

Universidade de Ribeirão Preto
Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias
Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental

EDSON ANTONIO CANÔAS

PIRÓLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE COURO DO TIPO *WET-
BLUE* EM REATOR DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA

RIBEIRÃO PRETO
2018

EDSON ANTONIO CANÔAS

PIRÓLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE COURO DO TIPO *WET-BLUE* EM REATOR DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Pisani Junior

RIBEIRÃO PRETO
2018

Edson Antonio Canôas

" PIRÓLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE COURO DO TIPO WET-BLUE
EM REATOR DE LEITO FIXO EM ESCALA DE BANCADA ".

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo programa de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

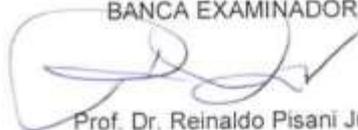
Orientador: Prof. Reinaldo Pisani Júnior.

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Data de defesa: 30 de Janeiro de 2018

Resultado: aprovado

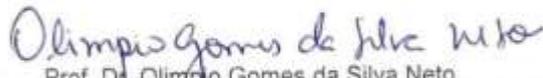
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Reinaldo Pisani Júnior
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP
Presidente



Prof. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP



Prof. Dr. Olimpio Gomes da Silva Neto
Instituto Federal do Sul de Minas Gerais - IFSULDEMINAS

Ribeirão Preto
2018

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de
Processamento Técnico da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto –

C213p Canòas, Edson Antonio, 1956-
Pirólise dos resíduos sólidos de couro do tipo *Wet-Blue*
em reator de leito fixo em escala de bancada / Edson Antonio
Canòas. – Ribeirão Preto, 2018.
81 f.: il. Color.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Pisani Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto,
UNAERP, Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2018.

1. Combustível. 2. Resíduo sólido. 3. Pirólise. I. Título.

CDD 628

Dedico ao meu Pai “João Gonzaga Canõas” (*in memoriam*)
Pedreiro, um mestre em alvenaria que sempre incentivou e
compartilhou com todos os seus conhecimentos.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Ribeirão Preto SP- Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias - UNAERP, pelo auxílio à presente pesquisa.

A todas as indústrias curtumeiras da região do Médio Rio Grande, em especial as do município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais, pelas amostras e informações relevantes a esta pesquisa;

Ao orientador Prof. Dr. Reinaldo Pisani Junior pelos ensinamentos, pela paciência incondicional, pela oportunidade, pela confiança e pelas palavras, ora duras, mas necessárias para que eu saísse da inércia;

Aos membros da banca, por aceitar o convite e pela disponibilidade em avaliar e contribuir para esta pesquisa;

Aos professores, laboratoristas, colegas, funcionários e à família pela ajuda, compreensão, coleguismo e carinho;

Também agradeço a todos aqueles que durante o período estiveram presentes no meu cotidiano, contribuindo direta ou indiretamente para o desenvolvimento e êxito desta pesquisa.

RESUMO

As indústrias curtumeiras permitem que peles residuais de abatedouros de gado obtenham características exclusivas, fazendo do produto final matéria-prima para confecção de diversos artefatos de couro, que contribuem significativamente para a economia do Brasil. Durante o processo de curtimento do couro do tipo *wet-blue* são gerados resíduos industriais ricos em matéria orgânica e sais de cromo, que, se dispostos de forma inadequada, podem contaminar o solo e as águas. A escolha das etapas envolvidas no gerenciamento desses resíduos deve ser norteadada por suas características físico-químicas, exigências legais e aspectos técnicos e econômicos. O presente estudo objetivou avaliar tecnicamente o tratamento do resíduo sólido de couro *wet-blue* (RSC), gerado na etapa da rebaixadeira das indústrias curtumeiras da região do Médio Rio Grande, no município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais, através de ensaios de bancada em um pirolisador de leito fixo. O método gravimétrico foi empregado para determinar a partição do RSC em fases gasosa, líquida e sólida, frente a diferentes temperaturas (400°C, 600°C e 800°C) e tempos de residência do resíduo no reator (15, 30, 45 e 60 min). A fase gasosa foi caracterizada quanto aos percentuais molares de oxigênio, metano, e hidrocarbonetos com 2 a 5 carbonos na cadeia, por meio das técnicas de cromatografia em fase gasosa com duas formas de detecção, ionização de chama e condutividade térmica. O subproduto sólido foi caracterizado mediante os teores de cinzas, sólidos voláteis, carbono orgânico total e de cromo. Foi observado que a temperatura e o tempo de residência do sólido no reator interferiram acentuadamente nos percentuais mássicos das fases gasosa, líquida e sólida formadas, de 10,6%, 23,5% e 65,9% a 400°C e 15 min, para 30,1%, 14,9% e 55,0% a 800°C e 60 min, respectivamente. A máxima fração de hidrocarbonetos leves, (C_xH_y) de 20,5%, foi obtida na temperatura de 600°C e 15 min de permanência do sólido no reator. O coque gerado apresentou características favoráveis à sua utilização como combustível, com teores de cinzas (23,7 a 37,1% p/p), de sólidos voláteis (62,9 a 76,3% p/p), carbono orgânico total (16,7 a 39,8% p/p) e de cromo (inferior a 0,3% p/p), que resultaram em poderes caloríficos superiores no intervalo de 16 a 25 MJ/kg. Portanto, a pirólise se mostrou promissora como uma forma de tratamento e de aproveitamento energético de resíduos sólidos de couro do tipo *wet-blue*.

Palavras-chave: Aproveitamento. Combustíveis. Pirólise. Resíduo sólido de couro *wet-blue*. Tratamento.

ABSTRACT

The tanning industries allow the residual skins of cattle slaughterhouses gets exclusive characteristics, which make the final product the raw material for the production of various leather artifacts, which contribute significantly to the Brazilian economy. During the tanning process of wet-blue leather, industrial waste rich in organic matter and chromium salts are generated, if improperly arranged, can contaminate the soil and water. The choice of steps involved in the management of this waste should be guided by its physical and chemical characteristics, legal requirements, and technical and economic aspects. The present study aimed to evaluate the treatment of wet-blue leather solid waste (RSC) next to the Médio Rio Grande region, in the São Sebastião do Paraíso city, state of Minas Gerais, Brazil, by means of bench tests on a fixed bed pyrolyzer. The gravimetric method was used to determine the CSC partition in gaseous, liquid and solid phases, at different temperatures (400°C, 600°C and 800°C) and residence times of the residue in the reactor (15, 30, 45 and 60 min). The gas phase was characterized by the molar percentages of oxygen, methane, and hydrocarbons with 2 to 5 carbons in the chain, using gas chromatography techniques with two forms of detection, flame ionization and thermal conductivity. The solid product was characterized by the ash, volatile solids, total organic carbon and chromium contents. It was observed that the temperature and residence time of the solid in the reactor interfered markedly in the mass percentages of the gas, liquid and solid phases formed, of 10.6%, 23.5% and 65.9% at 400°C and 15 min, to 30.1%, 14.9% and 55.0% at 800°C and 60 min, respectively. The maximum fraction of light hydrocarbons, (C_xH_y) of 20.5%, was obtained at the temperature of 600°C and 15 min. of permanence of the solid in the reactor. The coke generated had favorable characteristics for its use as fuel, with ash contents (23.7 to 37.1% w/w), volatile solids (62.9 to 76.3% w/w), total organic carbon (16.7 to 39.8% w/w) and chromium (less than 0.3% w/w), which resulted in higher heat powers in the range of 16 to 25 MJ/kg. Therefore, the pyrolysis has shown to be promising as a form of treatment and energetic use of wet-blue leather solids.

Keywords: Utilization. Fuels. Pyrolysis. Wet-blue leather solid waste. Treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Diagrama do conjunto de operações presentes na indústria de curtume.	21
Figura 2	Fulão utilizado na Ribeira para limpeza e preparação das peles.....	23
Figura 3	Couro wet-blue após curtimento.....	25
Figura 4	Complexo de cromo com colágeno.....	25
Figura 5	Rebaixadeira do couro <i>wet-blue</i>	26
Figura 6	Serragem do couro <i>wet-blue</i>	27
Figura 7	Produtos da conversão de biomassa por meio da pirólise.....	30
Figura 8	Amostra de RSC obtidas nos curtumes, no município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais.....	38
Figura 9	Sistema experimental para promover a pirólise em escala de bancada...	39
Figura 10	Reator e componentes.....	40
Figura 11	Tê e componentes.....	41
Figura 12	Conjunto de equipamentos para o processo da pirólise.....	41
Figura 13	Gabarito, medida única adotada para todos os experimentos.....	43
Figura 14	Abastecimento do reator com RSC.....	44
Figura 15	Aferição de possíveis vazamentos durante a operação e coletas do gás e líquido.....	44
Figura 16	Cromatógrafo Agilent Series modelo 6890 GC system.....	48
Figura 17	Cromatógrafo Varian modelo STAR 3600 CX.....	49
Figura 18	Espectrofotômetro de absorção atômica Aanalyst modelo 700.....	50
Figura 19	Espectrofotômetro de absorção atômica Aanalyst modelo 700.....	50
Figura 20	Cromatógrafo TOC-L Shimadzu modelo SSM - 5000 A.....	51
Figura 21	Temperatura Interna da amostra do RSC no reator em função do tempo	55
Figura 22	Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 15 min.....	56
Figura 23	Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 30 min.....	56
Figura 24	Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 45 min.....	57
Figura 25	Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 60 min.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Preparações de couros por estados brasileiros.....	20
Tabela 2	Geração de resíduos em relação ao produto acabado.....	27
Tabela 3	Percentuais das fases gasosa, líquida e sólida geradas na pirólise de RSC por Yilmaz <i>et al</i> (2007).....	34
Tabela 4	Percentuais dos hidrocarbonetos (% v/v) gerados em função da temperatura nos ensaios de pirólise de RSC.....	35
Tabela 5	Percentuais molares dos constituintes (%) e poder calorífico superior (PCS) da fase gasosa produzida na pirólise de RSC.....	35
Tabela 6	Caracterização do RSC.....	36
Tabela 7	Temperaturas do forno tubular e tempos de residência do sólido praticados nos experimentos.....	45
Tabela 8	Métodos analíticos empregados para as caracterizações do RSC bruto e das fases gasosa e sólida.....	47
Tabela 9	Composição dos gases utilizados como padrão para análise dos gases de pirólise.....	48
Tabela 10	Composição da mistura gasosa utilizada como padrão para quantificação de CO ₂ e O ₂	49
Tabela 11	Caracterização do RSC em triplicata quanto aos teores, sólidos voláteis, de cinza de carbono orgânico total, e de cromo total.....	53
Tabela 12	Frações das fases gasosa, líquida e sólida geradas na pirólise.....	53
Tabela 13	Caracterização da fase gasosa gerada nos experimentos da pirólise.	59
Tabela 14	Caracterização do produto sólido quanto aos teores de cinza, sólidos voláteis cromo e carbono orgânico total.....	61
Tabela 15	Estimativa do poder calorífico superior (PCS) do produto sólido da pirólise.....	62
Tabela A1	Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 15 min.	70
Tabela A2	Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 30 min.	70
Tabela A3	Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 45 min.	70
Tabela A4	Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 60 min.	70
Tabela A5	Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 15 min.	71

Tabela A6	Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 30 min.	71
Tabela A7	Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 45 min.	71
Tabela A8	Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 60 min.	71
Tabela A9	Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 15 min.	72
Tabela A10	Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 30 min.	72
Tabela A11	Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 45 min.	72
Tabela A12	Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 60 min.	72
Tabela B1	Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 400°C, em tempos variados.....	73
Tabela B2	Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 600°C, em tempos variados.....	76
Tabela B3	Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 800°C, em tempos variados.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CF	Teor de Carbono Fixo
CONAMA	Conselho Nacional De Meio Ambiente
CxHy	Conjunto de Hidrocarbonetos Leves
RSC	Resíduo Sólido de Couro
CZ	Teor de Cinzas
F_i	Massa do Recipiente Coletor de Líquido Vazio
F_{i+L}	Massa do Recipiente Coletor com Líquido Gerado
K	Código de Identificação dos Anexos Da ABNT
LDM	Limite de Detecção de Método
M_I	Massa Inicial do Conjunto Envolvendo o Reator e Coletores de Gases e Líquidos sem o RSC
M_{I+RSC}	Massa Inicial do Conjunto Envolvendo o Reator e Coletores de Gases e Líquidos com o RSC
M_{RSC}	Massa da Amostra de RSC Alimentada do Reator
M_{I+RSCp}	Massa Final do Conjunto Envolvendo o Reator e Coletores de Gases e Líquidos com o RSC Pirolisado
M_G	Massa da Fase Gasosa
M_L	Massa da Fase Líquida
M_S	Massa da Fase Sólida Produzida
MV	Teor de Sólidos Voláteis
NBR	Normas Brasileiras
PCS	Poder Calorífico Superior
PLTR	Pirólise Lenta a Tambor Rotativo
t	Tempo
T	Temperatura
T_{forno}	Temperatura Ajustada (<i>Setpoint</i>) como Valor Alvo para Operação do Forno Tubular Durante os Ensaios de Pirólise, no Tocante às Taxas de Aquecimento
T_{externa}	Temperatura Ajustada (<i>Setpoint</i>) como Valor Alvo para Operação do Forno Tubular Durante os Ensaios de Pirólise
X	Percentual Molar dos Componentes nos Gases de Pirólise

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 INDÚSTRIAS DE CURTIMENTO DO COURO	19
3.2 PROCESSAMENTOS DO COURO.....	21
3.2.1 Conjunto de Etapas Existentes na Ribeira	22
3.2.2 Curtimento	24
3.2.3 Rebaixamento do Couro <i>Wet-Blue</i>	26
3.2.4 Resíduo Sólido de Couro <i>wet-blue</i> curtido ao cromo (RSC).....	27
3.2.5 Efeitos Tóxicos Causados pelo Cromo.....	28
3.2.6 Gerenciamento do RSC.....	28
3.3 PIRÓLISE	29
3.3.1 Tipos de Pirólise	31
3.3.2 Aplicações dos produtos de pirólise	32
3.3.3 Pirólise do RSC	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 ELABORAÇÃO E MONTAGEM DO EQUIPAMENTO.....	39
4.1.1 Reator e Componentes.....	40
4.1.2 Caracterização do Reator, Acessório e Componentes	42
4.2 PREPARAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA A PIRÓLISE	42
4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	46
4.3.1 Análises físico-químicas	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 TEMPERATURAS NO REATOR.....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA FASE GASOSA	58
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA	60
6 CONCLUSÕES	64
REFERENCIAS	65
APÊNDICE A	70

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a preocupação com questões que se referem ao meio ambiente tem aumentado expressivamente. Nas últimas décadas, os órgãos ambientais, organizações não governamentais e a população têm pressionado os governos para a aprovação e execução das leis ambientais. Assim, a busca por alternativas para reúso, reciclagem, tratamento e destinação finais ambientalmente adequadas de resíduos têm sido alvo de diversos estudos.

A periculosidade de um resíduo sólido é estabelecida em razão de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, por apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente. Na norma NBR 10004/2004, são especificadas as cinco características que conferem periculosidade a um resíduo: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. São classificados como perigosos (classe I) ou não perigosos (classe II). Por sua vez, os resíduos não perigosos são subdivididos em inertes (classe IIB) e não inertes (classe IIA) (NBR 10004/2004).

A Lei 12305/2010, regulamentada pelo Decreto 7404/2010, tem como objetivo, a gestão integrada dos resíduos sólidos e reconhecendo-os como bens econômicos, quando reutilizáveis, recicláveis, tornando-os como fonte de matérias-primas para outros processos.

A gestão de resíduos é instituída na prática através do gerenciamento de resíduos sólidos, cuja definição consiste na seqüência de práticas direta ou indiretamente envolvidas na coleta; transbordo; tratamento e destinação final ambientalmente adequada, em consonância com os planos municipal de gestão integrada e de gerenciamento de resíduos sólidos (BRASIL, 2010; ICLEI, 2012).

O tratamento de resíduos sólidos pode ser definido como uma série de procedimentos destinados a reduzir a quantidade ou o potencial poluidor, seja impedindo o descarte em ambiente ou local inadequado, ou transformando-o em material inerte ou biologicamente estável (MONTEIRO *et al.*, 2001).

Em adição, a Lei 12305/2010 define a destinação ambientalmente adequada como a composição entre a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes, entre elas a disposição final, observando normas operacionais

específicas para evitar danos ou riscos à saúde pública, à segurança e a minimizar os impactos ambientais relevantes.

Nesse contexto, diversos são os resíduos sólidos gerados na indústria do couro, que podem ser classificados como perigosos ou não perigosos. Por exemplo, aparas, serragem e pós de couros curtidos ao cromo, denominados de resíduos sólidos de couro *wet-blue* (RSC) e lodos provenientes do tratamento de efluentes, são todos classificados como resíduos perigosos (classe I) de fontes específicas, devidos à presença de sais de cromo utilizados no processo de curtimento, em decorrência da periculosidade do cromo hexavalente e têm codificações específicas respectivamente iguais a K 193, K 194 e K 195 (NBR 10004/2004). Já outros resíduos sólidos, tais como, carnaça e aparas de couro salgado são classificados como resíduos não perigosos (classe II) (METZ, 2013).

As indústrias curtumeiras transformam um material putrescível (pele animal) em material imputrescível de couro, com consumo de matérias-primas e energia e conseqüentemente com geração de contaminantes em fases gasosa, líquida e sólida. Em linhas gerais, o processamento de 1,0 t de couro salgado ou *in natura* requer aproximadamente 500 kg de produtos químicos, de 15 a 25 m³ de água e de 2600 a 11700 kWh de energia, para produzir apenas 150 a 350 kg de couro acabado. A maior parte das matérias-primas e insumos é convertida em 1 a 10 kg de emissões atmosféricas, 15 a 25 m³ de efluentes, cuja demanda química de oxigênio bruto é de 8667 a 10000 mg/L, e de 649 a 924 kg de resíduos sólidos (FERREIRA, 2017).

O RSC curtido ao cromo III é considerado menos agressivo para o meio ambiente, no entanto, sob condições não controladas no ambiente pode ser oxidado para a forma de cromo VI. A geração de RSC no Brasil é aproximadamente de 100.000 t ao ano, o que pode ser um sério problema ambiental (PACHECO, 2005).

O RSC a ser utilizado neste trabalho, apesar de previamente classificado como perigoso, é quimicamente constituído de proteínas (74,3% p/p em base seca), minerais (10,4%), carboidrato (14,0%) e extrato etéreo ou gordura bruta (1,3%), ou seja, é material rico em carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, cujo reaproveitamento deve ser privilegiado (SILVA, 2012, YULMAZ *et al.*, 2007).

O processo de pirólise consiste na decomposição térmica essencialmente sem a presença de oxigênio, e sua aplicação como sistema de tratamento e destinação final de RSC, que em se tratando de material orgânico, resulta em gases

e líquidos, normalmente combustíveis e coque (material carbonáceo), razão pela qual, deve ser identificada como uma forma de tratamento ou parte de aproveitamento energético a partir dos resíduos, como estipulado na Lei 12305/2010. De mais a mais, pode ser precedida de etapas de pré-seleção de materiais (triagem) para potencializar a reutilização e a reciclagem de materiais não combustíveis.

O processo é normalmente auto-suficiente ou gerador de excesso de energia que está de acordo com a estratégia contemporânea de Resíduo - Energia (*Waste to Power*) em detrimento do Resíduo - Disposição Final (*Waste to Disposal*) (BRIDGWATER, 2003).

As frações de produtos gasosos, líquidos e sólidos gerados na pirólise podem ser convenientemente administradas, em função do ajuste das condições operacionais de temperatura, tempo de contato e taxa de aquecimento, versatilidade que atribui vantagem adicional ao emprego da técnica (BRIDGWATER, 2006).

No entanto, a falta de normatização nacional específica não deve incentivar iniciativas de implementação do processo em escala real, uma vez que a Resolução CONAMA 316/2002 não é congruente com a regulamentação do processo de pirólise, visto que considera tratamento térmico de resíduos, processos com temperatura e tempo de permanência da fase sólida superiores a 800°C e 30 min, respectivamente.

Este trabalho apresenta uma possibilidade para o aproveitamento de RSC utilizando a pirólise, como forma de destinação ambientalmente adequada deste material, propiciando o aproveitamento energético de resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar tecnicamente o tratamento, ou a destinação final ambientalmente adequada, de resíduo sólido de couro *wet-blue* (RSC), gerado na etapa da rebaixadeira das indústrias curtumeiras da região do Médio Rio Grande, no município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais, através de ensaios de bancada em um pirolisador de leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar a partição dos produtos da pirólise (frações mássicas das fases líquida, sólida e gasosa), a partir de amostras do RSC, isenta de umidade, para diferentes condições operacionais;
- Verificar se o ensaio de decomposição térmica das amostras de RSC foi realizada em condição essencialmente em ambiente isento de oxigênio;
- Analisar a influência da temperatura e do tempo de residência da fase sólida no interior do reator na composição dos gases e do material carbonáceo sólido gerados nos ensaios de decomposição térmica;
- Propor possíveis aplicações para as fases sólida e gasosa produzidas no processo de pirólise do RSC.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A Lei Federal 12305 de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelecendo seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Aduz ainda as responsabilidades dos geradores, do poder público e dos instrumentos econômicos aplicáveis.

A Lei definiu como gestão integrada dos resíduos sólidos o conjunto de ações voltadas para a busca de soluções relacionadas aos resíduos sólidos, de forma a envolver as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social, com controle social e sob a premissa do desenvolvimento sustentável.

Já o gerenciamento de resíduos sólidos, está em nível estratégico inferior e foi definido pela Lei como:

Conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte; transborda; tratamento e destinação final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, de acordo com plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos ou com plano de gerenciamento de resíduos sólidos, exigidos na forma desta Lei (Lei Federal 12305, 2010).

A destinação ambientalmente adequada dos resíduos gerados nas indústrias curtumeiras deve envolver, quando possível e economicamente viável: reciclagem, compostagem, recuperação de materiais e aproveitamento energético, disposição dos rejeitos em aterros industriais, ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes.

A definição de resíduo sólido presente na NBR 10004/2004 consiste de:

Resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (NBR 10004, 2004).

Existem preocupações ambientais na fabricação de couro que dizem respeito ao processo em si, envolvendo várias reações químicas, desde a pele *in natura* até o produto acabado. Atualmente as tecnologias que abordam soluções conjuntas para tratamento de resíduos sólidos com aproveitamento energético têm atraído um grande número de pesquisadores. Estão disponíveis diversas tecnologias com essa finalidade, porém os aspectos de adequação e métodos comparativos ainda não se encontram tão explorados para as possibilidades de implantação. No Brasil, poucas soluções são aplicadas e desenvolvidas em grande escala para a problemática, a viabilidade econômica desses processos tem sido constantemente contestada (RODRIGUES *et al.*, 2014).

3.1 INDÚSTRIAS DE CURTIMENTO DO COURO

O Brasil destaca-se na agropecuária, detendo o maior rebanho comercial bovino do mundo, sendo ainda, um dos cinco grandes produtores globais de couro (PACHECO, 2005). Logo, os produtos derivados da agropecuária são de grande importância para o país. A pele *in natura* é um subproduto do abate de animais, que é a principal matéria-prima das indústrias curtumeiras.

O processo de curtume normalmente permite que as peles obtenham propriedades e características exclusivas, o que torna o produto adequado e competitivo para confecção de diversos artefatos de couro para o consumo humano.

As indústrias curtumeiras no setor de curtimento de couro *wet-blue*, recurtimento e acabamento final são um seguimento relevante para o equilíbrio na economia do Brasil. Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2012), em 2011, o couro e a pele tiveram participação de 6,7% na balança comercial brasileira, saltando para 18,9% em 2012.

As indústrias curtumeiras localizam-se principalmente na região sul: 48,58%; seguida pelo Sudeste: 33,65%; Nordeste: 11,89%; Centro Oeste: 9,62% e Norte: 4,26%. Na Tabela 1 são mostrados os percentuais de participação de estabelecimentos de curtimento e outras preparações de couros por estados brasileiros na distribuição da produção nas diferentes regiões brasileiras, o que permite inferir sobre os benefícios e malefícios dela decorrentes, e mais

especificamente a distribuição da geração de seus resíduos através do país (RAIS, 2012, *apud* ABQTIC, 2012).

Tabela 1 - Preparações de couros por estados brasileiros.

Região e Estado	Participação em %
Sul	40,58
Rio Grande do Sul	29,90
Paraná	8,68
Santa Catarina	2,00
Sudeste	33,65
São Paulo	21,23
Minas Gerais	10,15
Espírito Santo	1,34
Rio de Janeiro	0,93
Nordeste	11,89
Bahia	3,07
Ceará	2,80
Pernambuco	2,54
Maranhão	1,47
Paraíba	0,67
Alagoas	0,40
Piauí	0,40
Sergipe	0,27
Centro-Oeste	9,62
Mato Grosso	4,01
Goiás	3,47
Mato Grosso do Sul	2,14
Norte	4,26
Pará	2,00
Rondônia	1,20
Tocantins	0,80
Acre	0,13
Amazonas	0,13
Roraima	0,00
Amapá	0,00

Fonte: Rais, 2012, *apud* ABQTIC (2012).

3.2 PROCESSAMENTOS DO COURO

A qualidade do couro depende de diversos fatores, que se iniciam desde o cuidado com os rebanhos até o produto final. No abate dos animais, é imprescindível que a pele não seja degradada por microrganismos, sendo recomendável que os procedimentos de preparação e conservação sejam iniciados em até no máximo 4 horas (MULLER, 1995). Porém, quando o intervalo de tempo entre o abate e início do processo de curtimento for de 6 a 12 horas, não é necessário pré-tratamento. Acima disto, por exemplo, quando as peles necessitam ser estocadas ou transportadas, principalmente em temperaturas mais altas, elas devem ser pré-tratadas. Em geral, esta conservação é realizada empilhando-se as peles e intercalando camadas de sal grosso, a fim de provocar sua desidratação.

O tipo de pele animal a ser tratada no processo produtivo das indústrias do couro consiste num conjunto de operações manuais e mecânicas que podem ser divididas em etapas: ribeira, curtimento e acabamento final, como esquematizado na Figura 1 (BAPTISTA, 2012).

Figura 1 - Diagrama do conjunto de operações presentes na indústria de curtume



Fonte: Adaptado de Baptista, 2012.

3.2.1 Conjunto de Etapas Existentes na Ribeira

No conjunto de operações denominado de ribeira são feitas as transformações de natureza química e mecânica, que têm por objetivo preparar a pele para a fase de curtimento (MK QUIMICA DO BRASIL, 2015).

Na ribeira, basicamente são realizadas a limpeza e o tratamento da pele para que haja a reação adequada com os produtos químicos adicionados nas etapas seguintes, que são o curtimento e o acabamento (PACHECO, 2005). Normalmente a sequência de operações de transformação é subdividida (MK QUIMICA DO BRASIL, 2015):

- Remolho

Tem a finalidade de reidratar a pele no processo da sua conservação para possibilitar o seu pré-descarne. O tempo de remolho deve ser estabelecido de forma que seja suficiente para a reidratação das peles, com a temperatura mantida abaixo de 28°C, para não acelerar a atividade bacteriana. Alguns produtos alcalinos ou enzimas podem ser utilizados para agilizar o remolho, além de adição de bactericidas para inibição do desenvolvimento bacteriano, operação realizada em fulões.

- Depilação/caleiro

Nessa etapa são eliminados da pele os pelos. No caleiro há o intumescimento do tecido animal, o que favorece a limpeza e sua abertura. A cal é frequentemente utilizada como agente de abertura da estrutura da pele e o sulfeto de sódio empregado como agente depurante, ativado com o uso de amins ou enzimas. A temperatura não deve ser inferior a 25°C, para se evitar o aumento excessivo de volume do material e o tempo deve ser longo o suficiente para que haja total depilação, operação também é realizada em fulões.

- Descarne e divisão

Tem a finalidade de eliminar a parte inferior das peles, que não deve fazer parte do couro, pois é rica em gordura. É comum realizar um pré-descarne nas peles frescas, facilitando os processos de remolho e caleiro. A divisão da pele transversalmente ao logo da espessura, separando a flor (superfície superior da pele que forma o produto final, de valor comercial) da raspa (subproduto de baixo valor agregado, normalmente utilizado como matéria-prima para petisco de cães), é uma operação realizada manualmente.

- Desencalagem e purga

As frações de flor e raspas são retornadas aos fulões para a desencalagem, que é a eliminação do cálcio incorporado à pele na etapa de caleiro. O cálcio deve ser eliminado com a utilização de produtos químicos, pois sua permanência na pele pode causar problemas nas etapas seguintes. A purga é uma operação de limpeza onde se utilizam enzimas que catalisam a conversão de outras proteínas que não o colágeno, e restos de epiderme. Este processo se prolonga por uma ou duas horas, evitando tempos maiores para não ocasionar perda de resistência e qualidade da flor do couro. A temperatura ideal para a purga é de 35°C a 38°C. Esta operação é realizada em fulões.

- Píquel

Consiste no tratamento da pele processada na etapa anterior com cloreto de sódio e ácido forte, principalmente ácido sulfúrico. Esta operação destina-se a criar as condições físico-químicas na preparação da pele para receber o agente curtente. A temperatura deve permanecer entre 18°C e 25°C para que o ácido não danifique as peles. O tempo é conferido manualmente pelo operador até atingir a cor ideal, operação realizada em fulões.

A ribeira é, então, realizada em batelada e em um mesmo tipo de equipamento (fulão), cilindro rotativo horizontal fechado, normalmente de madeira, com porta na superfície lateral usada para carga e descarga das peles e adição dos produtos químicos (Figura 2) (MK QUIMICA DO BRASIL, 2015).

Figura 2 - Fulão utilizado na Ribeira para limpeza e preparação das peles



Fonte: COBRASIL, 2017.

Após as etapas desenvolvidas pela ribeira, a pele encontra-se limpa e isenta de materiais indesejáveis, no entanto, não apresenta estabilidade, estando sujeita à degradação e à putrefação, sendo encaminhada para o curtimento (CETESB, 2015).

3.2.2 Curtimento

A conversão da pele *in natura* (putrescível sem resistência) em couro (material estável e resistente) ocorre devido à reação de produtos químicos como colágeno constituinte da pele. Os produtos químicos que têm poder curtente podem ser de origem mineral (alumínio, titânio, zircônio, ferro, magnésio, tipicamente sais de cromo trivalente), vegetal (extratos vegetais ricos em taninos, compostos polifenólicos com grupos hidroxila e carboxila que podem formar complexos fortes com proteínas) ou sintética (substâncias aromáticas obtidas das reações, por exemplo, de cresóis, fenóis ou naftaleno com formaldeído ou ácido sulfúrico, são normalmente dialdeído, como o glutaraldeído), que proporcionam um curtimento mais uniforme com a melhor penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos. Proporcionando, por exemplo, um melhor tingimento posterior (PACHECO, 2005).

O curtimento com sais de cromo resulta em couros de boa qualidade com estabilidade e resistência a alta temperatura e maior durabilidade. Durante o curtimento ocorre a elevação da temperatura no interior do fulão, facilitando a fixação e o esgotamento do cromo. O próprio atrito entre as peles no processo de curtimento pode causar naturalmente a elevação da temperatura de 40°C a 45°C. Nos casos em que isto não ocorre, deve-se adicionar água quente ou vapor nas últimas horas do processo. As temperaturas mais baixas favorecem a penetração, enquanto que temperaturas mais elevadas favorecem a fixação do cromo. O produto final desta fase do curtimento é descarregado, enxuto e medido para depois ser classificado e estocado (DETTMER, 2008).

O processo de curtimento utilizado por cerca de 90% das indústrias de processamento de couro é o curtimento mineral com sais de cromo, gerando, portanto, resíduos perigosos. Pesquisas demonstram que apenas 15% dos reagentes químicos utilizados na fabricação do couro ficam retidos no produto final. A produção das peles curtidas ao cromo é classificada como couro *wet-blue*, nome

usado devido ao aspecto azulado do couro, que é o resultado do processo da pele *in natura* após o curtimento (BASEGIO, 1997), demonstrado na Figura 3.

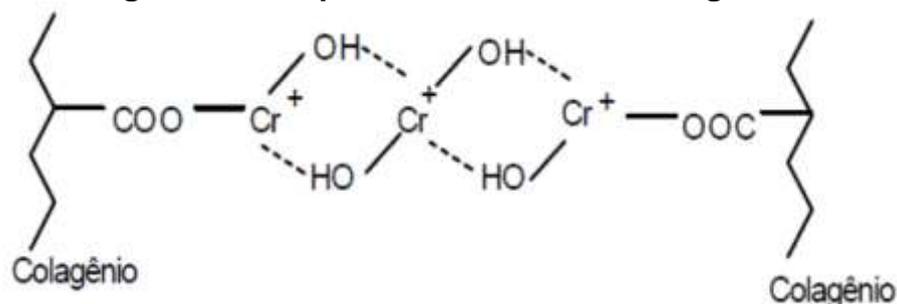
Figura 3 - Couro *wet-blue* após curtimento



Fonte: COBRASIL, 2017.

No primeiro estágio do curtimento ocorre a difusão das moléculas de curtente na pele para as regiões onde será posteriormente fixado. O segundo estágio consiste na fixação química, os curtentes transformam a pele em couro através de ligações cruzadas entre cadeias de colágeno, processo denominado “ligação-cruzada” (Figura 4). A formação deste retículo impede que as cadeias de colágeno intumescam ou desintumescam por absorção ou perda de água (MELLA, 2013).

Figura 4 - Complexo de cromo com colágeno



Fonte: Mella, 2013.

3.2.3 Rebaixamento do Couro *Wet-Blue*

No curtimento da pele que resulta o couro *wet-blue*, que já tem sua espessura pré-determinada, para sua comercialização realiza-se a correção da espessura, conforme especificações pré-estabelecidas pelo cliente, para o produto final.

Esse processo é realizado em equipamentos chamados de rebaixadeira, nos quais o couro *wet-blue* tem sua espessura ajustada por abrasão e cortes produzidos através de movimento rotativo das facas no interior da máquina. Nesta etapa (Figura 5) é gerado um resíduo sólido de couro *wet-blue* normalmente curtido ao cromo (MK QUIMICA DO BRASIL, 2015).

Figura 5 - Rebaixadeira do couro *wet-blue*



Fonte: COBRASIL, 2017.

Segundo Pacheco (2005), a quantidade de resíduos gerados nas indústrias de curtimento de couro é elevada. O processamento convencional de 1000 kg de peles gera em média os montantes em couros, raspas acabadas e resíduos descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Geração de resíduos em relação ao produto acabado.

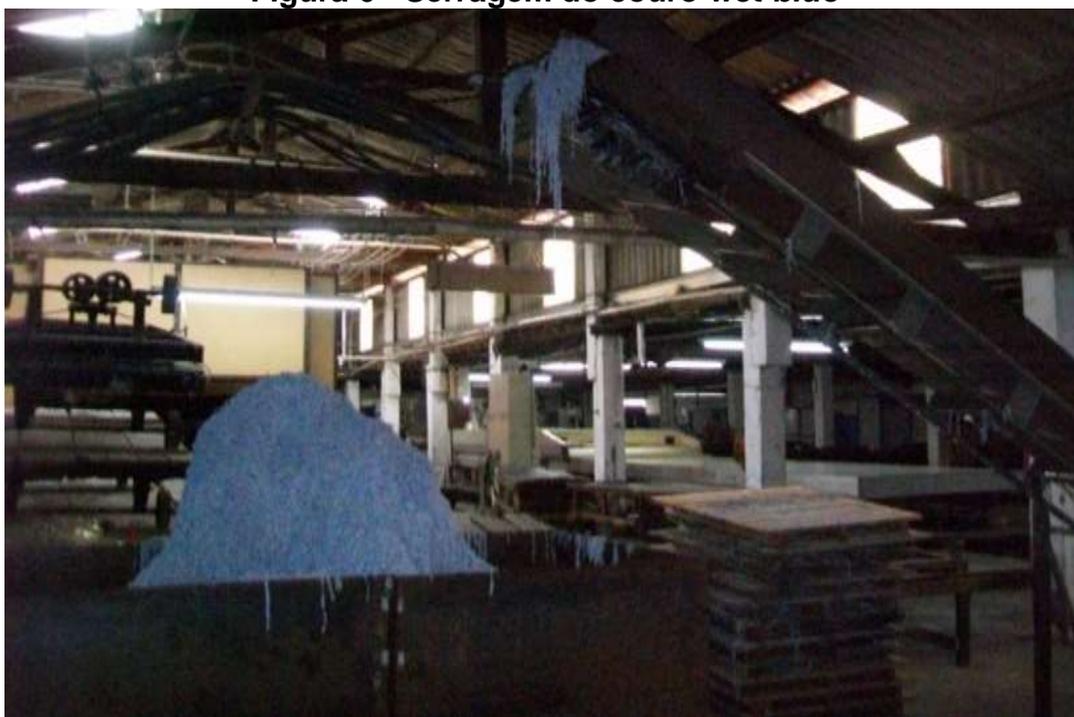
Material	Geração (kg)
Couro acabado e raspa	400
Carnaça	250
RSC	150
Pelo	10
Loto (ETE)	190
Total	1000

Fonte: Pacheco, 2005.

3.2.4 Resíduo Sólido de Couro *wet-blue* curtido ao cromo (RSC)

A geração de resíduo nas indústrias curtumeiras, em média, para cada 1 kg de pele curtida é produzida cerca de 4 kg de serragem do couro *wet-blue* na rebaixadeira. A serragem produzida não pode ser considerada um material homogêneo, pois apresenta variações quanto à granulometria, de acordo com a procedência (curtume gerador) e também do tipo de curtimento utilizado. A serragem gerada no rebaixamento do couro *wet-blue* é volumosa, em forma de material granular grosseiro e imbuído de sais curtentes (Figura 6) (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

Figura 6 - Serragem do couro *wet-blue*



Fonte: COBRASIL, 2017.

Os resíduos industriais, em certo sentido, podem ser considerados como o resultado da ineficiência do processo produtivo, pois são, em última análise, matérias-primas mal aproveitadas. Em função das suas características físico-químicas, os resíduos industriais podem trazer impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana.

Dessa forma, há a necessidade de apresentar formas para a destinação ambientalmente adequada de resíduos industriais, uma vez que os custos associados ao seu gerenciamento podem ser barateados e os riscos à imagem das empresas, em decorrência de problemas ambientais, podem ser minimizados. As indústrias curtumeiras devem apresentar alternativas de minimização da geração, reutilização, reciclagem ou aproveitamento energético dos resíduos.

3.2.5 Efeitos Tóxicos Causados pelo Cromo

A maioria dos efeitos tóxicos causados pelo cromo ocorre no trato respiratório em indivíduos expostos a elevados níveis de contactos com resíduos sólidos de couro wet-blue curtido ao cromo, causando ulceração e perfuração do septo nasal, irritações respiratórias, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrointestinais, hepatológicos, entre outros (BAPTISTA, 2012).

Os efeitos da bioacumulação em longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos como o cromo, que não se decompõem ou que apresentam baixa degradabilidade, acumulando-se no meio ambiente e na cadeia alimentar, onde são absorvidos no organismo em concentrações muito maiores do que as de seu lançamento inicial (JORDÃO *et al.*, 1990).

3.2.6 Gerenciamento do RSC

O gerenciamento de resíduos sólidos é o conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte, transbordo, tratamento, destinação e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, de acordo com plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos e com o plano de gerenciamento de resíduos sólidos, exigidos na forma da Lei 12305 de 2010.

O RSC gerado pela indústria de processamento do couro deve empregar tecnologias limpas ou relacionadas à prevenção da poluição, com tratamento dos efluentes e dos resíduos sólidos que respeitem os padrões ambientais.

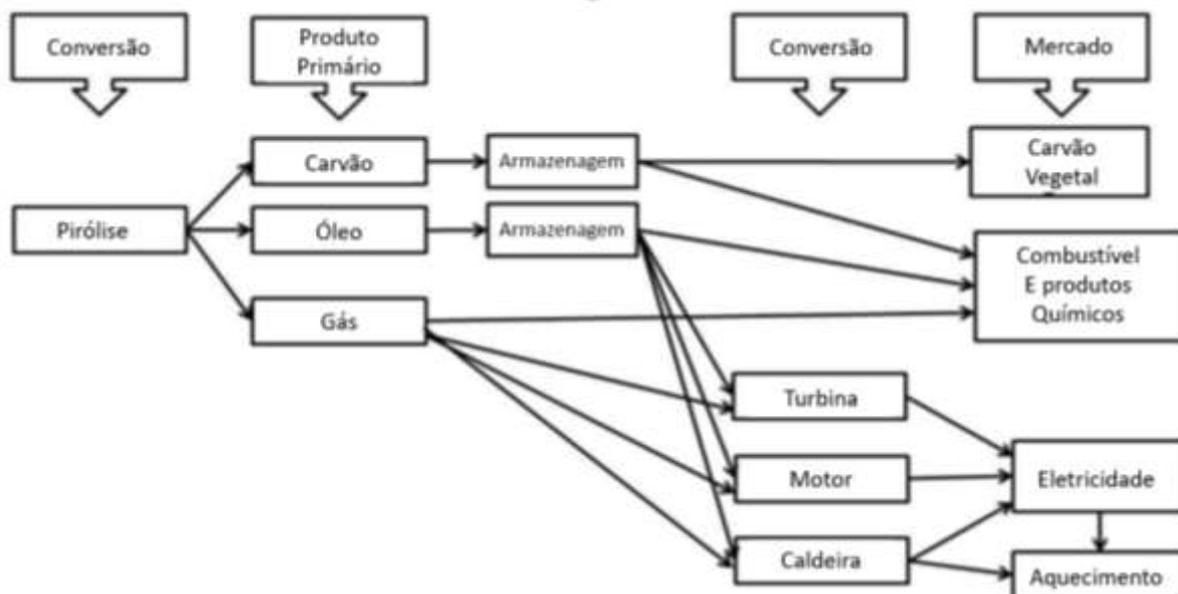
São produzidas cerca de 600.000 t, anualmente, de resíduos sólidos provenientes das indústrias de curtumes em todo o mundo. Assim, além de buscar um destino final ambientalmente adequado aos resíduos, também é preciso agregar valor aos materiais ou subprodutos (SANGEETH *et al.*, 2009).

Dentre as possíveis destinações para a serragem de RSC encontradas na literatura podem ser citadas: componente de substratos em quantidades elaboradas para plantas ornamentais de jardim (DAUDT; GRUSZYNSKI; KÄMPF, 2007), fonte proteica, em porcentagem ideal (mínima) para a alimentação de ruminantes (SILVA, 2007) e incorporação ao cimento *Portland* após tratamento químico (RIBEIRO; YUAN; MORELLI, 2011).

3.3 PIRÓLISE

Os materiais orgânicos decompõem-se quando são submetidos a um processo de combustão (presença de oxigênio), enquanto que a pirólise é o processo de decomposição térmica, que ocorre essencialmente sem a presença de oxigênio, no qual as moléculas constituintes de um material são convertidas em moléculas menores. A biomassa se degrada termicamente produzindo gases, líquidos e sólidos, com poder calorífico superior médio que pode variar de 10,7 MJ/kg a 47 MJ/kg na fase gasosa, e que podem servir de insumos para outros processos como a gaseificação e posterior combustão em caldeiras para recuperação energética. É um processo que se enquadra tanto como forma de tratamento ao reduzir o potencial poluidor do material original, quanto em alternativa de aproveitamento energético de resíduos (GIL *et al.*, 2009, PISANI JR, 2015). Para melhor demonstrar o que ocorre no processo a Figura, 7 traz as ilustrações dos produtos convertidos da massa de resíduo através da pirólise.

Figura 7 - Produtos da conversão de biomassa por meio da pirólise



Fonte: Adaptado de Santos, 2014.

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, polimerização, coqueificação, isomerização e desidratação (SANTOS, 2013). Os produtos de pirólise são caracterizados por três tipos principais: uma fração sólida composta majoritariamente por carbono e coque; fração líquida composta por hidrocarbonetos, alcoóis, óleos e água; fração gasosa contendo gases de baixo peso molecular. Os produtos de pirólise apresentam potencial de aplicação, especialmente para a produção de energia. Além disso, o carvão gerado é considerado matéria-prima para produção de carvão ativado, que pode ser utilizado na remoção de contaminantes do solo (SILVA, 2009).

Na pirólise o processo de fracionamento das substâncias sólidas ocorre gradualmente à medida que estas passam pelas zonas de calor que constituem o reator pirolítico. Inicialmente os resíduos perdem umidade através da secagem, posteriormente, ao entrar na zona pirolítica são decompostos em substâncias distintas (AIRES *et al.*, 2003). O processo pode ser energeticamente autossustentável, ou gerador de excedente de energia, o que desperta interesse do ponto de vista científico e prático (BRIDGWATER, 2003).

Parâmetros operacionais tais como a velocidade de aquecimento, tempo de residência, temperatura, dimensões do material, teor de umidade, presença de oxigênio, entre outros, podem afetar qualitativamente e quantitativamente a formação de produtos finais (SANTOS, 2014). O controle desses parâmetros permite

otimizar a produção de substâncias de interesse energético, possibilitando um maior aproveitamento do material antes do seu descarte.

Conforme Yilmaz *et al.* (2007), a pirólise é uma das alternativas para tratamento dos resíduos sólidos de curtumes. Os produtos gerados nesse tipo de tratamento podem ser aproveitados nas formas sólidas, líquidas e gasosas. Os sólidos contendo carbono podem ser usados como combustíveis, desde que os metais pesados estejam fixados na matriz carbonácea ou para a produção de carvão ativado. Já o óleo, pode ser usado como matéria-prima para indústria química.

Em relação aos aspectos desafiadores, a pirólise gera grande diversidade das substâncias na fase gasosa que requer reprocessamento se não for utilizada como combustível, no local aplicado. Neste caso, precisa de um rígido controle operacional, se o aquecimento for proveniente do contato direto com gases de combustão gerados nos produtos da pirólise, podendo contaminar o coque caso as condições operacionais utilizadas e ou as substâncias precursoras (metais pesados e halogênios) estiverem presentes nos resíduos e efluentes (PISANI JR, 2015).

3.3.1 Tipos de Pirólise

A qualidade dos produtos e os respectivos rendimentos são afetados pelas condições operacionais empregadas. A pirólise recebe diferentes denominações em função das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão (fase sólida). Altas temperaturas e longos tempos de residência dos vapores favorecem a formação de gases. Na pirólise rápida são empregadas temperaturas moderadas e pequenos tempos de residência dos gases favorecendo a produção de líquidos (FERREIRA, 2017).

Basu (2010) classificou os tipos de pirólise de acordo com a operação, tempo de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência do resíduo no reator em:

- Pirólise lenta, conhecida também como carbonização utiliza baixas velocidades de aquecimento, baixas temperaturas, próximas a 400°C e tempos mais elevados de residência do resíduo no reator. Este processo é usado principalmente para produção de carvão.

- Pirólise rápida utiliza rápidas velocidades de aquecimento, temperaturas moderadas, em torno de 600°C e menor tempo de residência do resíduo no reator. Este tipo de pirólise é utilizado principalmente para a produção de óleo e gás.

- Pirólise *flash* emprega velocidades de aquecimento ainda mais rápidas, temperaturas mais elevadas, acima de 800°C e tempos de residência do resíduo no reator ainda menores. Esta operação está associada ao aumento na produção de fração líquida, enquanto ocorre uma redução na produção de coque.

Encontra-se em desenvolvimento um projeto que contempla uma Unidade de Aproveitamento Energético de Resíduos por meio de Tecnologia de Pirólise. Tem-se como principal objetivo a aplicação da tecnologia denominada Pirólise Lenta a Tambor Rotativo (PLTR), como solução técnica para o tratamento de resíduos sólidos, combinada com a capacidade de minigeração de energia, menor que 1 MW, atendendo o item de descentralização da geração de energia (RODRIGUES *et al.*, 2014).

3.3.2 Aplicações dos produtos de pirólise

Os produtos de pirólise possuem uma série de aplicações que podem substituir e complementar o uso das atuais fontes de combustíveis e derivados químicos. O bio-óleo obtido no processo de pirólise é considerado promissor e apresenta várias aplicações. A presença de uma grande variedade de grupamentos químicos torna este material um bom substituto do óleo combustível, aditivos para diesel e fonte de insumos químicos de alto valor agregado, como na formulação de resinas fenólicas. Outros produtos podem ser obtidos a partir do bio-óleo, que podem ser aplicados na produção de solventes, adesivos, fibras sintéticas, fármacos e cosméticos. A fração aquosa contém grande quantidade de água e ácidos orgânicos, que têm sido empregados na produção de inseticidas e fungicidas, adubo natural e na produção de combustíveis leves (SANTOS, 2011).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), podem ser definidos os bicombustíveis como: “..... derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente combustível derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia” (ANP, 2010).

O produto sólido carbonáceo tem grande aplicabilidade em processos industriais, principalmente devido às suas propriedades adsorventes, que podem ser otimizadas com o controle da temperatura e tempo de permanência no reator. O longo tempo de permanência do carvão ou do coque no solo, quando utilizado como condicionador para aumentar a capacidade de retenção de água, faz dele um importante candidato para retirar CO₂ da atmosfera. No Brasil é usado na siderurgia em substituição ao coque mineral para reduzir o óxido de ferro a ferro metálico. Além disso, este material pode também ser utilizado como combustível sólido (SANTOS, 2013; FERREIRA, 2014).

Os gases de pirólise apresentam grande potencial de aproveitamento, principalmente pelo seu poder energético, além disso, podem ser utilizados no processo de secagem da biomassa e na geração de energia para tornar o processo autossustentável. Esses gases podem ser usados como combustível industrial e gás de síntese (SANTOS, 2013).

A quantidade de energia, na forma de calor, liberada na combustão completa de uma unidade de massa do combustível, corresponde ao poder calorífico superior (PCS) do material. É medida como uma unidade de energia por unidade de massa ou volume, para combustíveis líquidos e sólidos é comumente adotado o kJ/kg, enquanto que para combustíveis gasosos é kJ/m³ (DINIZ *et al.*, 2004).

O PCS e a composição química são propriedades importantes que definem o conteúdo energético, que podem determinar o uso limpo e eficiente desses combustíveis. Existe uma variedade de correlações para prever o PCS de combustíveis sólidos, que pode ser baseada na análise imediata do material (teores de carbono fixo, de sólidos voláteis e de cinzas). Por exemplo, a correlação de Parikh; Channiwala e Ghosal (2005) foi baseada em um amplo conjunto de dados (450 pontos), cujo intervalo de validade foi explicitado na forma de teores de carbono fixo (1,0-91,5% p/p), de sólidos voláteis (0,92-90,6% p/p) e de cinzas (0,12-77,7% p/p) para o material seco. O erro absoluto médio associado a essa correlação é de 3,74% e o erro de viés é de apenas 0,12% em relação ao PCS medido.

3.3.3 Pirólise do RSC

Yilmaz *et al.* (2007) realizaram ensaios de pirólise com RSC, mediante as temperaturas de 450°C e 600°C. Cada batelada continha de 50 g a 60 g de amostra e o tempo de processamento foi constante e igual a 2,0 h. Notaram que houve aumento das frações de gás geradas (de 17,8% para 23,6% p/p), quando a temperatura foi elevada de 450°C para 600°C, acompanhado de reduções das frações de líquido (de 32,9% para 28,9% p/p) e das frações de sólidos (de 50,2% para 47,4% p/p) (Tabela 3).

Tabela 3 - Percentuais das fases gasosa, líquida e sólida geradas na pirólise de RSC por Yilmaz *et al.* (2007).

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Fração da Fase Gasosa (% p/p)	Fração da Fase Líquida (% p/p)	Fração da Fase Sólida (% p/p)
450	120	17,8	32,0	50,2
600	120	23,6	28,9	47,4

Fonte: Yilmaz *et al.*, 2007.

A caracterização da fase gasosa produzida na pirólise do RSC foi realizada por Sethuraman *et al.* (2014), em escala piloto (cargas de amostra de aproximadamente 15 kg). Nos gases de pirólise foram detectados os seguintes componentes: CO, SO₂, O₂, NO₂, NO, C_xH_y, H₂, H₂S, CO₂ e NO_x, as temperaturas de operação estiveram no intervalo de 400°C a 800°C.

Segundo Sethuraman *et al.* (2014), a máxima fração de hidrocarbonetos leves, (C_xH_y) de 6,4%, foi obtida em 700°C. Nas Tabelas 4 e 5 são mostrados os percentuais molares (ou em volume) dos hidrocarbonetos produzidos em função da temperatura, nas quais se pôde perceber que o aumento da temperatura elevou as frações de C_xH_y, e demais substâncias e também o poder calorífico superior (PCS) da mistura gasosa, maiores PCS foram obtidos para temperaturas no intervalo de 600°C a 800°C.

Tabela 4 - Percentuais dos hidrocarbonetos (% v/v) gerados em função da temperatura nos ensaios de pirólise de RSC.

Substância	Temperatura				
	400	500	600	700	800
CH ₄	0,29620	1,17100	1,42130	2,37100	1,78400
C ₂ H ₆	0,00710	0,20990	0,50260	0,87720	0,05520
C ₃ H ₈	0,00250	0,06890	0,58420	0,89940	0,14300
C ₄ H ₁₀	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
C ₅ H ₁₂	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002

Fonte: Sethuraman *et al.*, 2014.

Tabela 5 - Percentuais molares dos constituintes (%) e poder calorífico superior (PCS) da fase gasosa produzida na pirólise de RSC.

Parâmetro (% v/v)	Temperatura (°C)				
	400	500	600	700	800
CO	2,7400	6,650	16,52	14,380	14,380
SO ₂	0,0010	0,039	0,153	0,3830	0,0552
NO ₂	0,0000	0,001	0,002	0,0070	0,0190
NO	0,0010	0,005	0,012	0,0350	0,0440
C _x H _y	0,0000	0,460	2,450	6,4300	5,1800
H ₂	9,7500	11,25	11,92	10,270	10,000
H ₂ S	0,0000	0,007	0,015	0,0300	0,0490
CO ₂	9,0900	10,21	23,33	28,320	30,000
NO _x	0,0010	0,006	0,014	0,0420	0,0630
PCS (MJ/Nm ³)	12,49	18,36	30,89	30,850	30,060

Fonte: Sethuraman *et al.*, 2014.

O RSC é constituído por elementos químicos que podem alimentar reações de combustão no início do processo de decomposição térmica e consequentemente interferir na composição dos subprodutos gerados na pirólise (SETHURAMAN *et al.*, 2014).

Segundo Silva (2012) e Yulmaz *et al.* (2007), o RSC, apesar de previamente classificado como perigoso, é quimicamente constituído de proteínas (74,3% p/p em base seca), minerais (10,4%), carboidratos (14,0%) e extrato etéreo ou gordura bruta (1,3%), ou seja, é material rico em carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, cujo reaproveitamento deve ser privilegiado.

Sethuraman *et al.* (2014) caracterizaram o RSC cujos resultados são mostrados na Tabela 6. A massa específica aparente do RSC foi de 320 kg/m³ (bruto) e o seu poder calorífico superior (PCS) foi de 17,78 MJ/kg. É importante

destacar o elevado percentual de oxigênio, que no processo de decomposição térmica pode oxidar espécies químicas e conseqüentemente liberar energia e produzir CO₂ que deve estar presente nos gases de pirólise.

Tabela 6 - Caracterização do RSC.

Parâmetros	Valor
pH	5,64
Umidade (% p/p)	10,25
Proteína (% p/p)	61,45
Análise elementar	
Carbono (% p/p)	44,20
Hidrogênio (% p/p)	7,59
Nitrogênio (% p/p)	9,55
Enxofre (% p/p)	1,44
Oxigênio (% p/p)	26,64
Cromo total (% p/p)	1,25
Análise Aproximada	
Sólidos Voláteis (% p/p)	55,55
Cinzas (% p/p)	7,58
Carbono Fixo (% p/p)	26,62

Fonte: Sethuraman *et al.*, 2014.

No mundo constam atualmente diversas tecnologias que empregam o conceito de *Waste - to - Energy (WtE)*, para a produção de energia com a utilização de resíduos, sendo as de tratamento térmico os tipos mais aplicados devido aos sistemas de controle de poluição disponíveis, com um retorno de capital rápido e compatível, com os custos de instalação e operação, adequando-se ao modelo em uso de cobrança pelos serviços de coleta, tratamento e destinação de resíduos sólidos. Considera-se a urgência e as observações da legislação sobre resíduos sólidos e as autorizações e regularizações da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), que colaboram com as novas diretrizes de planejamento energético como a descentralização da produção; podem surgir novos cenários para a viabilidade concreta de utilização em larga escala dos modelos de WtE (RODRIGUES *et al.*, 2014).

A Portaria ANP (Agencia Nacional do Petróleo) Nº 240/2003 estabelece as especificações dos combustíveis no Brasil na defesa do consumidor e do meio ambiente, incentiva pesquisas de novos combustíveis, considerando que a sua introdução no mercado deve ser precedida de testes controlados com especificações para sua comercialização:

Art.2º A utilização de combustíveis não especificados em quantidades que não excedam a 50.000 quilogramas mensais poderá ser autorizada por tempo determinado para simples uso ou para testes de campo em regiões delimitadas, em frotas cativas ou processo industrial específico

Parágrafo único. As solicitações de autorização de que trata o caput deste artigo deverão ser individualizado por usuário e por tipo de combustível, e encaminhadas à ANP, acompanhadas de:

I - documento informando o local onde será utilizado o produto, o volume mensal a ser utilizado e a frota veicular ou o processo industrial que utilizará o produto;

II - laudo de caracterização do produto baseado nos itens da especificação do combustível a ser substituído, com a assinatura do responsável e sua inscrição no órgão competente;

III - parecer do órgão ambiental competente;

IV - laudo sobre segurança e manuseio do produto, com assinatura do responsável e sua inscrição no órgão competente;

V - documento informando a responsabilidade pelo uso do produto;

VI - termo de aceite do proprietário do(s) equipamento(s) que utilizará (ão) o produto, caso seja distinto do proponente.

A Resolução Normativa nº 482, de 17 de abril de 2012, da ANEEL, estabelece as condições gerais para o acesso à micro geração e minigeração nos sistemas de distribuição de energia elétrica, o de compensação.

Art. 1º Estabelecer as condições gerais para o acesso de micro geração e minigeração distribuídas aos sistemas de distribuição de energia elétrica e o sistema de compensação de energia elétrica.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução ficam adotadas as seguintes definições:

I - micro geração distribuída: central geradora de energia elétrica, com potência instalada menor ou igual a 100 KW e que utilize fontes com base em energia hidráulica, solar, eólica, biomassa ou cogeração qualificada, conforme regulamentação da ANEEL, conectada na rede de distribuição por meio de instalações de unidades consumidoras;

II - minigeração distribuída: central geradora de energia elétrica, com potência instalada superior a 100 KW e menor ou igual a 1 MW para fontes com base em energia hidráulica, solar, eólica, biomassa ou cogeração qualificada, conforme regulamentação da ANEEL, conectada na rede de distribuição por meio de instalações de unidades consumidoras;

III - sistema de compensação de energia elétrica: sistema no qual a energia ativa gerada por unidade consumidora com micro geração distribuída ou minigeração distribuída compense o consumo de energia elétrica ativa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em escala laboratorial na Universidade de Ribeirão Preto SP - Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias. O RSC utilizado para este experimento foi coletado nos curtumes, localizados no município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais.

A coleta foi feita em cinco indústrias curtumeiras, em frasco plástico com capacidade de 1 kg, coletando-se aleatoriamente no momento de sua geração, sendo uma amostra para cada curtume e posteriormente misturada e unificando em uma só amostra.

Sethuraman *et al.* (2014) caracterizaram o RSC cujos resultados apresentam um teor de umidade 10,25% p/p. Para a sua remoção usou-se a estufa com temperatura constante de 100°C. Inicialmente coletou-se a massa da amostra de RSC, que foi colocada na estufa por 30 min, retirada e resfriada naturalmente durante 30 min, repetindo-se esse procedimento até se obter massa constante (Figura 8).

Figura 8 - Amostra de RSC obtidas nos curtumes, no município de São Sebastião do Paraíso, Estado de Minas Gerais



Fonte: Autor, 2018.

O presente trabalho exigiu a elaboração, construção e monitoramento de um reator cilíndrico e acessório, construídos em aço inoxidável, para que figurasse como leito fixo em escala de bancada, para as realizações dos experimentos, demonstrado na Figura 9.

Figuras 9 - Sistema experimental para promover a pirólise em escala de bancada



Fonte: Autor, 2018.

Nos itens que a seguir serão apresentados os procedimentos adotados e os materiais utilizados nas etapas de elaboração e montagem do equipamento, os métodos analíticos e os procedimentos experimentais empregados.

4.1 ELABORAÇÃO E MONTAGEM DO EQUIPAMENTO

O processo de decomposição térmica por pirólise do RSC foi realizado mediante temperaturas constantes no forno tubular em tempos variados para a geração e coletas dos subprodutos. O sistema experimental foi composto essencialmente pelo reator, acessório e componente, para minimizar a quantidade de oxigênio presente no meio reacional no início, para vedação e coleta dos produtos gerados.

4.1.1 Reator e Componentes

O reator cilíndrico com seus componentes em aço inoxidável (Figura 10) permitiu que diferentes quantidades de RSC fossem alimentados no início dos experimentos e que o conjunto montado fosse introduzido em um forno elétrico da marca CONTEMP modelo CTM 44.

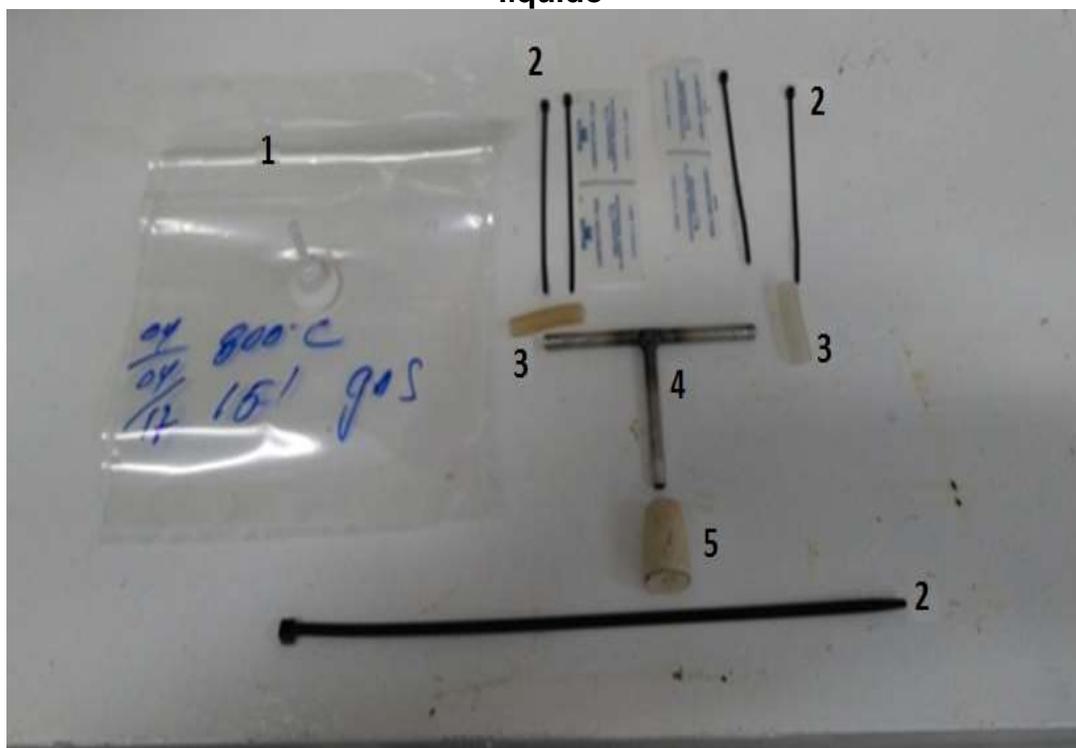
Figura 10 - Reator e Componentes: 1: Reator cilíndrico de aço inoxidável; 2: Barras de preenchimento de aço inoxidável, para minimizar os espaços vazios e a quantidade de ar no interior do reator no início do processo; 3: Niple esquerdo de aço inoxidável, para vedação do reator; 4: Niple direito com ponta de aço inoxidável, para vedação do reator; 5: Contra porca de aço inoxidável, para assegurar a vedação



Fonte: Autor, 2018.

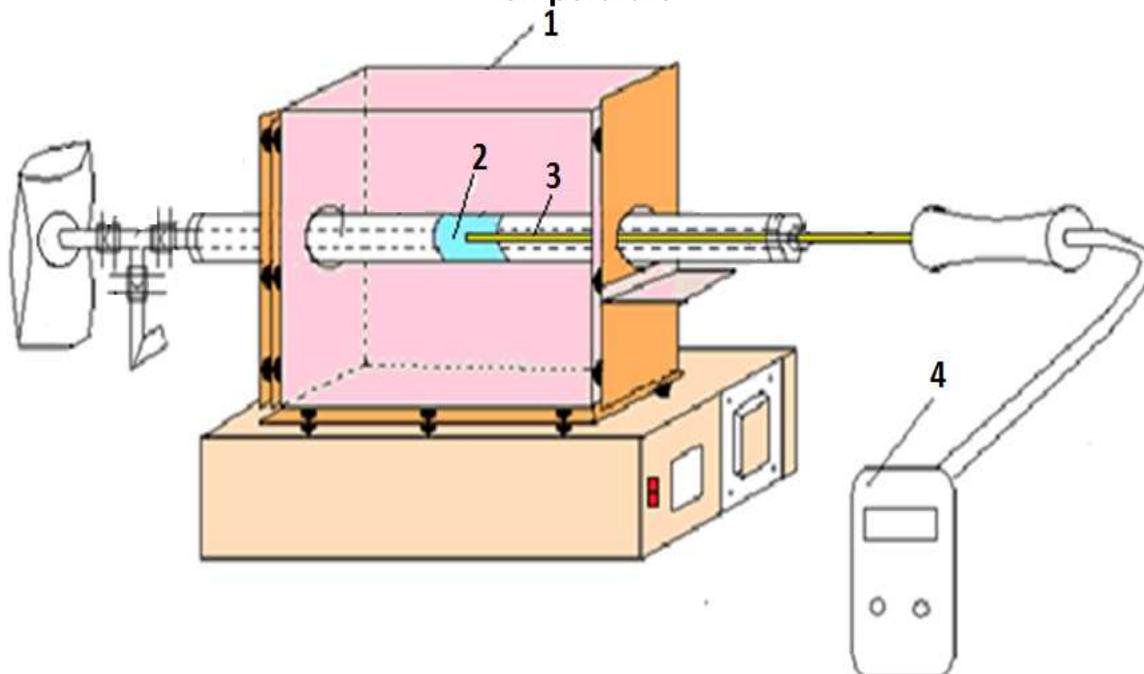
O sistema para coleta dos gases e líquidos gerados na pirólise foi interligado ao reator por um "Tê" cilíndrico de aço inoxidável, para que ao mesmo tempo permitisse a saída e estocagem dos gases e líquidos, sem perder a estanqueidade do conjunto (Figura 11). A montagem do reator, acessórios e componentes junto ao forno elétrico, para a realização dos experimentos foi representada na Figura 12.

Figura 11 - Tê e componentes: 1: Bolsa Tedlar para coleta dos gases; 2: Abraçadeiras; 3: Mangueira de silicone; 4: Tê; 5: Recipiente de coleta do líquido



Fonte: Autor, 2018.

Figura 12 - Conjunto de equipamentos para o processo da pirólise: 1: Forno elétrico; 2: Amostra de RSC; 3: Sensor de temperatura; 4: Indicador digital de temperatura



Fonte: Autor, 2018.

4.1.2 Caracterização do Reator, Acessório e Componentes

O reator cilíndrico de aço inoxidável mediu 600 mm de comprimento, 35 mm de diâmetro externo, 25 mm de diâmetro interno, com rosca interna nas extremidades.

O niple esquerdo foi feito de aço inoxidável com 50 mm de comprimento, 24 mm de diâmetro com rosca externa do lado direito, 15 mm de diâmetro com rosca interna do lado esquerdo.

O niple direito também foi feito de aço inoxidável, com 20 mm de comprimento, 24 mm de diâmetro externo com rosca externa, acoplado a uma barra cilíndrica de aço inoxidável de 100 mm de comprimento, 15 mm de diâmetro externo e 5 mm de diâmetro interno.

A contraporca de aço inoxidável foi de 11 mm de comprimento, 14 mm de diâmetro externo com uma rosca externa, modelo K (rosca de pressão).

As barras de preenchimento de aço inoxidável com 275 mm de comprimento sendo cada barra, 24 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno.

O sensor de temperatura do tipo K teve uma haste com 500 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro. Foi acoplada ao indicador digital de temperatura, da marca SALCAS-SALVTERM e modelo SK-5.

O forno elétrico tubular tinha potência nominal de 6000 W, era da marca CONTEMP e modelo CTM 44.

O Tê cilíndrico de aço inoxidável era provido de três pontas de 60 mm de comprimento, 15 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno.

As bolsas de material plástico para a coleta dos gases eram da marca TEDLAR, com volume de 1L.

4.2 PREPARAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA A PIRÓLISE

Primeiramente, determinou-se a massa do reator vazio com todos os seus componentes, incluindo a massa do recipiente para coleta do líquido. Em seguida, inicia-se a montagem do equipamento, acoplando-se o niple esquerdo ao reator, passando a haste do sensor de temperatura pelo interior da contraporca, do niple esquerdo e de uma das barras de preenchimento.

A extremidade do sensor estava sempre posicionada no centro do reator e da massa de RSC a ser pirolisado. Para isso, utilizou-se um gabarito para que a mesma posição fosse mantida em diferentes experimentos (Figura 13).

Figura 13 - Gabarito, medida única adotada para todos os experimentos



Fonte: Autor, 2018.

No preenchimento do reator com a amostra de aproximadamente 4,5 g de RSC (Figura 14), foi utilizado um funil de plástico, colocado na extremidade direita do reator. Para minimização dos espaços vazios, a amostra era compactada, com o auxílio de um soquete de vergalhão de aço, até a massa atingir aproximadamente 35 mm no centro do reator.

Posteriormente, introduziu-se a segunda barra de preenchimento e fechava-se o reator com o niple direito. Por fim, pesava-se todo o conjunto, para que se pudesse por balanço de material quantificar as massas das fases gasosa, líquida e sólida produzidas.

Após a montagem e durante a coleta de dados, as vedações foram testadas com espuma neutra, conforme a Figura 15, certificando-se que não havia vazamentos ou entrada de ar, caso contrário, o experimento seria abortado.

Figura 14 - Abastecimento do reator com RSC



Fonte: Autor, 2018.

Figura 15 - Aferição de possíveis vazamentos durante a operação e coletas do gás e líquido



Fonte: Autor, 2018.

Em seguida, o equipamento foi posicionado e gabaritado dentro do forno elétrico, (desligado), depois conectado o "Te", interligando o reator à bolsa de coleta do gás e ao recipiente de coleta do líquido.

O cabo do sensor de temperatura instalado no reator pirolítico era conectado ao indicador digital, para medida da temperatura do centro da amostra. Após a verificação dos posicionamentos de todo o equipamento, o forno elétrico era acionado com a temperatura desejada previamente ajustada (400°C, 600°C e 800°C) (Tabela 7). Assim se iniciava o experimento de pirólise com a medição e anotação da temperatura interna da amostra do RSC a cada 30 s, para diferentes ensaios com o tempo de permanência do resíduo de 15, 30, 45 e 60 min (Tabela 7).

Finalizado cada experimento, e sendo gerados o gás, o líquido e o coque, o forno era desligado e iniciava-se o processo de resfriamento em condições naturais até a temperatura retroceder a 200°C para a remoção e coleta dos produtos gerados, a bolsa com gás, o frasco com líquido (agrupados ao reator através do "Tê"), e o reator com o coque.

A quantificação das fases gasosa, líquida e sólida foi feita com base no balanço de material.

Tabela 7 - Temperaturas do forno tubular e tempos de residência do sólido praticados nos experimentos.

Temperatura ajustada no forno (°C)	Tempo de residência do sólido (min.)
400	15
	30
	45
	60
600	15
	30
	45
	60
800	15
	30
	45
	60

Fonte: Autor, 2018.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

A caracterização das fases gasosas e sólidas (coque), geradas na pirólise do RSC em função das variáveis de operação, foi feita, através dos parâmetros, unidades, métodos, limites de detecção (LDM) e equipamentos, seguindo a metodologia para cada etapa. A fase líquida não foi caracterizada, em razão das quantidades insuficientes para análises químicas e físicas.

A quantificação das fases gasosa, líquida e sólida geradas no processo foi feita por meio do balanço de massa, conforme as equações de 1 a 4.

$$M_{RSC} = M_{I+RSC} - M_I \quad (1)$$

$$M_S = M_{I+RSC_p} - M_I \quad (2)$$

$$M_L = F_{i+L} - F_i \quad (3)$$

$$M_G = M_I - M_S - M_L \quad (4)$$

Sendo:

- M_I : Massa inicial do conjunto envolvendo o reator e coletores de gases e líquidos sem o RSC;
- M_{I+RSC} : Massa inicial do conjunto envolvendo o reator e coletores de gases e líquidos com o RSC;
- M_{RSC} : Massa da amostra de RSC alimentada ao reator;
- M_{I+RSC_p} : Massa final do conjunto envolvendo o reator e coletores de gases e líquidos com o RSC pirolisado;
- M_S : Massa da fase sólida produzida;
- F_i : Massa do recipiente coletor de líquido vazio;
- F_{i+L} : Massa do recipiente coletor com líquido gerado;
- M_L : Massa da fase líquida;
- M_G : Massa da fase gasosa.

Os métodos analíticos empregados para as caracterizações do RSC bruto e das fases gasosas e sólidas são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Métodos analíticos empregados para as caracterizações do RSC bruto e das fases gasosa e sólida.

Parâmetro	Unidade	Método	LDM	Equipamento
Temperatura	°C	Indicador de temperatura	0-100	Termômetro Digital da Marca SALAS modelo SK - 5
Umidade	% p/p ou g/100 g	Gravimétrico	1	Estufa da marca FANEM modelo 315 - SE
Teores de sólidos	% p/p ou g/100 g	Gravimétrico	1	Mufla da marca COEL modelo CMP até 1200°C
*Gases: CH ₄ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅	% em mol	Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama	0,01	Cromatógrafo da marca Agilent Series modelo 6890 GC system
Teor de Cromo	% em massa	Espectrofotometria de absorção atômica.	0,01	Espectrofotômetro de absorção atômica da marca Aanalyst modelo 700
Teor de Carbono Orgânico	g/100 g	Combustão Infra vermelho	1,0	TOC-L da marca Shimadzu modelo SSM - 5000 A
Gases : CO ₂ e O ₂	% em mol	Cromatografia em fase gasosa com detector de condutividade térmica	0,01	Cromatógrafo da marca Varian modelo Star 3600 Cx

*CH₄: família do Metano; C₂: família do Etano; C₃: família do Propano; C₄: família do Butano; C₅: família do Pentano.

Fonte: Autor, 2018.

4.3.1 Análises físico-químicas

As etapas do trabalho envolveram as análises da influência da temperatura e do tempo de residência da fase sólida no interior do reator na composição dos gases e no material carbonáceo sólido gerados nos ensaios de decomposição térmica do RSC, com o intuito de utilização como combustível, em alinhamento com o aproveitamento energético de resíduos.

O RSC é um material rico em componentes químicos e são elementos que podem alimentar reações de combustão no início do processo de decomposição térmica, podendo interferir na composição dos subprodutos gerados na pirólise. Os

resultados das frações de gás foram obtidos em duas etapas; na primeira etapa o gás foi analisado logo após a coleta do mesmo, por meio da cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (Agilent Series modelo 6890 GC system), demonstrado na Figura 16.

Figura 16 - Cromatógrafo Agilent Series modelo 6890 GC system



Fonte: Autor, 2018.

Para a realização dos experimentos foi preparada uma solução de referência contendo os gases CH_4 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 , as respectivas concentrações das espécies podem ser observadas na Tabela 9. A técnica foi escolhida por apresentar elevada sensibilidade para detecção de hidrocarbonetos leves.

Tabela 9 - Composição dos gases utilizados como padrão para análise dos gases de pirólise.

Parâmetro	% em mol
Butano	11,66
Etano	00,15
Propano	07,17
Propeno	15,23
Metano	20,00

Fonte: Autor, 2018.

Em uma segunda etapa, posterior à coleta, foi realizada a detecção dos gases usando o método de cromatografia em fase gasosa com detector de condutividade térmica (cromatógrafo da marca Varian modelo STAR 3600 CX), demonstrado na Figura 17.

Figura 17 - Cromatógrafo Varian modelo STAR 3600 CX



Fonte: Autor, 2018.

A técnica foi adotada pois o detector de ionização de chama não permite a detecção de espécies como o CO e CO₂ (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1990). Foi adotada como solução de gás padrão uma mistura contendo 50% em volume de ar atmosférico e 50% em volume da mistura padrão adquirida (40,03% v/v de CO₂ e 59,97% v/v de CH₄). A concentração das espécies presentes na solução padrão está descrita na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição da mistura gasosa utilizada como padrão para quantificação de CO₂ e O₂.

Componente	% v/v
CO ₂	20,0
CH ₄	30,0
O ₂	10,5
N ₂	39,5
Total	100

Fonte: Autor, 2018.

A caracterização da fase sólida (coque) e do RSC bruto foi realizada em três etapas. Na primeira etapa, para detectar os teores de cinzas e de sólidos voláteis. Para isso, aqueceu-se amostra de coque em uma temperatura constante de 550°C por um tempo determinado de 30 min. em uma mufla da marca COEL, modelo CMP.

A massa sólida remanescente no cadinho estava associada ao teor de cinzas, enquanto que a massa emanada para a atmosfera estava relacionada ao teor de sólidos voláteis.

A segunda etapa foi empregada para detectar o teor de cromo total. O método espectrofotometria de absorção atômica foi utilizado, para isso, realizava-se a digestão da amostra, com ácido clorídrico, (HCl), 50% v/v, e ácido nítrico, (HNO₃), 50% v/v, sob aquecimento. Após a digestão, filtrou-se a amostra, e posteriormente a leitura no equipamento da marca Aanalyst e modelo 700 (Figuras 18 e 19).

Figuras 18 - Espectrofotômetro de absorção atômica Aanalyst modelo 700



Fonte: Autor, 2018.

Figuras 19 - Espectrofotômetro de absorção atômica Aanalyst modelo 700



Fonte: Autor, 2018.

Na terceira etapa foram analisados os teores de carbono orgânico total no coque e no RSC bruto através do método combustão e análise em infravermelho. O equipamento utilizado foi um Cromatógrafo da marca TOC-L Shimadzu e modelo SSM - 5000 A (Figura 17), que fornece os resultados em porcentagem (%) ou mg/100 mg de amostra inserida no equipamento, para análise da amostra seca.

Figura 20 - Cromatógrafo TOC-L Shimadzu modelo SSM - 5000 A



Fonte: Autor, 2018.

Os poderes caloríficos superiores (PCS) da fração sólida e do RSC bruto foram estimados pela correlação de Parikh; Channiwala e Ghosal (2005) (Equação 5).

$$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078CZ \quad (5)$$

Na qual:

CF: teor de carbono fixo (% p/p);

MV: teor de sólidos voláteis (% p/p);

CZ: teor de cinzas (% p/p).

A taxa de aquecimento não foi controlada nos experimentos. Foi decorrente da transmissão de calor entre o forno tubular, ajustado com as temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C, durante 15 min, 30 min, 45 min e 60 min de operação, e o reator, por contato indireto. A derivada da temperatura interna da amostra em relação ao tempo representou a taxa de aquecimento praticada nos ensaios (Equação 6).

$$\frac{dT}{dt} = (T_2 - T_1)/(t_2 - t_1) \quad (6)$$

Sendo:

T_2 : temperatura no instante t_2 ;

T_1 : temperatura no instante t_1 ;

t_2 : instante posterior;

t_1 : instante anterior

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do RSC, nas análises laboratoriais realizadas em triplicatas, apresentou a média dos resultados de teores de sólidos voláteis, cinzas, carbono orgânico total e cromo total, demonstrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização do RSC em triplicata quanto aos teores, sólidos voláteis, de cinza de carbono orgânico total, e de cromo total.

Teor de Voláteis (% p/p)	Teor de Cinza (% p/p)	Teor de Carbono total (% p/p)	Teor de Cromo total (% p/p)
Triplicada			
91,46	8,54	17,67	2,68
91,40	8,60	16,93	2,99
91,49	8,51	19,01	2,84
Valor Médio			
91,45	8,56	17,87	2,86

Fonte: Autor, 2018.

As frações das fases sólida, líquida e gasosa geradas após a pirólise em diferentes temperaturas de referência e intervalos de tempo podem ser observadas na Tabela 12. Os dados experimentais obtidos na partição das fases, em decorrência da decomposição térmica do RSC, estão mostrados no Apêndice (Tabela A1 - A12).

Tabela 12 - Frações das fases gasosa, líquida e sólida geradas na pirólise.

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Fração da Fase Gasosa (% p/p)	Fração da Fase Líquida (% p/p)	Fração da Fase Sólida (% p/p)
400	15	10,6	23,5	65,9
	30	11,2	23,3	65,5
	45	14,4	23,6	62,0
	60	17,6	21,3	61,1
600	15	12,9	24,4	62,7
	30	13,5	24,1	62,4
	45	16,5	23,7	60,2
	60	16,9	23,4	59,8
800	15	15,4	22,1	62,5
	30	22,6	18,9	58,5
	45	26,3	17,0	56,7
	60	30,1	14,9	55,0

Fonte: Autor, 2018.

Pode-se observar na Tabela 12 que a manutenção do tempo de permanência da fase sólida no reator e o aumento da temperatura de pirólise resultaram na produção de menor quantidade de produtos sólidos e líquidos, conseqüentemente, maior montante de gases gerados.

O mesmo comportamento foi encontrado fixando-se a temperatura de ajuste do forno e incrementando-se o tempo de residência do resíduo no reator. Por exemplo, a fração dos gases passou de 10,6% para 30,1%, quando a temperatura de referência e tempo de permanência do sólido no reator foi elevada de 400°C e 15 min para 800°C e 60 min, enquanto que as frações de líquido foram reduzidas de 23,5% para 14,9% e as frações de coque diminuíram de 65,9% para 55,0%.

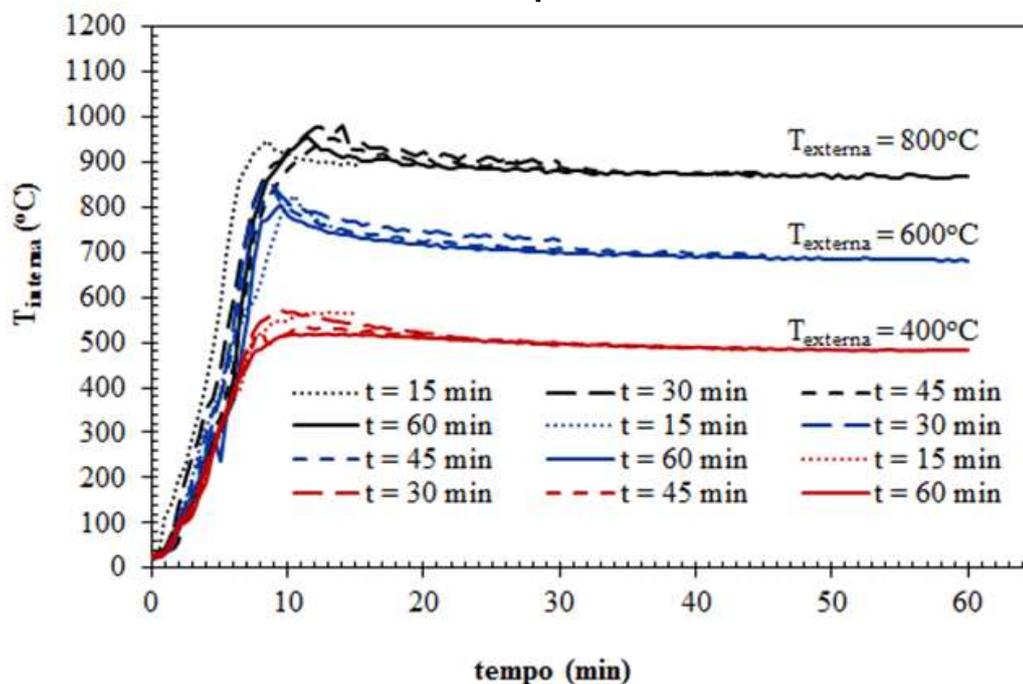
Isso provavelmente se deveu à maior quantidade de energia térmica recebida pelo material que promoveu o craqueamento das espécies químicas no sentido de formar substâncias de menor tamanho, que normalmente são formadoras de fases gasosas (AIRES *et al.*, 2003).

Yilmaz *et al.* (2007) realizaram ensaios de pirólise de RSC, em leito fixo em escala de bancada, nos quais o aumento da temperatura acarretou o aumento da geração de gases e a redução da geração de líquidos e sólidos, os resultados obtidos pelos autores estão em concordância com o comportamento dos resultados obtidos neste trabalho. Já as quantidades percentuais das frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas diferem com relação ao encontrado na literatura, considerando o mesmo tipo de resíduo. Esta divergência pode ser atribuída ao uso de diferentes parâmetros no processo de pirólise (MARCILLA *et al.*, 2012 *apud* SIMIONI; DETMER, 2014).

5.1 TEMPERATURAS NO REATOR

Os perfis das temperaturas internas do reator em função dos tempos e das temperaturas ajustadas (*setpoint*) como valores alvo para operação do forno tubular durante os ensaios de pirólise (T_{externa}) podem ser observadas nos gráficos da Figura 21. Os dados experimentais referentes a essas observações estão demonstrados no Apêndice (Tabela B1 - B3).

Figura 21 - Temperatura Interna da amostra do RSC no reator em função do tempo

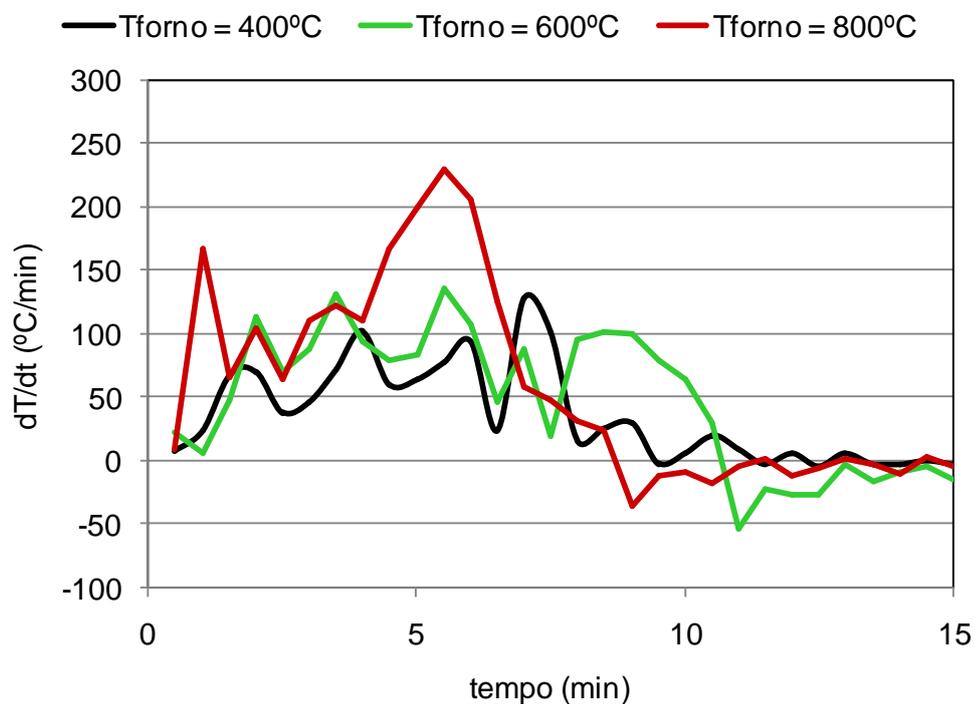


Fonte: Autor, 2018.

Nota-se através da Figura 21 que, durante a realização dos experimentos, o processo de aquecimento com elevação da temperatura do sólido durou aproximadamente 10 min., independentemente das condições operacionais praticadas. Posteriormente, as temperaturas tenderam a se estabilizar, porém em valores consideravelmente superiores aos ajustados para a operação do forno. Houve também sobre-elevação da temperatura interna da amostra sólida no reator em relação à temperatura do forno, indicando a ocorrência de reação exotérmica, que esteja relacionada aos componentes químicos constituintes do RSC, que é um material rico em carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Provavelmente, reações de combustão se estabeleceram no início do processo de decomposição térmica, consumo do oxigênio e geração de dióxido de carbono, hipótese que pode ser confirmada a partir da análise química dos gases de pirólise.

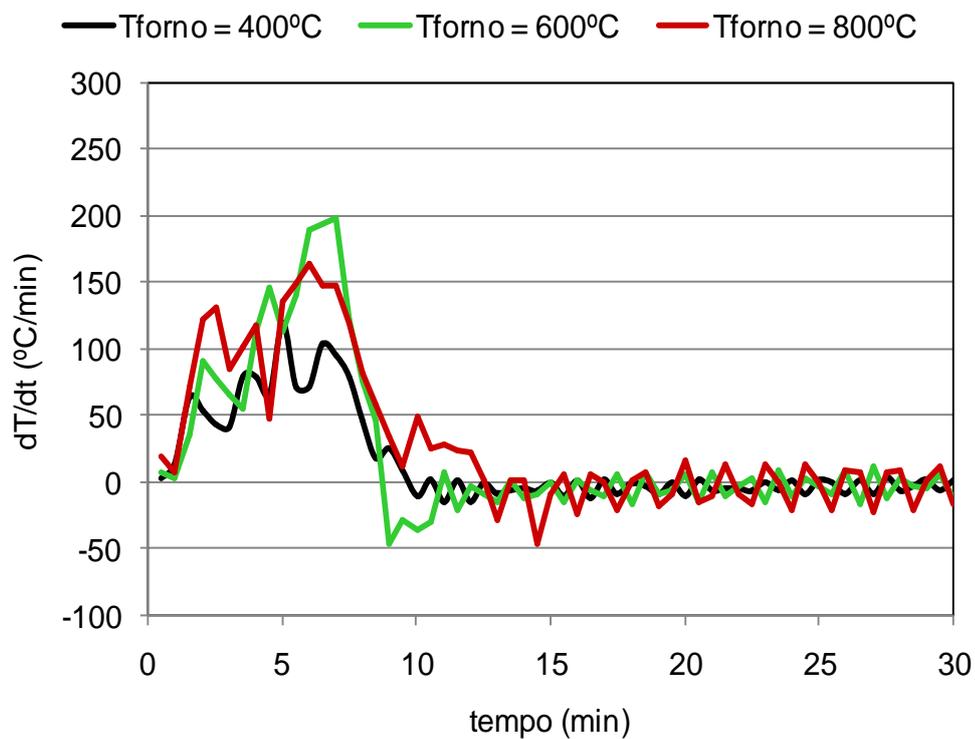
O aquecimento do meio reacional se deu por contato indireto, em decorrência da transmissão de calor entre a atmosfera interna do forno tubular e o reator. Assim, não houve controle das taxas de aquecimento praticadas. Nas figuras 22 a 25 são mostrados os comportamentos das taxas de aquecimento das amostras sólidas em função dos tempos e das temperaturas ajustadas (*setpoint*) como valores alvo para operação do forno tubular.

Figura 22 - Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 15 min



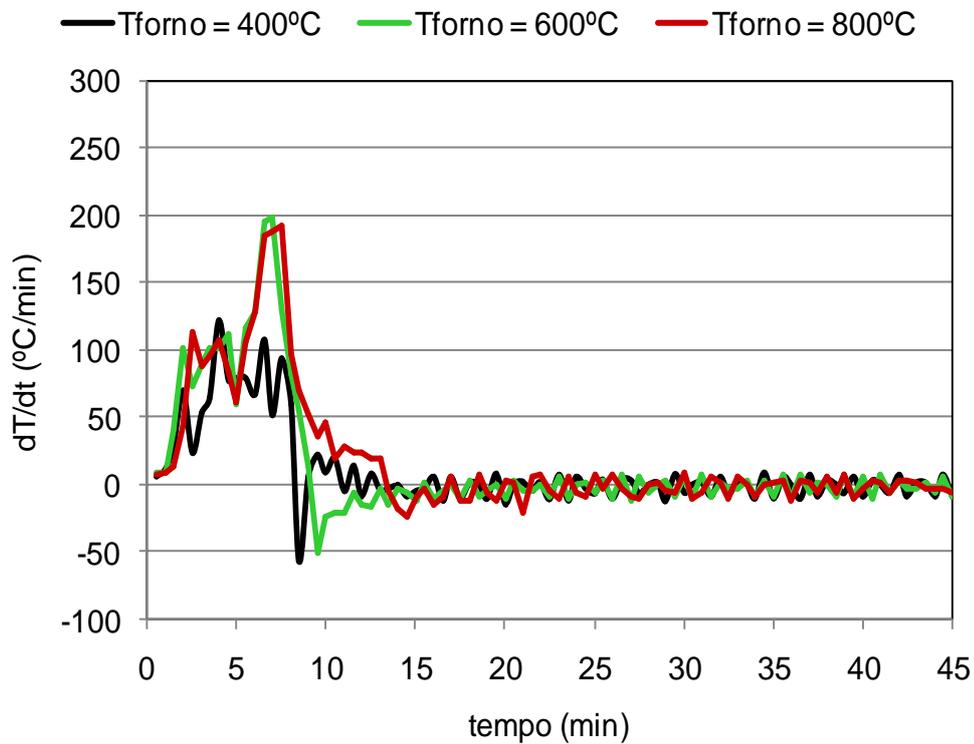
Fonte: Autor, 2018.

Figura 23 - Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 30 min



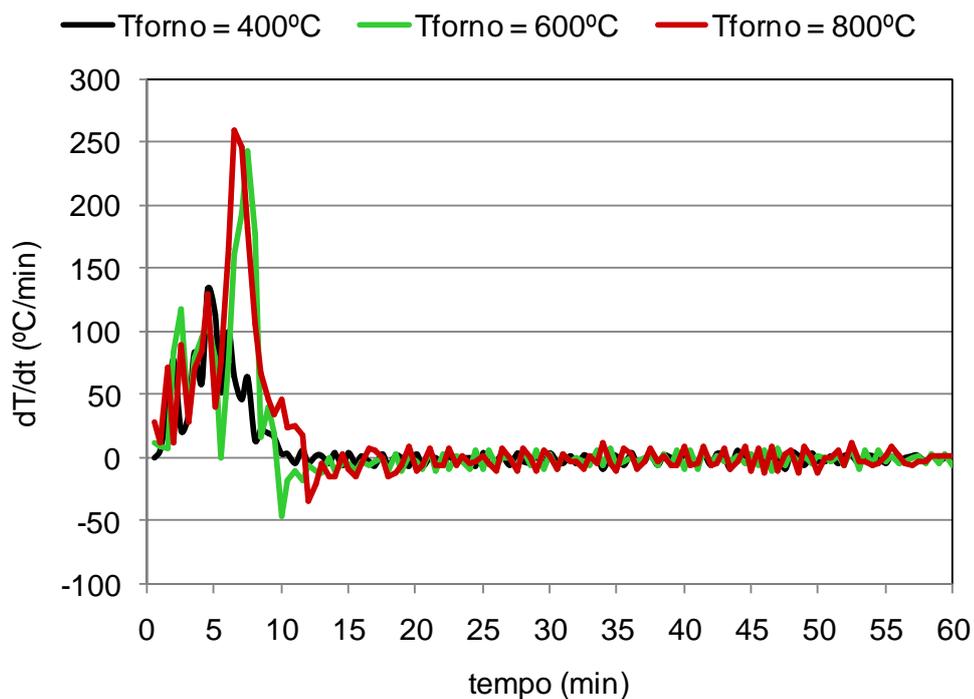
Fonte: Autor, 2018.

Figura 24 - Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 45 min



Fonte: Autor, 2018.

Figura 25 - Taxas de aquecimento para temperaturas do forno de 400°C, 600°C e 800°C em tempo de 60 min



Fonte: Autor, 2018.

Nota-se pelas figuras 22 a 25 que as taxas de aquecimento foram crescentes até aproximadamente 5 min, atingindo valores máximos e, a partir daí, decresceram até se anularem em tempos superiores a 10 min.

Independentemente dos tempos de operação, 15, 30, 45 e 60 min, as taxas de aquecimento tenderam a aumentar quando o forno foi ajustado a operar em temperaturas maiores, ou seja, as taxas de aquecimento foram maiores quando as temperaturas de *setpoint* foram fixadas em 600°C e 800°C, quando comparadas com as resultantes da temperatura de 400°C. No entanto, as taxas de aquecimento foram bastante semelhantes para 600°C e 800°C.

A contraposição das taxas de aquecimento com a distribuição das fases gasosa, líquida e sólida da Tabela 12 permitiu constatar que a taxa de aquecimento teve efeito secundário no processo de pirólise, nas condições estudadas.

Em taxas semelhantes obtidas com a temperatura do forno ajustada em 600°C e 800°C, as distribuições das fases foram bastante diferentes, de 12,9 a 16,9% para a fase gasosa, de 24,4 a 23,4% para a fase líquida e 62,7 a 59,8% para a fase sólida a 600°C, enquanto que para 800°C, os percentuais de gases foram de 15,4 a 30,1%, de líquidos de 22,1 a 14,9% e de coque de 62,5 a 55,0%. Isto é, taxas de aquecimento parecidas revelaram partições de produtos sensivelmente diferentes.

Por outro lado, taxas de aquecimento consideravelmente distintas obtidas com 15 min de operação produziram distribuição de produtos semelhantes. A 400°C, os percentuais das fases gasosa, líquida e sólida foram respectivamente de 10,6%, 23,5% e 65,9%. Já a 800°C, os valores em sequência foram 15,4%, 22,1% e 62,5%.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DA FASE GASOSA

Na Tabela 13 são mostradas as composições dos gases de pirólise em função do tempo de residência do sólido no reator e da temperatura de *setpoint* do forno.

Tabela 13 - Caracterização da fase gasosa gerada nos experimentos da pirólise.

Temperatura C°	Tempo (min)	X _{O2} (% v/v)	X _{CO2} (% v/v)	X _{CH4} (% v/v)	X _{C2} (% v/v)	X _{C3} (% v/v)	X _{C4} (% v/v)	X _{C5} (% v/v)
400	15	0,12	17,7	7,2	0,18	2,5	3,70	0,10
	30	0,14	12,0	6,8	0,13	2,1	2,10	0,10
	45	0,19	13,1	9,3	0,20	2,7	2,80	0,10
	60	0,32	5,9	6,8	0,20	2,1	3,00	0,00
600	15	0,28	7,3	14,5	0,20	3,2	2,60	0,00
	30	0,30	4,6	8,8	0,10	2,2	1,70	0,00
	45	0,34	5,5	5,1	0,10	1,2	1,00	0,00
	60	0,30	5,0	5,5	0,10	1,4	1,10	0,00
800	15	0,31	6,2	5,6	0,10	1,6	1,10	0,00
	30	0,28	6,2	6,4	0,10	1,5	1,10	0,00
	45	0,22	4,5	8,2	0,10	1,3	1,00	0,00
	60	0,26	4,6	2,9	0,00	0,07	0,60	0,00

Fonte: Autor, 2018.

Na Tabela 13 pode-se observar que a temperatura de pirólise e o intervalo de tempo no reator afetam significativamente a produção de gases, em especial a produção de hidrocarbonetos leves e gás carbônico. Porém, inicialmente é importante frisar os baixos percentuais de oxigênio (inferiores a 0,4%) nos gases de pirólise, para todas as condições experimentais, o que permite inferir que o processo de decomposição térmica do RSC ocorreu essencialmente em ausência de oxigênio.

Baixas temperaturas e curtos intervalos de tempo aparentaram favorecer a produção de CO₂ no dispositivo proposto. No entanto, autores que utilizaram o mesmo substrato relataram o aumento na produção de CO₂ com o aumento da temperatura (MURALIDHARA; MAGGIN; PHIPPS, 1982; SETHURAMAN, 2014). Esses valores de CO₂ encontrados a baixas temperaturas geralmente ocorrem em ambientes com alta concentração de CO e H₂O e com baixa concentração de hidrogênio (AIRES *et al.*, 2003). A reação que descreve a produção de CO₂ nestas condições:



Os percentuais máximos de metano, hidrocarbonetos das famílias do etano e propano ocorreram a 600°C e tempo de operação igual a 15 min. Em contrapartida o pico de concentração de butano e pentano ocorreram a 400°C e tempo de 15 minutos. A produção de metano aumentou de 7,2% para 14,5% com o aumento da

temperatura de 400°C para 600°C, sendo observado um declínio na sua concentração em temperaturas superiores (800°C). No entanto, é preciso lembrar que a quantidade da fase gasosa produzida aumentou com a elevação da temperatura.

A mais elevada porcentagem de C₄ obtida na temperatura de 400°C durante 15 minutos possivelmente ocorreu devido à reação de condensação de hidrocarbonetos menores, catalisada pelo cromo impregnado no carbono ativado (SETHURAMAN *et al.*, 2014).

A máxima fração de hidrocarbonetos leves, (C_xH_y) de 20,5%, foi obtida na temperatura de 600°C em um intervalo de tempo de 15 minutos. Sethuraman *et al.* (2014) conseguiram obter uma fração máxima de C_xH_y de 6,2% a 700°C, utilizando o mesmo substrato. Os diferentes parâmetros adotados na pirólise, equipamentos e quantidade de substrato no reator podem justificar a diferença encontrada. De acordo com Aires *et al.* (2003), os condensados orgânicos diminuem com a temperatura devido às reações de decomposição térmica, resultando na formação de produtos orgânicos de baixo peso molecular. Com a elevação da temperatura estes produtos são convertidos em H₂, CO e CH₄.

Segundo Sethuraman *et al.* (2014), o aumento da formação de C_xH_y pode ter ocorrido devido à combinação de hidrogênio com átomo de carbono do RSC, submetido a altas temperaturas, o que é menos provável em temperaturas menores. A diminuição dos C_xH_y em altas temperaturas deve-se à quebra das ligações C-H dos carbonos C₂ e C₃.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA

Os teores de cinza, de sólidos voláteis, de cromo total e de carbonos orgânicos totais obtidos nas análises laboratoriais da fração sólida são demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Caracterização do produto sólido quanto aos teores de cinza, sólidos voláteis, cromo e carbono orgânico total.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fração de Cinza (% p/p)	Fração de Voláteis (% p/p)	Teor de Cromo total (% p/p)	Teor de Carbono total (% p/p)
400	15	26,69	73,31	0,08	37,7
	30	23,70	76,30	0,11	35,4
	45	27,62	72,38	0,05	38,8
	60	26,14	73,86	0,08	39,8
600	15	35,83	64,17	0,06	30,0
	30	35,51	64,49	0,09	27,3
	45	33,60	66,40	0,09	26,0
	60	33,24	66,76	0,08	16,7
800	15	37,07	62,93	0,25	27,9
	30	36,33	63,67	0,11	29,0
	45	34,18	65,82	0,15	30,5
	60	34,39	65,61	0,20	27,3

Fonte: Autor, 2018.

Pode-se observar na Tabela 14 que a fração de cinzas aumentou com o aumento da temperatura, como observado em outros trabalhos disponíveis na literatura que utilizaram RSC (YILMAZ *et al.*, 2007; SIMIONI; DETMER, 2014). Em 400°C, aproximadamente dois terços de material volátil permaneceram no coque. Com o aumento da temperatura, pôde-se observar um decréscimo da matéria volátil. Isso ocorreu possivelmente devido à intensa eliminação de compostos voláteis durante as reações de pirólise, que por sua vez potencializaram as formações de gases e líquidos (SHARMA *et al.*, 2001).

Observou-se que, com o aumento da temperatura, ocorreu a diminuição do teor de carbono total, sendo o valor máximo de carbono total obtido a 400°C e 60 min (39,80%). Na temperatura de 400°C e tempo de 30 min houve a menor geração de cinzas (23,70%) e maior geração de voláteis (76,30%). Já a 800°C e 60 min, ocorreu um aumento na geração de cinzas (34,39%) e uma redução de voláteis (65,61%).

O teor de cromo total foi bastante baixo, com valor médio de 0,11%, que sugere o emprego desse material como combustível sólido.

A estimativa do poder calorífico superior (PCS) do RSC bruto ficou em 20,65 MJ/Kg.

Na Tabela 15 pode ser analisado o valor do poder calorífico superior (PCS) da fração sólida obtida pela pirólise do RSC, para diferentes condições operacionais.

Tabela 15 - Estimativa do poder calorífico superior (PCS) do produto sólido da pirólise.

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	PCS (MJ/kg)
400	15	24,55
	30	24,23
	45	24,79
	60	25,38
600	15	20,33
	30	19,43
	45	19,28
	60	16,05
800	15	19,39
	30	19,90
	45	20,78
	60	19,61

Fonte: Autor, 2018.

Na Tabela 15 pode-se verificar que em temperaturas inferiores a fração sólida obtida após pirólise do RSC apresentou maior poder calorífico. Com o aumento da temperatura, a fração sólida teve seu poder calorífico reduzido pelo aumento dos conteúdos de cinzas. Na temperatura de 400°C e tempo de 60 min, a fração sólida apresentou maior poder calorífico, o equivalente a 25,38 MJ/kg, estes resultados indicaram que após a pirólise deste experimento, a fração sólida obtida apresentou poder calorífico superior ao RSC, referenciado na literatura.

O coque obtido a partir da pirólise pode ser usado como combustível, no entanto, outras aplicações também podem ser encontradas na literatura, por exemplo, como adsorvente barato ou dipostos com mais segurança em aterros licenciados, uma vez que os metais pesados presentes no carvão são relativamente resistentes à lixiviação natural (YILMAZ *et al.*, 2007).

Além disso, caso a fração sólida não seja reaproveitada, rejeitos com menores massas ou volumes necessitam também de menores áreas de disposição e custos mais reduzidos de aterramento ou transporte. A produção de gás pode ser utilizada na própria sustentação da pirólise (SANTOS, 2013).

Os parâmetros operacionais do processo podem ser configurados buscando produzir maior fração de gases ou sólidos, conforme as necessidades do mercado. Estratégias para o gerenciamento de resíduos sólidos e seu aproveitamento energético possibilitam reduzir o impacto ambiental causado pelo seu descarte inapropriado.

Pôde-se observar nos experimentos, que maior produção de combustível sólido ocorreu com a temperatura de 400°C no tempo de 15 min, pois 65,9% (p/p) do RSC foi convertido a coque (Tabela 12), que continha 26,69% (p/p) de cinzas (Tabela 14). Caso o coque fosse utilizado como combustível, o subproduto sólido seria formado por cinzas que representaria uma redução de 82,41% (p/p) em relação ao RSC inicial. Isto é, partir-se-ia de um resíduo sólido perigoso (RSC) sem valor agregado e após sua pirólise e posterior incineração *in situ* ou *ex situ* do produto sólido (coque) com valor agregado, o resíduo sólido perigoso (cinza) gerado equivaleria a 17,59% da massa inicial, que deveria ser encaminhado para disposição final.

Considera-se a urgência e as recomendações da legislação sobre resíduos sólidos e as permissões das regularizações da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), e Agência Nacional de Petróleo (ANP), o processo pode ser energeticamente autossustentável, ou gerador de excedente de energia, o que desperta interesse do ponto de vista científico e prático. O coque tem grande aplicabilidade em processos industriais, principalmente devido às suas propriedades adsorventes, que podem ser otimizadas com o controle da temperatura e tempo de permanência no reator. Os gases pirolíticos apresentam grande potencial de aproveitamento, principalmente pelo seu poder energético, além disso, podem ser utilizados no processo de secagem da biomassa e na geração de energia.

O PCS e a composição química dos combustíveis sólidos são propriedades importantes que definem o conteúdo energético, que podem determinar o uso limpo e eficiente desses combustíveis.

6 CONCLUSÕES

A utilização da pirólise como uma estratégia de gerenciamento do RSC apresentou resultados promissores, pois potencialmente pode-se reduzir em cerca de 82% a massa de resíduo sólido perigoso a ser encaminhada para disposição final, caso a pirólise do RSC esteja acoplada à incineração do coque produzido, e geração concreta de gases combustíveis, possibilitando o seu aproveitamento energético. Nesse contexto, concluiu-se que:

- É possível maximizar a produção de gases, líquidos ou sólidos a partir da definição apropriada das condições operacionais. Temperaturas internas do reator na faixa dos 500°C e tempos de permanência do sólido no reator de 15 e 30 min. privilegiaram a formação de coque, que representou de cerca de 66% (p/p) da massa de RSC alimentada e o poder calorífico superior de aproximadamente 24 MJ/kg. Já temperaturas internas do reator ao redor de 900°C e tempos de residência do sólido de 30 e 60 min potencializaram a formação de gases com 30,10% (p/p) do RSC processado.

- Os percentuais de oxigênio (inferiores a 0,34% v/v) presentes nos gases de pirólise permitiram comprovar que os ensaios de decomposição térmica das amostras de RSC foram realizados essencialmente em ambiente isento de oxigênio.

- A elevação da temperatura interna do reator de aproximadamente 500°C para em torno de 900°C fez com que, ao mesmo tempo, a formação de gases fosse aumentada de 11% (p/p) para 30% (p/p) do RSC tratado. A máxima fração de hidrocarbonetos leves (C_xH_y) de 20,5% (v/v) nos gases de pirólise foi obtida na temperatura de 600°C e 15 min de permanência do sólido no reator.

- A contraposição de diferentes taxas de aquecimento com a distribuição das fases gasosa, líquida e sólida permitiu constatar que a taxa de aquecimento teve efeito secundário no processo de pirólise, nas condições estudadas.

- Os teores de cromo total inferiores a 0,25% p/p e poderes caloríficos superiores próximos a 20-25 MJ/kg no coque produzido sugerem o seu uso como combustível, em alinhamento com o aproveitamento energético de resíduos, preconizado na Política Nacional de Resíduos Sólidos.

REFERÊNCIAS

ABQ TIC. Guia brasileiro do couro: dados estatísticos. Estância Velha, 2012. Disponível em: <<http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/dados-estatisticosano=2012>>. Acesso em: 10 março. 2018

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS - ANP. **Bicombustíveis**. 2010. Disponível em<<http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=8t4=&a=&os=&cachebust=1298377581721>> Acesso em: 20 março 2018.

AIRES, R. D. *et al.* Pirólise. III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduo Sólido- Classificação**, Norma Brasileira. Rio de Janeiro, 2004.

BAPTISTA, F. P.. Avaliação da exposição ambiental ao cromo na população residente no entorno de curtumes em Rondônia. 2012. 98 f. **Dissertação (Mestrado em Saúde Pública)** - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2012.

BASEGIO, T. Estudo da utilização da cinza da serragem de couro curtido ao cromo para a obtenção de materiais refratários. Porto Alegre-RS: UFRGS, 1997. 81 p. **Dissertação (Mestrado)**: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Porto Alegre.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis practical design. **Elsevier, Oxford**, 365p. 2010.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3. p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

CHAMON, R. C.; CARDOSO, R.; BARROS, C. F. Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, introduzindo uma nova tecnologia para o cenário brasileiro: **Pirólise Lenta a Tambor Rotativo**, I Congresso Fluminense de Engenharia, Tecnologia e Meio Ambiente 2013.

CICB, Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. **O couro e o curtume brasileiro**. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/?pageid=6369>. Acesso em: 01 nov. 2017.

COBRASIL. O processo é dividido em três estágios fundamentais. Disponível em: <http://www.cobrasil.com.br/pt/nosso-processo> Acesso em 02 nov. 2017.

COLLINS C. H.; BRAGA G. L.; BONATO P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 4. ed. Editora da Unicamp. 277p. 1990.

DAUDT, R. H. S.; GRUSZYNSKI, C.; KÄMPF, A. N. Uso de resíduos de couro wet-blue como componente de substrato para plantas. **Ciência Rural**, v. 37, n. 1, p. 91-96, 2007.

DETTMER, A, Dissertação de Mestrado. **Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos das indústrias calçadistas visando o curtimento de peles**. 2008. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DINIZ, J. *et al.* Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, v. 26, n. 2, p. 25, 2004.

FERREIRA, B. S. Desenvolvimento de uma estrutura metodológica para Avaliação de Desempenho Ambiental (ADA) do processo de fabricação do couro. 2017. 139p. **Dissertação (Mestrado em Administração)** - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2017.

GIL, R. R. *et al.* Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of activated carbon by thermo chemical processes. In: **1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy**. 2009.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, p. 9.- 52, 1999.

LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluída os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. Brasília. (2010). Disponível em http://fld.com.br/catadores/pdf/politica_residuos_solidos.pdf. Acesso em: 01, nov. 2017.

Manual de aplicação para a produção de couros. Portal: **MK Química do Brasil**. 3 ed. 119p. 2015.

MELLA, B. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletro coagulação. 2013. 106p. **Dissertação (Mestrado em Engenharia)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

METZ, L. E. G. et.al. 5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA INDÚSTRIA COUREIRA São Leopoldo. **Auditório Central**. Rio Grande do Sul: UNISINOS, 2013. p. 3, ref. 4.1.1.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE ICLEI. **Planos de gestão de resíduos sólidos: manual de orientação**, 157 p. Brasília, 2012.

MONTEIRO, J. H. P. et. al., **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**, Rio de Janeiro, R. J, IBAM, 2001. Disponível em <<http://www.resol.com.br/cartilha4/manual.pdf>> Acesso em 02 fev 2018.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. Revisão bibliográfica no âmbito internacional **Estado da arte tecnológico em processamento do couro**: Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 242 p. 2003.

MÜLLER, Geraldo. Empresas líderes, poder econômico e pequenos produtores na cadeia agroindústria de carnes no Brasil. *Informações Econômicas*, São Paulo, v.26, n.9 set. 1995

MURALIDHARA, H. S.; MAGGIN, B.; PHIPPS, H. Conversion of tannery waste to useful products. **Resources and Conservation**, v. 8, n. 1, p. 43-59, 1982.

PACHECO, J. W. F. Curtumes: série P+L. São Paulo: **CETESB**, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 01 nov. 2017.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fueis**. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005.

PISANI, R. JR. Sistemas de Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos. **Pirólise**. São Carlos. p. 33 - 51, 2015. Curso de extensão.

PORTARIA ANP nº 240 de 25 de agosto de 2003. **Agencia Nacional do Petróleo - ANP**. Dispõe sobre a utilização de combustíveis não especificados no País. Brasília, 2003.

RESOLUÇÃO ANEEL nº 482, de 17 de abril de 2012. Estabelece as condições gerais para o acesso de micro geração e minigeração distribuída aos sistemas de distribuição de energia elétrica. Brasília, (2012). Disponível em <<http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>> Acesso em 27 de Abril de 2018.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Brasília, (2002). Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>>. Acesso em 02 de Novembro de 2017.

RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R. Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 979-983, 2011.

RODRIGUES, V., COSENZA, C. A. N., BARROS, C. F., KRYKHTINE, F., FORTES, L. E. N. S. Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos e Produção de Energia: Análise de Legislação para Viabilidade Econômica de Soluções Conjuntas. **XI Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 1-10, 2014.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB: **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. São Paulo, 2015.132 p.

SANGEETH, M. G., SARAVANAKUMAR, M. P., PORCHEL, P. Journal of applied sciences in environmental sanitation **Pollution potential of chrome shaving generated in tanning process**, v. 5, p. 11-15, 2009.

SANTOS, C. E. Potencial de desenvolvimento de bio combustível produzido a partir de bio-óleo da pirólise de papel moeda descartado. 2014, 89p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2014.

SANTOS, K. G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. 166p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SANTOS, N. A. V. Pirólise rápida de co-produtos do processo produtivo do biodiesel: **Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**. 2013. 162p. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SETHURAMAN, C.; SRINIVAS, K.; SEKARAN, G. Double pyrolysis of chrome tanned leather solid waste for safe disposal and products recovery. **International Journal of Scientific and Engineering Research**, v. 4, n. 11, p. 61-67, 2013.

SETHURAMAN, C.; SRINIVAS, K.; SEKARAN, G. Production of Short Chain Aliphatic Hydrocarbon Fuel Gases - A new Renewable Energy Sources from Chrome Tanned Leather Wastes by Pyrolysis. **International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology**, v. 1, p. 22-32, 2014.

SHARMA, R.; WOOTEN, J.; BALIGA, V.; HAJALIGOL, M. **Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars.** *Fuel*, v. 80, p. 1825-1836, 2001.

SIMIONI, T.; DETMER, A. Pirólise de resíduo de couro curtido ao cromo em reator de leito fluidizado. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 7706-7713, 2014.

SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. 2009.

SILVA, J. Relatório de Projeto de Pesquisa - **Tecnologia de Pirólise de resíduos sólidos - Descarte de papel moeda do Banco Central do Brasil.** 2012. 33f. São Leopoldo. 2012.

SILVA, R. C. **Utilização de Rejeitos de Couro *Wet Blue* na alimentação de Ruminantes: Potencialidades Nutricionais e Patológicas.** 2007. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

YILMAZ, O. K, CEM, K., MITHAT, Y., MEHMET, S., JALE, Y., Conversion of leather wastes to useful products. **Resources, Conservation and Recycling**, 2007. 12f. Issue. 2007.

APÊNDICE A

Tabela A1 - Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 15 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,43	100
fase sólida	2,92	65,9
fase líquida	1,04	23,5
fase gasosa	0,47	10,6

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A2 - Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 30 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,12	100
fase sólida	2,70	65,5
fase líquida	0,96	23,3
fase gasosa	0,46	11,2

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A3 - Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 45 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,16	100
fase sólida	2,58	62,1
fase líquida	0,98	23,5
fase gasosa	0,60	14,4

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A4 - Resultados de partição na temperatura de 400°C e tempo de 60 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,09	100
fase sólida	2,50	61,1
fase líquida	0,87	21,3
fase gasosa	0,72	17,6

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A5 - Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 15 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,18	100
fase sólida	2,62	62,7
fase líquida	1,02	24,4
fase gasosa	0,54	12,9

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A6 - Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 30 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,36	100
fase sólida	2,72	62,4
fase líquida	1,05	24,1
fase gasosa	0,59	13,5

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A7 - Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 45 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,05	100
fase sólida	2,44	60,2
fase líquida	0,96	23,7
fase gasosa	0,65	16,1

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A8 - Resultados de partição na temperatura de 600°C e tempo de 60 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,15	100
fase sólida	2,48	59,7
fase líquida	0,97	23,4
fase gasosa	0,70	16,9

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A9 - Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 15 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,08	100
fase sólida	2,55	62,5
fase líquida	0,90	22,1
fase gasosa	0,63	15,4

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A10 - Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 30 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,02	100
fase sólida	2,35	58,5
fase líquida	0,76	18,9
fase gasosa	0,91	22,6

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A11 - Resultados de partição na temperatura de 800°C e tempo de 45 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	3,58	100
fase sólida	2,03	56,7
fase líquida	0,61	17,0
fase gasosa	0,94	26,3

Fonte: Autor, 2018.

Tabela A12 - Resultados de partição na temperatura de 800°C e o tempo de 60 min.

Amostra	Massa (g)	Porcentagem (% p/p)
RSC	4,02	100%
fase sólida	2,21	55,0
fase líquida	0,60	14,9
fase gasosa	1,21	30,1

Fonte: Autor, 2018.

Tabela - B1 Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 400°C, em tempos variados.

	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Tempo (min.)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)
0,0	21	25	27	29
0,5	25	27	30	29
1,0	37	34	36	32
1,5	71	66	51	52
2,0	106	93	86	91
2,5	125	115	98	102
3,0	148	136	125	119
3,5	184	176	157	161
4,0	235	216	218	191
4,5	265	249	257	258
5,0	297	309	297	315
5,5	336	345	337	341
6,0	383	381	371	391
6,5	395	433	425	423
7,0	459	481	451	446
7,5	510	521	498	478
8,0	518	544	503	485
8,5	531	553	509	496
9,0	546	566	511	506
9,5	545	571	514	514
10,0	548	566	519	516
10,5	558	567	529	518
11,0	563	560	527	516
11,5	562	561	530	519
12,0	565	554	534	517
12,5	563	554	533	518
13,0	566	550	532	519
13,5	565	547	531	517
14,0	564	545	531	519
14,5	564	542	527	516
15,0	563	542	525	518
15,5		537	524	516
16,0		538	527	517
16,5		532	521	516
17,0		533	524	513
17,5		529	519	515
18,0		529	520	512
18,5		528	520	513

Continua

				Continuação
19,0	524	515	513	
19,5	524	519	510	
20,0	519	512	512	
20,5	520	512	509	
21,0	517	513	509	
21,5	515	511	509	
22,0	513	512	506	
22,5	510	507	507	
23,0	510	511	505	
23,5	507	505	505	
24,0	508	508	505	
24,5	504	507	502	
25,0	505	504	504	
25,5	505	506	502	
26,0	501	501	501	
26,5	502	503	502	
27,0	498	505	499	
27,5	500	502	501	
28,0	497	502	500	
28,5	496	503	498	
29,0	497	497	499	
29,5	494	501	496	
30,0	495	498	498	
30,5		498	497	
31,0		499	495	
31,5		495	496	
32,0		498	494	
32,5		495	495	
33,0		496	495	
33,5		496	496	
34,0		491	492	
34,5		496	493	
35,0		491	494	
35,5		494	491	
36,0		494	493	
36,5		489	491	
37,0		493	490	
37,5		489	492	
38,0		491	489	
38,5		491	490	
39,0		488	490	
39,5		491	488	
40,0		487	490	

Continua

	Continuação	
40,5	489	489
41,0	489	487
41,5	486	489
42,0	490	486
42,5	486	488
43,0	487	489
43,5	488	485
44,0	484	488
44,5	488	487
45,0	484	485
45,5		484
46,0		484
46,5		485
47,0		487
47,5		483
48,0		485
48,5		486
49,0		483
49,5		485
50,0		484
50,5		483
51,0		484
51,5		482
52,0		483
52,5		484
53,0		482
53,5		483
54,0		484
54,5		484
55,0		482
55,5		483
56,0		482
56,5		482
57,0		483
57,5		484
58,0		483
58,5		484
59,0		483
59,5		483
60,0		483

Fonte: Autor, 2018.

Tabela B2 - Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 600°C, em tempos variados.

	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Tempo (min.)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)
0,0	22	25	25	25
0,5	33	29	30	31
1,0	36	31	35	36
1,5	60	49	55	40
2,0	117	95	106	82
2,5	152	134	143	141
3,0	196	167	188	157
3,5	262	195	239	197
4,0	309	252	290	245
4,5	349	325	346	299
5,0	391	382	376	239
5,5	459	452	434	339
6,0	513	547	498	377
6,5	536	644	596	458
7,0	580	743	695	555
7,5	590	804	760	677
8,0	638	842	801	766
8,5	689	865	829	774
9,0	739	842	836	794
9,5	779	828	811	804
10,0	811	810	799	781
10,5	826	795	789	772
11,0	799	799	779	767
11,5	788	789	776	758
12,0	775	788	769	755
12,5	762	784	761	750
13,0	761	777	760	744
13,5	753	778	753	744
14,0	749	772	752	739
14,5	747	768	749	737
15,0	740	768	743	735
15,5		761	744	730
16,0		762	739	729
16,5		759	737	726
17,0		754	737	725
17,5		757	732	725
18,0		749	734	720
18,5		753	730	722

Continua

	Continuação		
19,0	749	728	717
19,5	746	728	718
20,0	749	723	717
20,5	742	725	713
21,0	746	723	716
21,5	741	721	711
22,0	740	721	713
22,5	742	717	709
23,0	735	720	710
23,5	740	715	709
24,0	735	715	705
24,5	737	716	708
25,0	736	713	704
25,5	732	715	707
26,0	737	710	704
26,5	729	714	704
27,0	735	708	704
27,5	729	711	700
28,0	731	708	703
28,5	730	708	700
29,0	728	710	703
29,5	731	706	699
30,0	725	709	701
30,5		704	697
31,0		708	699
31,5		704	698
32,0		705	698
32,5		704	697
33,0		703	694
33,5		705	697
34,0		701	694
34,5		703	698
35,0		699	695
35,5		703	694
36,0		698	694
36,5		702	693
37,0		699	693
37,5		700	694
38,0		700	691
38,5		696	693
39,0		700	690
39,5		696	693
40,0		699	689

Continua

	Continuação	
40,5	694	692
41,0	698	688
41,5	695	691
42,0	697	689
42,5	696	690
43,0	965	689
43,5	696	688
44,0	693	689
44,5	696	687
45,0	692	689
45,5		686
46,0		689
46,5		684
47,0		688
47,5		685
48,0		687
48,5		686
49,0		687
49,5		685
50,0		686
50,5		686
51,0		685
51,5		686
52,0		683
52,5		687
53,0		683
53,5		686
54,0		683
54,5		686
55,0		685
55,5		686
56,0		684
56,5		683
57,0		683
57,5		684
58,0		682
58,5		684
59,0		682
59,5		684
60,0		681

Fonte: Autor, 2018.

Tabela B3 - Resultados das coletas, dos dados referentes à temperatura interna do reator.com a temperatura externa de 800°C, em tempos variados.

	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.
Tempo (min.)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)	Temperatura (C°)
0,0	23	22	21	22
0,5	28	32	25	36
1,0	112	36	30	42
1,5	145	72	37	78
2,0	197	133	59	84
2,5	229	199	116	129
3,0	284	242	160	143
3,5	345	293	208	178
4,0	400	352	262	221
4,5	484	376	304	286
5,0	584	444	335	306
5,5	699	519	388	344
6,0	802	601	452	427
6,5	865	675	545	557
7,0	894	749	639	680
7,5	918	809	735	771
8,0	934	850	784	824
8,5	946	879	819	858
9,0	928	896	845	881
9,5	922	902	863	898
10,0	918	927	886	921
10,5	909	940	896	933
11,0	907	954	910	946
11,5	908	966	922	955
12,0	902	977	934	938
12,5	899	978	944	928
13,0	900	964	954	926
13,5	899	965	952	919
14,0	894	963	943	912
14,5	896	943	931	914
15,0	894	939	927	910
15,5		942	926	903
16,0		930	919	901
16,5		933	915	905
17,0		933	918	908
17,5		923	912	908
18,0		924	906	901
18,5		928	910	895

Continua

Continuação			
19,0	919	907	892
19,5	915	901	897
20,0	923	903	892
20,5	916	904	889
21,0	911	894	893
21,5	918	897	890
22,0	914	901	887
22,5	906	899	891
23,0	913	894	888
23,5	913	897	889
24,0	903	894	887
24,5	910	890	886
25,0	910	894	887
25,5	900	893	885
26,0	905	897	880
26,5	909	896	884
27,0	898	892	884
27,5	902	887	879
28,0	907	887	883
28,5	897	888	883
29,0	898	886	878
29,5	904	883	881
30,0	896	888	882
30,5		883	878
31,0		880	880
31,5		883	879
32,0		884	878
32,5		879	874
33,0		882	875
33,5		882	873
34,0		878	879
34,5		878	877
35,0		879	872
35,5		881	876
36,0		875	878
36,5		877	874
37,0		878	873
37,5		875	877
38,0		878	876
38,5		875	877
39,0		879	874
39,5		874	871
40,0		873	876

Continua

	Continuação	
40,5	875	873
41,0	876	871
41,5	873	876
42,0	875	873
42,5	877	871
43,0	878	875
43,5	877	871
44,0	876	870
44,5	875	875
45,0	872	870
45,5		874
46,0		868
46,5		873
47,0		868
47,5		870
48,0		873
48,5		867
49,0		872
49,5		872
50,0		866
50,5		871
51,0		866
51,5		869
52,0		866
52,5		872
53,0		871
53,5		870
54,0		867
54,5		865
55,0		866
55,5		871
56,0		872
56,5		870
57,0		867
57,5		866
58,0		865
58,5		866
59,0		867
59,5		868
60,0		869

Fonte: Autor, 2018.