papel) e resinas fenólicas e melamínicas.

Lixas	0,56
Tecidos Diversos	0,50
Papel Etiqueta	0,32
Espumas de Poliuretano	0,18
Sucata de Madeira	0,10
Bombonas de Polipropileno	0,08
Equipamentos de Proteção Individual	0,04
Óleo Usado	0,03

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Neste projeto optou-se por trabalhar com a mistura dos resíduos, de acordo com sua geração. A definição de trabalhar com a mistura dos materiais, ocorreu pelo fato, de que este estudo fosse direcionado a aplicação do processo de pirólise seguida de combustão para os resíduos gerais de fabricação de móveis. A empresa Florense, que forneceu as informações e resíduos para o presente projeto, é uma instituição que atende todos os requisitos legais para gerenciamento dos seus resíduos sólidos. No entanto, sabe-se que esta não é uma realidade comum entre as indústrias moveleiras (Barros Nunes, 2019). Logo, a investigação da aplicação do processo de pirólise seguida de combustão, em uma mistura baseada no histórico de geração de uma indústria moveleira, pode contribuir nas avaliações de viabilidade técnica de implantação deste tipo de tratamento em resíduos moveleiros.

3.1.2 Coleta dos resíduos

A coleta de resíduos foi organizada respeitando a classificação dos resíduos utilizada pela empresa da serra gaúcha. Durante a coleta destes, buscou-se obter uma amostra de cada grupo de resíduo. Após a coleta, os resíduos foram pesados e foi realizada uma composição de forma que esta fosse representativa a geração da empresa de móveis, conforme apresentado na Tabela 1. Esta amostra foi nomeada **M**.

3.1.3 Tratamento primário

Após a coleta de amostras dos resíduos apresentados na Tabela 1 e a pesagem para compor uma mistura representativa aos percentuais de geração, obteve-se a **amostra M**. Esta amostra foi encaminhada ao processo de moagem, que foi realizado em um moinho de facas industrial, da marca Seibt, modelo MGHS (moinho granulador horizontal Seibt) 200LR. Este processo foi realizado com intuito de formar um material particulado. O processo de moagem fez a primeira mistura dos diversos materiais e, na sequência, os materiais foram misturados manualmente.

Como preparo de amostra, para a realização das análises instrumentais, foi necessário um processo de moagem complementar, pelo uso de um micronizador de laboratório. Este micronizador refere-se a um equipamento da marca Ax Plásticos (Figura 3), disponível no Centro de Tecnologias Limpas da FEEVALE.

Figura 3. Micronizador de laboratório.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os ensaios de caracterização tiveram foco na morfologia e na identificação dos elementos presentes na amostra **M**. As metodologias utilizadas para estas avaliações estão descritas nos próximos itens.

3.1.4 Caracterização morfológica

As amostras moídas foram avaliadas em um conjunto de peneiras para verificação da distribuição granulométrica, assim como, foram realizadas análises de microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia óptica foi realizada em um Estereomicroscópio marca Karl Zeiss, modelo Stemi 508, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale, com aproximação de 20X.

As análises morfológicas por MEV foram realizadas em equipamento JEOL, Modelo JSM-6510LV, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. As amostras foram metalizadas com

sobreposição de fina camada de ouro, conforme procedimento padrão. As micrografias foram obtidas com feixe de elétrons de 10 kV.

3.1.5 Análise Elementar

Para análise de elementos, foi realizada a análise elementar com o objetivo de determinar o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Esta análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, no equipamento Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyser. As amostras foram pesadas adotando um intervalo entre 1-2 mg em capsulas de estanho, específicas para análise elementar, para isto utilizou-se uma micro-balança de ultra precisão para medição das massas. As temperaturas das colunas de combustão e redução utilizadas foram, respectivamente, 925°C e 640°C. As pressões dos gases O₂ e He utilizadas foram, respectivamente, 140 KPa e 105 KPa. O tempo de preenchimento da coluna de combustão foi 30s. O tempo total de análise foi aproximadamente 5 min.

Também foi feito uso da técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X para determinação da presença de outros elementos. Este ensaio foi realizado no laboratório instrumental, do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros, com o equipamento o espectrômetro EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), da marca Bruker. Foi aplicada uma técnica, que permite uma análise semi-quantitativa, em que é possível identificar o oxigênio e os elementos de número atômico a partir de 11 até 92, ou seja, de sódio a urânio. Para a realização do ensaio, as amostras, na forma de sólido particulado, foram dispostas em um porta amostra com filme polimérico de polipropileno, em atmosfera de hélio.

Figura 4. Analisador Elementar e Espectrômetro EDXRF.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3.1.6 Análise térmica

Com o objetivo de entender o comportamento da degradação térmica da amostra **M** foi realizada a análise termogravimétrica com espectrômetro de massas acoplado (TGAMS). Este ensaio foi realizado no laboratório instrumental do Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros, com o equipamento de análise termogravimétrica da marca TA *Instruments* da série *Discovery*, forno EGA com aquecimento infravermelho, em atmosfera inerte de nitrogênio e cadinho de platina (*high temperature*). As condições de ensaio foram definidas da seguinte forma: taxa de aquecimento de 10°C/minuto, partindo-se da temperatura ambiente até 600°C. Para a avaliação no MS, foi utilizada a intensidade de corrente de 70eV.

No ensaio de espectrometria de massas a investigação de compostos ocorre através da relação massa/carga (m/z) dos fragmentos (íons) formados pelos compostos. Para a definição dos m/z dos compostos, utilizou-se como referência o livro de Watson e Sparkman (2007) e também a biblioteca de espectros de massas da NIST (National Institute of Standards and Technology).

Figura 5. Equipamento TGAMS.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

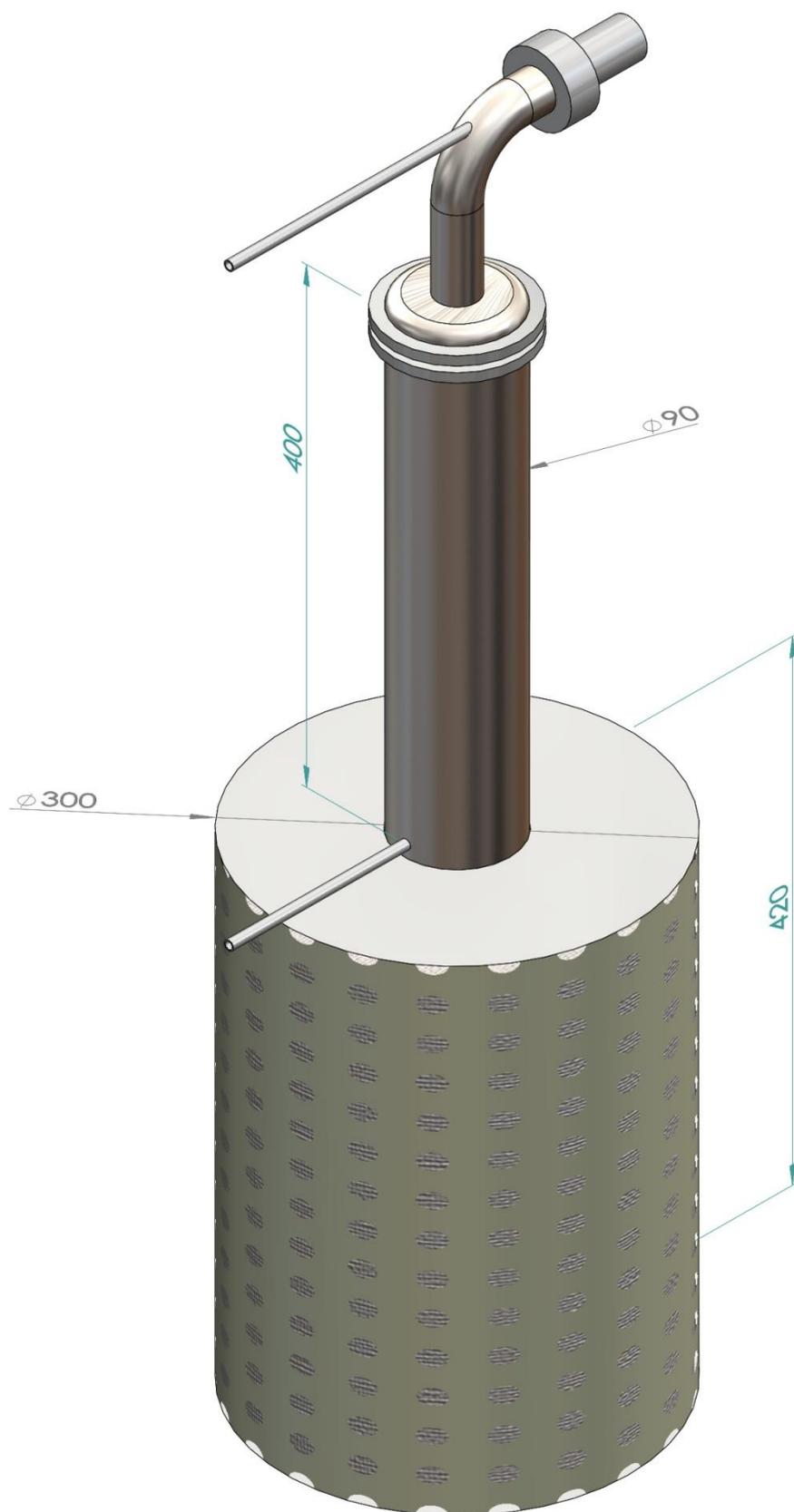
3.2 FASE 2: ENSAIOS NO REATOR

Com a análise dos resultados de TGAMS e das caracterizações foi definido um plano de experimentos para execução no reator de pirólise e combustão.

O reator utilizado foi construído para a realização de pesquisa do processo pirolítico. Este equipamento foi disponibilizado pela empresa Fergus, de Farroupilha/RS. O reator pode ser dividido em duas partes: o cilindro, onde ocorre a pirólise e a combustão, e o forno para aquecimento deste sistema. Na Figura 6 está a imagem com as dimensões do reator. Na imagem é possível verificar o cilindro no centro de equipamento, enquanto na região inferior está o forno em que o cilindro é acoplado. O forno de aquecimento é um sistema elétrico. O cilindro é fabricado em Aço Inox 316L.

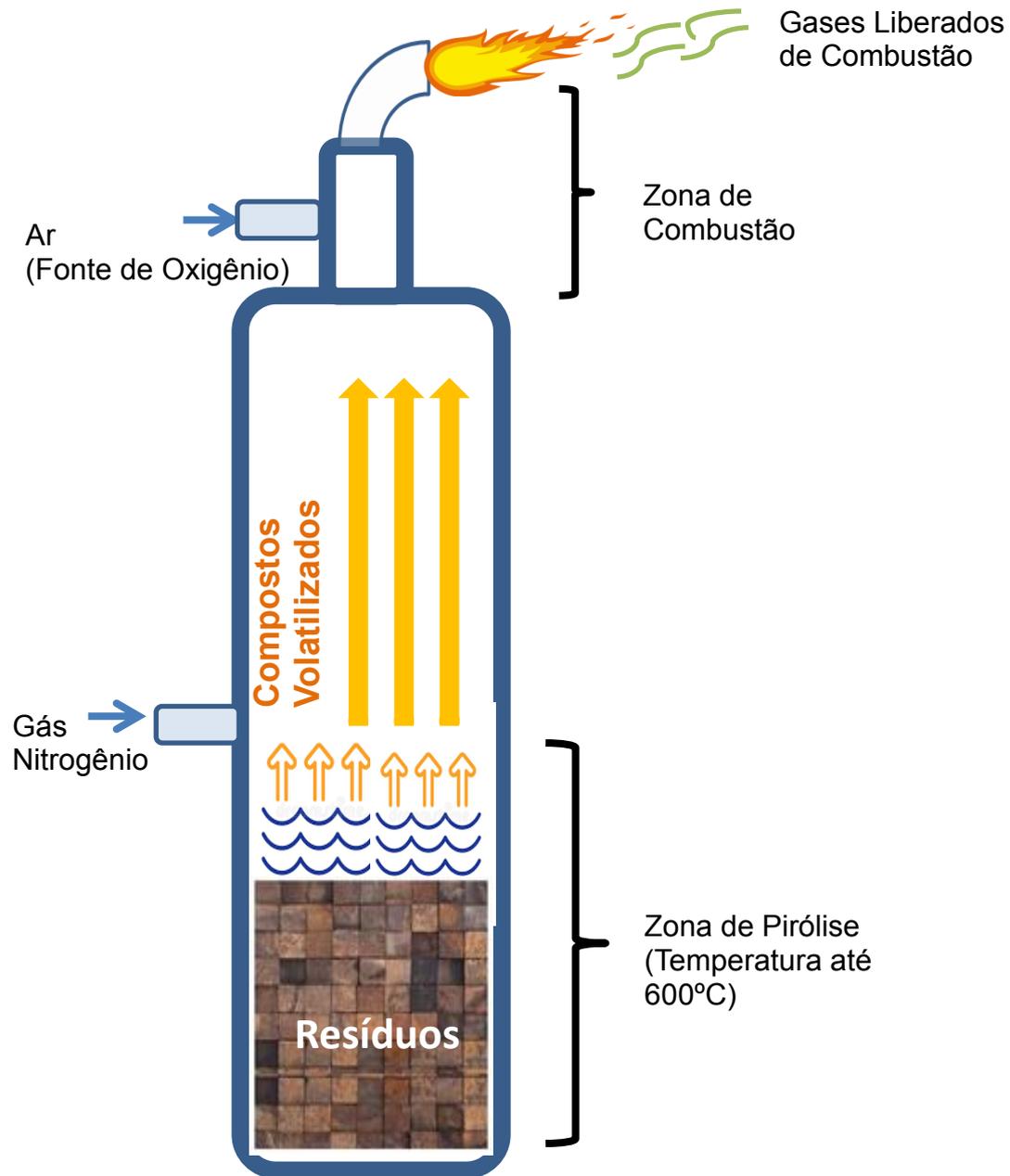
Na Figura 7 está apresentada uma ilustração do processo que ocorre na parte interna do cilindro. Na Figura 8 está a imagem do reator em funcionamento durante um experimento. Pela análise da Figura 8 é possível observar que na sequência da chama de combustão há uma chaminé para direcionar a saída dos gases de combustão. Nesta chaminé consta um orifício (ponto A, na Figura 8), onde foi realizada a coleta dos gases para análises. Há outros dois pontos marcados na Figura 8. No ponto B ocorre a alimentação de ar comprimido, local onde ocorre a mistura do combustível (gases e líquidos volatilizados no processo de pirólise) com o ar. No ponto C ocorre a alimentação de gás nitrogênio, para manter a atmosfera inerte na etapa pirolítica, que ocorre na parte inferior do reator.

Figura 6. Dimensões do reator (mm).



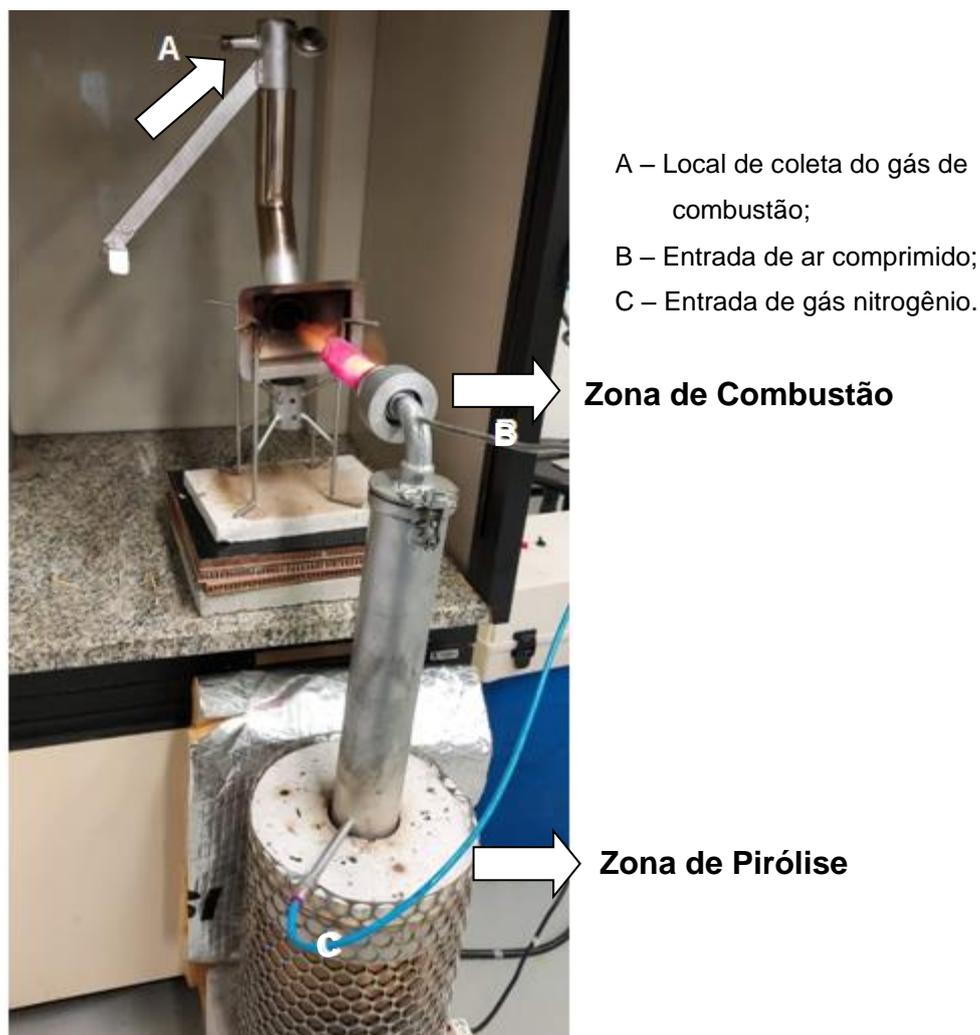
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 7. Ilustração do processo no reator.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 8. Reator de Pirólise e Combustão durante experimento.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O método para a realização dos experimentos seguiu os seguintes passos:

- 1º. Pesar a massa de 230 gramas da amostra **M**, colocar no cilindro e conectar o gás nitrogênio para preparar a atmosfera inerte (no mínimo 10 minutos antes de iniciar os experimentos).
- 2º. Ligar o reator e programá-lo para a temperatura do processo de pirólise.
- 3º. Após o reator atingir a temperatura programada, acoplar o cilindro e aguardar a temperatura estabilizar novamente para iniciar o processo de combustão. O tempo necessário para estabilização da temperatura é em

torno de 5 minutos, para a temperatura de 500°C. Enquanto que para 600°C, são necessários de 10 a 15 minutos.

- 4º. Iniciar a Combustão: Com o auxílio de um fósforo, inicia-se a combustão dos gases. Na sequência, é necessário o ajuste da alimentação do ar. O ajuste da vazão do ar ocorre de forma que a chama se mantenha estável e sem a observação visual de formação de fuligem. Neste processo também pode ser utilizado um termômetro manual para medição da temperatura chama, o Thermometer Novus 307 (com capacidade de medição até 1300°C). Pelo uso deste termômetro, observa-se que o ponto de medição de maior temperatura (~1100°C) é também o momento em que a chama se mantém estável, com coloração vermelha intensa e sem formação de fuligem. Sem este ajuste, a temperatura da chama fica ao redor de 500°C.
- 5º. Coletar duas amostras do gás de combustão: As coletas iniciam imediatamente após o ajuste chama, ou seja, nos primeiros 10 minutos do processo de combustão ser iniciado.
- 6º. Manter o reator ligado por 30 minutos, a partir, do início do processo de combustão.
- 7º. Após desligar o reator, aguardar o resfriamento do cilindro e pesar os sólidos residuais.

Como parâmetros fixos, definiu-se a vazão de nitrogênio 0,3 litros/minuto e massa de resíduos de alimentação (230 gramas). Os experimentos foram realizados com a temperatura da pirólise em 500 e 600°C, os experimentos foram realizados em triplicata, em que se investigou os seguintes parâmetros nos experimentos:

Gases de Combustão: A presença de compostos clorados, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre nos gases formados após o processo de combustão.

Sólidos Residuais: A presença de metais na composição do sólido residual formado ao final do processo de pirólise e combustão.

Balanco Mássico: De acordo, com a massa do resíduo de alimentação e a massa dos sólidos residuais, estimou-se a formação de compostos volatilizados na pirólise.

Durante os experimentos, no processo pirolítico da amostra **M** ocorria a produção de compostos gasosos que abasteciam a combustão. Conforme descrito anteriormente, a mistura de combustível e oxidante (ar) foi controlada de maneira manual. Este processo foi realizado por batelada, ou seja, no início do experimento a vazão de compostos gasosos era maior e, com o passar do tempo, a vazão diminuía. Esta situação exigia a redução manual da alimentação do ar ao longo do experimento.

3.2.1 Gases de combustão

Para determinação quantitativa de compostos de cloro, nitrogênio e enxofre nos gases de combustão, desenvolveu-se uma metodologia de análise que teve como referência duas normas: EPA Method 5050 - *Bomb preparation method for solid waste* e EPA Method 9056 - *Determination of inorganic anions by ion chromatography*. A norma EPA Method 5050 descreve o método de preparo necessário para determinação de cloro, nitrogênio e enxofre, em resíduo sólido e óleos combustíveis por uma bomba calorimétrica. No método descrito, os gases liberados no processo de combustão são injetados em uma solução de carbonato/bicarbonato de sódio, fazendo com que os halogênios e os óxidos de enxofre e nitrogênio presentes no gás sejam absorvidos, para posterior determinação por titulação ou cromatografia iônica da solução final. Ao passo que a norma EPA Method 9056 é relacionada pela descrição da metodologia para avaliação de ânions inorgânicos, como cloreto, nitrato e sulfato na solução final, por cromatografia iônica.

Nos ensaios realizados no reator foram coletadas duas amostras de 1,5 ml de gases de combustão por experimento. A coleta do gás foi realizada no topo da chaminé, pelo uso de uma seringa de coleta de gás, Figura 9.

Figura 9. Seringa para coleta de gás.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Após a coleta do gás de combustão, o mesmo foi injetado lentamente em um “vial” (frasco de vidro com septo) com 10 ml de solução de carbonato/bicarbonato de sódio, nas seguintes concentrações: Na_2CO_3 – 2,544 g/L e NaHCO_3 - 2,52 g/L.

A solução final foi analisada por cromatografia iônica para determinação dos íons cloreto, nitrato e sulfato. Este ensaio foi realizado na Central Analítica da Feevale, em um Cromatógrafo de Íons modelo ICS5000, marca Thermo Scientific. A metodologia aplicada foi *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - Método 4110 B. A coluna utilizada foi Dionex IonPac AS9-HC RFIC 4x250mm.

Foram realizadas as análises de cromatografia iônica das soluções aquosas com a injeção do gás de combustão. Assim como, também foi analisada a solução aquosa pura sem injeção de gases e esta solução foi chamada de Branco. A solução Branco foi avaliada em triplicata e considerou-se o maior valor encontrado para os íons cloreto, nitrato e sulfato para redução da concentração analisada nas amostras dos experimentos.

3.2.2 Sólidos

A investigação dos sólidos finais ou da amostra M, ocorreu por duas técnicas: espectrometria de absorção atômica de chama e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A definição da técnica ocorreu de acordo com a disponibilidade dos equipamentos.

Foi realizada a análise quantitativa de cromo e chumbo pela técnica de absorção atômica nos sólidos dos experimentos. Para a realização deste ensaio, 2,5 gramas dos sólidos foram imersas em 25 ml de ácido nítrico concentrado. A solução foi fervida por 30 minutos e após aguardou-se a temperatura baixar. Após o alcance da temperatura ambiente, foi realizada a filtração. O filtrado foi avaliado para quantificação de cromo e chumbo, no Espectrômetro de Absorção Atômica de chama novAA 350, marca Analytik Jena, na Central Analítica da Feevale.

Foi realizado também o ensaio para determinação de metais, com base nas normas DIN EN 1122:2002, ASTM E1645:2016, USEPA Method 3052:1996

e USEPA Method 3050B:1996 para preparação da amostra e USEPA Method 6010C:2007 para análise da amostra. O princípio do método consiste na digestão ácida das amostras e posterior análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), para a realização do ensaio utilizou-se como padrões de calibração a Solução Multielementar 1 e 2 e como padrão de recuperação Ítrio. Este ensaio foi realizado no Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros.

3.3 FASE 3: EXPERIMENTO COM PARÂMETROS OTIMIZADOS

Nesta fase do projeto de pesquisa, foi definido um novo experimento no reator de bancada, com parâmetros de preparo de amostra ajustados e investigações definidas, conforme descrito a seguir:

a) Realização do experimento na temperatura de 600°C no processo pirolítico.

Parâmetros mantidos:

Massa da amostra **M** e vazão de N₂.

Alteração:

Preparo da Amostra **M** – Moagem em dois processos, da mesma forma que o procedimento utilizado para preparo de amostra para a realização de análises instrumentais realizadas na Fase 1, ou seja, a amostra também foi processada no micronizador de laboratório.

b) Investigação dos metais (Ni, Pb, Cr, Mn e Cu) por absorção atômica em quintuplicata da amostra **M** e, da mesma forma, do sólido residual, de acordo com a metodologia descrita na Fase 2 (item 3.2.2)

c) Realização do balanço mássico dos metais, de forma a estimar a fração liberada ao meio ambiente.

d) Investigação de cinco amostras dos gases de combustão, por cromatografia iônica: cloreto, nitrato e sulfato, de acordo com a metodologia descrita na Fase 2 (item 3.2.1).

3.4 FASE 4: ANÁLISE ENERGÉTICA

Esta fase teve como objetivo a avaliação da viabilidade energética do sistema. Para esta avaliação, utilizou-se os dados do experimento otimizado e foram realizadas investigações com dois objetivos, com as respectivas premissas:

1º Verificar a necessidade energética na etapa pirolítica.

Foi realizado um experimento no reator, em que foi verificada a corrente elétrica e posterior cálculo da quantidade de energia consumida pelo reator durante o processo de pirólise e combustão.

2º Estimar a energia liberada na etapa de combustão, pela investigação do poder calorífico dos compostos liberados (gases e líquidos volatilizados) na etapa pirolítica, que foram consumidos durante o processo de combustão.

Foi realizado um cálculo aproximado do poder calorífico dos compostos volatilizados, pelo uso de dados estimados do teor de carbono e hidrogênio destes compostos.

O primeiro objetivo teve como foco a investigação da energia elétrica consumida durante o processo pirolítico, enquanto o segundo teve como foco a realização de ensaios para estimar o Poder Calorífico dos compostos que sofreram combustão. Com os dados destas duas frentes de pesquisa, foi verificado se a quantidade de calor liberada na combustão é maior ou menor que a energia necessária para alimentar o sistema na etapa pirolítica.

A investigação da energia elétrica consumida durante o experimento foi calculada, a partir das informações de tensão da fonte e da corrente elétrica, mensura pelo equipamento Alicat Amperímetro Digital ET-3200B, da empresa Minipa.

Para a realização da análise energética do sistema de pirólise e combustão, foi necessário a realização da análise elementar dos sólidos finais, para determinar teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em que se aplicou a metodologia descrita no item 3.1.5. Com os dados da análise elementar dos

sólidos finais e da amostra **M**, e a informação do balanço mássico do processo de pirólise e combustão, estimou-se o teor de carbono e hidrogênio nos compostos volatilizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados da caracterização da amostra M, dos experimentos realizados no reator de pirólise e combustão, assim como, a investigação do sólido residual e dos gases liberados neste processo. Relativo à Fase 4 da pesquisa, estão apresentados os resultados da análise energética do sistema.

4.1 FASE 1

4.1.1 Caracterização morfológica

Conforme descrito na metodologia, a amostra M passou por dois processos de moagem. O segundo processo teve como objetivo a redução do tamanho das partículas, para viabilizar a realização de análises instrumentais. A moagem neste equipamento resulta em partículas menores que 10 mesh. Na Tabela 2, está apresentada a distribuição granulométrica obtida nos dois processos de moagem, realizada pelo uso de um conjunto de peneiras.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da amostra **M** moída.

Mesh Tyler	Abertura (mm)	Resultado no Moinho Industrial (%m/m)	Resultado no Micronizador de Laboratório (%m/m)
3,5	5,660	15,12%	0
14	1,410	55,12%	5,40%
20	0,841	11,84%	23,64%
28	0,600	5,97%	18,05%
35	0,500	6,47%	25,75%
48	0,300	2,29%	8,53%
60	0,250	0,86%	4,44%
80	0,177	1,52%	5,47%
Fundo da Peneira	-	0,80%	8,74%

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Pela análise da distribuição dos tamanhos de partículas, verifica-se que com o moinho industrial, cerca de 80% das partículas ficaram com tamanho maior que 0,841 mm. Enquanto que após o segundo processo de moagem, no micronizador do laboratório, em torno de 70% do material passou da peneira de diâmetro de 0,841 mm. Na Figura 10 estão apresentadas imagens dos resíduos moídos.

Figura 10. Resíduos moídos – Amostra **M**.

Resíduos moídos em moinho industrial.



Resíduos moídos após a moagem no micronizador de laboratório.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A observação da Figura 10 evidencia a importância dos processos de moagem, pois é possível verificar a heterogeneidade da amostra. A menor granulometria obtida no 2º processo de moagem favorece a mistura e a representatividade de todos os materiais que compõe a amostra **M**.

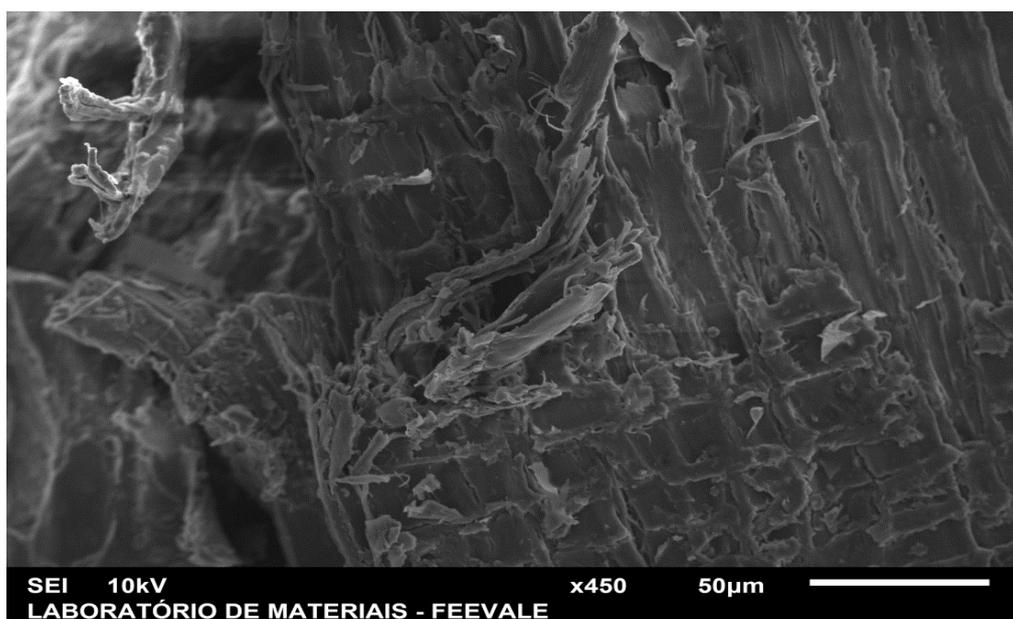
Os resíduos moídos obtidos pelos dois processos de moagem, identificados como amostra **M**, foram submetidos à análise de microscopia óptica e MEV. Pela análise das micrografias obtidas por microscopia óptica (Figura 11), observa-se presença de grumos, partículas e presença de materiais fibrosos de madeira de diversos tamanhos. A heterogeneidade apresentada nas imagens é coerente à composição da amostra. A amostra **M** é composta por diferentes materiais, no entanto, 80% de sua constituição é oriunda de resíduos de madeira e seus compósitos. A micrografia obtida por MEV, com aproximação de 450x (Figura 12), apresenta uma imagem de um resíduo com características fibrosas. Esta imagem será utilizada como referência, para análise de microscopia dos sólidos finais.

Figura 11. Micrografias ópticas da amostra **M** de 20x.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 12. Micrografia da amostra **M** de 450x.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.1.2 Análise de elementos

Foi realizada a análise elementar da amostra **M** para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Devido à heterogeneidade da amostra, este ensaio foi realizado em triplicata e os respectivos resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Análise Elementar da amostra **M**.

Amostra	%C	%H	%N
M1	45,90	5,98	1,48
M2	46,63	5,94	1,16
M3	45,92	6,01	3,21
Média	46,15	5,98	1,95
Desvio Padrão	0,34	0,03	0,90

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O resultado da análise elementar da amostra apresenta similaridade com os dados da composição elementar do MDF, obtida por Ferreira (2013): 52,68% de carbono, 6,43% de hidrogênio e 3,26% de nitrogênio. Assim como, com a composição típica da madeira, apresentada no trabalho de Klock e Andrade (2013): 49 a 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 0,1 a 1% de nitrogênio. Para a composição elementar do MDF é esperado maior presença de nitrogênio, quando se compara com os teores típicos da madeira, pelo fato de ter em sua composição resinas a base de ureia formaldeído, composto que em sua estrutura molecular apresenta o nitrogênio. Esta mesma comparação se estende ao MDP, que também é fabricado com resinas a base de ureia formaldeído. O maior componente da amostra **M** refere-se à madeira, MDP e MDF, fato que explica a similaridade dos resultados. Este resultado é um dado relevante, pois os teores de carbono e hidrogênio de um combustível estão correlacionados ao seu poder calorífico.

Em continuidade a caracterização da amostra **M**, foi realizado o ensaio de Espectrometria por Fluorescência de Raio X para verificação dos elementos presentes. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos. Os resultados estão apresentados na forma de percentual, no entanto, deve-se considerar que a técnica utilizada para análise do material foi semi-quantitativa. Na Tabela 5 estão apresentados os valores médios recalculados das amostras da análise de Fluorescência de Raio X, considerando os resultados obtidos na análise elementar dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. A análise elementar (C, H e N) totalizou 54,08%, desta forma 45,92% correspondem a outros elementos. Para realização deste cálculo, foi considerado como premissa que o restante dos componentes da amostra **M** pertence ao grupo de elementos de sódio a urânio, e o elemento oxigênio. Esta premissa está relacionada ao detector instalado no equipamento de Fluorescência de Raio X, que permite a leitura deste grupo de elementos.

Tabela 4. Resultados das análises de fluorescência de RX.

Elemento	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão
O	37,66	36,43	37,40	37,17	0,53
Na	27,88	31,32	36,43	31,87	3,51
Ca	8,52	8,08	6,71	7,77	0,77
Al	6,87	6,39	6,28	6,52	0,26
Si	5,89	6,55	5,66	6,03	0,38
Ti	5,79	3,70	2,75	4,08	1,27
Cl	1,87	1,91	1,12	1,63	0,36
K	1,62	1,55	0,00	1,05	0,75
Fe	1,38	1,13	0,87	1,13	0,21
S	1,38	1,67	1,58	1,55	0,12
Cr	0,68	0,88	0,61	0,72	0,11
P	0,00	0,00	0,27	0,09	0,13
Mn	0,14	0,14	0,09	0,12	0,02
Zn	0,09	0,07	0,06	0,07	0,01
Pb	0,07	0,06	0,05	0,06	0,01
Br	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01
Sr	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
Cu	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00
Ge	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
Ni	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00
Zr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 5. Resultado das análises de elementos.

Elemento	Média (%)	Elemento	Média (%)
C	46,15	Cr	0,332
H	5,98	P	0,041
N	1,95	Mn	0,055
O	17,067	Zn	0,034
Na	14,637	Pb	0,029
Ca	3,569	Br	0,016
Al	2,992	Sr	0,011
Si	2,770	Cu	0,011
Ti	1,872	Ge	0,006
Cl	0,751	Ni	0,008
K	0,484	Zr	0,005
Fe	0,518	Total	100
S	0,710		

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Ao analisar a Tabela 5, verifica-se que a amostra **M**, que corresponde à mistura representativa da geração de resíduos da fábrica de móveis, apresentou como principais elementos inorgânicos metais alcalinos (sódio e potássio), alcalinos terrosos (cálcio), alumínio, silício, ferro e titânio. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos estão entre os principais elementos da composição inorgânica da madeira. Shurong Wang e Zhongyang Luo (2017) apontam que as madeiras em geral apresentam em média 95% de carbono, hidrogênio e oxigênio, e que os elementos inorgânicos mais frequentes são potássio, cálcio, sódio, magnésio, alumínio, ferro e cobre. Além disso, entre os materiais que compõem a amostra **M**, encontra-se o papel e o lodo da Estação de Tratamento de Efluentes que podem conter o elemento sódio, visto que ele é utilizado nos processos aplicados na produção do papel (Klock; Andrade; Hernandez, 2013) e também nos processos de tratamento de efluentes para correção de pH.

Relativo à verificação da presença de metais como alumínio, silício, ferro e titânio, é importante apontar que estes elementos são comuns em cargas e pigmentos de tintas, como pigmentos de óxidos de ferro e dióxido de titânio, cargas como o talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) e silicatos de alumínio.

Para análise dos resultados obtidos na verificação de elementos da amostra **M**, foi utilizado como base de discussão a Diretriz 01/2018 da FEPAM – Diretriz técnica que estabelece condições e os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos a serem adotados pela FEPAM para fontes fixas e dá outras providências. Nesta diretriz, consta a seguinte determinação:

As atividades que utilizarem combustível para geração de calor ou energia, contendo em sua composição quantidades significativas de quaisquer dos elementos presentes na Tabela 20 do item 4.3, exceto nos casos de contaminação eventual ou pela presença não intencional, também deverão atender o(s) limite(s) de emissão da Tabela 20 para a(s) respectiva(s) Classe(s) do material inorgânico perigoso presente. (FEPAM, 2018)

A tabela 20, citada no trecho extraído da diretriz da FEPAM, está apresentada na Figura 13. Ao examinar os elementos químicos destacados pela diretriz, a amostra **M** apresentou em sua composição os elementos mostrados na Tabela 6.

Figura 13. Tabela 20 extraída da diretriz da FEPAM.

Inorgânicos		
Classe I	Classe II	Classe III
Cádmio e seus compostos, expresso como Cd	Cobalto e seus compostos, expresso como Co	Chumbo e seus compostos, expresso como Pb
		Antimônio e seus compostos, expresso como Sb
	Níquel e seus compostos, expresso como Ni	Cromo e seus compostos, expresso como Cr
		Cianetos facilmente solúveis, expresso como CN
Mercúrio e seus compostos, expresso como Hg	Selênio e seus compostos, expresso como Se	Fluoretos facilmente solúveis, expresso como F
		Cobre e seus compostos, expresso como Cu
Tálio e seus compostos, expresso como Tl	Telúrio e seus compostos, expresso como Te	Manganês e seus compostos, expresso como Mn
		Vanádio e seus compostos, expresso como V
		Estanho e seus compostos, expresso como Sn
		Platina e seus compostos, expressos como Pt
		Paládio e seus compostos, expressos como Pd
	Arsênio e seus compostos, expresso como As	Ródio e seus compostos expressos como Rh

Tabela 20: limites de emissão para material inorgânico perigoso.

I - para a emissão de substâncias de Classe I, com taxa de emissão na soma, acima de 1,0 g/h: 0,28 mg/Nm³ na soma.

II - para a emissão de substâncias de Classe II, com taxa de emissão na soma, acima de 5,0 g/h: 1,4 mg/Nm³ na soma.

III - para a emissão de substâncias de Classe III com taxa de emissão, na soma, acima de 25,0 g/h: 7,0 mg/Nm³ na soma.

Fonte: Diretriz Técnica 01/2018 da FEPAM, 2018.

Tabela 6. Elementos encontrados na amostra **M**.

Amostra M	
Classe I	Não apresentou os elementos: Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Tálio (Tl).
Classe II	Apresentou o elemento níquel (Ni) – 0,008%
Classe III	Chumbo (Pb) – 0,029%, Cromo (Cr) – 0,332%, Manganês (Mn) – 0,055%, Cobre (Cu) – 0,011%.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Segundo a diretriz da FEPAM, a presença dos elementos citados (classe I, II e III) deve ser observada na composição do combustível quando utilizado para geração de calor ou energia, para verificação da necessidade de controles de emissão desses elementos. No entanto, a amostra **M** não será submetida diretamente a combustão e sim, os gases e líquidos da pirólise destes materiais.

A partir dos resultados da análise semi-quantitativa, realizada no equipamento de Fluorescência de Raio X, que evidenciaram a presença de metais tóxicos na amostra **M**, no presente trabalho definiu-se a investigação por uma metodologia de análise quantitativa para determinação dos elementos níquel, chumbo, cromo, manganês e cobre. Esta investigação teve como foco a amostra **M** e os sólidos residuais obtidos ao final do processo de pirólise e combustão, realizado no reator. Com estes dados, o objetivo foi estimar a fração destes elementos que foi eliminada ao ambiente. Estes resultados estão apresentados na Fase 2.

Os elementos (Ni, Pb, Cr, Mn e Cu) encontrados na análise de Fluorescência de Raio X, durante o processo de pirólise que será submetida a amostra **M**, podem ficar retidos nos sólidos residuais ou serem eliminados nos compostos volatilizados durante o processo. No trabalho de Duarte (2014), foi determinada a presença de chumbo e cromo em biomassa e nos produtos do processo pirolítico: água, bio-óleo e cinzas. Na pesquisa foi verificado que durante o processo pirolítico de biomassa, a maior parte de cromo e chumbo foi eliminada para o ambiente. A perda de chumbo para o ambiente ficou entre 62 a 98%, enquanto que a perda do cromo apresentou valores de 72 a 99%. A retenção destes elementos nas cinzas foi de 2 a 38% para o chumbo e de 1 a 28% para o cromo. A variação encontrada refere-se às diferentes biomassas estudadas: caroço de pêssigo, casca de arroz e palha de cana. Na pesquisa de Ziyu Han et al (2018) foi investigado a pirólise de biomassa contaminada com cádmio e cobre, que teve entre os objetivos a verificação do destino dos metais tóxicos no processo pirolítico. A pesquisa concluiu que o cádmio ficou de 63,2% a 68,2% retido no sólido do processo, e o cobre de 69 a 77,9%; com estes dados, verifica-se que em torno de 30% dos metais tóxicos investigados foram eliminados pelos compostos volatilizados.

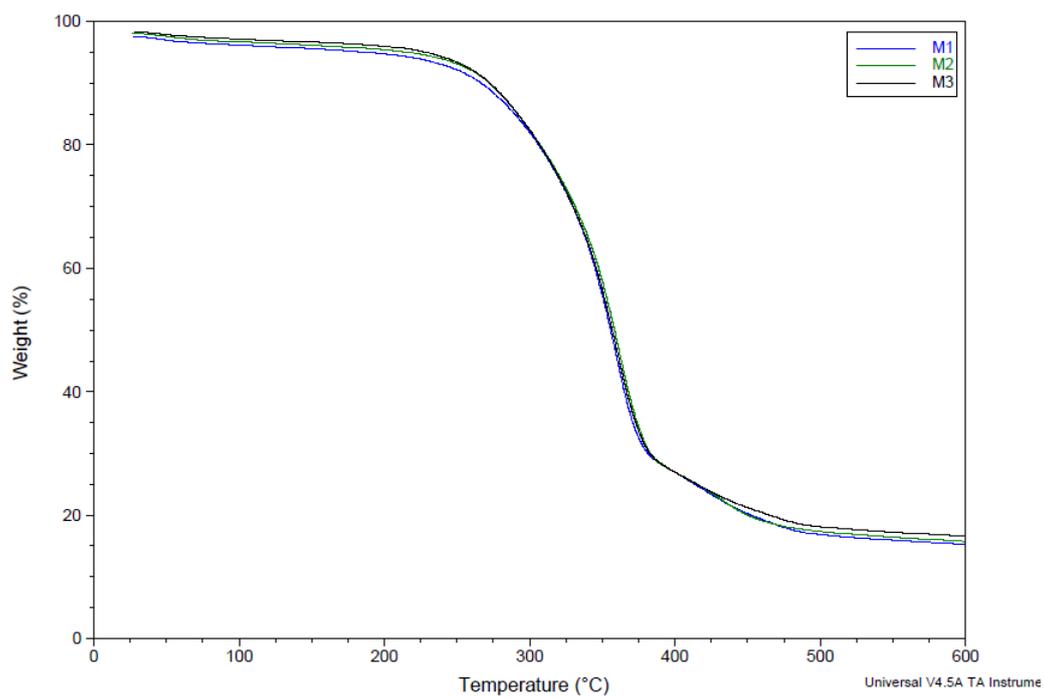
A partir dos dados apresentados na pesquisa de Duarte (2014) e Ziyu Han et al (2018), verifica-se que elementos metálicos tóxicos foram eliminados em porção relevante nos gases formados no processo de pirólise e reforça a necessidade de investigação no presente trabalho de pesquisa, do destino dos elementos Ni, Pb, Cr, Mn e Cu, metais tóxicos encontrados na amostra **M**.

Os elementos restritos (Ni, Pb, Cr, Mn e Cu) encontrados na amostra **M**, podem ter sua origem nos resíduos poliméricos diversos presentes na amostra, como podem ser provenientes da madeira que compõe a amostra. Esta afirmação está fundamentada na pesquisa de Richaud et al (2000), em que foi investigada a fração inorgânica da biomassa de resíduos florestais pela técnica de ICP-MS. No trabalho, entre os elementos encontrados e quantificados estavam presentes os elementos níquel (6,32 ppm), chumbo (4,91 ppm), cromo (2,59 ppm), manganês (412 ppm) e cobre (14,1 ppm).

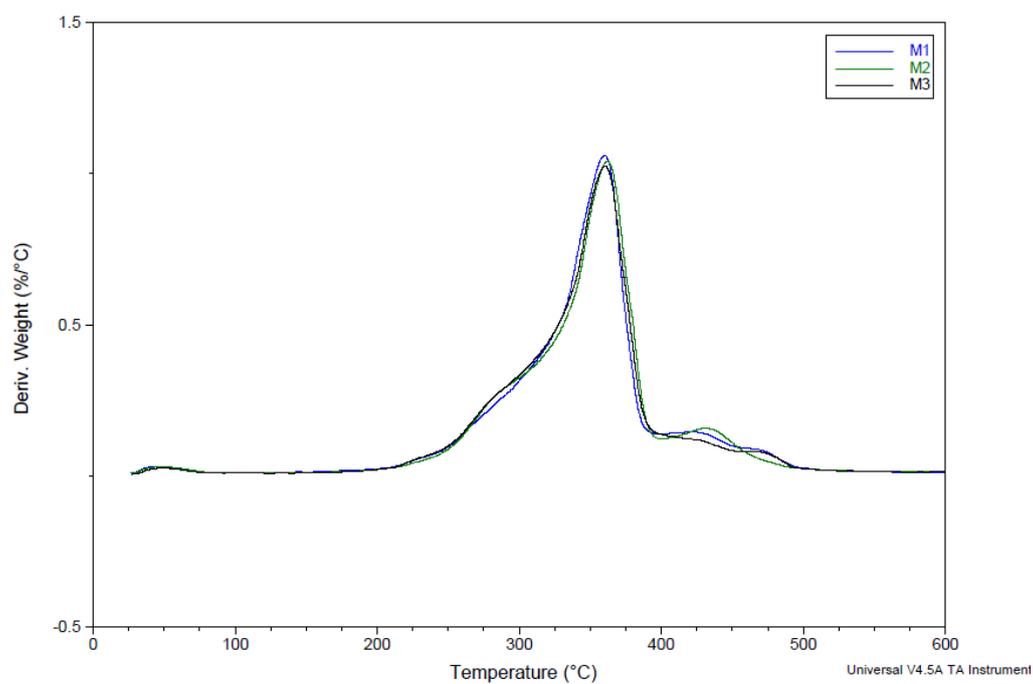
4.1.3 Análise térmica

Termogravimetria é uma análise térmica em que é possível verificar a perda mássica de uma amostra, quando exposta a uma variação de temperatura em uma dada taxa de aquecimento, em uma atmosfera que pode ser inerte ou oxidativa. Em avaliações do processo de pirólise utiliza-se atmosfera inerte. As amostras foram analisadas no equipamento de TGA, acoplado com um espectrômetro de massas (MS). Durante o processo de pirólise no equipamento de TGA, ocorre a degradação térmica da amostra, com desprendimento de vapores (compostos volatilizados na temperatura da pirólise), que são gases e líquidos em temperatura ambiente. Pelo uso acoplado do Espectrômetro de Massas (MS) ao equipamento de TGA é possível investigar as espécies volatilizadas. As análises de TGA foram realizadas em triplicata para amostra **M**.

Na Figura 14 a seguir está apresentada a curva de perda de massa (TG) das três amostras **M** e na Figura 15 consta o gráfico da derivada de perda de massa (DTG). Na Tabela 7 estão apresentadas informações obtidas pelos ensaios.

Figura 14. Curvas de perda de massa (TG).

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 15. Gráfico da derivada de perda de massa (DTG).

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 7. Dados do ensaio de TGA.

	Pico de Temperatura de Perda de Massa	Zona de Maior Perda de Massa	Outras Zonas de Perda de Massa	Resíduos Sólidos a 600°C
M1	360°C	225 a 380°C	Entre 400° e 500°C observam-se duas zonas de perda de massa.	15,3%
M2	362°C	225 a 380°C		15,7%
M3	360°C	225 a 390°C		16,6%

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Ao analisar os resultados obtidos pelo ensaio de TGA das três amostras **M**, observa-se que as curvas apresentam comportamentos similares. Fato considerado importante dado a grande variabilidade de materiais (resíduos) que compõem a amostra. Pela análise das curvas de DTG é possível verificar o ponto em que há maior perda de massa, ou seja, em que há maior atividade reacional, e que variou entre 360 e 362°C nas três amostras avaliadas.

A zona encontrada de maior perda de massa teve similaridade com outros estudos de análises térmicas de madeira e MDF. Ferreira (2013) realizou a pesquisa da pirólise de resíduos de MDF, no estudo foi executado o ensaio de TGA em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 99,9°C.min⁻¹, no intervalo de 20 a 800°C. Foi considerada a região de maior perda de massa entre 200 a 500°C, para o grupo de condições testadas. No entanto, ao avaliar-se a condição de 10°C.min⁻¹, condição utilizada no presente estudo, constata-se que a zona de maior perda de massa ficou entre 225 a 380°C. No artigo de Xu et al (2021), que apresenta um *review* de pesquisas de pirólise de painéis de madeira, há o relato de que dentre os estudos investigados, a madeira se apresentou na faixa de pirólise de 200 a 400°C, enquanto que a pirólise de painéis de madeira apresentou pico de perda de massa em 360°C e faixa de maior perda de massa de 210 a 404°C.

Silva (2019) estudou a pirólise de madeira *Eucalyptus*, em sua pesquisa foram realizadas análises de TGA para investigar o comportamento de degradação térmica da madeira. As análises foram realizadas na seguinte condição: temperatura ambiente até 900°C, com taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C.min⁻¹. Neste estudo ele concluiu que a degradação térmica teve

início em torno de 250 °C, com pico de atividade em 364,49°C, enquanto que a maior perda de massa ocorreu na faixa de 280 – 400 °C, com o valor de 70%.

A amostra **M** apresentou média de 80% de perda de massa, na faixa de 225 a 390°C. O fato dos resultados de TGA apresentarem similaridade com comportamentos de outros estudos de madeira e MDF, é coerente dada a grande presença destes materiais na composição da amostra. A amostra **M** é composta de mais de 80% de resíduos de madeira e seus compósitos (MDF e MDP).

TGAMS – Investigação de Compostos

Assim como houve boa repetibilidade de resultados das análises de TGA, os dados obtidos por espectrometria de massas também apresentaram convergência nas três amostras analisadas.

Para avaliação e discussão dos resultados obtidos no ensaio de TGAMS, utilizaram-se referências bibliográficas de outros estudos realizados para direcionar a investigação dos compostos volatilizados durante o ensaio. De acordo com Oliveira (2009), o processo de pirólise de resíduos de maneira geral, em temperaturas até 600°C, libera com predominância os seguintes compostos gasosos: H₂, CH₄, CO e CO₂. Enquanto que para os líquidos gerados no processo de pirólise, a pesquisa de Ferreira (2013), em que se investigou a pirólise do MDF, pela análise de FTIR foi encontrada absorções típicas de fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos, água, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres e cetonas. No trabalho, foi mensurada a quantidade de água produzida no processo pirolítico, que variou de 23 a 30% nos experimentos realizados. No trabalho de Singh et al (2012), foi investigada a pirólise de resíduos de madeira, pneus, combustíveis e plásticos em dois equipamentos de análise termogravimétrica, em que um estava acoplado ao espectrômetro de massas e o outro com espectrômetro de infravermelho. Na pesquisa foi verificado o desprendimento dos seguintes compostos no processo pirolítico: CO, CO₂, CH₄, H₂, HCN, NO e NH₃.

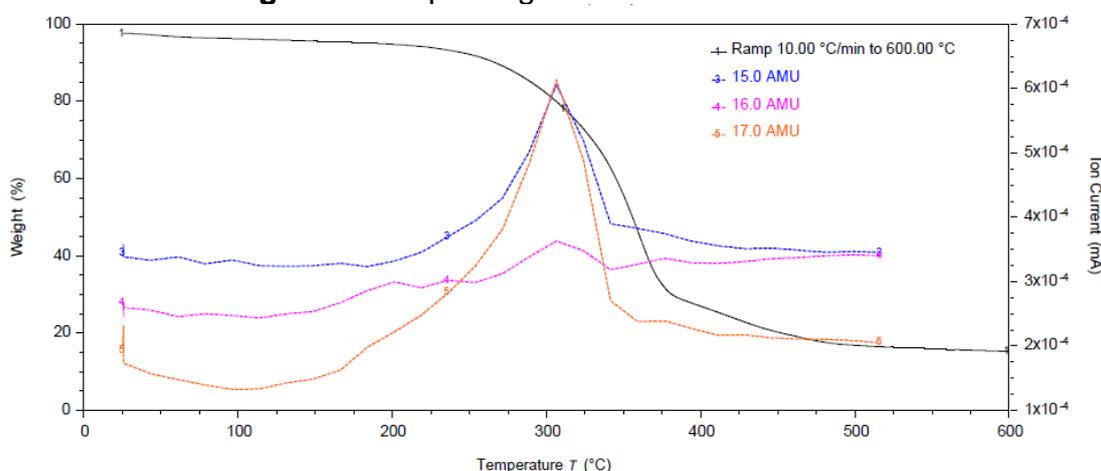
A seguir estão apresentados os espectrogramas dos compostos investigados no ensaio de TGAMS e a análise dos resultados obtidos. Os compostos investigados foram CH₄, CO, CO₂, H₂O, C₄H₁₀ (butano), C₂H₄ (eteno),

C_2H_5OH (Etanol), CH_3OH (Metanol), C_7H_8 (Tolueno), H_2 , Cl (compostos clorados), SO_2 e HCN . Foi necessária a realização de uma seleção de compostos a serem investigados, por conta da diversidade de picos encontrados no espectrograma total. A seleção foi realizada com base nas pesquisas relacionadas de pirólise de materiais, assim como, por questões relacionadas a poluição ambiental (compostos clorados, SO_2 e HCN).

CH_4 (Metano)

Observou-se que os picos de maior intensidade são com m/z de 17 e 15 nas três amostras. Estes picos de maior proeminência foram evidenciados com intensidade de corrente de 6×10^{-4} mA, na temperatura na faixa de 275 a 325°C. Ao analisar o comportamento de perda de massa, constata-se uma grande perda de massa nesta temperatura. A literatura aponta o gás metano como um dos principais compostos resultante do processo de pirólise, Oliveira (2009) e Singh et al (2012).

Figura 16. Espectrograma de massa do CH_4 .



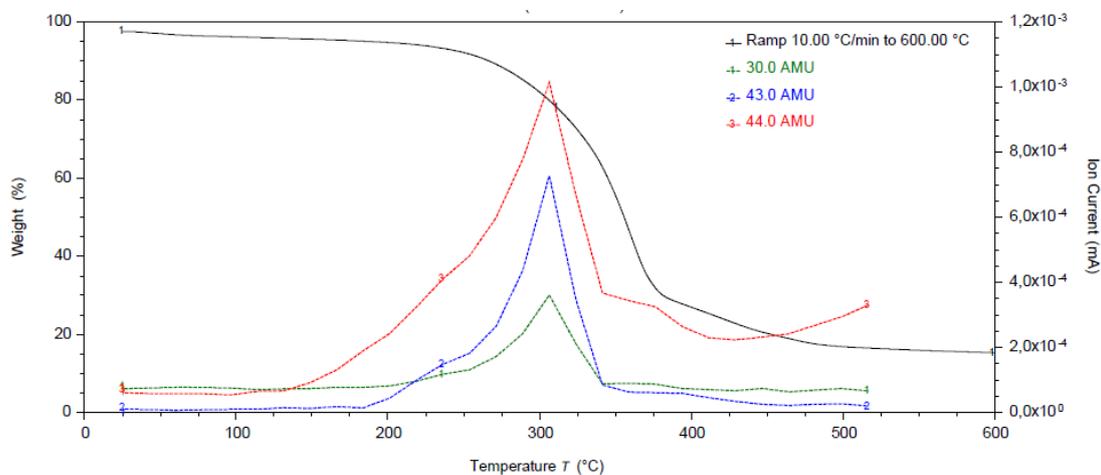
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

CO_2 (Dióxido de Carbono) e CO (Monóxido de Carbono)

Para avaliação do CO_2 , consideraram-se os m/z de 43 e 44. E, para avaliação do CO , utilizou-se o m/z de 30. Os picos de maior intensidade de corrente de ambos os gases ocorreram entre 275 a 325°C. No entanto a intensidade de corrente observada no CO_2 chegou a 1×10^{-3} , enquanto que para o CO os picos

ficaram menores que $3,5 \times 10^{-4}$ mA. Fato que presume fraca presença de CO, no gás de pirólise e forte presença do CO₂.

Figura 17. Espectrograma de massa do CO₂ e CO.

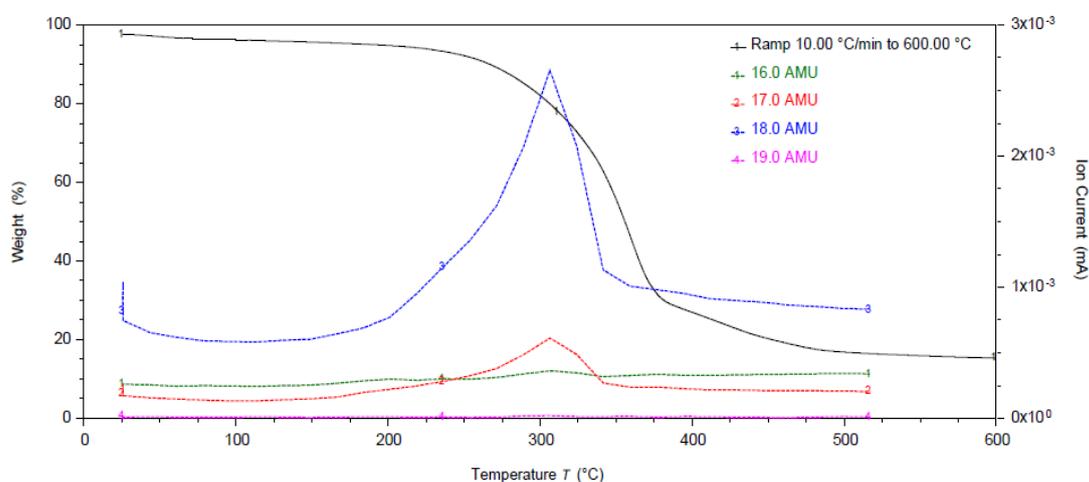


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

H₂O (Água)

Investigou-se a corrente dos m/z de 16, 17, 18 e 19. Observando-se picos importantes nos m/z de 18 e 17. Os picos de corrente ultrapassaram 2×10^{-3} , em zona de temperatura de grande perda de massa: entre 275°C e 325°C. Estas evidências convergem com a literatura a respeito de pirólise de biomassa. No trabalho de Ferreira (2013), em que foi estudada a pirólise de MDF, nos experimentos foi encontrado o teor de 23% e 30% de água no líquido pirolítico.

Figura 18. Espectrograma de massa de H₂O.

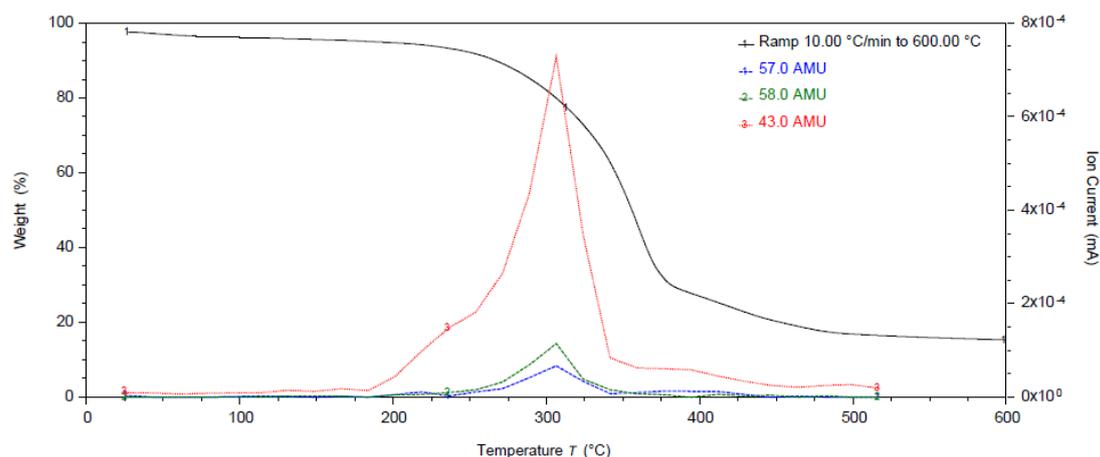


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

C_4H_{10} (Butano)

Para avaliação do gás butano, consideraram-se os m/z 43, 57 e 58. Estes fragmentos apresentaram picos entre $0,5$ e 7×10^{-4} , na faixa de temperatura de maior perda de massa. Diante disso, presume-se liberação deste gás como elemento de decomposição na pirólise.

Figura 19. Espectrograma de massa do C_4H_{10} .

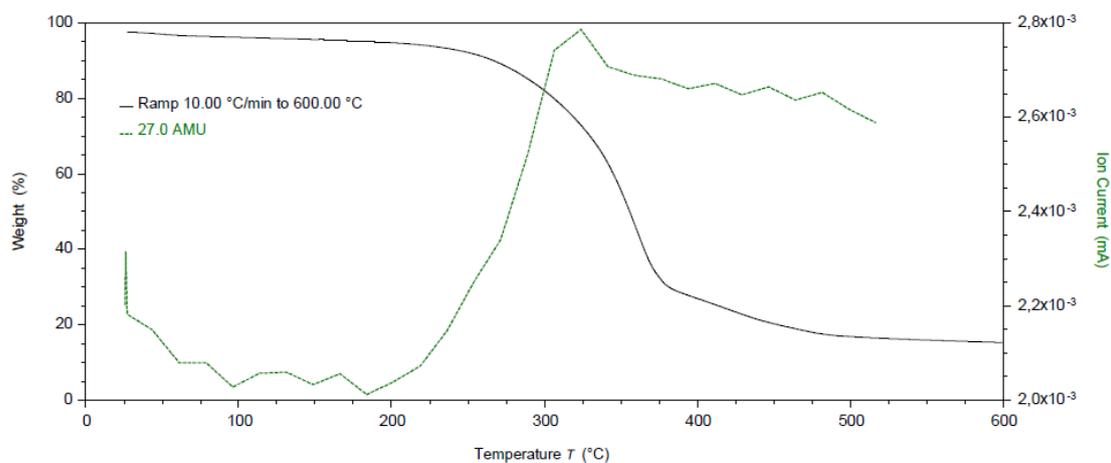


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

C_2H_4 (Eteno)

Para avaliação do eteno, considerou-se o m/z 27. Este fragmento atingiu pico $2,7 \times 10^{-3}$, em torno de $300^\circ C$. E, a corrente manteve-se elevada após $300^\circ C$ até $500^\circ C$.

Figura 20. Espectrograma de massa do C_2H_4 .

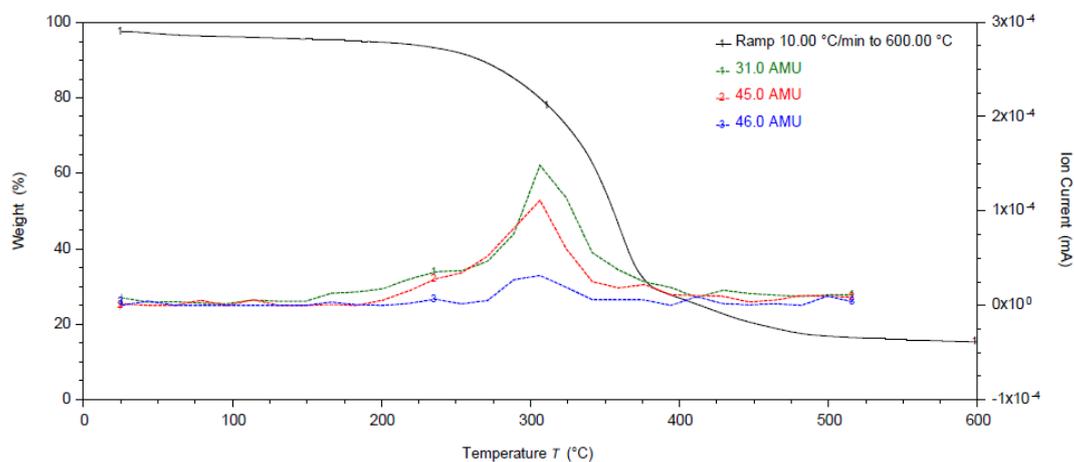


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

C_2H_5OH (Etanol) e CH_3OH (Metanol)

Na avaliação do m/z de 45 e 31, observou-se picos de corrente entre 1 e 2×10^{-4} mA, na zona de maior perda de massa.

Figura 21. Espectrograma de massa do C_2H_5OH e CH_3OH .

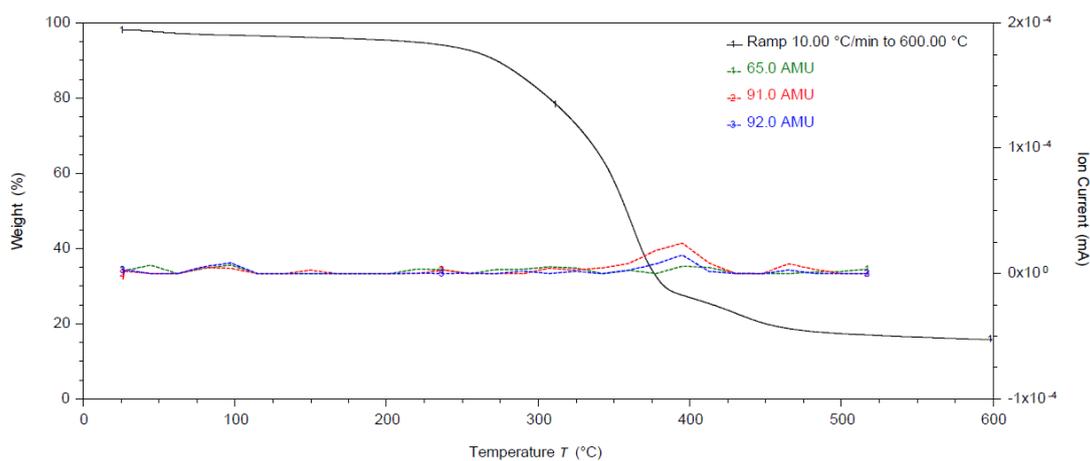


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

C_7H_8 (Tolueno)

Investigou-se pelos m/z de 91 e 92 e foi constatado pequenos picos de corrente na temperatura em torno de $400^\circ C$.

Figura 22. Espectrograma de massa do C_7H_8 .

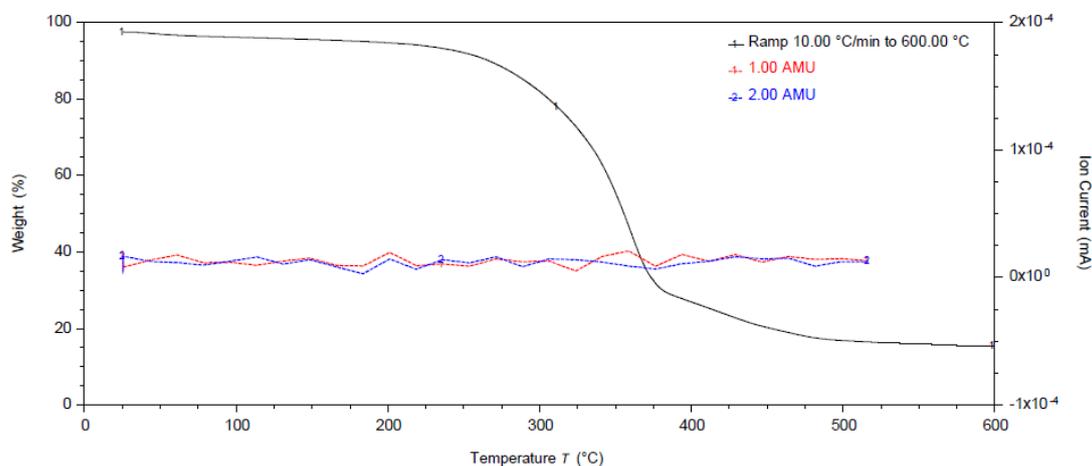


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

H₂ (Hidrogênio)

Observou-se pequenas oscilações de corrente nos m/z de 1 e 2, em torno de 200°C e 350°C.

Figura 23. Espectrograma de massa do H₂.

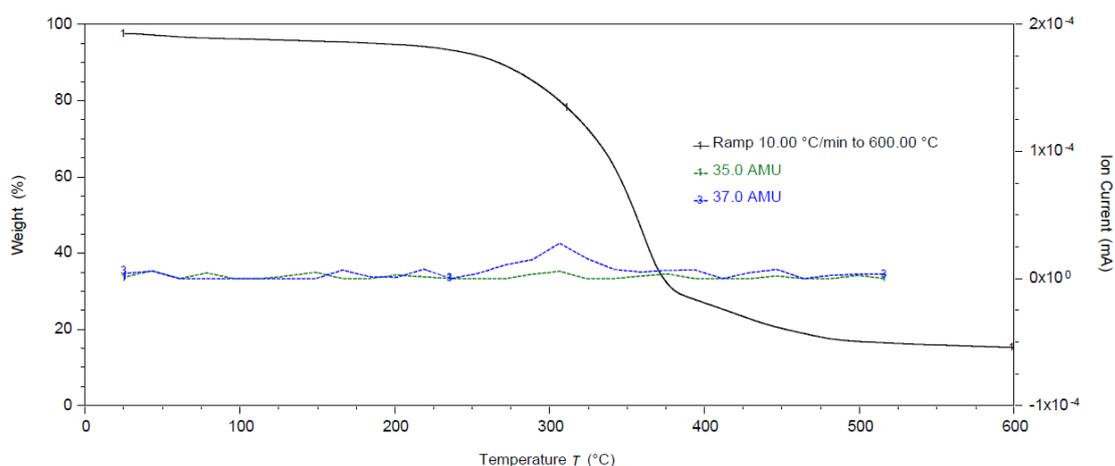


Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Cl (Compostos Clorados)

Compostos de cloro foram investigados com m/z de 35 a 38, observou-se aumento de corrente entre 250 e 350°C, no entanto, com pico de baixa intensidade 3×10^{-5} mA. Este fato é coerente com os resultados da composição de elementos a amostra **M**, em que foi encontrado 0,751% do elemento cloro, pela técnica de espectrometria de fluorescência de raio X correlacionada com análise elementar.

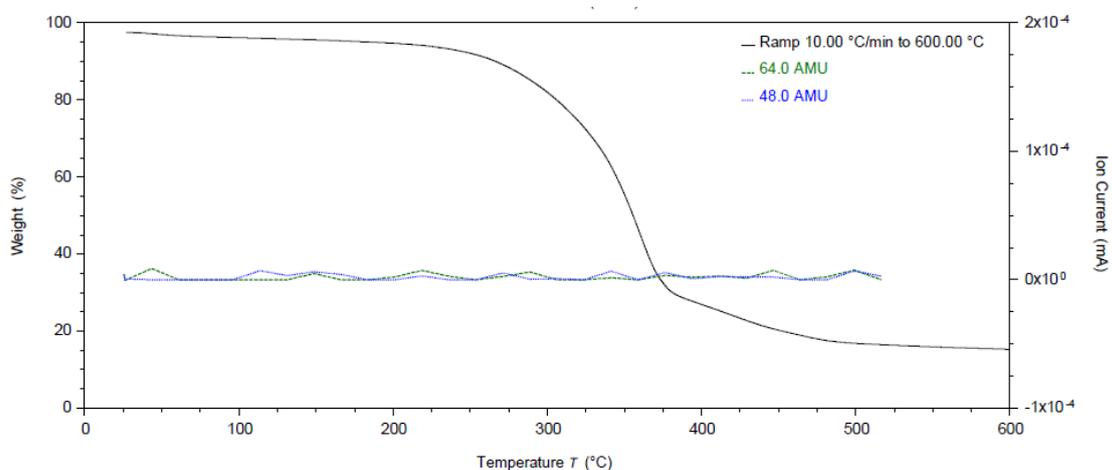
A amostra **M** apresenta forte presença de madeira na sua composição. Segundo Klock (2013), a madeira quando originada de árvores de zonas temperadas apresenta em média 0,5% de compostos inorgânicos, enquanto que a madeira proveniente de árvores cultivadas em zonas tropicais, os compostos inorgânicos chegam até 5%. Destes compostos inorgânicos, os principais elementos encontrados são potássio e cálcio, mas o cloro está entre os elementos encontrados na composição inorgânica da madeira. Além deste fato, a amostra **M** possui uma pequena fração de sua composição (1,48%) de resíduos de PVC (policloreto de vinila), polímero com elemento cloro em sua estrutura molecular.

Figura 24. Espectrograma de massa de Compostos de Cl.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

SO₂ (Dióxido de Enxofre)

Dióxido de enxofre foi investigado com m/z de 64 e não se observou registro de corrente.

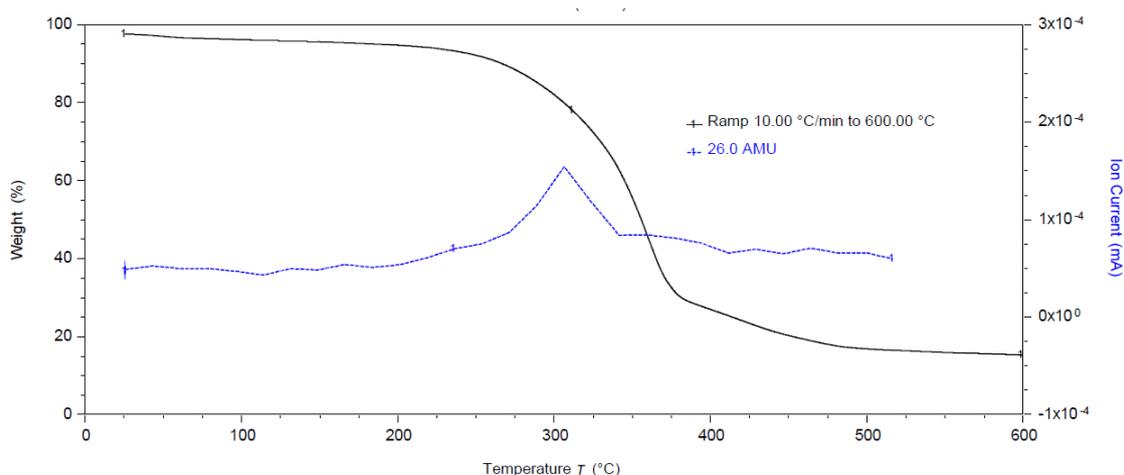
Figura 25. Espectrograma de massa do SO₂.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

HCN (Ácido Cianídrico)

Foi investigado o m/z de 26 e a corrente apresentou pico em torno de 300°C, presumindo liberação deste composto.

Figura 26. Espectrograma de massa do HCN.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O estudo do processo de pirólise por TGAMS da amostra **M** trouxe como resultado similaridade com outras pesquisas de madeira e MDF. Durante o ensaio houve presença importante de desprendimento de água e de compostos de elevado poder calorífico: metano, butano, eteno e alcoóis. Também foi identificada a presença de **CO**, que neste caso não é considerado um problema, pelo fato de que será utilizado como combustível, situação em que esta substância pode oxidar e formar **CO₂**.

Houve investigação de compostos considerados indesejados pela análise de TGAMS, esta pesquisa demonstrou que a corrente investigada para HCN apresentou um pico de baixa intensidade. Este fato é coerente pelo resultado da análise elementar para nitrogênio (1,95%). No trabalho de *Singh et al (2012)*, nas análises de TGAMS observa-se no ensaio de resíduos de madeira que a corrente de HCN mantém-se com pequenas oscilações ao longo do experimento.

A pesquisa de compostos clorados resultou em picos de baixa intensidade de corrente. Este resultado está alinhado com o teor de cloro encontrado na amostra **M**. Nas análises de fluorescência de RX, embora a técnica aplicada foi semi-quantitativa, quando correlacionada com a análise elementar, verifica-se como resultado o teor de 0,751% de cloro. A presença do cloro na amostra está relacionada a fração de 1,48% de PVC na amostra **M** e aos compostos inorgânicos da madeira (Klock, 2013). Outro composto importante investigado foi o **SO₂**, em que não foi observada presença de corrente durante o ensaio de TGAMS.

4.1.4 Avaliação da Fase 1

O ensaio de fluorescência de raio X e a análise elementar foram importantes para investigar os elementos da composição de resíduos e direcionar a investigação nos sólidos formados nos experimentos de pirólise no reator piloto. A amostra **M**, que corresponde à mistura representativa da geração de resíduos da fábrica de móveis, apresentou como principais elementos inorgânicos metais alcalinos (sódio e potássio), alcalinos terrosos (cálcio), alumínio, silício, ferro e titânio. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos estão entre os principais elementos da composição inorgânica da madeira. Relativo à verificação da presença de metais como alumínio, silício, ferro e titânio, estes elementos são comuns em cargas e pigmentos de tintas. Resultado considerado importante no que diz respeito a questões ambientais, pois estes elementos inorgânicos de maior concentração não são classificados como metais tóxicos.

Referente aos elementos apontados como itens de controle da tabela 20 da Diretriz 01/2018 da FEPAM, alguns foram identificados no ensaio de fluorescência. Este resultado indicou a importância da investigação do destino destes elementos quando os resíduos são submetidos ao processo de pirólise. De acordo com as referências de outros estudos, Duarte (2014) e Ziyu Han et al (2018), estes elementos podem ficar retidos no carvão residual ou serem eliminados nos compostos volatilizados. Diante disso, definiu-se a realização de ensaios para investigação do destino destes elementos no processo de pirólise seguida de combustão (Fase 2).

A investigação da amostra **M** por análises instrumentais, como o TGAMS, fluorescência de RX e análise elementar, foram importantes para fundamentar a pesquisa realizada nos ensaios com o reator de pirólise e combustão. Nos gases de combustão definiu-se investigar a presença de cloro, enxofre e nitrogênio. Enquanto foi definida a realização de ensaio de determinação de cromo e chumbo pela técnica de absorção atômica na amostra **M** e nos sólidos residuais dos experimentos. E, em um dos experimentos, definiu-se a realização da determinação de cromo, chumbo, níquel, manganês e cobre, pela técnica de ICP-OES, na amostra **M** e nos sólidos residuais.

4.2 FASE 2

Em um processo de pirólise de materiais orgânicos, ricos em carbono e hidrogênio e com quantidades ínfimas ou nulas de halogênios, são formados gases e líquidos com poder energético, que formam uma mistura gasosa durante o processo devido a elevada temperatura. No presente projeto está definida a realização da combustão na sequência da pirólise, utilizando como combustível esta mistura gasosa. Este é o fator de inovação do projeto, visto que, a combustão nesta etapa tem como vantagem o estado dos materiais que entrarão na zona de combustão: o estado gasoso. Esta condição favorece a mistura combustível e comburente (ar), contribuindo assim para a combustão completa dos materiais e, conseqüentemente, o melhor aproveitamento da energia térmica gerada pelo processo. Além disso, o estado gasoso da água desprendida na pirólise, não diminuirá a eficiência energética do sistema, que não precisará utilizar parte da energia gerada para a evaporação da água. Nos próximos itens estão apresentados os resultados da investigação dos gases de combustão, sólido residual e o balanço mássico dos experimentos de pirólise e combustão da amostra **M**, realizados com a temperatura de 500°C e 600°C na zona de pirólise. A definição das temperaturas em 500 e 600°C, foi fundamentada no ensaio de TGA realizado na Fase 1. O ensaio de TGA revelou que a zona de maior perda de massa ficou em torno de 225 a 380°C, no entanto, também foi verificado presença de picos de perda de massa entre 400 e 500°C. A partir dessa informação, definiu-se a realização dos experimentos no reator em 500° e 600°C.

4.2.1 Gases de combustão

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados encontrados para os íons cloreto, nitrato e sulfato da solução Branco e na Tabela 9 constam os resultados dos experimentos realizados com a temperatura de pirólise a 600°C.

Tabela 8. Resultado da análise da solução Branco (mg/l).

	Branco 1	Branco 2	Branco 3	Média	Desvio Padrão
Cloreto	8,408	8,643	8,706	8,586	0,128
Nitrato	0,909	0,92	0,909	0,913	0,005
Sulfato	3,901	3,265	3,198	3,455	0,317

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 9. Resultado da análise das soluções dos experimentos a 600°C.

	Pirólise 600°C – Unidade dos Resultados (mg/L)					
	Exp.1		Exp.2		Exp.3	
	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta
Cloreto	ND	ND	ND	0,100	ND	ND
Nitrato	ND	ND	ND	ND	ND	0,045
Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Após analisar os resultados obtidos nos primeiros experimentos, decidiu-se verificar a eficiência da metodologia de análise, ou seja, verificar se a coleta do gás estava sendo efetiva. Então foi realizada a pirólise de um material de PVC (policloreto de vinila) no reator de bancada. Coletaram-se amostras do gás de pirólise e realizou-se o mesmo procedimento dos ensaios de avaliação dos gases: injeção da amostra do gás na solução de bicarbonato/carbonato de sódio. Pelo fato de uma amostra de PVC ter em sua composição uma presença significativa de cloro, esperava-se que o ensaio deveria detectar a presença de cloretos na solução de teste. Na Tabela 10 estão apresentados os resultados deste experimento PVC.

Tabela 10. Resultado da avaliação da solução do experimento PVC.

Experimento PVC – (mg/L)	
Cloreto	2,854
Nitrato	0,039
Sulfato	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Com a realização do experimento PVC foi possível verificar que a metodologia de coleta dos gases e de solubilização do mesmo na solução aquosa, atendia ao propósito da investigação. O ensaio de verificação dos íons no experimento PVC apresentou 28 vezes maior concentração de íons cloreto na solução, do que o experimento 2 (2º amostra) da amostra **M**. Na pesquisa de Castro et al (2012) foi investigado o processo de pirólise de PVC para remoção do cloro da molécula, como uma atividade preliminar antes do uso para produção de gás combustível. No trabalho foi obtida a remoção de 99,9% de cloro do material, que foi coletado em uma solução aquosa. À vista disso, decidiu-se a continuidade dos experimentos com a amostra **M**, com a pirólise a 500°C.

Tabela 11. Resultado da análise da solução dos experimentos a 500°C.

	Pirólise 500°C – Unidade dos Resultados (mg/L)					
	Exp.4		Exp.5		Exp.6	
	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta
Cloreto	ND	ND	0,006	0,043	ND	ND
Nitrato	0,066	ND	0,008	0,008	0,075	ND
Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A metodologia descrita pela norma EPA Method 5050 determina a quantidade de cloro, enxofre e nitrogênio no combustível pela correlação com os íons cloreto, nitrato e sulfato que são formados na solução, quando o gás de combustão é injetado na solução aquosa. Como neste trabalho, não foi possível determinar a quantidade de material que foi consumido para a formação da alíquota de gás coletada e utilizada no experimento, realizou-se a determinação dos compostos de cloro, óxido de nitrogênio e óxido de enxofre no gás de combustão coletado. A quantidade de solução utilizada para a coleta foi de 10 ml, com este volume verificou-se a presença do íon na solução. Este resultado é proveniente da absorção de 1,5 ml do gás coletado, conforme a equação 12. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de concentração dos radicais nos gases dos experimentos realizados.

$$C_{gás} = \frac{C_{solução} * 0,010}{0,0015}$$

Equação 12

Onde:

$C_{\text{gás}}$ – Refere-se à concentração do composto que compõe os gases de combustão, na unidade de g/l.

$C_{\text{solução}}$ – Refere-se à concentração do íon na solução utilizada para absorver o gás coletado, na unidade de g/l.

O valor de 0,010 refere-se ao volume de solução e o valor de 0,0015 refere-se ao volume de gás injetado na solução.

Tabela 12. Concentrações dos compostos dos elementos (mg/l) nos gases.

Pirólise a 600°C						
	Exp.1		Exp.2		Exp.3	
	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta
Cloro	ND	ND	ND	0,06	ND	ND
NO _x	ND	ND	ND	ND	ND	0,30
SO _x	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pirólise a 500°C						
	Exp.4		Exp.5		Exp.6	
	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta	1º Coleta	2º Coleta
Cloro	ND	ND	0,04	0,29	ND	ND
NO _x	0,44	ND	0,05	0,05	0,50	ND
SO _x	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

No artigo de Silva (2017), em que é discutida a solubilidade e reatividade dos gases em soluções aquosas, verifica-se que os gases SO₃ e SO₂, quando em contato com água, embora com mecanismos diferentes, produzem H₂SO₄. No artigo verifica-se que o gás NO₂ em contato com a água forma o HNO₃. Relativo aos compostos clorados na forma de gás é apontado que o HCl se dissocia facilmente em soluções aquosas, enquanto que o Cl₂ em soluções aquosas dissocia-se também em cloreto, mas também forma o ácido hipocloroso.

Os valores determinados pelo experimento para os compostos de enxofre e nitrogênio foram baixos, quando se utiliza como referência os limites de emissões gasosas definidas pelo item 3.4 da Diretriz Técnica 01/2018. Esta diretriz estabelece condições e os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos a serem adotados pela FEPAM para fontes fixas e dá outras providências. Entretanto, relativo a compostos clorados, a diretriz define que o

limite é 80 mg/m^3 , que corresponde a $0,08 \text{ mg/litro}$. Nos experimentos realizados, das 12 amostras analisadas, somente 3 apresentaram valores detectados. Mas, em um caso que ocorreu detecção, o valor ficou acima do limite estabelecido ($0,29 \text{ mg/litro}$). O limite para NO_x , de acordo com a diretriz, está em $0,56 \text{ mg/litro}$, os resultados detectados para compostos de nitrogênio ficaram todos abaixo do limite estabelecido pela diretriz. Por fim, o limite que a diretriz aponta para SO_x é $0,28 \text{ mg/litro}$, enquanto que compostos de enxofre não foram detectados nos experimentos realizados.

Ao analisar os valores dos compostos de cloro e nitrogênio dispostos na Tabela 12, verifica-se que 33% das coletas apresentaram detecção. No entanto, observa-se que as detecções foram em maior número nos experimentos realizados com a pirólise a 500°C . Esta situação pode estar relacionada ao momento de desprendimento de moléculas de compostos clorados e de nitrogênio. Pela análise da curva de TGAMS, observou-se que a corrente com m/z 37 (relacionado ao HCl), apresentou pico na temperatura de 305°C , enquanto que o pico de perda de massa da amostra foi em 360°C . Desta maneira, o composto clorado HCl está entre as substâncias depreendidas no início do processo de degradação. Fato também constatado na investigação da molécula de HCN, composto relacionado à formação de NO_x em processos de combustão (Antonietti, 2011). Pela análise da curva TGAMS do HCN observou-se pico de corrente em torno de 300°C , ou seja, no início do processo de degradação. Estas verificações podem apresentar relação com o fato do processo de pirólise a 500°C ter proporcionado degradação térmica de forma mais lenta.

4.2.2 Sólido residual

Após cada experimento de pirólise e combustão, foram coletadas amostras dos sólidos residuais. Este material foi preparado e analisado em duplicata pela técnica de absorção atômica para quantificação do teor de cromo e chumbo. Na Tabela 13 estão dispostos os resultados obtidos dos teores de cromo e chumbo, de cada experimento, observando-se que o resultado é a média de duas análises.

Tabela 13. Teores de cromo e chumbo dos sólidos residuais.

Concentração (ppm)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Média	Desvio Padrão
Cromo	8,00	14,00	0,00	7,33	5,73
Chumbo	15,00	11,00	0,00	8,67	6,34
	Exp. 5	Exp. 5	Exp. 6		
Cromo	4,00	5,00	5,00	4,67	0,47
Chumbo	17,00	8,00	8,00	11,00	4,24

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os resultados obtidos ficaram na ordem de ppm (partes por milhão). No entanto, deve-se observar que o desvio padrão apresentou-se elevado. Este fato pode ser explicado por conta da heterogeneidade de resíduos que constituíram a amostra utilizada nos experimentos. Foi realizada a determinação do teor de cromo e chumbo da amostra **M**, com a mesma metodologia aplicada nos sólidos residuais. Os resultados estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. Teores de cromo e chumbo na amostra **M**.

Concentração (ppm)	Amostra M
Cromo	ND
Chumbo	0,4

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Ao analisar os resultados obtidos para os sólidos residuais e para amostra **M**, verifica-se que existe uma quantidade dos metais que ficaram retidos nos sólidos. No entanto, não é possível realizar o balanço mássico dos metais por conta da variabilidade dos resultados e não ter sido detectado cromo na amostra **M**. Na metodologia de preparo de amostra, para avaliação dos metais, é previsto o uso da fração de 2,5 gramas do material a ser analisado, situação que pode não ter oportunizado a representatividade homogênea dos metais que compõem a amostra.

Para complementar estes resultados foi realizada a determinação dos teores de cromo, chumbo, manganês, cobre e níquel de uma amostra dos sólidos

residuais do Exp. 2, pela técnica de ICP-OES. Esta mesma técnica também foi aplicada para avaliação da amostra **M**, antes de ser processada por pirólise e combustão. Na Tabela 15 estão apresentados os resultados.

Tabela 15. Teores de metais nos sólidos residuais e na amostra **M**.

Concentração (ppm)	Sólidos	Amostra M
Chumbo	2,56	6,41
Cobre	1,90	9,71
Cromo	300,04	2,37
Manganês	35,19	179,01
Níquel	ND	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Constata-se que todos os metais avaliados estavam presentes nos sólidos residuais e na amostra **M**, exceto o elemento níquel que não foi detectado nas duas amostras. Entretanto, foi verificada uma incoerência relativa ao cromo, pois o valor encontrado no sólido residual seria inviável de acordo com o valor determinado na Amostra **M**. A diversidade de materiais que compõe amostra impõe a necessidade de um maior número de análises para a verificação do destino dos metais nos experimentos.

4.2.3 Balanço Mássico

Na Tabela 16 estão apresentadas as massas iniciais dos experimentos, o sólido residual e a redução mássica obtida em cada ensaio.

Tabela 16. Balanço mássico dos experimentos.

Pirólise a 600°C			
	Exp.1	Exp.2	Exp.3
Massa de resíduos inicial (g)	230,37	229,25	230,12
Sólido Residual (g)	74,27	67,19	65,48
Redução Mássica (%)	67,76%	70,69%	71,55%
Pirólise a 500°C			
	Exp.4	Exp.5	Exp.6
Massa de resíduos inicial (g)	229,30	233,77	229,64
Sólido Residual (g)	136,82	146,15	142,59
Redução Mássica (%)	40,33%	37,48%	37,91%

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os experimentos realizados com pirólise a 600°C tiveram maior redução mássica, com média de 70% de redução. Os experimentos realizados com pirólise a 500°C alcançaram uma redução mássica média de 38,57%. A diferença do balanço mássico foi bastante significativa entre os dois níveis de temperatura de pirólise, cerca de 45% de perda de eficiência. Fato que sugere uma interferência relevante da temperatura na taxa de degradação. Todos os experimentos foram realizados durante 20 minutos, tempo suficiente para manter o processo de combustão ativo e estável. No início do experimento, a chama do processo de combustão é bastante estável, por conta da maior vazão de gases do processo pirolítico, com o transcorrer do tempo, ocorre redução da vazão dos gases tornando o processo de combustão mais instável, situação devida ao sistema estudado ser por batelada.

4.3 FASE 3

4.3.1 Análise Crítica dos Resultados

O resultado da investigação da degradação térmica por TGAMS na Fase 1 apresentou coerência com os resultados encontrados na Fase 2, experimentos

realizados no reator de pirólise e combustão. No ensaio de TGAMS, a corrente observada para HCN apresentou pico de corrente durante o ensaio, este composto está relacionado à formação de NO_x , em processos de combustão (Antonietti, 2011). Os compostos clorados investigados apresentaram picos de baixa intensidade de corrente. Relativo ao SO_2 , não foi observado picos de corrente durante o ensaio de TGAMS. Na Fase 2, a presença de compostos clorados e óxidos de nitrogênio foi detectada no gás de combustão. Enquanto que a presença de óxidos de enxofre não foi verificada.

A investigação de metais na amostra **M** e nos sólidos residuais apresentou resultados incoerentes e não conclusivos, a causa deste fato pode estar correlacionada aos diferentes itens que compõem a amostra **M**. Para complementar e finalizar o projeto de pesquisa foi verificada a importância da realização de um novo experimento no reator de pirólise e combustão, mas com um método de preparo de amostra que conferisse uma menor granulometria, para corroborar com a homogeneidade da mistura. Além do preparo de amostra, foi definido um maior número de coleta de amostras para ensaios para determinação de metais, para compor mais dados para viabilizar a verificação do destino destes elementos no processo de pirólise e combustão.

4.3.2 Experimento com Parâmetros Otimizados

O experimento otimizado no reator de pirólise e combustão e as investigações seguiram as seguintes diretrizes apresentadas na metodologia (item 3.3). Destaca-se aqui os principais pontos: realização do experimento na temperatura de 600°C no processo pirolítico; menor granulometria da amostra **M**, a amostra também foi processada no micronizador de laboratório e avaliação dos metais Ni, Pb, Cr, Mn e Cu, em quintuplicata na amostra **M** e dos sólidos finais.

A partir das definições apresentadas, realizou-se o experimento no reator de pirólise e combustão. Relativo à análise dos gases de combustão, na Tabela 17 estão apresentados os resultados das concentrações dos compostos dos elementos citados, calculados a partir das análises de cromatografia iônica das soluções que tiveram os gases injetados. Pela análise dos resultados observa-

se que apenas uma das coletas, apresentou valor detectado para NO_x, na concentração de 0,057 mg/l. De acordo com os limites de emissões gasosas definidas no item 3.4 da Diretriz Técnica 01/2018 da FEPAM, verifica-se que o limite para NO_x é 0,56 mg/l, logo o único valor detectado ficou em torno de 10% do limite estabelecido.

Tabela 17. Concentrações dos compostos dos elementos (mg/l)

Pirólise a 600°C – Experimento Final					
	1º Coleta	2º Coleta	3º Coleta	4º Coleta	5º Coleta
Cloro	ND	ND	ND	ND	ND
NO _x	ND	ND	ND	ND	0,057
SO _x	ND	ND	ND	ND	ND

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

O balanço mássico do experimento apresentou redução mássica de 66,73%, valor semelhante aos experimentos anteriores de pirólise a 600°C. A investigação dos metais nos sólidos finais foi realizada por absorção atômica, assim como a verificação dos teores dos metais na amostra **M**. Os resultados estão dispostos na Tabela 18. Estes dados foram necessários para a realização do balanço mássico dos metais investigados. A partir dos resultados dos teores dos metais da amostra **M** e do balanço mássico do experimento, realizou-se o cálculo do que seria previsto se todo metal presente na amostra **M** ficasse retido nos sólidos residuais e comparou-se com os teores encontrados nos sólidos finais. O resultado desta avaliação está apresentado na Tabela 19.

Tabela 18. Teores de metais da amostra **M** e dos sólidos residuais.

Amostra M (ppm)							
	1º	2º	3º	4º	5º	Média	Desvio Padrão
Chumbo	7	6	7	7	8	7,00	0,63
Cobre	5	5	5	4	5	4,80	0,40
Cromo	0	0	0	0	0	0,00	0,00
Manganês	61	59	54	57	55	57,20	2,56
Níquel	5	5	4	3	3	4,00	0,89

Sólidos Residuais (ppm)							
	1º	2º	3º	4º	5º	Média	Desvio Padrão
Chumbo	11	11	11	12	16	12,20	1,94
Cobre	5	6	7	7	7	6,40	0,80
Cromo	45	47	49	46	54	48,20	3,19
Manganês	93	91	91	101	106	96,40	6,05
Níquel	91	97	80	93	113	94,80	10,70

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Tabela 19. Avaliação do destino dos metais da amostra **M** (ppm).

	Teor presente na Amostra M	Teor estimado nos Sólidos Finais	Teor encontrado nos Sólidos Finais	Diferença entre o teor encontrado e o teor estimado
Chumbo	7,00	21,04	12,20	- 8,84
Cobre	4,80	14,43	6,40	- 8,03
Cromo	0,00	0,00	48,20	+ 48,20
Manganês	57,20	171,91	96,40	- 75,51
Níquel	4,00	12,02	94,80	+ 82,78

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Pela análise da Tabela 19, observa-se que os metais: chumbo, cobre e manganês apresentaram valores que evidenciam sua liberação ao ambiente. Ao contrário do observado para cromo e níquel, que apresentaram teores maiores que o estimado. Para a discussão destes resultados, os metais foram divididos em dois grupos. Relativo ao grupo dos metais chumbo, cobre e manganês, calculou-se em forma percentual o destino destes elementos durante o processo de pirólise e combustão. Estes resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Frações do destino dos metais.

	Metal retido no Sólido Final	Metal estimado liberado ao Ambiente
Chumbo	58,0%	42,0%
Cobre	44,4%	55,6%
Manganês	56,1%	43,9%

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A liberação de metais para o ambiente durante o processo de pirólise de biomassa foi verificada na pesquisa de Duarte (2014) e na pesquisa de Ziyu Han et al (2018). No trabalho de Duarte (2014), foi determinada a presença de chumbo e cromo em biomassa e nos produtos do processo pirolítico: água, bio-óleo e cinzas. Na pesquisa foi verificado que durante o processo pirolítico de biomassa, a fração maior de cromo e chumbo foi eliminada para o ambiente. Na pesquisa de Ziyu Han et al (2018) foi investigada a pirólise de biomassa contaminada com cádmio e cobre, nesta pesquisa em torno de 30% dos metais tóxicos investigados foram eliminados pelos compostos volatilizados.

A liberação ao ambiente de metais como chumbo, cobre e manganês, ocorre por conta de estarem ligados a algum composto orgânico, visto que estes metais apresentam elevadas temperaturas de volatilização: chumbo a partir de 1749°C, o cobre a partir de 2562°C e o manganês a partir de 2061°C.

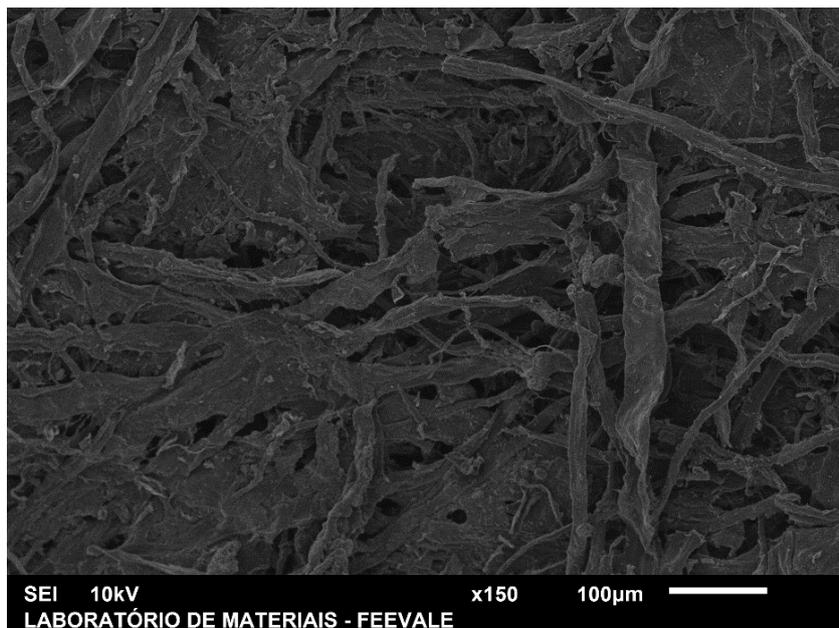
Relativo à investigação de cromo e níquel, pela análise da Tabela 19, observa-se que estes metais apresentaram teores maiores nos sólidos finais do que era previsto, fato que indica uma possível contaminação com estes elementos durante o processo de pirólise, proveniente do cilindro do reator. O cilindro do reator é construído com Aço Inox 316L, este aço possui em sua composição o elemento cromo (16 a 18%) e níquel (10 a 14%). Nas cinco análises realizadas na amostra **M**, não foi verificada presença de cromo, somente nos sólidos finais. Relativo ao níquel, houve detecção na amostra **M**, no entanto, os valores encontrados nos sólidos finais foram cerca de 9 vezes ao teor estimado se este metal ficasse retido nos sólidos finais. Esta situação não permite inferir se a quantidade de níquel presente na amostra **M**, ficou retida nos sólidos finais ou parte dela foi liberada ao ambiente.

Para finalizar as investigações dos sólidos residuais, foi realizada análise de MEV destes materiais, com objetivo de comparar com a imagem inicial da amostra **M**. Nas Figura 27 e 28, constam duas imagens com diferentes magnificações do sólido final.

A Figura 27 apresentou familiaridade com a imagem obtida da amostra **M** (Figura 12, apresentada na Fase 1), com presença de materiais fibrosos, característico de madeira. Enquanto a Figura 28, com magnificação de 10.000 vezes, observa-se uma estrutura maior com pequenas partículas, que podem estar associadas com elementos mineralizados durante o processo.

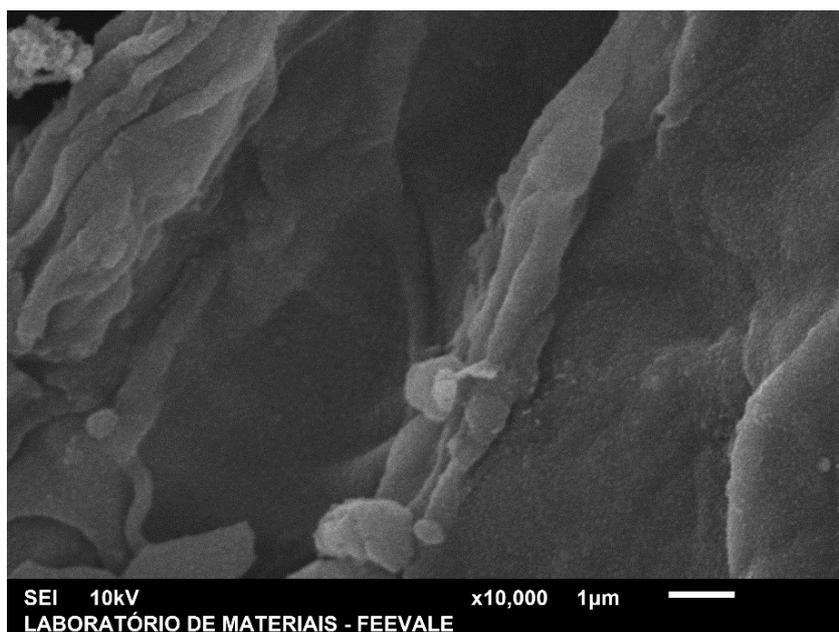
O sólido residual é um material com potencial de aplicação como carvão ativado. No estudo de Gopu (2018), investigou-se a conversão de resíduo sólidos urbanos em energia renovável e carvão ativado. Na pesquisa, os resíduos foram submetidos ao tratamento de pirólise e os sólidos finais obtidos foram processados para obtenção de carvões ativados.

Figura 27. Micrografia do sólido final de 150x.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Figura 28. Micrografia sólido final de 10000x.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

4.3.3 Discussões

Como resultado das análises da Fase 1, foi identificado na amostra **M** metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais típicos presentes em pigmentos e cargas de tintas como alumínio, silício, ferro e titânio. No entanto, também foi verificada a presença de metais com restrição de uso em materiais combustíveis: níquel, cromo, cobre, manganês e chumbo. Este resultado indicou a importância da investigação do destino dos metais restritos quando os resíduos são submetidos ao processo de pirólise. A partir desta informação, na Fase 2 investigou-se por análises quantitativas a presença destes elementos, tanto na amostra **M**, como nos sólidos residuais do processo de pirólise e combustão. Os resultados desta investigação não foram conclusivos, por conta da variabilidade dos teores encontrados. Situação esta que está relacionada à diversidade de resíduos que compõem a amostra **M** e os elementos estarem em quantidades na ordem de grandeza de ppm. Na Fase 3, pela análise crítica dos resultados, definiu-se a realização de um novo experimento com condições ajustadas para uma melhor homogeneização da amostra. A realização do experimento na Fase 3 trouxe resultados importantes referente ao destino dos metais restritos, durante o processo de pirólise e combustão. Foi verificado que cerca de 50% dos metais chumbo, cobre e manganês são liberados ao ambiente. Este fato indica a necessidade de aplicação de um lavador de gases, para aplicação do processo de pirólise e combustão para resíduos contendo estes metais. Enquanto para os elementos cromo e níquel não foi possível esta verificação, por conta de uma provável contaminação destes metais durante o processo de pirólise, proveniente das paredes do cilindro do reator.

A execução do experimento na Fase 3 apresentou resultados satisfatórios quanto a investigação de compostos clorados, óxidos de nitrogênio e enxofre, pois das 15 análises realizadas, houve apenas uma detecção e foi referente ao NO_x , no entanto com valor detectado em torno de 10% do limite estabelecido (item 3.4 da Diretriz Técnica 01/2018 da FEPAM).

4.4 FASE 4

Para o estudo da viabilidade energética do sistema de pirólise e combustão, foi investigada a necessidade energética da etapa pirolítica e a liberação energética da etapa de combustão.

4.4.1 Necessidade Energética da Etapa Pirolítica

O cálculo teórico da necessidade energética da etapa pirolítica contempla a realização de balanço de energia em um sistema reativo. Felder (2005) aponta que para a realização do balanço energético deste tipo de sistema são necessárias as seguintes informações:

- a) Balanço de massa e relações de equilíbrio de fase, para determinar as quantidades dos componentes de cada corrente.
- b) Estados de referência para os cálculos da entalpia específica com dados da composição de entrada e saída do sistema.

A determinação destes dados no sistema investigado é complexa, pois durante o processo de pirólise ligações químicas são quebradas e são formados diversos produtos nestas reações. Neste trabalho, a amostra **M** é formada por uma mistura de materiais e foi evidenciado pelas análises de TGAMS, que durante o processo pirolítico são produzidos diferentes compostos orgânicos voláteis, gases, água e compostos de cloro. Diante disso, definiu-se pela utilização de dados do experimento prático para determinação da quantidade energética consumida no processo pirolítico. Para isto, utilizaram-se informações de consumo de energia elétrica do sistema, observando-se as seguintes premissas:

- Não foi considerado a energia consumida durante o aquecimento do equipamento. O reator utilizado foi construído com o objetivo de investigar o processo de pirólise e combustão, do ponto de vista químico e ambiental. Para a construção do reator, não foram observadas questões de projeto para o menor consumo de energia. Além disso, o equipamento é um reator para processos por batelada, o que exige o preparo inicial do sistema a cada novo ciclo.

- Para o cálculo da necessidade de energia do processo pirolítico, foi considerada a energia elétrica consumida após o equipamento alcançar a temperatura de 600°C. De acordo com os dados experimentais, após o alcance da temperatura de 600°C, menos de 2 minutos foram utilizados com o reator ligado, ou seja, com consumo de energia elétrica para manter o sistema aquecido. Após este tempo, com o início do processo de combustão, o sistema de aquecimento do reator era desligado, mantendo-se autossustentável durante todo experimento.
- Mediu-se a corrente de energia com o auxílio do equipamento multímetro, enquanto o sistema de aquecimento estava ligado. A corrente medida foi de 22,7 Amperes. E a fonte de tensão utilizada foi de 220 Volts.

Com a informação de corrente (22,7 A), tensão (220 V) e tempo de aquecimento (2 minutos), calculou-se a energia utilizada, com uso das equações 13 e 14, onde I é a corrente em Ampere, V é a tensão elétrica em Volts, a potência está em Watts e o tempo em horas.

$$Potência = I \times V \quad \text{Equação 13}$$

$$Energia = Potência \times tempo \quad \text{Equação 14}$$

Com a aplicação das equações, obteve-se que a energia elétrica consumida durante o processo de pirólise e combustão foi estimada em 0,1665 KW.h, ou **143,2 Kcal**.

4.4.2 Liberação Energética da Etapa de Combustão

O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma unidade de massa de um combustível. O poder calorífico de um combustível pode ser determinado a partir de sua composição elementar, de acordo com a hipótese de Dulong: a quantidade de calor produzida

por um combustível é igual a soma das quantidades de calor produzidas na combustão, de cada um dos elementos que o constituem (Morais, 2007).

Para estimar o PCS dos compostos liberados na etapa pirolítica, que foram submetidos ao processo de combustão, utilizou-se os dados da análise elementar (carbono e hidrogênio) da amostra **M** e dos sólidos finais, correlacionados com o balanço mássico do processo de pirólise e combustão: 100 g de amostra **M** geram 33,27 g de sólidos residuais após o processo de pirólise e combustão. Na Tabela 21 está apresentado o teor mássico (%) dos elementos C e H nos sólidos finais, assim como, o resultado correspondente ao teor relativo à amostra **M**. Estes valores foram obtidos pela multiplicação dos teores (%) dos elementos pela fração mássica de sólidos finais em relação a amostra **M** (33,27g/100 gramas da amostra **M**). Na Tabela 22 estão apresentados o teor de C e H da amostra **M**, e a quantidade destes elementos retidas nos sólidos finais e a estimativa liberada nos compostos volatilizados.

Tabela 21. Teor de C e H nos Sólidos Finais.

	Teor Mássico dos elementos nos Sólidos Finais	Elementos Retidos nos Sólidos Finais, (g/100 g de amostra M)
Carbono	74,66%	24,84
Hidrogênio	1,69%	0,56

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 22. Destino dos elementos C e H no processo pirolítico.

	Teor na Amostra M	Elementos Retidos nos Sólidos Finais	Estimativa de C e H, nos Compostos Volatilizados
	(g/100 g de amostra M)		
Carbono	46,15	24,84	21,31
Hidrogênio	5,98	0,56	5,42

Para calcular o teor de **C** e **H** da fração volatilizada, em base %, utilizou-se a quantidade estimada destes elementos, apresentada na Tabela 22, e dividiu-se pela fração mássica de compostos volatilizados (66,73), que resultou em 31,94% de **C** e 8,12% de **H**.

Com os valores estimados, nos compostos liberados, do teor de C e H, calculou-se o poder calorífico superior dos compostos volatilizados, valendo-se da hipótese de Dulong (a quantidade de calor produzida por um combustível é igual a soma das quantidades de calor produzidas na combustão, de cada um dos elementos que o constituem). Para avaliar o poder calorífico, foi considerado apenas os elementos C e H.

Poderes Caloríficos Elementares:

C – 8.133 Kcal/Kg

H – 34.500 Kcal/Kg

PCS = $8133 \cdot 0,3194 + 34.500 \cdot 0,0812$

PCS = 5.399,08 Kcal/Kg ou 5,4 Kcal/g

Para o cálculo do poder calorífico inferior é necessário a redução do calor consumido para vaporização da água formada no processo. Esta quantidade de calor corresponde a 539 Kcal/Kg de água formada, na pressão atmosférica (Russomano, 1987). Para estimar a quantidade de água formada, apoiou-se do fato de que ela é formada em função do teor de hidrogênio, ou seja, cada 2 gramas de hidrogênio formam 18 gramas de água. Então, neste caso:

H – 8,12%

H₂O formada – $0,0812 \cdot 9 = 0,7308$ Kg de água

Calor consumido para vaporização da água = $0,7308 \cdot 539 = 393,90$ Kcal

PCI = $5399,08 - 393,9$

PCI = 5005,2 Kcal/Kg ou 5 Kcal/g

O poder calorífico investigado nesta pesquisa, contempla uma estimativa da mistura de bio-óleo (compostos volatilizados) com gases formados no processo de pirólise. Não foi encontrada uma referência bibliográfica com investigação do poder calorífico da mistura bio-óleo e gases formados no processo de pirólise. No entanto, na pesquisa Ozbay et al (2016) foi encontrado em média 6,4 Kcal/Kg para o poder calorífico superior do bio-óleo produzido pela pirólise de madeira com diferentes tipos de verniz. Este valor apresentou coerência na ordem de grandeza encontrada para o poder calorífico encontrado.

Com a informação do PCI, calculou-se a energia liberada, pela multiplicação da quantidade de combustível (gás e líquidos) que foram

consumidos. A cada 230 gramas de material pirolisado, geravam cerca de 70% de gases e compostos volatilizados que se direcionavam para a combustão, que corresponde a cerca de 161 gramas de material. Desta forma, a energia liberada foi estimada em **805 Kcal**.

4.4.3 Análise Energética do Sistema

Com os dados obtidos da investigação da necessidade energética da etapa pirolítica (energia consumida) e da energia liberada na etapa de combustão, foi realizado o balanço energético do sistema, para verificar a viabilidade do processo ser autossuficiente.

Energia Liberada =	805 Kcal
Energia Consumida =	143,2 Kcal
<hr/>	
Saldo Positivo de Energia =	661,8 Kcal

O balanço energético do sistema evidenciou um cenário favorável a sustentabilidade energética do processo. Importante ressaltar que variáveis relevantes não foram consideradas, como as perdas de calor ao ambiente, no equipamento e o processo de transferência de calor na massa, assim como, a diversidade de elementos que compõe a amostra **M**. No entanto, com todas as simplificações realizadas para o cálculo do balanço energético estimado, o saldo apresentou-se positivo.

5. CONCLUSÕES

O presente projeto teve como principal objetivo a investigação da aplicação do processo de pirólise seguido de combustão em uma mistura de resíduos da fabricação de móveis, que foi chamada de amostra **M**. A caracterização deste material apresentou como principais conclusões:

- A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra **M**, apresentou similaridade com resultados da análise elementar do MDF, obtida por Ferreira (2013). Assim como, com a composição típica da madeira, apresentada no trabalho de Klock e Andrade (2013).
- Pela análise dos resultados de fluorescência de raio X, verificou-se que os principais elementos inorgânicos presentes na amostra **M** são metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais típicos presentes em tintas como o alumínio, silício, ferro e titânio. No entanto, também foi verificada a presença de metais com restrição de uso como: níquel, cromo, cobre, manganês e chumbo.
- A similaridade dos resultados das análises de TGA da amostra **M** com estudos de degradação térmica de MDF (Ferreira, 2013) e madeira (Silva, 2019). Fato coerente com a composição da amostra **M**, (80% da sua composição é proveniente de madeira e seus compósitos MDF e MDP).

Os experimentos realizados no reator de bancada oportunizaram a investigação dos gases de combustão, dos sólidos residuais e o balanço mássico do processo de pirólise e combustão. A execução desta pesquisa permite as seguintes conclusões:

- Gases de Combustão: A execução do experimento com parâmetros otimizados de preparo de amostra, apresentou resultados satisfatórios quanto a investigação de compostos clorados, óxidos de nitrogênio e enxofre. Foram realizadas 15 análises e houve apenas uma detecção, que foi referente ao NO_x. No entanto, o único valor detectado ficou em torno de 10% do limite estabelecido (item 3.4 da Diretriz Técnica 01/2018 da FEPAM).

- Sólidos Residuais: Investigou-se por análises quantitativas a presença dos metais níquel, cromo, chumbo, manganês e cobre, tanto na amostra **M**, como no sólido residual formado no processo de pirólise e combustão. Os resultados desta investigação revelaram que cerca de 50% dos metais chumbo, manganês e cobre foram liberados ao ambiente; resultado coerente com a pesquisa de Duarte (2014) e de Ziyu Han et al (2018), que verificaram a liberação de metais para o ambiente durante o processo de pirólise de biomassa. Referente ao destino dos elementos cromo e níquel, não foi possível esta verificação, por conta de uma provável contaminação destes metais durante o processo de pirólise, proveniente das paredes do cilindro do reator.
- Balanço Mássico: A pirólise a 500°C apresentou cerca de 40% de redução mássica, no intervalo de processo estudado, enquanto que a redução mássica média a 600°C foi de 70%.

A avaliação da energética do processo de pirólise e combustão aplicada aos resíduos da indústria moveleira, apresentou resultados promissores para que o sistema seja autossustentável energeticamente. No entanto, para que este sistema seja aplicado, deve-se atentar para a presença de metais tóxicos no material a ser pirolisado, pois a pesquisa realizada revela o potencial de poluição do ar que a presença destes elementos pode causar. Por outro lado, o uso de lavadores de gases neste processo é uma alternativa a ser investigada.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1º Investigação de catalisadores com atuação no processo de pirólise que proporcionem uma maior degradação dos materiais e que favoreçam a retenção dos metais nos sólidos residuais do sistema.

2º Investigação da aplicação de lavadores de gases, no processo de pirólise e combustão, de forma que materiais com presença de metais tóxicos possam ser degradados, sem agressão ao meio ambiente.

3º Investigação de processo de co-pirólise com resíduos ricos em óxidos metálicos. De acordo, com a pesquisa relatada no artigo *“Novel application of red mud as disposal catalyst for pyrolysis and gasification of coal”* (Zhaohui Chen, 2021), foi verificado o efeito catalítico da lama vermelha no processo de pirólise do carvão, assim como, o depósito dos elementos metálicos no sólido residual.

4º Investigação de possíveis aplicações dos sólidos residuais gerados no processo de pirólise e combustão.

REFERÊNCIAS

AMBIENTE BRASIL. **A Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma Visão Perspectiva**. 2020. Disponível em: https://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies_uma_vis_ao_perspectiva.html#:~:text=O%20processo%20de%20pir%C3%B3lise%20mais,para%20a%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20energia.&text=No%20Brasil%2C%20maior%20produtor%20mundial,de%20ferro%20e%20a%C3%A7o. Acesso em 14 dez. 2020.

ANDRAUS, C. A. M., et al. Estudo da influência do mecanismo reacional de gás natural durante análise de sensibilidade da espécie NO. ITA. 2004. Disponível em: <http://mtc-16b.sid.inpe.br/col/lcp.inpe.br/ignes/2004/11.25.11.34/doc/estudo.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2020.

ANTONIETTI, Anderson José. SILVA, Cristiano Vitorino da. Simulação Numérica Dos Processos De Combustão De Combustíveis Gasosos: Gás De Gaseificação De Resíduo De Biomassa (C7H8+CH4+H2+CO+HCN). **Vivências**. Vol.7, N.12: p.136-152, maio/2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2017**. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos sólidos: classificação** – Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos** – Rio de Janeiro, 2004.

BARROS NUNES, R. S.; VALDÉS SERRA, J. C. Quantificação de resíduos de madeira provenientes de empresas moveleiras de pequeno porte e alternativas de aproveitamento. (Portuguese). **Brazilian Journal of Wood Science (Revista Ciência da Madeira)**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 189, 2019.

BATAGHIN COSTA, M. A. et al. Implantação do sistema mínima quantidade de lubrificantes em uma multinacional do setor automotivo. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 19, p. 1–13, 2018.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R.E. **Fundamentos da termodinâmica**. Editora Blucher, 2018.

BRAINER, Maria S. C. Setor Moveleiro: Aspectos gerais e tendências no Brasil e na área de atuação do Bnb. **Caderno Setorial ETENE**. Junho, 2018. Disponível em:

https://www.bnb.gov.br/documents/80223/3585904/moveis_34-2018.pdf/f0e0657f-a6c2-db33-f139-04d95692453e Acesso em: 2 de abril/2021.

CASTRO, A. et al. Projecto PVC4GAS : valorização material e energética de resíduos com PVC. **Valorização de Resíduos**. Editora: Centro de Valorização de Resíduos (CVR). Janeiro, 2012.

DUARTE, Á. T. Estratégias de análise direta de amostras para determinação de elementos traço em biomassa e seus produtos de pirólise por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. [s. l.], 2014. Disponível em:

<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsbas&AN=edsbas.E732B40A&lang=pt-br&site=eds-live&scope=site>. Acesso em: 5 dez. 2020.

EICHLER, P. et al. Produção Do Biometanol via Gaseificação De Biomassa Lignocelulósica / Biomethanol Production via Gasification of Lignocellulosic Biomass. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 828–835, 2015.

FEPAM. Biblioteca Digital. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>. Acesso em: 5 dez. 2020.

FEPAM. Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul 2015-2034. Rio Grande do Sul, 2014. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201905/03155041-pers-final.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2021.

FEPAM. DIRETRIZ TÉCNICA N.º 001/2018 - Limites de emissão de poluentes atmosféricos. Rio Grande do Sul, 2018.

FEPAM. DIRETRIZ TÉCNICA N.º 002/2019 - Diretriz técnica para o licenciamento de tecnologias de tratamento e processamento de resíduos sólidos. Rio Grande do Sul, 2019.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W.; AZNAR, M. **Princípios elementares dos processos químicos**. 3. ed. [s. l.]: LTC, 2005.

FERREIRA, S. D. **Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF)**. 2013. 110 f. Tese (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2013.

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos**. 74 f. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOPU, C. *et al.* **Valorizing municipal solid waste: Waste to energy and activated carbons for water treatment via pyrolysis**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 133, p. 48–58, 2018.

IBGE. PIB avança 1,0% em 2017 e fecha ano em R\$ 6,6 trilhões. **Agência de Notícias IBGE**. 2018. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/20166-pib-avanca-1-0-em-2017-e-fecha-ano-em-r-6-6-trilhoes>. Acesso em: 13 dez. 2020.

KHODAEI, H.; OLSON, C.; NIKRITYUK, P. A. Analysis of premixed and non-premixed co-injection of volatile gas in an industrial indirect pyrolysis plant. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 99, n. 5, p. 1186–1198, 2021.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 85 f. Universidade Federal do Paraná – Setor de Ciências Agrárias. Paraná, 2013.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S; HERNANDEZ, J. A.. **Polpa e Papel**. 118 f. Universidade Federal do Paraná – Setor de Ciências Agrárias. Paraná, 2013.

KLUSKA, J. et al. The influence of temperature on the physicochemical properties of products of pyrolysis of leather-tannery waste. **Waste Management**, [s. l.], v. 88, p. 248–256, 2019.

LIANG, J.; SHAN, G.; SUN, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 139, 2021.

LU, X. et al. Comprehensive insights into the influences of acid-base properties of chemical pretreatment reagents on biomass pyrolysis behavior and wood vinegar properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 151, 2020.

MAKAMA A. A. MOHAMMED et al. H₂-Rich and Tar-Free Downstream Gasification Reaction of EFB by Using the Malaysian Dolomite as a Secondary Catalyst. **Catalysts**, [s. l.], v. 11, n. 447, p. 447, 2021.

METLER TOLEDO. Medição da Capacidade Térmica Específica: Princípios e Técnicas para a Determinação Precisa da Capacidade Térmica Específica por Calorimetria Exploratória Diferencial. Disponível em:

https://www.mt.com/br/pt/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Application_Browse_thermal_analysis/specific-heat-capacity-

[measurement.html#:~:text=A%20Calorimetria%20Explorat%C3%B3ria%20Diferencial%20\(DSC,isotermicamente%20em%20uma%20temperatura%20constant](#)
[e](#). Acesso em maio/2021.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2010. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm Acesso em: 5 dez. 2020.

MORAIS, D. M, **Briquetes de Resíduos Ligno-celulósicos como Potencial Energético para a Queima de Blocos Cerâmicos: Aplicação em uma Indústria que Abastece o Distrito Federal**. Tese de Doutorado, Publicação E.TD – 001A/07 Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 230p. 2007.

Nahuz, M. A. R. Uso racional de produtos florestais: tendências e perspectivas. **Revista da Madeira**, n. 60, 2001. Disponível em:
http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=53&subject=Uso. Acesso em: 01 abril 2021.

OLIVEIRA, J. F. Santos; MENDES, Benilde; LAPA, Nuno. **Resíduos: gestão, tratamento e sua problemática em Portugal**.1 ed. Lisboa: Lidel, 2009.

ÖZBAY, G.; ÖZÇİFÇİ, A.; KÖKTEN, E. S. The pyrolysis characteristics of wood waste containing different types of varnishes. **Turkish Journal of Agriculture & Forestry**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 705–714, 2016. DOI 10.3906/tar-1502-88.

RESEARCH CENTRE FOR GAS INOVATION. **Combustão sem chama pode reduzir emissões de óxidos de nitrogênio, afirma pesquisador do RCGI**. <https://www.rcgi.poli.usp.br/pt-br/combustao-sem-chama-pode-reduzir-emissoes-de-oxidos-de-nitrogenio-afirma-pesquisador-do-rcgi>, Julho, 2016. Acesso em: 5 dez. 2020.

RICHAUD, R. et al. Identification of organically associated trace elements in wood and coal by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid communications in mass spectrometry : RCM**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 317–328, 2000.

RUSSOMANO, V. H. **Introdução a Administração de Energia na Indústria**. São Paulo. Editora USP. 1987.

SHURONG WANG; ZHONGYANG LUO. **Pyrolysis of Biomass**. [Berlin]: De Gruyter, 2017.

SILVA, F. T. M. Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos ; Valorization of wood Eucalyptus sp. via pyrolysis: product yields and characterization. [s. l.], 2019.

SILVA, L. A. et al. Solubilidade E Reatividade De Gases. [s. l.], 2017.

SINDICADO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO – SNIC. Coprocessamento. <http://snic.org.br/sustentabilidade-coprocessamento.php>
Acesso em: 5 dez. 2020.

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

TALGATTI, M. et al. Compósito madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. **Brazilian Journal of Forest Research / Pesquisa Florestal Brasileira**, [s. l.], v. 37, n. 91, p. 277–283, 2017.

TÔRRES FILHO, A. et al. Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process. **Waste Management**, [s. l.], v. 48, p. 448–456, 2016.

TURNS, Stephen R. **Introdução à Combustão**: Conceitos e aplicações. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 406 p.

UÇAR, S.; ÖZKAN, A. R.; KARAGÖZ, S. Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 119, p. 233–241, 2016.

WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. **Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications and strategies for data interpretation**. 4th ed. [s. l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

WORRELL, William A.; VESILIND, P. Aarne. **Solid Waste Engineering**. 2 ed. Stamford: Cengage Learning, 2012. 401 p.

YAZDANI, E.; HASHEMABADI, S. H.; TAGHIZADEH, A. Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature. **Waste Management**, [s. l.], v. 85, p. 195–201, 2019.

YUGUE, E. T. Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil. 2020. 231 f. Tese (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2020.

XU, D. et al. Conversion and transformation of N species during pyrolysis of wood-based panels: A review. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 270, 2021. DOI 10.1016/j.envpol.2020.116120.

ZHAOHUI CHEN et al. Novel application of red mud as disposal catalyst for pyrolysis and gasification of coal. **Carbon Resources Conversion**, [s. l.], v. 4, n. 10–18, p. 10–18, 2021.

ZIYU HAN et al. Potential of Pyrolysis for the Recovery of Heavy Metals and Bioenergy from Contaminated *Broussonetia papyrifera* Biomass. **BioResources**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 2932–2944, 2018.