

UNIVERSIDADE DE SANTA CRUZ DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
MESTRADO OU DOUTORADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GESTÃO E TECNOLOGIA AMBIENTAL

FABRICIO WEISS

**PIRÓLISE PARA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS COM PASSIVO AMBIENTAL
DE ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COM ÊNFASE NA GERAÇÃO DE
BIOCHAR**

Santa Cruz do Sul

2019

FABRICIO WEISS

**PIRÓLISE PARA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS COM PASSIVO AMBIENTAL
DE ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COM ÊNFASE NA GERAÇÃO DE
BIOCHAR**

Dissertação ou Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para o título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador (a): Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Co-orientação: Prof^a Dra^a. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Santa Cruz do Sul
2019

PIRÓLISE PARA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS COM PASSIVO AMBIENTAL DE ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COM ÊNFASE NA GERAÇÃO DE BIOCHAR

RESUMO

Com o crescimento do consumo em nível mundial, as empresas necessitam adequar as suas produções a fim de atender determinados mercados. Isso se reflete diretamente nos passivos ambientais oriundos dessa produção. Uma Fundação localizada no centro do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, gerencia passivos de inúmeras empresas de diversos setores da economia, dispondo os resíduos sólidos em células de aterro para resíduos industriais perigosos – ARIPE, a fim de garantir o atendimento à legislação ambiental pertinente, mas também procura minimizar os riscos dos impactos ambientais negativos. Neste sentido, os estudos de pirólise tornam-se cada vez mais promissores, transformando aquelas células de resíduos em “poupanças” de materiais com alto valor energético, compatíveis com o emprego de pirólise, visando a geração de energia e produção de biochar. Este estudo visa a avaliação da pirólise para o resíduo reciclável Classe IIA, segundo a NBR 10.004/2004. Trata-se de um resíduo sem características de periculosidade, com elevado poder calorífico, na ordem de 6025 cal g^{-1} , 40% m/m de plástico, 25% m/m de papel/papelão, 25% m/m de espumas e borrachas sintéticas e 10% m/m de tecido de algodão e tripas de celulose. Optou-se pela pirólise a baixa temperatura (350°C) com taxa de aquecimento de $2,75^\circ\text{C}$ por minuto; com 120 minutos como tempo necessário para atingir patamar de 350°C , permanecendo por mais 30 minutos nesta temperatura, totalizando então 150 minutos. Em cada ensaio procurou-se determinar o Poder calorífico. Foi utilizado 10 gramas de cada um dos materiais segregados, obedecendo a composição indicada anteriormente. Nos ensaios onde foram utilizados catalisador, foi acrescido 25% de catalisador m/m (2,5 gramas), perfazendo o total de 12,5 gramas. Foi empregado um reator do tipo leito, com zona de aquecimento com resistência de 1800W, 220 V - 26,89 ohms, 8,18 A e $2,59 \text{ W cm}^{-1}$. Foram determinados os valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Útil (PCU) das amostras de resíduos bruto, biochar com e sem catalisador, além das análises de cloretos e metais, sendo estes: alumínio, antimônio, bário, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo total, ferro, magnésio, manganês, níquel, potássio, prata, sódio e zinco. Resultados apontaram o aumento da concentração de alguns metais, como alumínio, níquel e zinco. Já o PCU de todas as amostras não apresentou significativa redução e mesmo após o processo de pirólise, permaneceu em torno de 4227 cal g^{-1} para o biochar sem catalisador e 5473 cal g^{-1} para as amostras com catalisador. Os elementos cromo, níquel merecem controle das proporções de uso do biochar, para formulação de adubo, seguindo os limites do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA). O biochar tem possibilidades de aplicações, além da formulação de adubos, pois pode atuar controlando a disponibilidade de nutrientes no solo e, reduzindo perdas nas áreas de plantio, além do uso como suporte catalítico em reações de degradação de poluentes, tanto em meio líquido, ar e solo.

Palavras-chave: Resíduos Industriais. Recuperação de Aterro. Pirólise. Biochar.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3. METODOLOGIA	22
3.1 Caracterização do local de amostragem	22
3.2 Preparação das amostras.....	24
3.3 Ensaios de Pirólise.....	24
3.4 Caracterizações analíticas.....	26
4. ARTIGO 1 - PRODUÇÃO DE <i>BIOCHAR</i> COM PROCESSO DE PIRÓLISE PARA O TRATAMENTO DE PASSIVOS DE ATERROS INDUSTRIAIS: ANÁLISE DE CICLO DE VIDA, DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS LIMPAS E SUSTENTABILIDADE	28
5. ARTIGO 2 - PIRÓLISE PARA RECUPERAÇÃO DE ÁREAS COM PASSIVO AMBIENTAL DE ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COM ÊNFASE NA GERAÇÃO DE <i>BIOCHAR</i>	55
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS GERAIS	75
7. REFERÊNCIAS	76

1. INTRODUÇÃO

A capacidade do meio ambiente em suportar consequentes impactos de causa antrópica, estão chegando a níveis preocupantes.

Entre tantas outras causas, a geração e consequente descarte de resíduos estão relacionadas aos maiores problemas ambientais a nível mundial.

O aumento da população demanda cada vez mais a necessidade de produção de bens de consumo, que via de regra, estão acondicionados em embalagens plásticas, metálicas e até mesmo em papel.

Quando o foco é somente nos resíduos domésticos urbanos, a responsabilidade no Brasil, recai sobre o poder público. Já para os resíduos gerados dentro dos processos produtivos, a responsabilidade de gestão é do gerador, como determina a Lei Federal nº 12305 de 02 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010).

A mesma Lei, define que esta responsabilidade não se encerra no momento em que os resíduos deixam a área da empresa, mas sim é co-responsável até a eliminação deste passivo.

Com o aumento da pressão mundial para a uma visão *ecofriendly* das empresas, agregada a criteriosos métodos de auditorias ambientais como as necessárias a família ISO 14.000, e pelo enrijecimento das leis ambientais, tais empresas buscaram através do estudo de viabilidade técnica e econômica, alternativas que eliminem esse passivo.

O setor produtivo nacional vem constantemente sendo onerado nos seus processos de produção. Neste sentido, os custos com a destinação final de resíduos sólidos compõem uma fração que passa a ser considerada cada vez mais na composição dos preços dos produtos.

A legislação ambiental brasileira, principalmente pela PNRS (BRASIL, 2010), reforçou a necessidade de reciclagem dos mais diversos tipos de resíduos, reafirmando a corresponsabilidade dos seus geradores pelo correto gerenciamento e destinação dos mesmos.

O risco de exposição negativa da marca, relacionado com crimes contra o meio ambiente, promoveram a importação/desenvolvimento de tecnologias usadas em outros continentes.

Essa preocupação não está ligada somente aos resíduos gerados comumente nos processos produtivo. Ganha cada vez mais importância os passivos ambientais existentes, seja na forma de estocagem dentro das empresas, seja na forma de disposição em aterros de resíduos industriais perigosos - ARIPE.

Assim, foi criada uma Fundação, com intuito de centralizar e dar um destino adequado para os resíduos gerados nos processos industriais de um grupo de empresas.

O passivo existente na sua área é composto pelo armazenamento de resíduos perigosos Classe I e resíduos inertes Classe II-A e II-B, conforme NBR 10.004 (ABNT, 2004) em valas especificamente construídas, atendendo a legislação pertinente.

A Direção desta Fundação sempre tratou desse armazenamento como forma temporária de gerir os resíduos gerados pelas empresas associadas, aguardando uma tecnologia para a retirada deste passivo, e assim poder destiná-lo de forma ambientalmente correta. Visão corroborada pelas empresas associadas que possuem suas matrizes em países Europeus, cuja rigidez na gestão dos resíduos, já impunha maior rigor na destinação final daqueles resíduos.

Com a mudança do cenário econômico nacional, em meados da década de 2010, promoveu-se o crescimento da indústria da construção civil, gerando uma demanda por cimento cada vez maior.

A destinação de grande parte dos resíduos perigosos das indústrias do sul do País, tinha como endereço as empresas de blendagem, com posterior destinação de co-processamento em indústrias cimenteiras.

Com a queda do setor da Construção Civil e conseqüentemente a redução na demanda por cimento, a vulnerabilidade desta forma de tratamento começou a afetar as empresas que até então viam neste nicho uma facilidade na destinação. A redução na produção de cimento gerou conseqüentemente a redução da aceitação de resíduos, culminando com a elevação dos custos de destinação, desenvolvendo interesse na busca de outras soluções tecnológicas para tratamento dos resíduos.

Algumas tecnologias que até então eram apenas estudadas em artigos científicos, começaram a circular dentro do cenário industrial. Dentre elas a combustão dos resíduos em fornos, a gaseificação e a pirólise (WANG *et al.*, 2019).

Os mais diversos fatores estão atrelados ao tratamento do passivo existente nas dependências da Fundação, dentre eles, a grande gama de resíduos, das mais diversas fontes geradoras.

A literatura enfatiza o que todos os técnicos já sabem: Aterros Sanitários e Aripes são formas temporárias de armazenamento de resíduos, para que, com o desenvolvimento de tecnologias, possam recuperar esse passivo ambiental, retirando o valor energético contido neles e reduzindo os riscos ambientais decorrentes de contaminações, sejam por chorume, sejam pela poluição atmosférica (KALYANI; PANDEY, 2014; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2018).

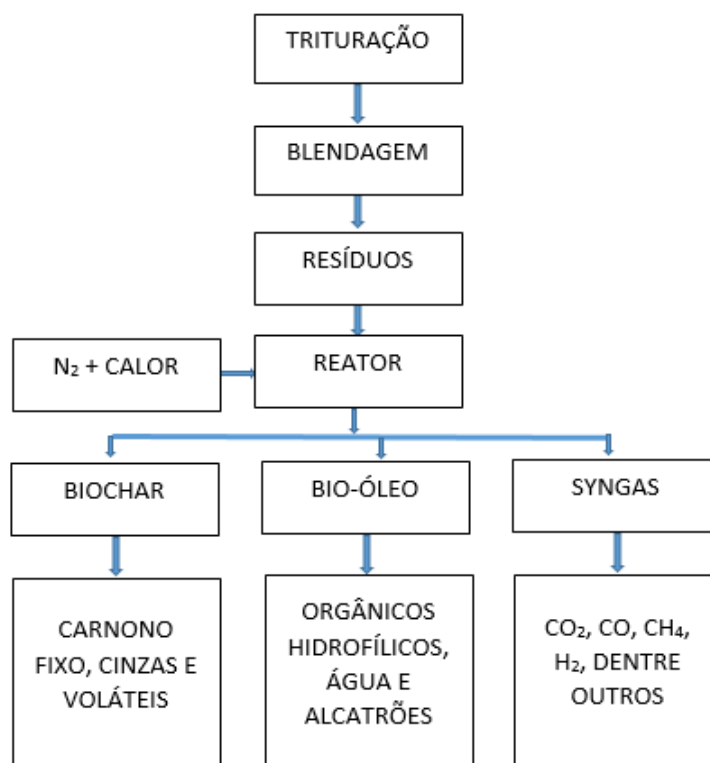
O cenário mundial apresenta uma situação em que a maior parte da energia consumida atualmente provém de fontes não renováveis (PAO; FU, 2013) esgotando os recursos naturais como carvão, petróleo e gás natural, deixando a população a mercê de variações de preços relativos a geração e fornecimento de energia elétrica.

Conseqüentemente, a valorização dos estoques de materiais com poder calorífico em aterros e Aripes, tornaram-se “poupanças”, numa clara modificação de como vemos esses passivos. Neste contexto a pirólise passa a ser uma tecnologia capaz de transformar resíduos em uma gama de produtos (biochar, bio-óleo e biogás) com valor agregado (CHEN; LIU; SCOTT, 2016).

Biochar é um sólido poroso com alta concentração de carbono, produzido a partir de biomassa ou resíduos sólidos, aquecido em um ambiente fechado sem a presença de oxigênio, ou suprimento limitado. (WAQAS; ABURIAZAIZA; MIANDAD; REHAN *et al.*, 2018). Já o syngas é a fração gasosa oriunda do processo de pirólise, geralmente gerada em maior quantidade em elevadas temperaturas (acima dos 500°C), composto em sua maioria por gás metano, hidrogênio e monóxido de carbono. O bio-óleo por sua vez, é a fração condensável do syngas, portanto é uma mistura complexa com muitos compostos químicos como por exemplo os compostos fenólicos (CHEN; LIU; SCOTT, 2016).

A Figura 01, apresenta um fluxograma simplificado das entradas e saídas no processo de pirólise.

Figura 01: Representação simplificada de um processo de pirólise.



Fonte: Adaptado de Brownsort, 2009.

Variáveis podem definir o tipo de pirólise. As consideradas lentas, são aquelas em que o tempo de permanência do material dentro do reator pode ser de horas ou dias, em temperaturas mais baixas e geram frações maiores de biochar (TAG; DUMAN; UCAR; YANIK, 2016).

Ao aumentar a temperatura e diminuir o tempo de permanência do material dentro do reator, para somente alguns segundos, temos a pirólise rápida. Neste tipo de pirólise, visa-se a obtenção de maior fração de gás, o qual após passar por um condensador, produz elevados percentuais de bio-óleo (KAWAMOTO, 2017). Já a Pirólise flash, consiste em temperaturas em torno de 1000°C e por frações de segundo. Essa característica visa a maior produção de gás (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Estudos revelam que o biochar gerado a partir de pirólise a baixa temperatura possui características interessantes no uso agrícola, como fonte de carbono, correção de pH, melhorias na microbiota do solo. (ZHANG; YAN; NIU; LIU *et al.*, 2016).

7. REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian journal of petroleum**, 27, n. 4, p. 1275-1290, 2018.

APHA, 2017. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 23rd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 22 de novembro de 2019.

BROWNSORT, Peter A. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. Edinburgh: UK Biochar Research Center, 2009, 38.

CHEN, T.; LIU, R.; SCOTT, N. R. Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover—Biochar, syngas and bio-oil. **Fuel Processing Technology**, 142, p. 124-134, 2016.

KALYANI, K. A.; PANDEY, K. K. Waste to energy status in India: A short review. **Renewable and sustainable energy reviews**, 31, p. 113-120, 2014.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 57, p. 1126-1140, 2016.

KAWAMOTO, H. Lignin pyrolysis reactions. **Journal of Wood Science**, 63, n. 2, p. 117-132, 2017.

PAO, H.-T.; FU, H.-C. Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 25, p. 381-392, 2013.

SABRASUPER AMBIENTAL, disponível em: <https://sites.google.com/a/sambrasuper.org/sambrasuper/tecnologia>. Acesso em 07 de dezembro de 2019.

TAG, A. T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 120, p. 200-206, 2016.

WANG, M.; ZHANG, L.; LI, A.; IRFAN, M. *et al.* Comparative pyrolysis behaviors of tire tread and side wall from waste tire and characterization of the resulting chars. **Journal of environmental management**, 232, p. 364-371, 2019.

WAQAS, M.; ABURIAZAIZA, A. S.; MIANDAD, R.; REHAN, M. *et al.* Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. **Journal of cleaner production**, 188, p. 477-488, 2018.

ZHANG, D.; YAN, M.; NIU, Y.; LIU, X. *et al.* Is current biochar research addressing global soil constraints for sustainable agriculture? **Agriculture, Ecosystems & Environment**, 226, p. 25-32, 2016.