

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Potencial e caracterização de combustíveis derivados de resíduos: análise de um combustível derivado de resíduos urbanos**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

**Autor**

**Vera Lúcia de Almeida Loureiro**

**Orientador**

**José Carlos Miranda Góis**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo  
Ferreira  
**Vogais** Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor José Carlos Miranda Góis  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Coimbra, Julho, 2014**

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe por provar o contrário.”

Albert Einstein

## Agradecimentos

Porque a presente dissertação apenas foi possível devido às mais diversas colaborações, deixo algumas palavras sinceras de agradecimento.

Primeiramente e de maior relevância, quero agradecer ao meu orientador, Prof. Doutor José Carlos Miranda Góis, pela receptividade apresentada para a orientação desta dissertação. Agradeço pela cordialidade e simpatia que sempre revelou durante este árduo período, realçando a importância da sua valorosa colaboração e ensinamentos.

À Eng<sup>a</sup>. Maria João Bastos, responsável laboratorial do CIEPQPF do Departamento de Engenharia Química e à Eng<sup>a</sup> Rosinda Leonor Pato, responsável pelo laboratório de solos e fertilidade da Escola Superior Agrária, que devido à vertente laboratorial do meu trabalho permitiram alcançar os meus principais objetivos.

Ao Sr. José António Lopes, técnico no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil, pela disponibilidade demonstrada na utilização de ferramentas essenciais a um grande número de procedimentos laboratoriais.

À Eng<sup>a</sup>. Patrícia Pedrosa, bolsista do Departamento de Engenharia Mecânica, que pela sua experiência e conhecimentos laboratoriais aconselhou e colaborou na realização de ensaios do poder calorífico.

À Eng<sup>a</sup>. Telma Rocha, do Departamento de Qualidade e Segurança do Centro de Produção de Souselas - Cimpor, pela cedência da matéria-prima que fundamenta esta dissertação.

À Sr<sup>a</sup>. Fátima Oliveira, funcionária da Direção Regional de Economia do Centro, pela cedência de normas europeias dos combustíveis sólidos recuperados e da norma portuguesa NP 4486:2008 para consulta, essenciais ao conhecimento das metodologias adotadas nesta dissertação.

Por fim, e de não menos importância, deixo um obrigado aos meus pais, namorado, amigos, e colegas pelas palavras de incentivo e pelo companheirismo que sempre demonstraram durante esta fase de particular relevância no meu percurso académico e pessoal.

A todos um profundo Obrigado!

## Resumo

É analisado o potencial dos combustíveis derivados de resíduos (CDR) e a validade das técnicas comuns de análise na caracterização de combustíveis sólidos recuperados (CSR) e aplicadas a um CDR urbano, contribuindo assim para a avaliação da viabilidade dos CDR. São avaliadas as características dos CDR, nomeadamente através da distribuição granulométrica, humidade, poder calorífico inferior, teor de cinzas, cloro e mercúrio, e do processo de decomposição em regime de pirólise, tendo por propósito a futura aplicação do CDR em unidades cimenteiras, entre outras possíveis unidades industriais de valorização energética.

A viabilidade da utilização de CDR urbanos é estudada tendo em apreciação as características, qualidade e segurança que este combustível alternativo apresenta. Ao utilizar este combustível em unidades cimenteiras consegue-se uma poupança significativa em combustíveis não renováveis e evita-se, em simultâneo, a deposição em aterro com consequente redução dos custos associados.

O CDR em estudo é caracterizado por ter um teor de humidade de  $26,49 \pm 1,63$  % e um teor de cinzas de 16,94 %. Apresenta um aspeto grosseiro e heterogéneo, constituído essencialmente por partículas inferiores a 12,5 mm de diâmetro (representam 90 % da amostra), tendo que sofrer processos de trituração ou moagem para ser utilizado como combustível pelas diversas técnicas de valorização energética. Um CDR ideal deve apresentar um elevado PCI e baixos teores de cloro e mercúrio. Segundo os ensaios este combustível exhibe um baixo PCI ( $15,35 \pm 0,93$  MJ/kg) e revela um teor de cloro de  $0,67 \pm 0,02$  % e um teor de mercúrio de  $8,10 \pm 0,14$  mg Hg/kg, valores considerados altos por comparação com outros CDR urbanos. Segundo o sistema de classificação de CDR, baseado na norma portuguesa NP 4486:2008, a amostra estudada apresenta uma baixa qualidade como CDR.

**Palavras-chave:** Combustível derivado de resíduos, Resíduos urbanos, Valorização energética, Poder calorífico, Indústria cimenteira

## Abstract

This work is committed to analyse the potential of refuse derived fuel (RDF) as alternative fuel for industrial purpose and the validation of the technical methods to its characterisation applied to RDF from municipal solid wastes (MSW). The distribution size, humidity, heat value, ash content and mass fraction of chlorate and mercury as thermal behaviour under pyrolysis is measured with the purpose of future application of this RDF in cement plants.

The characteristics, quality and safety of RDF from MSW are important parameters contributing to use it as an alternative fuel in cement plants, reducing fuel costs and simultaneously reduction percentage of MSW to landfill sites.

The RDF studied presents a humidity content of  $26.49 \pm 1,63$  % and an ash content of 16.94 %. It's a heterogeneous mixture of materials with particle size lower than 12.5 mm diameter (90 % of the sample). Thus mill processing is required in order to favour its use as fuel using different technologies for energetic valorisation. An ideal RDF should presents a high heat value and low values of chlorate and mercury content. The results obtained for this sample of RDF show a lower heating value of  $15.35 \pm 0,93$  MJ/kg and a chlorate content of  $0.67 \pm 0,02$  % and a mercury content of  $8.10 \pm 0,14$  mg Hg/kg, which are higher values when compared with data of RDF from MSW available in the literature. According the system applied to classify RDF based in Portuguese standard NP 4486:2008 the RDF sample studied presents low quality.

**Keywords** Refuse derived fuel, Municipal solid waste, Energy recovery, Heat value, Cement industry

## Índice

ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
SIGLAS .....	ix
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento e motivações.....	1
1.2. Objetivos .....	5
1.3. Organização da dissertação .....	6
2. ESTADO DA ARTE .....	8
2.1. A gestão de resíduos em Portugal.....	8
2.2. Combustíveis derivados de resíduos .....	14
2.2.1. Processos de produção de CDR.....	20
2.2.2. Tecnologias para valorização energética de CDR.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Materiais.....	33
3.2. Métodos experimentais e analíticos .....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1. Caracterização física .....	44
4.2. Caracterização química .....	51
4.3. Análise térmica .....	54
5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE UTILIZAÇÃO DO CALORÍMETRO .....	63
APÊNDICE B – FRAÇÕES CARACTERIZADAS DE ACORDO COM OS COMPONENTES.....	65
APÊNDICE C – CÁLCULO DOS TEORES DE BIOMASSA, NÃO-BIOMASSA E INERTES .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Hierarquia dos resíduos de acordo com a Diretiva 2008/98/CE. ....	11
Figura 2.2. Níveis de planeamento estratégico no setor de gestão de resíduos. ....	11
Figura 2.3. Caracterização física média dos RU produzidos em 2012. ....	13
Figura 2.4. CDR em <i>fluff</i> . ....	17
Figura 2.5. CDR em <i>pellet</i> . ....	17
Figura 2.6. CDR em <i>briquette</i> ....	17
Figura 2.7. Esquema do processo de produção de CDR. ....	22
Figura 2.8. Processo de explosão de um gás inflamável. ....	25
Figura 2.9. Relação entre o raio da pilha de CDR e a temperatura crítica. ....	26
Figura 3.1. Amostra inicial de CDR de resíduos urbanos. ....	34
Figura 3.2. Mufla Select-horn <sup>®</sup> ....	35
Figura 3.3. Peneiros com malhas compreendidas entre 50 e 0,850 mm. ....	36
Figura 3.4. SDT Q600 <sup>®</sup> . ....	37
Figura 3.5. Representação esquemática do equipamento <i>Parr 1341 Oxygen Bomb Calorimeter<sup>®</sup></i> ....	38
Figura 3.6. Conjunto do equipamento de calorimetria presente no laboratório de Termodinâmica do DEM. ....	38
Figura 4.1. Distribuição granulométrica do CDR obtido por peneiração. ....	47
Figura 4.2. Composição física do CDR, em base seca. ....	48
Figura 4.3. Teor de biomassa de cada fração do CDR. ....	49
Figura 4.4. Teor de não-biomassa de cada fração do CDR. ....	49
Figura 4.5. Teor de inertes de cada fração do CDR. ....	50
Figura 4.6. Valor dos teores de biomassa, não-biomassa e inertes do CDR, em base seca. ....	50
Figura 4.7. Curvas DSC/TGA de CDR de resíduos urbanos (réplica 1). ....	55
Figura 4.8. Curvas DSC/TGA de CDR de resíduos urbanos (réplica 2). ....	55
Figura A.1. Esquema do interior da bomba de oxigénio. ....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Medidas do objetivo "Valorização económica e escoamento dos recicláveis e subprodutos do tratamento dos RU" .....	5
Tabela 2.1. Definição dos vários tipos de resíduos dispostos no Decreto-lei n.º 73/2011. ...	9
Tabela 2.2. Sistema de classificação dos CDR.....	15
Tabela 2.3. Utilização de CDR a partir de RU. ....	18
Tabela 2.4. PCI, humidade e concentrações de metais nos refugos e rejeitados provenientes das instalações da TratoLixo.....	20
Tabela 2.5. Processos de separação de fluxos no RU e suas implicações para o CDR produzido. ....	23
Tabela 2.6. Processos de redução de tamanho de partículas. ....	23
Tabela 2.7. Comparação das características dos principais processos de combustão. ....	29
Tabela 2.8. Comparação das eficiências e necessidades energéticas dos sistemas de gaseificação e incineração. ....	30
Tabela 4.1. Valores disponíveis na literatura do teor de humidade de CDR de diferentes países. ....	45
Tabela 4.2. Valores disponíveis na literatura do teor de cinzas de CDR em diferentes países. ....	45
Tabela 4.3. Valores disponíveis na literatura do PCI de CDR em diferentes países. ....	46
Tabela 4.4. Valores disponíveis na literatura do teor de cloro de CDR em diferentes países. ....	51
Tabela 4.5. Valores disponíveis na literatura do teor de mercúrio de CDR em diferentes países. ....	52
Tabela 4.6. Comparação da composição do CDR com a composição típica de alguns combustíveis sólidos usados na indústria, em % (m/m).....	53

## SIGLAS

- ANR – Autoridade Nacional de Resíduos
- CDR – Combustível derivado de resíduos
- CE – Comissão Europeia
- CSR – Combustível sólido recuperado
- DEM – Departamento de Engenharia Mecânica
- DQR – Diretiva-Quadro sobre Resíduos
- DSC – *Differential scanning calorimetry*
- EIPPCB – European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
- ENE 2020 – Estratégia Nacional para a Energia
- GEE – Gases com efeito de estufa
- LER – Lista europeia de resíduos
- LOI – *Loss on ignition*
- MRRU – Mapa de registo de resíduos urbanos
- NP – Norma portuguesa
- QREN – Quadro de Referência Estratégico Nacional
- PCI – Poder calorífico inferior
- PCS – Poder calorífico superior
- PDF – *Plastic derived fuel*
- PE – Polietileno
- PERH – Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares
- PERSU – Plano Estratégico de Resíduos Urbanos
- PESGRA – Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Agrícolas
- PESGRI – Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais
- PNAPRI – Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais
- PNGR – Plano Nacional de Gestão de Resíduos
- PP - Polipropileno
- PPF – *Paper and plastic fuel*
- PS – Poliestireno

RDF – Refuse derived fuel

RIB – Resíduos industriais banais

RU – Resíduos urbanos

SGRU – Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos

SIRAPA – Sistema integrado de registo da Agência Portuguesa do Ambiente

SRF – *Solid recovered fuel*

SV – Sólidos voláteis

TCD – *Thermal conductivity detector*

TGA – *Thermogravimetric analysis*

TM – Tratamento mecânico

TMB – Tratamento mecânico e biológico

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento e motivações

A geração de resíduos está associado à atividade humana e à incapacidade de encontrar uma nova aplicação que seja aceite pela sociedade. O crescimento da população, o desenvolvimento económico, a evolução tecnológica e o elevado nível de consumo, muito por efeito de campanhas de *marketing* agressivas, tem contribuído para o aumento da quantidade e diversidade de resíduos produzidos nas mais diversas atividades. Para as sociedades modernas, preferencialmente a residir em zonas urbanas, o aumento da geração de resíduos, constitui um sério problema, especialmente em cidades com elevada densidade populacional.

O destino dado a produtos quando deixam de ter o seu uso normal é hoje uma das grandes preocupações ambientais. A legislação europeia e nacional tem procurado estabelecer metas para a redução e reciclagem de muitos materiais que integram os diversos resíduos. Quando os produtos são considerados resíduos é fundamental proceder à sua separação, no sentido de constituir fileiras, que permitam desenvolver formas mais eficientes de recolha e tratamento, capazes de permitir a sua reciclagem e conversão em novos produtos.

A sociedade atual nos países desenvolvidos está mais desperta para a responsabilidade da gestão dos resíduos que produz, mas ainda assim uma parte significativa dos materiais e produtos utilizados por nós estão a ser descartados de formas prejudiciais para a natureza, o que acarreta impactes ambientais negativos, havendo apenas uma fração que é reaproveitada pelo sistema económico.

A procura de soluções para um correto tratamento e valorização dos resíduos constitui um enorme desafio para os governos, as autoridades, as empresas e a sociedade, pois para além dos aspetos ambientais já referidos, os custos com a gestão dos resíduos são cada vez mais e representam uma fatia significativa para muitas empresas, em que a produção de resíduos é elevada, ou para as populações, quer através da taxa de resíduos, quer através das ecotaxas dos mais diversos produtos de consumo.

Dada a importância ambiental, económica e social que os resíduos têm atualmente, os desafios alcançados numa gestão mais eficiente dos recursos naturais e a valorização dos resíduos, vieram trazer novas oportunidades de negócio e criação de novos postos de trabalho, tanto a nível nacional como internacional.

Os resíduos provenientes de habitações e de outras atividades (comerciais, restauração, serviços), que dada a sua natureza ou composição, sejam considerados Resíduos Urbanos (RU) são os mais representativos no conjunto dos resíduos recolhidos.

Em Portugal no ano 2012, foram recolhidos 4,8 milhões de toneladas de RU, o que correspondente a 15% do total de resíduos recolhidos. Destes, 12% foram encaminhados para valorização multimaterial, 16% para valorização orgânica, 18% para valorização energética e os restantes 54% foram depositados diretamente em aterro sanitário (APA, 2014).

Na Europa, o setor dos resíduos é o quarto maior contribuinte no que toca às emissões de gases com efeito de estufa (GEE), representando 2,9% das emissões da união europeia (APA<sup>1</sup>, 2014). Em Portugal, este setor contribui com 11,8% das emissões de GEE nacionais. O aterro é o destino mais praticado pelo setor dos resíduos a nível nacional, sendo este o maior contribuinte das emissões de GEE devido à decomposição anaeróbia dos RU. Como referência, em 2011 a deposição de RU em aterro gerou aproximadamente 2,8 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> eq., o que correspondeu a 34,5% das emissões do sector dos resíduos e 4,0% das emissões totais de GEE nacionais estimadas para o ano em questão (APA<sup>2</sup>, 2014).

Um contributo importante para uma gestão sustentada dos resíduos e dos recursos é o aproveitamento de rejeitados e refugos de unidades de triagem, de tratamento mecânico (TM) e de tratamento mecânico e biológico (TMB) de RU, com possíveis misturas de frações não recicláveis de resíduos não perigosos, que permitam a obtenção de um combustível derivado de resíduos (CDR) com características homogéneas, razoável poder calorífico e conteúdo biogénico, contribuindo assim para o desvio dos resíduos de aterro e utilizá-los como combustível alternativo. Para tornar mais fácil o transporte e armazenagem os CDR são compactados sob a forma de *pellets* ou *briquettes*. Importa referir que em média uma tonelada de RU possui cerca de um terço do poder calorífico do carvão e pode gerar aproximadamente 600 kWh de energia elétrica (IEA BIOENERGY, 2003).

---

<sup>1</sup> EEA, 2013. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2011 and inventory report 2013. European Environmental Agency, Technical report No 8/2013, Denmark.

<sup>2</sup> APA, 2013. Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990 – 2011, May 2013

De acordo com o Despacho n.º 21295/2009, de 22 de setembro, os CDR são os combustíveis obtidos a partir de resíduos não perigosos, onde a sua utilização tem como objetivo a recuperação de energia em unidades de incineração ou de co-incineração reguladas pela legislação ambiental. No entanto são propostas outras definições para designar CDR (Archer *et al.*, 2005):

- Combustíveis obtidos a partir de resíduos, não cumprindo características técnicas específicas;
- Combustível produzido por separação, fragmentação e processamento de resíduos mistos;
- Combustível preparado por separação de RU e processamento da fração com maior poder calorífico em *pellets* de uso comercial;
- Resíduos que tenham sido parcialmente separados e classificados previamente à sua queima.

Muito embora estas últimas propostas ajudem a esclarecer o método de obtenção dos CDR a definição do despacho atrás referido é mais precisa, ao impor que sejam obtidos a partir de resíduos não perigosos, já que caso contrário do processo de incineração ou co-incineração poderiam resultar produtos perigosos para o meio ambiente.

Com a regulamentação dos CDR muitos sectores industriais (ex. cimento, pasta de papel, cerâmico) e produtores de energia têm manifestado interesse em utilizar os CDR como potenciais combustíveis de substituição de combustíveis tradicionais, por questões essencialmente económicas, mas também ambientais. Por forma a promover no mercado europeu de combustíveis a aceitação dos CDR, baseados em resíduos não perigosos, foram criadas normas europeias para a gestão dos resíduos em complemento à política energética europeia, designando-os por Combustível Sólido Recuperado (CSR) (*Solid Recovered Fuel*, SFR, na terminologia anglo-saxónica). Com um conteúdo biogénico de sensivelmente 50-60%, estes combustíveis podem levar a uma redução significativa nas emissões de CO<sub>2</sub> eq. para a atmosfera e fomentar o aumento da utilização de energias renováveis (Dias *et al.*, 2006).

De acordo com a norma europeia EN 15357:2006, CSR é um combustível preparado a partir de resíduos não perigosos, que é utilizado para recuperação de energia em instalações de incineração ou co-incineração e que obedece aos requisitos de classificação e especificações recomendadas na referida norma. Para definir a qualidade do CSR, a norma

européia, considera três parâmetros: o poder calorífico inferior (PCI), os teores em cloro e mercúrio. Ainda assim, tanto esta norma como as restantes desta área sugerem o controlo de outros parâmetros como o teor em enxofre, o teor de cinzas, o teor de humidade e o teor de biomassa, para avaliação da contribuição na emissão de carbono neutro, a fim de se avaliar a possibilidade de utilização.

O Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU) II identifica a necessidade de se fomentar o escoamento de materiais recicláveis e subprodutos de RU, nomeadamente o composto e os CDR, através da eliminação de constrangimentos e potenciação de benefícios ao nível da respetiva utilização. Garantir o escoamento destes materiais é essencial para fechar o ciclo dos materiais e para a redução do consumo de recursos. Em contrapartida, com a sua valorização económica assegura-se a sustentabilidade económica dos modelos de gestão de resíduos urbanos baseados no TM e ou TMB, bem como a criação de riqueza a nível nacional.

A Tabela 1.1 sintetiza as quatro medidas para a valorização económica e o escoamento dos recicláveis e subprodutos do tratamento dos RU, a executar durante o período de vigência do PERSU 2020 (APA, 2014). A avaliação da possibilidade de atribuição do fim do estatuto de resíduos para os CDR, seja no quadro europeu ou apenas no quadro nacional, poderá facilitar o seu escoamento e aumentar o seu valor económico, quer através do cumprimento dos critérios de qualidade para a sua atribuição, quer da potencial redução de carga administrativa associada ao seu uso (Medida 3 da Tabela 1.1).

A estratégia para os CDR é um complemento essencial do PERSU II, tendo como princípios orientadores (Anexo do Despacho n.º 21295/2009 de 22 de setembro):

- A proteção da saúde e do ambiente;
- O respeito pela hierarquia das operações de gestão de resíduos;
- A responsabilidade pela gestão;
- A autossuficiência e a proximidade.

Com ela pretende-se contribuir, principalmente, para a gestão sustentada de resíduos e recursos, nomeadamente através do desvio de resíduos de aterro e da valorização de um recurso energético endógeno, com benefícios na redução da dependência energética externa, e com um possível benefício no balanço de emissões de GEE, na medida de um resultado de substituição positivo analogamente a alguns combustíveis fósseis, dependendo

do conteúdo biogénico do CDR em análise e do fator de emissão de GEE ligado ao combustível a substituir. O teor biogénico dos CDR é definido no mercado de emissões como não contribuinte para as emissões de CO<sub>2</sub> eq.

**Tabela 1.1.** Medidas do objetivo "Valorização económica e escoamento dos recicláveis e subprodutos do tratamento dos RU" (Adaptado de APA, 2014).

<b>Criar condições para o escoamento e valorização económica dos CDR</b>	<b>Entidades envolvidas</b>
Medida 1 - Rever a Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos.	ANR, SGRU, Indústria
Medida 2 - Promover a contratualização do escoamento remunerado dos CDR no sector e com sectores industriais fora do sector de gestão de RU (coprocessamento em cimenteiras e valorização em unidades de cogeração).	Indústria e SGRU
Medida 3 - Avaliar a viabilidade do fim do estatuto de resíduo para os CDR, definindo critérios para o efeito, nomeadamente em função da qualidade (permitindo o alargamento da utilização em indústrias não licenciadas para a receção de resíduos urbanos).	ANR
Medida 4 - Incentivar a criação de mercados intermédios de preparação e escoamento de CDR.	ANR e SGRU

## 1.2. Objetivos

Atualmente em Portugal existem rejeitados e refugos com potencial de valorização energética provenientes das linhas de tratamento mecânico e tratamento mecânico e biológico de RU que continuam ainda a ir para aterro sanitário. Este problema decorre de uma gestão não adequada dos resíduos e recursos, com consequências negativas, nomeadamente como a ocupação de superfícies para aterros e procura de novos locais para a mesma função, a utilização de recursos não renováveis e a dependência externa. Até 2011 havia em Portugal 5 unidades de TMB, estando previsto a construção de mais 19 nos próximos anos (APA, 2011a, APA, 2011b). Com uma rede cada vez maior de unidades de TMB espera-se ser possível separar dos RU uma maior quantidade de resíduos com potencial para serem considerados totalmente ou parcialmente os constituintes de CDR. A aceitação dos CDR pelo mercado está dependente das características do CDR e constância das mesmas por comparação a outros combustíveis tradicionais. Muito embora existam normas e especificações técnicas para a maioria dos

combustíveis disponíveis no mercado, a investigação na caracterização e otimização de CDR ainda é insipiente.

A dissertação tem como principal objetivo analisar a validade das técnicas comuns de análise na caracterização de CSR e aplicá-las a CDR urbanos, contribuindo assim para a avaliação da viabilidade dos CDR com uma alternativa aos combustíveis não renováveis. Os objetivos específicos passam por:

- Avaliar os processos de produção de CDR a partir de RU, com base na literatura;
- Avaliar as características de uma amostra de CDR, nomeadamente a distribuição granulométrica, a humidade, o PCI, o teor de cinzas, e os teores de cloro e mercúrio;
- Avaliar o processo de decomposição térmica de CDR em regime de pirólise;
- Avaliar as tecnologias disponíveis para a valorização energética de CDR, com base na literatura;
- Avaliar o potencial de utilização dos CDR em unidades cimenteiras, com base na literatura.

A viabilidade da opção da utilização de CDR é estudada tendo em apreciação as características, qualidade e segurança que este combustível alternativo apresenta. Ao utilizar este combustível em unidades cimenteiras espera-se alcançar uma poupança significativa em combustíveis não renováveis, gerar menores emissões de CO<sub>2</sub> eq. e evitar, em simultâneo, a deposição em aterro, com conseqüente redução dos custos associados.

### **1.3. Organização da dissertação**

A presente dissertação está organizada em duas partes, a primeira é constituída por dois capítulos de índole essencialmente teórica e a segunda parte apresenta três capítulos de carácter científico e prático.

Fazem parte da primeira parte a Introdução e o Estado de arte. No primeiro capítulo é feita uma breve introdução aos aspetos mais relevantes da temática em estudo, onde também é apresentado o problema e os objetivos do trabalho. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, enquadramento estratégico e legislativo e a avaliação dos processos de

produção, das tecnologias de valorização dos CDR. Foi ainda feita referência à utilização de CDR na indústria cimenteira, tendo por base a literatura.

A segunda parte da dissertação inicia-se com o capítulo 3 que descreve as metodologias experimentais, procedimentos utilizados em alguns testes laboratoriais, e os métodos analíticos utilizados na análise das amostras. No capítulo 4 são analisados e discutidos os resultados obtidos ao nível da caracterização dos CDR, sendo comparados com valores da bibliografia. Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões e considerações finais da dissertação onde são apontadas as perspetivas de trabalho futuro.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. A gestão de resíduos em Portugal

O Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de junho, estabelece a terceira alteração ao Decreto-lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, que institui o regime geral da gestão de resíduos, e transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva-Quadro sobre Resíduos (DQR), Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, e 19 de novembro. Segundo o artigo 5.º (1.º parágrafo) do Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de junho, “A responsabilidade pela gestão dos resíduos, incluindo os respetivos custos, cabe ao produtor inicial dos resíduos, (...)”. A gestão pode passar pela valorização energética que os resíduos podem apresentar como combustíveis desde que seja assegurada a conformidade com os princípios da hierarquia de gestão de resíduos e da proteção da saúde humana e do ambiente.

Entendem-se por resíduos “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou a obrigação de se desfazer” (alínea ee) do artigo 3.º do Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de junho), ou ainda (subalíneas da alínea u) do artigo 3.º “Definições” do Decreto-lei n.º 178/2006, de 5 de setembro):

- Resíduos de produção ou de consumo não especificados nos termos das subalíneas seguintes;
- Produtos que não obedeçam às normas aplicáveis;
- Produtos fora da validade;
- Matérias acidentalmente derramadas, perdidas ou que sofreram qualquer outro acidente, incluindo quaisquer matérias ou equipamentos contaminados na sequência do incidente em causa;
- Matérias contaminadas ou sujas na sequência de atividades deliberadas, tais como, entre outros, resíduos de operações de limpeza, materiais de embalagem ou recipientes;
- Elementos inutilizáveis, tais como baterias ou catalisadores esgotados;
- Substâncias que se tornaram impróprias para utilização, tais como ácidos contaminados, solventes contaminados ou sais de têmpera esgotados;

- Resíduos de processos industriais, tais como escórias ou resíduos de destilação;
- Resíduos de processos antipoluição, tais como lamas de lavagem de gás, poeiras de filtros de ar ou filtros usados;
- Resíduos de maquinagem ou acabamento, tais como aparas de torneamento e fresagem;
- Resíduos de extração e preparação de matérias-primas, tais como resíduos de exploração mineira ou petrolífera;
- Matérias contaminadas, tais como óleos contaminados com bifenil policlorado;
- Qualquer matéria, substância ou produto cuja utilização seja legalmente proibida;
- Produtos que não tenham ou tenham deixado de ter utilidade para o detentor, tais como materiais agrícolas, domésticos, de escritório, de lojas ou oficinas;
- Matérias, substâncias ou produtos contaminados provenientes de atividade de recuperação de terrenos;
- Qualquer substância, matéria ou produto não abrangido pelas subalíneas anteriores.

Os resíduos podem ainda ser classificados em resíduos agrícolas, resíduos da construção e demolição, resíduos hospitalares, resíduos industriais, resíduos inertes, resíduos perigosos e RU, segundo a sua origem ou quanto à sua natureza (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1.** Definição dos vários tipos de resíduos dispostos no Decreto-lei n.º 73/2011.

<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Definição</b>
Agrícola	Resíduo proveniente de explorações agrícolas e/ou pecuárias ou similares.
Construção e demolição	Resíduo proveniente de obras de construção, reconstrução, ampliação, alteração, conservação e demolição e da derrocada de edificações.
Hospitalar	Resíduo resultante de atividades de prestação de cuidados de saúde a seres humanos ou animais, nas áreas da prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação ou investigação e ensino, bem como de outras atividades envolvendo procedimentos invasivos, tais como acupuntura, <i>piercings</i> e tatuagens.
Industrial	Resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água.

---

Inerte	Resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer outro tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma suscetível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cuja lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas.
Perigoso	Resíduo que apresente uma ou mais das características de perigosidade constantes do anexo III, do Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de junho.
Urbano	Resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações.

---

A gestão de resíduos não só compreende, as atividades de recolha, transporte, valorização e eliminação de resíduos como assegura a supervisão das mesmas e a manutenção dos locais de eliminação após o seu encerramento (alínea 9 do artigo 3.º da DQR). Tendo como principais objetivos (Simplicio, 2009 *apud* Carvalho, 2011):

- Minimização da produção de resíduos;
- Garantia de uma nova utilização para um bem e se tal não for possível proceder à sua reciclagem ou valorização;
- Eliminação de resíduos como última opção de gestão;
- Responsabilidade partilhada;
- Garantir a gestão sustentável dos resíduos pelas entidades autorizadas.

Na Figura 2.1 apresenta-se a hierarquia dos resíduos que deve ser aplicada enquanto princípio geral da legislação e da política de prevenção e gestão de resíduos de acordo com a Diretiva n.º 2008/98/CE.

Para garantir uma gestão sustentável dos resíduos há que impor a formalização de uma estratégia orientadora e abrangente de uma política nacional de resíduos, numa linha de proteção do ambiente e desenvolvimento do país, com uma perspetiva sistémica dos diversos aspetos ligados à gestão dos recursos naturais. Assim, o Decreto-lei n.º 239/97, de 9 de setembro impôs que a gestão dos resíduos ao nível das orientações estratégicas assentasse sob cinco planos, um nacional e quatro sectoriais. Entre estes destacam-se:

- O Plano Estratégico de Resíduos Urbanos (PERSU);
- O Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares (PERH);
- O Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PERGRI).



**Figura 2.1.** Hierarquia dos resíduos de acordo com a Diretiva 2008/98/CE.

Portugal, enquanto Estado-membro da União Europeia, ao abrigo da DQR, elaborou programas de prevenção de resíduos, que devem ser integrados nos planos de gestão de resíduos ou noutros programas de política ambiental (n.º 1, do artigo 29.º da Diretiva n.º 2008/98/CE). Adicionalmente foram criados planos municipais de gestão de resíduos que permitem a concretização de orientações específicas e asseguram um acompanhamento constante. O Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), segundo o Decreto-lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, é um documento estratégico de caráter macro que visa orientar a política de gestão de resíduos para os próximos anos e o desenvolvimento de planos setoriais específicos, em cada área específica de atividade produtora de resíduos (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Níveis de planeamento estratégico no setor de gestão de resíduos (Ferrão e Pinheiro, 2011).

---

O primeiro PERSU, (PERSU I) aprovado em julho de 1997, tinha como principais linhas orientadoras, para Portugal continental:

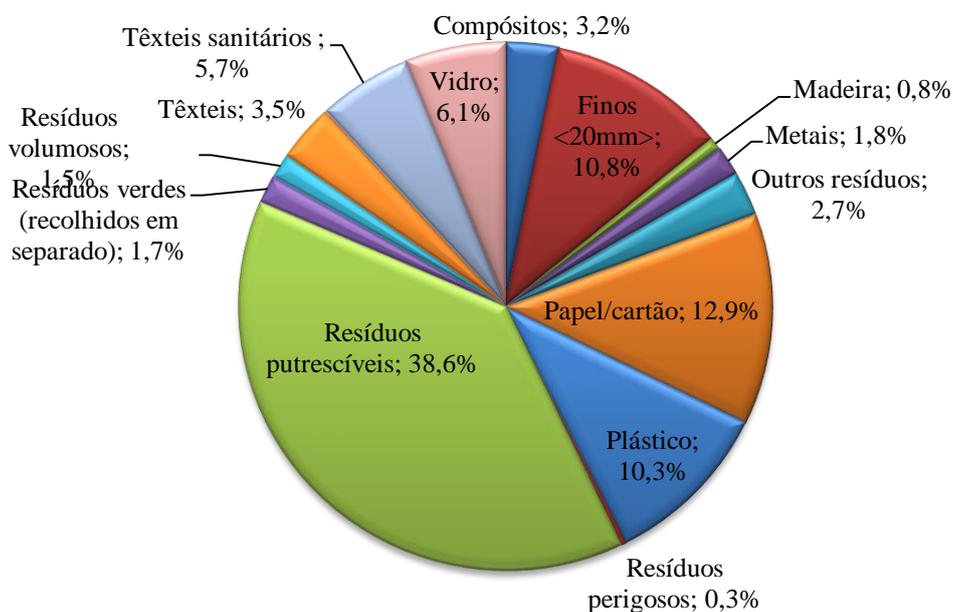
- O fecho de mais de 300 lixeiras que constavam dos inventários;
- A construção de infraestruturas para o tratamento de resíduos urbanos;
- Um grande reforço na recolha seletiva e na reciclagem multimaterial para os horizontes de 2000 e 2005, assim como objetivos qualitativos para 2010.

O PERSU II, aprovado em 2007 através da Portaria n.º 187/2007, de 12 de fevereiro, dá seguimento à política de gestão de resíduos tendo que garantir o cumprimento dos objetivos comunitários referentes ao desvio de resíduos urbanos biodegradáveis de aterro e de reciclagem e valorização de resíduos de embalagens, de acordo com as novas orientações políticas a nível nacional e comunitário. Estabelecem-se, ainda, regras orientadoras da disciplina, definidas pelos planos multimunicipais, intermunicipais e municipais de ação. Nestas regras orientadoras da disciplina são identificadas prioridades a analisar ao nível da gestão dos RU no contexto do novo ciclo de fundos comunitários, referentes ao período 2007-2013, unificado no Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN).

Em 2012, Portugal continental, já contava com 23 sistemas de gestão de RU (SGRU) organizados em dois tipos de entidades: 11 municípios ou associações de municípios, cujos sistemas podem ser geridos por qualquer empresa, e as 12 entidades multimunicipais, em que a gestão do sistema é administrada por empresas de concessão de capitais maioritariamente públicos, para assegurar uma gestão integrada de RU e de continuidade das prioridades definidas na legislação (APA, 2011a). Tem-se verificado a agregação de alguns dos SGRU de modo a alcançarem objetivos de valorização orgânica, maximizando o aproveitamento das infraestruturas a construir, conforme está previsto no PERSU II.

O artigo 48.º do Decreto-lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, alterado e republicado pelo Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de junho, preconiza a obrigatoriedade de registo do mapa de registo de resíduos urbanos (MRRU), efetuado apenas pelos SGRU, através do Sistema integrado de registo da Agência Portuguesa do Ambiente (SIRAPA). O MRRU vem substituir o antigo sistema de gestão de informação sobre resíduos, onde os SGRU registavam os quantitativos de resíduos geridos anualmente a nível da sua atividade.

De acordo com os dados organizados pelo MRRU é possível obter a composição física dos RU produzidos a nível nacional segundo o potencial das componentes que poderão ser separadas na fase de tratamento dos CDR. A Figura 2.3 representa a caracterização física média dos RU produzidos em Portugal continental no ano de referência de 2012 (fornecidos pelos SGRU à plataforma SIRAPA), realizada com base nas especificações técnicas da Portaria n.º 851/2009, de 7 de agosto.



**Figura 2.3.** Caracterização física média dos RU produzidos em 2012 (APA, 2013).

Face ao potencial das frações dos resíduos urbanos para produção de CDR, em Portugal é aprovada a estratégia para os CDR, através do Despacho n.º 21295/2009, de 22 de setembro que surge na sequência e em complemento do PERSU II, onde é apresentado o enquadramento para a produção e utilização de CDR, medidas de atuação para promover a hierarquia de gestão de resíduos urbanos e onde se pretende ainda maximizar sinergias entre fileiras e fluxos de resíduos. Esta estratégia desempenha um importante contributo na gestão sustentada de resíduos e recursos, promovendo a diversificação de fontes de energia e o aproveitamento de recursos endógenos.

Na mesma linha, a Estratégia para a Energia 2020 (ENE 2020), aprovada pela resolução do conselho de ministros n.º 29/2010, de 15 de abril, no Eixo 2 estabelece a “aposta nas energias renováveis promovendo o desenvolvimento de uma fileira industrial indutora

do crescimento económico e do emprego, (...)”. Consta que no domínio do biogás e resíduos será dado impulso ao aproveitamento do potencial dos CDR e dada atenção ao potencial energético da valorização de resíduos e efluentes. No sentido de padronizar a classificação dos CDR a norma portuguesa NP 4486, publicada em dezembro de 2008, relativa a “Combustíveis Derivados de Resíduos – Enquadramento para a produção, classificação e gestão da qualidade” descreve a utilização deste tipo de combustíveis em função de requisitos de natureza técnica, ambiental e económica.

## 2.2. Combustíveis derivados de resíduos

Os CDR podem ter origem em RU, resíduos industriais banais (RIB), resíduos de construção e demolição (RCD), e ainda em lamas produzidas, quer de abastecimento de água potável, quer de saneamento básico em estações de tratamento, de acordo com a norma europeia EN 15359:2006. A especificação técnica faz ainda referência a:

- Os biocombustíveis sólidos excluídos da Diretiva Incineração n.º 2000/76/EC não estão incluídos no âmbito desta definição, estando abrangidos pelo Comité Técnico CEN/TC 335 “*Solid Biofuels*”;
- Os RU tratados estão excluídos desta definição.

O objetivo da norma portuguesa NP 4486:2008 é enquadrar a produção de CDR em Portugal através da definição dos principais conceitos chave dos critérios de classificação, dos parâmetros físicos e químicos envolvidos na gestão da qualidade e das metodologias de caracterização física e química. Esta estabelece os requisitos de enquadramento das classes definidas na norma europeia EN 15359:2006 e os respetivos métodos de ensaio e gestão da qualidade. A classificação dos CDR tem em conta três parâmetros:

- a. Económico (PCI);
- b. Técnico (teor de cloro);
- c. Ambiental (teor de mercúrio).

O sistema de classificação (Tabela 2.2) tem por base valores limite para os três parâmetros acima mencionados. Cada parâmetro está dividido em cinco classes com valores limite, sendo atribuído a cada um número de 1 a 5.

**Tabela 2.2.** Sistema de classificação dos CDR (Norma portuguesa NP 4485:2008).

Parâmetro	Medida estatística	Unidade	Classes				
			1	2	3	4	5
PCI	Média	MJ/kg <sup>(*)</sup>	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Teor em Cl	Média	% (base seca)	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3
Teor em Hg	Mediana	mg/MJ <sup>(*)</sup>	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	Percentil 80	mg/MJ <sup>(*)</sup>	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

(\*) CDR tal como recebido.

Um CDR com características ideais deverá proporcionar uma maximização no rendimento térmico da sua combustão (parâmetro - PCI), produzir baixa de corrosão dos órgãos que constituem o sistema de combustão (parâmetro - teor de Cl) e produzir baixos níveis de emissões para a atmosfera (parâmetro - teor de Hg).

**d.** Cumprir as regras de conformidade para a classificação do CDR.

Durante um período de 12 meses, deve ser estabelecido o cumprimento da qualidade do CDR, nomeadamente demonstrando que cada parâmetro especificado no sistema de classificação esteja em conformidade com os valores limite para a sua classe. A demonstração deverá verificar-se durante o período em que o sistema de garantia de qualidade esteja a ser aplicável. O tamanho do lote, para a demonstração da conformidade, deverá corresponder a um décimo da produção do combustível a ser classificado, durante um período de 12 meses contínuos.

Cada lote deverá ser submetido a pelo menos uma medição de cada parâmetro, exceção do teor de mercúrio em que se efetuam três medições por lote. É ainda recolhida uma amostra adicional para verificação cruzada quando esta for solicitada, sendo mantida até que a medição seja aprovada. Para a amostragem, medição e preparação de amostras laboratoriais deverão aplicar-se os métodos descritos nas especificações técnicas CEN/TS 15442:2006 e CEN/TS 15443:2006.

**e.** Os parâmetros do CDR deverão ser especificados de acordo com a norma europeia EN 15359:2006.

Segundo a norma EN 15359:2006 existem propriedades de especificação obrigatória e segundo um modelo da mesma existem propriedades de especificação facultativa ou voluntária. Propriedades de especificação obrigatória são o código da classe, da origem, a forma e tamanho das partículas, o teor de cinzas, o teor de humidade, o poder calorífico e as propriedades químicas. Propriedades de especificação facultativa são o teor de biomassa, a composição física e ainda as propriedades físicas, a preparação do combustível e outras propriedades químicas não abrangidas na especificação obrigatória.

### **Tipos de CDR**

Tendo em conta a padronização necessária para a classificação das tipologias dos CDR, estas podem ser definidas de acordo com a forma ou origem do produto.

Quanto à forma distinguem-se os seguintes tipos de CDR:

- *Fluff* – material solto geralmente com dimensões de alguns centímetros, de baixa densidade, que tem a característica de ser transportado pelo ar (EN 15357:2006). A Figura 2.4 ilustra o *fluff*.
- *Pellet* – produzido por aglomeração de material solto em cubo, disco ou cilindro, com diâmetro equivalente geralmente inferior a 25 milímetros (EN 15357:2006). A Figura 2.5 ilustra o *pellet*.
- *Briquette* – bloco ou cilindro produzido por aglomeração de material solto, com diâmetro equivalente geralmente superior a 25 milímetros (EN 15357:2006). A Figura 2.6 ilustra o *briquette*.

Quanto à origem há diversas tipologias de CDR, embora estas apenas sejam aplicadas quando o CDR é obtido a partir de fluxos específicos de resíduos, como resíduos industriais banais por exemplo. Os CDR obtidos a partir de RU não se aplicam. Alguns exemplos de tipos de CDR:

- PDF (*plastic derived fuel*) – combustível derivado do plástico;
- PPF (*paper and plastic fuel*) – combustível de papel e plástico.



**Figura 2.4.** CDR em *fluff* (GAIA, 2013).



**Figura 2.5.** CDR em *pellet* (GAIA, 2013).



**Figura 2.6.** CDR em *briquette* (Ecoeng, 2014).

De acordo com a Estratégia para os combustíveis derivados de resíduos há que promover a valorização energética das frações de refugos provenientes das unidades de valorização orgânica e de triagem, conferindo maior sustentabilidade aos sistemas de gestão de resíduos urbanos baseados em TM e TMB, para a continuação do desvio destes resíduos da deposição em aterro. Os CDR são uma mais-valia no aproveitamento de uma fonte de energia endógena com potencial biogénico e de substituição de combustíveis fósseis, que acarretam valiosas vantagens a nível ambiental e económico.

### **Potenciais consumidores de CDR**

Em Portugal, à semelhança do que se passa na Europa, identificam-se como potenciais utilizadores de CDR as instalações que:

- Apresentem condições para a sua combustão, do ponto de vista tecnológico;
- Estejam de acordo com o Decreto-lei n.º 85/2005, de 28 de abril, referente à incineração e co-incineração de resíduos (ou que, não satisfazendo, seja exequível em termos técnicos e económicos, a sua implementação), do ponto de vista ambiental.
- Utilizam combustíveis fósseis nas suas atividades, beneficiando assim das vantagens da substituição por combustíveis de origem renovável;
- Façam parte da estratégia integrada de gestão de resíduos urbanos.

Assim, os sectores com potencial de utilização de CDR são:

- Cimenteiro;
- Gestão de resíduos (centrais de valorização energética de RU, e novas centrais de valorização energética dedicadas a CDR);

- Produção de energia, nomeadamente centrais termoeléctricas;
- Pasta e papel;
- Cerâmico;
- Outras unidades de cogeração.

Hoje em dia os sectores mais recetivos ao CDR são os que já utilizam resíduos e que se encontram em conformidades com a legislação ambiental em vigor. No futuro outros sectores também poderão contribuir para o escoamento dos CDR, desde que seja assegurada a produção de CDR de diferentes qualidades harmonizando a oferta e a procura. Segundo a Estratégia para os combustíveis fósseis, a Tabela 2.3 representa a utilização de CDR a partir de RU, verificando-se que o sector de gestão de resíduos poderá garantir o escoamento de 57,4% dos resíduos produzidos com origem nos RU.

**Tabela 2.3.** Utilização de CDR a partir de RU (Adaptado do Despacho n.º 21295/2009 de 22 de setembro).

Sector de gestão de resíduos	Consumo potencial de CDR (t/ano) <sup>(*)</sup>	Consumo potencial de CDR (%)
Incineração dedicada de CDR	350.000	20,3
Incineração dedicada de CDR <sup>a</sup> (co-combustão de lamas)	640.000	37,1
Sector industrial (cimento, cerâmica, papel)	635.000	36,8
Sector de produção de energia <sup>b</sup>	100.000	5,8
Total	1.725.000	100,0

<sup>a</sup> Reforço da capacidade das instalações de incineração dedicada de RU; <sup>b</sup> O valor de consumo potencial de CDR apresentando é o correspondente a 10 % da potência das centrais de biomassa que foram colocadas a concurso, no pressuposto de que numa central de biomassa cada MW instalado consome cerca de 10.000 t de biomassa/ano; <sup>(\*)</sup> Consumo potencial de CDR para um ano não especificado.

Uma possível medida para que haja uma maior eficácia do rácio custo/benefício por parte dos sectores económicos advém da incorporação de frações de resíduos industriais não perigosos, às frações de resíduos urbanos, que geram um combustível com maior poder calorífico e maior grau de homogeneidade. Esta medida contribuirá para criar condições favoráveis à absorção destes combustíveis pelo mercado utilizador de combustíveis de substituição.

### Composição dos CDR e produtos da reação

Os CDR são compostos essencialmente por substâncias biogénicas (40 a 80% em peso), nomeadamente, papel, cartão, têxteis e madeira. A fração restante que ainda assim é bastante significativa é constituída essencialmente por plásticos como o polietileno (PE), polipropileno (PP) ou o poliestireno (PS). A fração biogénica é considerada neutra no que diz respeito às emissões de carbono devido ao seu conteúdo rico em biomassa. Aspeto este que também é uma mais-valia para aceitação dos CDR no mercado de combustíveis de substituição, contribuindo para o cumprimento dos objetivos da redução de emissões estabelecidos no Protocolo de Quioto (Garg *et al.*, 2007).

Os RU quando incinerados podem emitir metais pesados, como cádmio, mercúrio e chumbo (Vassilev e Braekman-Danheux, 1999). A presença de cloro em CDR acarreta problemas ao nível dos equipamentos de incineração. Os gases ácidos, como o HCl, formados durante a combustão deterioram a superfície do permutador de calor na caldeira e diminuem bastante a eficiência de geração de energia (Mori, 1996 *apud* Liu *et al.*, 2001). A existência de HCl pode ainda levar à formação de substâncias altamente tóxicas, como as dioxinas, causando um grave problema ambiental (Costner, 1997 *apud* Liu *et al.*, 2001).

Quando há um aumento na concentração de HCl aumenta a probabilidade de formação de cloretos metálicos gasosos (ex. NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>). A presença de elementos como o sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, alumínio, silício e fosforo contribuem para a diminuição das emissões gasosas, pois promovem a condensação de certos metais em partículas sólidas durante a co-combustão e o arrefecimento gasoso (Díaz-Somoano *et al.*, 2005).

Da vaporização dos elementos da combustão de RU resultam emissões de metais. Destes, os metais com uma maior pressão de vapor e um ponto de ebulição inferior são encontrados em maior número nas cinzas volantes que são libertadas para a atmosfera e nos gases de combustão. Metais como o bário e o crómio, encontram-se concentrados maioritariamente nas cinzas de fundo. Outros como o cobre, o chumbo e o zinco estão concentrados na matéria particulada e, por sua vez metais como o mercúrio e o cádmio estão concentrados na fase gasosa de acordo com Rio *et al.*, 2007 *apud* Pernes, 2008. A emissão deste tipo de compostos necessita ser controlada pois não só causa graves problemas ambientais como pode causar graves problemas para a saúde pública.

De forma a elucidar as características de CDR é apresentado na Tabela 2.4 os resultados do PCI, teor de humidade e concentrações de metais obtidos por Ribeiro (Ribeiro, 2007 *apud* Pernes, 2008), para os refugos da Estação de Triagem e rejeitados da estação de TMB da TratoLixo em S. Domingos de Rana (Ribeiro, 2007 *apud* Pernes, 2008).

**Tabela 2.4.** PCI, humidade e concentrações de metais nos refugos e rejeitados provenientes das instalações da TratoLixo (adaptado por Ribeiro, 2007 *apud* Pernes, 2008).

Parâmetro	Concentração no refugo do embalão	Concentração no rejeitado do TMB
PCI* (MJ/kg)	15,7	13,3
Humidade (%)	24,6	28,2
Al (ppm)	5200	14960
Ba (ppm)	340	14
Cd (ppm)	<1	<1
Pb (ppm)	33	16
Co (ppm)	<5	<5
Cu (ppm)	3	16
Cr (ppm)	14	9
Sn (ppm)	<5	10
Ni (ppm)	10	<5
K (%)	0,14	1,11
Se (ppm)	<1	<1
Na (%)	0,14	1,11
Sb (ppm)	<5	10
V (ppm)	<1	<1
Zn (ppm)	72	72
Hg (ppm)	<0,04	<0,04

\* Este parâmetro está expresso em peso húmido.

Nota: Para a humidade não se utiliza a designação para peso seco ou peso húmido.

### 2.2.1. Processos de produção de CDR

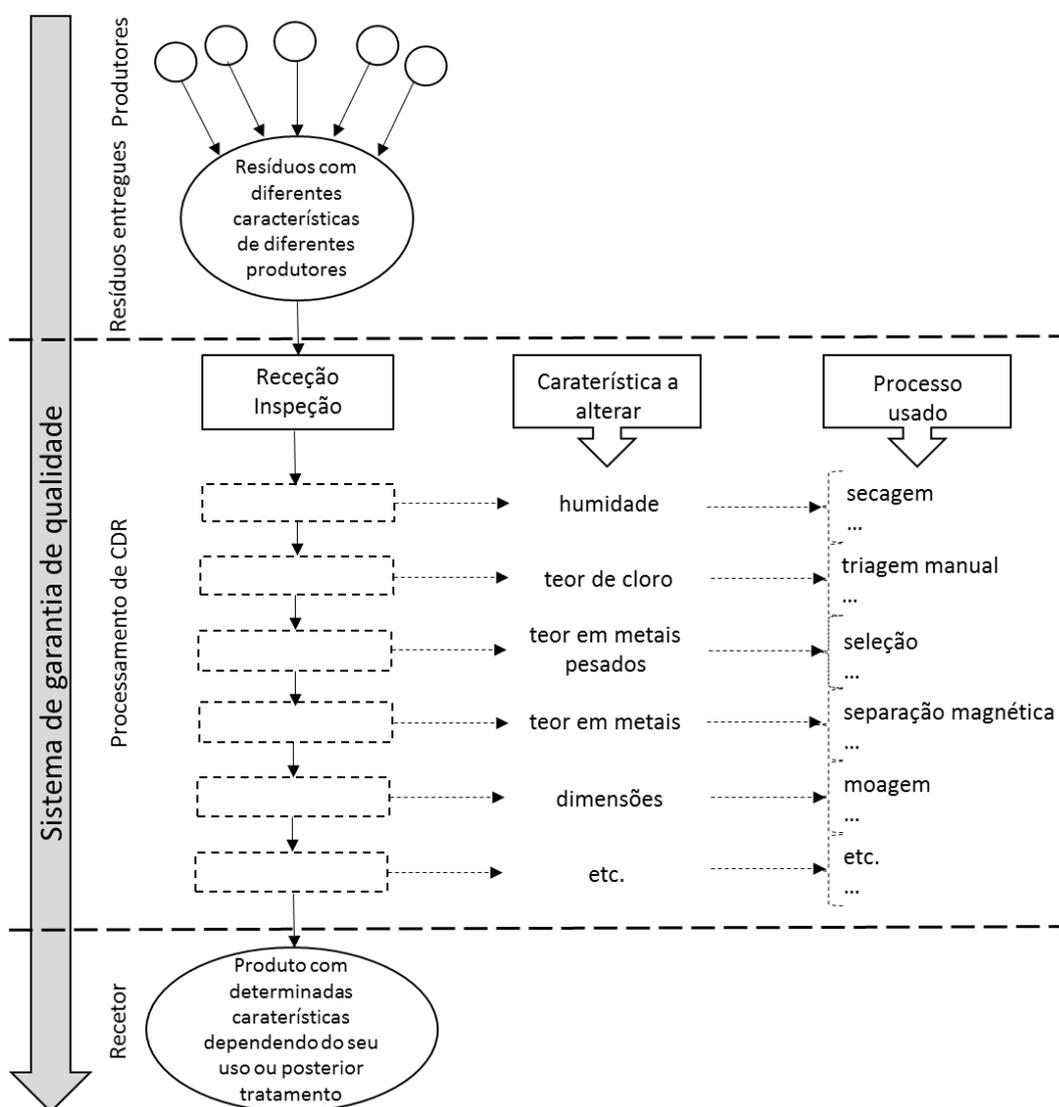
A produção de CDR resulta de uma sequência operações unitárias organizadas em série com o objetivo de remover materiais indesejados e garantir as características desejadas. A qualidade do produto final é extremamente influenciada pelas suas

características iniciais assim como também pela quantidade e ordem dos processos utilizados na sua produção.

As linhas de tratamento de RU em geral devem iniciar o processo com um destroçador ou um crivo a fim de melhorar a eficiência dos equipamentos a jusante. Contudo, os bloqueios do sistema são frequentes devido aos materiais difíceis de destroçar e que não tenham previamente passado por tecnologias como, crivos, triagem manual, separadores magnéticos ou densimétricos (Caputo e Pelagagge, 2002).

Não é recomendável a colocação de um equipamento mais do que duas vezes na mesma linha de produção de CDR, visto que uma pequena melhoria na eficiência do processo não justifica o custo acrescido. Contudo há exceções, dos quais se destacam os equipamentos de crivagem e peneiração que melhoram e complementam a função dos destroçadores, trituradores e moinhos, devendo ser colocados a jusante destes (Caputo e Pelagagge, 2002). A heterogeneidade e o elevado teor de humidade dos RU são um grande desafio para a produção de CDR.

Os RU constituem uma mistura heterogénea de materiais que diferem de produtor para produtor, sendo por isso necessário escolher uma sequência de operações unitárias que possam ser aplicadas de forma independente de modo a conferir mais flexibilidade de acordo com as características dos resíduos (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Esquema do processo de produção de CDR (Adaptado de Glorius *et al.*, 2005).

Os principais processos usados nas linhas de produção das unidades de CDR pretendem:

#### a. Separação mecânica e/ou manual e seleção de fluxos

É nesta fase inicial que se pretende eliminar os materiais indesejados e contaminantes visando o assegurar de uma pequena variação na qualidade do CDR. Para tal são utilizadas tecnologias de separação do produto em várias frações.

A Tabela 2.5 faz a síntese das principais operações de separação de fluxos utilizados no processo de produção de CDR e aponta quais os fluxos de materiais indesejados e contaminantes.

**Tabela 2.5.** Processos de separação de fluxos no RU e suas implicações para o CDR produzido (Adaptado de Dias *et al.*, 2006).

<b>Operação</b>	<b>Fluxo de materiais separados</b>	<b>Principais exemplos de técnicas utilizadas</b>
Triagem manual	Vários	
Separação mecânica	Fração leve/fração pesada	Grua/garra Balde/alcatruz
Separação magnética de metais	Metais ferrosos	Tambor rotativo <i>Pulley</i> <i>Cross belt</i> <i>In line</i>
Separação de metais não ferrosos	Alumínio	Corrente de <i>Eddy</i> Cascata
Separação gravimétrica e densimétrica	Fração leve/fração pesada	Injeção de ar Separação balística Separação húmida
Crivagem e peneiração	Fração pequena/fração grande	<i>Trommel</i> crivo oscilante crivo de discos crivo estrelar

### **b. Redução de tamanho das partículas**

É nesta fase que se pretende aumentar o grau de homogeneização por um lado e simplificar as fases de separação seguintes, se existirem. As principais tecnologias (Tabela 2.6) utilizadas nesta fase visam o destroçamento, trituração e moagem do produto final.

**Tabela 2.6.** Processos de redução de tamanho de partículas.

<b>Operação</b>	<b>Principais exemplos de técnicas utilizadas</b>
Destroçamento	Destroçador de rotor simples destroçador de veio duplo destroçador de veio quádruplo
Trituração	Trituração com parafuso trituração com maxilas
Moagem	Moinho de martelos moinho de esfera

É frequente encontrar-se nesta fase da linha de produção de CDR um moinho e um destroçador simultaneamente, visto que, o moinho melhora a eficiência do destroçador que nem sempre consegue ser eficaz com materiais mais rígidos e de maiores dimensões. Por outro lado, se os materiais não tiverem sido destroçados *a priori* o rendimento do moinho diminui e em contrapartida os seu consumo de energia aumenta. De qualquer maneira um moinho deverá ter a montante operações de separação magnética ou densimétrica de modo a evitar um desgaste rápido das peças que atuam diretamente no processo.

### **c. Secagem, homogeneização e densificação**

A secagem obtida recorrendo a secadores ou à compostagem, destina-se à redução do teor de humidade do CDR. Depois desta fase procede-se à homogeneização e densificação do produto, estando esta fase dependente do destino final entregue ao produto.

Quando há uma linha de compostagem é necessário tomar medidas para que materiais inertes (vidro e metais) da linha de produção de CDR não contaminem o composto. Portanto é fundamental que as operações iniciais da linha sejam uma seleção ou triagem por forma a evitar que vidro, pedras ou metais destroçados entrem no processo. Deverá fazer-se uma combinação triagem manual/separação magnética ou corrente de *Eddy*/triagem manual, precedidos de um destroçador, para primeiramente serem retirados os materiais inertes (Caputo e Pelagagge, 2002).

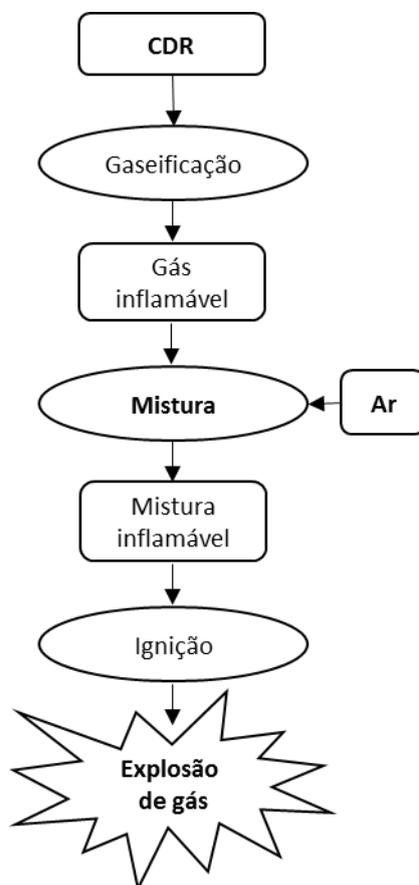
Na fase em que se quer aumentar a densidade do produto recorre-se à compressão do mesmo em *pellets* ou *briquetes* (cf. 2.2. - Tipos de CDR) dependendo do tamanho final.

### **d. Embalamento e armazenagem**

As fases de embalamento e armazenamento do produto final que constitui o CDR requerem alguns cuidados de segurança, instalações equipadas com um sistema de proteção contra incêndios, visto que este pode ser inflamável perante determinadas condições ambientais.

Quando a matéria orgânica do CDR entra em oxidação com o ar envolvente provoca aumento brusco de temperatura favorecendo a sua gaseificação. A elevação de temperatura está diretamente relacionada com o raio da pilha cilíndrica onde o produto é

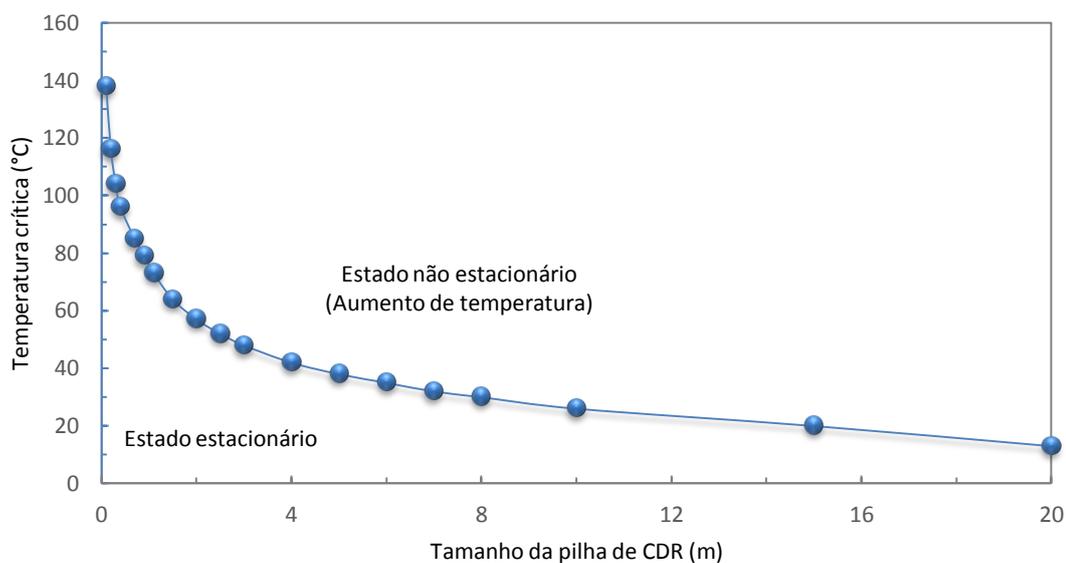
conservado. A Figura 2.8 exemplifica as fases do processo de uma explosão não controlada associada ao armazenamento deste tipo de produtos.



**Figura 2.8.** Processo de explosão de um gás inflamável (Adaptado de Gao e Toshisuke, 2006).

O armazenamento dos CDR deve ser feito tendo sempre em consideração as distâncias e alturas de segurança entre as várias linhas de fardos. Estes fardos podem ser cúbicos, paralelepípedicos ou cilíndricos, revestidos com plásticos e armazenados a céu aberto.

Gao e Toshisuke (2006) chegaram à conclusão que a relação entre o raio da pilha de CDR armazenados e a temperatura crítica (temperatura máxima para a qual a elevação brusca de temperatura não ocorra) no interior dos mesmos é dada segundo a curva representada na Figura 2.9. Recorrendo a este gráfico é possível fazer uma estimativa para um correto dimensionamento da zona onde são armazenados os CDR.



**Figura 2.9.** Relação entre o raio da pilha de CDR e a temperatura crítica (Adaptado de Gao e Toshisuke, 2006).

### 2.2.2. Tecnologias para valorização energética de CDR

Na hierarquia de gestão de RU dá-se prioridade à redução na fonte e reutilização visto que são a maneira mais eficaz de reduzir a quantidade de resíduos e os consumos de recursos, segue-se a valorização multimaterial e a valorização orgânica. Os refugos e rejeitados destes processos devem ser então valorizados energeticamente, solução que permite reduzir até 90% dos resíduos depositados em aterro, refletindo uma economia no espaço dos aterros sanitários (Nithikul, 2007).

As principais tecnologias de valorização energética dos CDR são similares às de combustão de combustíveis fósseis sólidos, podendo assim teoricamente ser utilizadas na sua valorização. Dadas as características físicas e químicas do CDR em bruto há que definir quais as soluções a tomar ou intervenções a promover na produção do mesmo. Tais ações podem evitar os problemas postos à sua utilização em infraestruturas projetadas para combustíveis fósseis. As tecnologias mais utilizadas para a sua valorização energética:

- Incineração (combustão de partículas em suspensão, combustão de partículas em grelha, combustão de partículas em leito fluidizado);
- Gaseificação;
- Pirólise;
- Coincinação.

Embora o CDR possa ser utilizado por qualquer uma destas tecnologias, são exigidos requisitos específicos, de acordo com a tecnologia em causa, nomeadamente em termos de PCI e granulometria (Dias *et al.*, 2006). Em seguida descrevem-se, de forma resumida, as principais tecnologias de valorização energética de CDR.

## **Incineração**

### **Combustão de partículas por pulverização**

Uma das tecnologias mais comuns de queima de combustíveis sólidos com partículas de tamanho reduzido, como o carvão, é por pulverização criada por uma corrente de ar. A aplicação da pulverização do combustível sólido, em partículas da ordem dos micrómetros, prende-se com o facto de assim a sua queima se assemelhar com a queima de um gás. O combustível é transportado pneumaticamente para o queimador onde este o mistura com o ar de combustão previamente aquecido, e injeta esta mistura no interior da caldeira. Este tipo de queimador permite assegurar uma chama estável.

Esta tecnologia contudo dificilmente é aplicável a CDR, visto que a pulverização do produto tornaria a solução pouco interessante do ponto de vista económico atendendo aos elevados custos relacionados com a sua produção. Uma possível alternativa são os fornos rotativos, que também utilizam a combustão de partículas por pulverização, mas não são tão exigentes em termos de granulometria.

Os fornos rotativos têm como principal aplicação o fabrico do cimento Portland. O cimento advém de uma mistura de clínquer com outros componentes, nomeadamente gesso e escórias, em quantidades que estão dependentes da aplicação e características exigidas ao cimento.

Nos fornos rotativos de produção de cimento Portland podem ser utilizados uma diversidade de combustíveis, como carvão pulverizado, coque de petróleo, fuelóleo e gás natural, na produção de cimento. A sílica e a alumina são os principais constituintes das cinzas destes combustíveis, que em geral são combinados com as matérias-primas do cimento para se tornarem parte do clínquer (EIPPCB, 2013).

A indústria cimenteira, a nível europeu, já substituiu mais de 80% dos combustíveis fósseis por CDR (EIPPCB, 2013). Com esta ação a indústria do cimento contribuiu assim para a redução da utilização de recursos naturais e das emissões dos GEE.

### **Combustão de partículas em grelha**

As caldeiras com combustão em grelha podem utilizar grelhas fixas, com orientação plana ou inclinada, ou grelhas móveis, com orientação plana ou em degraus. Para garantir uma combustão mais rápida e eficaz torna-se necessário existir uma fase de secagem inicial do combustível. Neste processo o combustível é triturado em partículas com dimensões variáveis, que poderão ir de 2 até 20 milímetros. Os CDR são introduzidos por uma tremonha numa das extremidades da grelha da caldeira, que pode ser carregada por um transportador de tapete, e na outra extremidade as cinzas são recolhidas, após a combustão. A combustão de partículas ao longo da grelha é alimentada por um fluxo de ar ascendente, que faz com que o carbono fixo seja queimado. Em algumas caldeiras também pode ser injetado parte do ar (secundário) acima da grelha para assegurar a queima da matéria volátil. Os gases quentes, em geral, transportam partículas finas e cinzas volantes que são recolhidas por ciclones ou precipitadores eletrostáticos.

Aproximadamente 90% das instalações de queima de RU, na Europa, recorrem a caldeiras com câmara de combustão em grelha (EIPPCB, 2006). A incineração de resíduos constitui uma boa solução para a geração de energia elétrica, ainda que com um custo elevado de construção. Estas incineradoras recorrem às melhores técnicas disponíveis com a finalidade de eliminar qualquer risco ao nível da saúde pública e meio ambiente, amentando assim o seu valor económico. Em Portugal a Lipor II e Valorsul já utilizam este tipo de tecnologia nas suas incineradoras, sendo possível a combustão de CDR (ERSUC, 2009 *apud* Carvalho, 2011).

### **Combustão de partículas em leito fluidizado**

Nos sistemas de combustão em leito fluidizado o combustível tem de ser previamente triturado, até obter partículas com dimensões inferiores a oito milímetros. A queima do mesmo ocorre sob um leito de material inerte, constituído por areia, cascalho e cinzas, sobre uma base com muitos orifícios de pequena dimensão por onde é insuflado o ar. O leito de material inerte e o combustível são mantidos em movimento permanente, leito fluidizado, pelo ar injetado pelos pequenos orifícios da base. Com esta tecnologia consegue-se manter de forma permanente o contacto entre o combustível e o ar de combustão, garantindo assim que os materiais voláteis e carbono fixo sejam queimados rapidamente. À semelhança do que acontece nas caldeiras de partículas em grelha, também aqui as partículas

finas arrastadas pelos gases quentes são recolhidas por ciclones ou precipitadores eletrostáticos, ao passo que as partículas de maiores dimensões são retiradas da caldeira acima do leito.

As caldeiras com câmara de combustão em leito fluidizado atuam geralmente para temperaturas entre os 800 e 1000 °C, o que impede a formação de NO<sub>x</sub> a partir do azoto atmosférico e ainda permitem a captura de SO<sub>2</sub> com a adição de calcário ao leito (Dias *et al.*, 2006). Em conformidade com as imposições legislativas referentes à incineração de RU estas unidades devem operar numa gama de temperaturas entre 850 e 950 °C (ERSUC, 2009 *apud* Carvalho, 2011). É de referir que a principal desvantagem deste tipo de tecnologia é a grande quantidade de cinzas volantes.

De modo a comparar as diferentes tecnologias são apresentadas na Tabela 2.7, as características dos principais dos processos de combustão de partículas em suspensão, em grelha e em leito fluidizado.

**Tabela 2.7.** Comparação das características dos principais processos de combustão (Adaptado de Dias *et al.*, 2006).

Parâmetro	Processo de combustão		
	Suspensão	Grelha	Leito fluidizado
Eficiência da combustão (%)	99	70-90	90-99
Eficiência térmica global (%)	35-45	25-35	40-55
Excesso de ar (%)	15-50	20-40	10-25
Granulometria do combustível (mm)	< 0,5	12-20	8
Temperatura de operação (°C)	1400-1700	1400-1700	800-1000
Emissões de NO <sub>x</sub>	Alta	Alta	Baixa
Captura de SO <sub>x</sub> (%)	-	-	80-90

### Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão de um combustível sólido, como por exemplo a biomassa, num combustível gasoso por meio da oxidação parcial da biomassa a

altas temperaturas. Geralmente, o combustível gasoso resultante, gás de síntese, contém CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e vestígios de outros hidrocarbonetos, gases inertes presentes no agente de gaseificação e vários contaminantes, tais como pequenas partículas de carvão, cinzas e alcatrão (Belgiorno<sup>3</sup> *et al.*, 2003).

A tecnologia de conversão de um combustível sólido num combustível gasoso além de ter uma considerável eficiência apresenta menores emissões de poluentes, sendo por isso considerada uma boa opção no tratamento térmico de resíduos. No entanto, uma dificuldade inerente à utilização do processo de gaseificação em RU é a heterogeneidade dos mesmos. Este tipo de tecnologia exige uma adequada homogeneidade e um elevado teor em carbono do combustível. Uma possível solução passará por produzir um CDR com características adequadas a esta tecnologia.

Comparando a gaseificação com a incineração, a primeira tem vantagem pois possibilita a obtenção de maiores eficiências elétricas, visto que a produção de grandes quantidades de energia é concretizada a partir de ciclos combinados com turbina a gás. Porém os sistemas de turbinas a gás reduzem o calor produzido pela caldeira de recuperação, o que baixa significativamente a energia térmica em comparação com aquela que é produzida num sistema de incineração. É ainda de referir que a gaseificação apresenta mais uma desvantagem devido aos seus custos elevados (Murphy e Mckeogh, 2004). Na Tabela 2.8 é feita a comparação das eficiências e necessidades energéticas das tecnologias de gaseificação e de incineração.

**Tabela 2.8.** Comparação das eficiências e necessidades energéticas dos sistemas de gaseificação e incineração (Adaptado de Murphy e Mckeogh, 2004).

	Gaseificação	Incineração
<b>Eletricidade</b>		
Consumo de energia elétrica	20%	15%
Eficiência elétrica	27,2%	15,3%
<b>Térmica</b>		
Consumo térmico	20%	15%
Eficiência térmica	24%	42,5%

<sup>3</sup> Bridgwater, A.V., (1994). Catalysis in thermal biomass conversion. Applied Catalysis A: General, Vol. 116, pp.5-47.

## Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de matéria orgânica na ausência de agentes oxidantes, geralmente oxigênio (Demirbas, 2001). Esta tecnologia, quando aplicada a matéria orgânica causa a quebra das moléculas mais pesadas transformando-as em moléculas de massa molecular mais baixa, através do uso indireto de uma fonte de calor, a temperaturas moderadas e pressões próximas da pressão atmosférica (Paradela, 2012).

Segundo ERSUC, 2009 *apud* Carvalho, 2011, a pirólise desenrola-se em três etapas, determinadas pela taxa de aquecimento:

- Degradação inicial do material sólido, onde as moléculas de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO são consumidas;
- Degradação mais extensa do material sólido, da qual resulta a formação de líquidos orgânicos como alcatrão e óleos;
- Degradação final do materiais sólido e líquido, onde os produtos mais simples são consumidos.

Com a obtenção de alcatrão ou óleo rico em ácido acético, acetona, metanol e hidrocarbonetos líquidos por parte da pirólise é possível que estes sejam utilizados como combustíveis ou matéria-prima de determinadas indústrias, após um processamento adicional. A decomposição térmica de materiais ricos em carbono conduz à produção de uma mistura gasosa, de matérias voláteis, constituída por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, que podem ser aproveitadas em queimador de pós-combustão. A fração sólida produzida pela pirólise é constituída essencialmente por carbono quase puro e material inerte, originalmente presente nos resíduos sólidos. Esta fração pode ser aproveitada para produção de carvão vegetal a partir de resíduos de biomassa.

Em termos ambientais a pirólise é melhor solução comparativamente com a incineração, pois ao contrário da segunda não tem emissões significativas, o material carbonizado tem propriedades de adsorção e o material inorgânico é geralmente usado em produtos cerâmicos.

### **Coincineração**

O principal objetivo de uma instalação de coincineração é a produção de energia ou de materiais utilizando resíduos como combustível regular ou adicional, sendo maioritariamente utilizados na indústria cimenteira.

De acordo com o Decreto-lei n.º 85/2005, de 28 de abril, é possível que os resíduos depois de tratados ou valorizados possam ser utilizados como matérias-primas secundárias ou combustíveis alternativos no processo de fabrico de cimento. Os CDR tornam-se uma solução como combustível alternativo no aquecimento dos fornos, que atingem os 1200 °C, pois como estão expostos a um longo tempo de residência promovem a decomposição eficaz da sua matéria orgânica.

Para que os CDR possam ser utilizados como combustíveis alternativos têm de ter características específicas a fim de não alterarem a qualidade do cimento. Uma vantagem da coincineração de CDR é a contribuição para a diminuição ou até mesmo substituição dos recursos não renováveis.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

A amostra de CDR objeto de estudo é proveniente do TM de RU após a remoção dos recicláveis e biodegradáveis e foi fornecida pela empresa AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética, à empresa cimenteira Cimpor, que gentilmente cedeu para este estudo. Esta amostra faz parte do conjunto de amostras de resíduos não-perigosos que estão a ser coprocessados para combustíveis alternativos para utilização nos fornos das cimenteiras Cimpor e Secil. A amostra fornecida pelo Centro de produção de Souselas da Cimpor tinha uma massa inicial de 3,5 kg.

Atualmente o Centro de produção de Souselas da Cimpor recebe CDR de resíduos industriais provenientes da empresa AVE para em regime de coincineração produzir cimento Portland, tendo como previsão, a partir do final de 2014, receber CDR de RU da ERSUC para desempenho da mesma função.

A amostra inicial apresentava uma baixa densidade e tinha um aspeto muito heterogéneo, dada ser constituída por materiais diferentes, em termos de composição e tamanho, conforme mostra Figura 3.1. De modo a proceder à caracterização física e química da amostra e tirar conclusões acerca do seu potencial para a valorização energética em cimenteiras ou outras unidades de produção de energia, esta foi misturada manualmente durante trinta minutos e posteriormente constituídas amostras mais pequenas, retiradas do centro e dos lados da amostra inicial, com massa a variar entre 1,5 e 125 gramas. O número de amostras foi definido de modo a produzir um número suficientemente representativo para cada tipo de estudo em causa, atendendo à heterogeneidade que caracteriza em geral os RSU (cujas características dependem do tipo de produtores de resíduos (habitações, restaurantes, lojas, etc.) e das condições climáticas em que é feita a recolha dos resíduos. O tratamento das amostras em laboratório foi feito de acordo com o protocolo estabelecido para cada metodologia experimental, havendo lugar em alguns casos a pré-processamento de modo a controlar a humidade ou a granulometria da amostra.



Figura 3.1. Amostra inicial de CDR de resíduos urbanos.

## 3.2. Métodos experimentais e analíticos

### Teor de humidade

O teor de humidade das amostras foi determinado de acordo com a norma europeia EN 15414:2006. As amostras foram previamente pesadas e levadas a uma estufa à temperatura de  $105 \pm 2$  °C, tendo aí permanecido durante um período que variou entre 2 a 3 horas, após o que eram retiradas e pesadas novamente. O cálculo da humidade, em percentagem, foi feito através da seguinte expressão:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

sendo  $m_1$  a massa do vidro de relógio vazio, em gramas,  $m_2$  a massa do vidro de relógio e da amostra fresca, em gramas e  $m_3$  a massa do vidro de relógio e amostra seca, em gramas.

### Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma europeia EN 15403:2006. As amostras de resíduos foram pesadas e transferidas para cadinhos, previamente calcinados, arrefecidos e pesados, e foram depois levadas a uma mufla Selecthorn<sup>®</sup>, passando por duas etapas: a primeira etapa de uma hora e cinquenta minutos a uma temperatura de  $250 \pm 2$  °C e a segunda etapa de três horas a uma temperatura de  $550 \pm 2$  °C. O teor de cinzas em base seca, expresso em percentagem, foi obtido através da equação 3.2:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \frac{100}{100 - Hu} \quad (3.2)$$

sendo  $m_1$  a massa do cadinho vazio, em gramas,  $m_2$  a massa do cadinho e amostra, em gramas,  $m_3$  a massa do cadinho e cinzas, em gramas e  $Hu$  a teor de humidade residual da amostra, em percentagem.

### Perda ao fogo

As amostras foram previamente pesadas e levadas a uma mufla Select-horn® à temperatura de  $550 \pm 2$  °C durante duas horas. Posteriormente foram arrefecidas com auxílio a um exsiccador e novamente pesadas a fim de determinar a perda de massa ocorrida a essa temperatura. Associa-se esta perda de massa à quantidade de matéria orgânica, ou seja, os sólidos voláteis (SV) presentes na amostra. Este método de perda ao fogo é designado em língua inglesa por *Loss on Ignition* (LOI). O valor correspondente à perda de matéria volátil, expresso em percentagem, foi obtido através da equação 3.3:

$$\text{Matéria volátil (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (3.3)$$

sendo  $m_1$  a massa do cadinho e amostra, em gramas e  $m_2$  a massa do cadinho e cinzas, em gramas.



Figura 3.2. Mufla Select-horn®.

### Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada por peneiração, ou seja, amostras de matéria seca, de aproximadamente 40 g, foram colocadas no topo de um conjunto de peneiros com malhas de 50, 37,5, 25, 19, 12,5, 9,5, 6,3, 4,75, 2,36, 1,18 e 0,850 mm. Cada conjunto de massa retida nos peneiros foi pesado, sendo a distribuição granulométrica calculada pela representação gráfica, em forma de histograma, da fração mássica de cada conjunto de massa em relação à massa inicial colocada no topo dos peneiros.



Figura 3.3. Peneiros com malhas compreendidas entre 50 e 0,850 mm.

### Análise térmica

A **análise termogravimétrica** (em inglês *thermogravimetric analysis* - TGA) consiste na monitorização contínua da perda de massa de uma amostra por ação da temperatura, em regime progressivo ou isotérmico, com resultados expressos em função da temperatura ou do tempo, respetivamente. A TGA permite, com base nas curvas de perda de massa associadas à passagem da fase condensada à fase gasosa, identificar a cinética do processo de conversão associado ao aquecimento.

A **calorimetria de varrimento diferencial** (em inglês *differential scanning calorimetry* - DSC) consiste na medição do fluxo de energia calorífica relacionado com as transições físico-químicas no material produzidas em função da temperatura da amostra ou do tempo do ensaio, conforme este seja decorra para um regime de aquecimento progressivo ou para uma temperatura constante. Trata-se de um método de variação de entalpia, onde a diferença no fornecimento de energia calorífica entre a amostra e um material de referência, ambos sujeitos a um igual processo de aquecimento, é medida em função da temperatura.

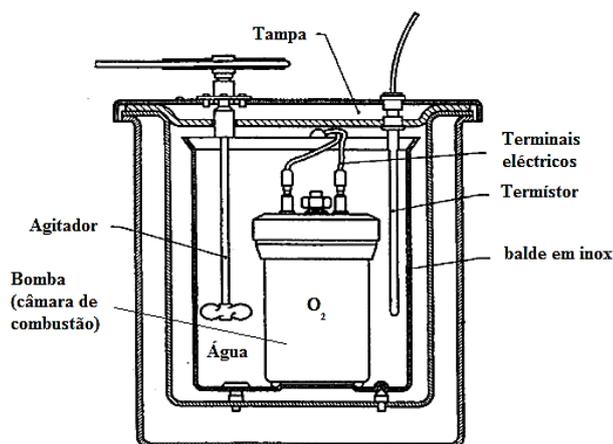
Os ensaios de TGA e DSC foram executados em simultâneo através de um equipamento SDT Q600<sup>®</sup>, programado para aquecer até à temperatura máxima de 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de azoto. O equipamento pode ser programado para aquecer desde a temperatura ambiente até 1200 °C, conseguindo operar com taxas de aquecimento que vão desde 2 °C/min até 20 °C/min em atmosfera de azoto. O equipamento está acoplado a um sistema de aquisição de dados, composto por um computador e uma *interface* que estabelece o controlo e aquisição entre o computador e o SDT Q600<sup>®</sup>.



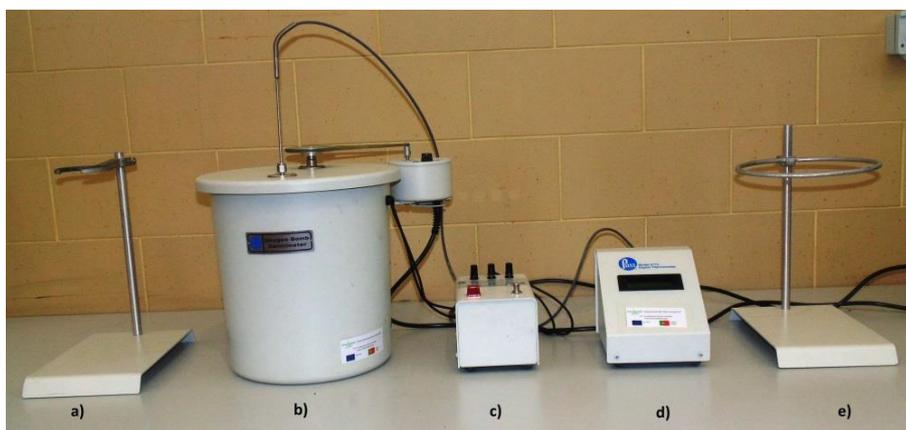
Figura 3.4. SDT Q600<sup>®</sup>.

### **Poder calorífico inferior**

A determinação do poder calorífico inferior (PCI) foi realizada de acordo com a norma europeia EN 15400:2006 e as instruções do manual de instruções do equipamento *Parr 1341 Oxygen Bomb Calorimeter*<sup>®</sup>. Recorrendo a um calorímetro bomba de oxigénio (Figura 3.5 e Figura 3.6) foi medida a variação de energia interna da amostra em sistema fechado de paredes fixas. O calor libertado durante a combustão da amostra traduz-se pelo aumento de temperatura da água em que a bomba de oxigénio está mergulhada. O aumento da temperatura da água é proporcional ao calor libertado ou absorvido pela reação, estando dependente da capacidade calorífica do aparelho, determinada através das reações de calibração.



**Figura 3.5.** Representação esquemática do equipamento *Parr 1341 Oxygen Bomb Calorimeter*<sup>®</sup> (Pedrosa, 2013).



**Figura 3.6.** Conjunto do equipamento de calorimetria presente no laboratório de Termodinâmica do DEM. **a)** Suporte do cadinho; **b)** Calorímetro bomba de oxigénio (no interior possui um balde em inox); **c)** Fonte elétrica de ignição; **d)** Monitor de leitura das variáveis tempo e temperatura; **e)** Suporte da tampa do calorímetro bomba de oxigénio.

A ignição da amostra é produzida por efeito Joule num fio metálico por ação de uma descarga elétrica, produzida pela unidade *Parr EE Ignition Unit 230/50/60*. Esta unidade tem capacidade para gerar uma potência elétrica de 23 V. Com o termómetro digital *Parr Model 6775* consegue medir-se a temperatura da água numa gama de 10 a 40 °C, com resolução de 0,001 °C. Como equipamento auxiliar foi utilizada uma balança analítica *Mettler Toledo PG 203*<sup>®</sup> que serviu para quantificar a massa das amostras a ensaiar no calorímetro bomba de oxigénio e o resíduo final, possuindo uma capacidade de medição até 210 g, com uma precisão de 0,001 g. O protocolo de ensaio é descrito no Apêndice A.

O processo de cálculo com base nas medições efetuadas envolve a determinação prévia das variáveis  $t$  e  $W$ :

#### I – Correção para a elevação da temperatura

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (3.4)$$

sendo  $a$  o tempo referente ao início da ignição,  $b$  o tempo em que a temperatura adquire 60% da elevação total,  $c$  o tempo em que a taxa de variação está constante (após a elevação de temperatura),  $r_1$  a taxa de elevação de temperatura durante 5 minutos antes da ignição em °C/min,  $r_2$  a taxa de elevação da temperatura durante 5 minutos após o tempo  $c$ , em °C/min,  $t_c$  a temperatura no tempo  $c$  e  $t_a$  a temperatura no tempo  $a$ .

#### II – Capacidade calorífica do aparelho ( $W$ ) em cal/°C

$$W = \frac{Hm + e_1 + e_3}{t} \quad (3.5)$$

sendo  $H$  o calor de combustão do ácido benzoico,  $C_6H_5COH$ , (6318 cal/g),  $m$  a massa de amostra de ácido benzoico, em gramas,  $e_1$  a correção para o calor de formação de ácido nítrico em calorias,  $e_3$  a correção para o calor de combustão do fio de ignição em calorias e  $t$  a correção para a elevação da temperatura.

#### III – Calor total de combustão da amostra, em cal/g

$$PCS = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (3.6)$$

sendo  $t$  a correção para a elevação da temperatura,  $W$  a capacidade calorífica da bomba calorimétrica,  $e_1$  a correção para o calor de formação de ácido nítrico,  $HNO_3$ , (zero calorias),  $e_2$  a correção para o calor de formação de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , (zero calorias) e  $e_3$  a correção para o calor de combustão do fio de ignição em calorias.

#### IV – Poder calorífico inferior (base seca), em J/g

$$PCI_{b.s.} = PCS - 212,2 \times H - 0,8 \times (O + N) \quad (3.7)$$

sendo  $PCS$  o poder calorífico superior, em J/g,  $H$  o hidrogénio presente na amostra, em percentagem,  $O$  o oxigénio presente na amostra, em percentagem,  $N$  o azoto presente na amostra, em percentagem.

A expressão  $0,8 \times (O + N)$  da equação 3.7 pode ser desprezada, caso a soma do oxigénio e azoto presente no CDR seja inferior a 10%.

#### **V – Poder calorífico inferior (tal como recebido), em J/g**

$$PCI = PCI_{b.s.} \times (1 - 0,01 \times Hu) - 24,43 \times Hu \quad (3.8)$$

sendo  $PCI_{b.s.}$  o poder calorífico inferior (base seca), em J/g, e  $Hu$  a humidade da amostra, tal como recebida.

#### **Análise elementar**

A análise elementar tem por objetivo a determinação das percentagens de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre (CHNS) presentes na amostra de resíduos. Este método consiste numa combustão, oxidação completa e instantânea, onde todas as substâncias orgânicas e inorgânicas são convertidas em produtos de combustão. Os gases que resultam da combustão passam através de um forno de redução e posteriormente são arrastados por injeção de hélio para uma coluna cromatográfica gasosa que os separa e caracteriza com auxílio de um detetor de condutividade térmica (em inglês *thermal conductivity detector* – TCD), que projeta um sinal proporcional à concentração de cada componente na amostra.

#### **Teor de mercúrio**

A espectroscopia de absorção atómica (EAA) é uma técnica analítica que tem por objetivo a determinação qualitativa e quantitativa de certos elementos, nomeadamente o mercúrio, através da absorção de radiação pelos átomos no seu estado gasoso. Este método torna-se apropriado quando se trata da análise de microelementos ou elementos vestigiais, presentes como impurezas ou como componentes normais das amostras a estudar, devido à sua elevada sensibilidade. A EAA faz com que a radiação com um comprimento de onda adequado incida sobre um grupo de átomos livres (no seu estado fundamental), para que estes passem ao estado excitado – absorção atómica, sendo assim possível a determinação

do elemento presente, em termos quantitativos, através da medição da quantidade de radiação absorvida.

### Teor de cloro

O método de Mohr tem por objetivo a determinação dos iões cloreto, brometo e iodeto utilizando como titulante uma solução padrão de nitrato de prata e como indicador uma solução de cromato de potássio. No caso específico da determinação da concentração de cloretos, este método baseia-se em titular o nitrato de prata com uma solução padrão de cloreto de sódio, utilizando como indicador uma solução de cromato de potássio.

### Teor de biomassa

O teor de biomassa presente numa amostra pode ser determinado através de triagem manual de acordo com o anexo B da norma europeia EN 15440:2006. A determinação do teor de biomassa, em percentagem mássica (base seca), consiste em separar a amostra em 14 frações distintas agrupadas de acordo com a categoria, biomassa, não-biomassa ou conteúdo inerte, que as caracteriza (Anexo B). Há ainda que ter em conta que antes de serem pesadas todas as frações devem ser secas a uma temperatura de 105 °C até se obter um valor constante para a massa.

A metodologia de cálculo utilizada é traduzida pelas equações 3.9 e 3.10, que exprimem o cálculo do conteúdo de biomassa e do conteúdo de não-biomassa respetivamente.

$$X_B = \left\{ \frac{\varepsilon_B \times \sum_i^n X_i^B + (1 - \varepsilon_{NB}) \times \sum_i^n X_i^{NB} + \varepsilon_B^{inerte} \times \sum_i^n X_i^{inerte}}{n} \right\} \times 100\% \quad (3.9)$$

$$X_{NB} = \left\{ \frac{\varepsilon_{NB} \times \sum_i^n X_i^{NB} + (1 - \varepsilon_B) \times \sum_i^n X_i^B + \varepsilon_{NB}^{inerte} \times \sum_i^n X_i^{inerte}}{n} \right\} \times 100\% \quad (3.10)$$

sendo  $X_B$  o teor de biomassa, em percentagem (base seca),  $X_{NB}$  o teor de não-biomassa,  $X_i^B$  o teor do componente  $i$  da fração biomassa, em percentagem (base seca),  $X_i^{NB}$  o teor do componente  $i$  da fração não-biomassa, em percentagem (base seca),  $X_i^{inerte}$  o teor do componente  $i$  da fração do conteúdo inerte, em percentagem (base seca),  $\varepsilon_B$  a fração de

biomassa, em percentagem (base seca),  $\varepsilon_{NB}$  a fração de não-biomassa, em percentagem (base seca),  $\varepsilon_B^{inerte}$  a fração de biomassa do conteúdo inerte, em percentagem (base seca),  $\varepsilon_{NB}^{inerte}$  a fração de não-biomassa do conteúdo inerte, em percentagem (base seca).

Para a determinar o conteúdo inerte, em percentagem (em base seca) utiliza-se a equação seguinte:

$$X_{inerte} = 100 - X_B - X_{NB} \quad (3.11)$$

As equações 3.12 e 3.13 representam o cálculo utilizado para determinar a fração de biomassa e não-biomassa, respetivamente.

$$\varepsilon_B = \left\{ \frac{100 - X_{NB}^B - X_{inerte}^B}{100 - X_{inerte}^B} \right\} \times 100\% \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_{NB} = \left\{ \frac{100 - X_B^{NB} - X_{inerte}^{NB}}{100 - X_{inerte}^{NB}} \right\} \times 100\% \quad (3.13)$$

sendo  $X_{NB}^B$  o teor de não-biomassa da fração biomassa, em percentagem (em base seca),  $X_{inerte}^B$  o teor do conteúdo inerte da fração biomassa, em percentagem (base seca),  $X_B^{NB}$  o teor de biomassa da fração não-biomassa, em percentagem (base seca),  $X_{inerte}^{NB}$  o teor do conteúdo inerte da fração não-biomassa, em percentagem (base seca).

Em alternativa ao método atrás descrito é proposto o método da dissolução seletiva descrito no anexo A da norma e a aplicação das equações 3.14 e 3.15.

$$\varepsilon_B^{inerte} = \left\{ \frac{X_B^{inerte}}{X_{inerte}^{inerte}} \right\} \times 100 \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_{NB}^{inerte} = \left\{ \frac{X_{NB}^{inerte}}{X_{inerte}^{inerte}} \right\} \times 100 \quad (3.15)$$

sendo  $X_B^{inerte}$  o teor de biomassa da fração do conteúdo inerte, em percentagem (base seca),  $X_{inerte}^{inerte}$  o teor inerte da fração do conteúdo inerte, em percentagem (base seca),  $X_{NB}^{inerte}$  o

teor de não-biomassa da fração do conteúdo inerte, em percentagem (base seca). Este segundo método não foi contudo aplicado para este estudo, considerando-se como válido os resultados obtidos pelo método descrito no anexo B da norma.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A valorização de resíduos urbanos depende fundamentalmente das suas características físicas e químicas. Assim, é necessário analisar e fazer a caracterização física e química do CDR com a finalidade de avaliar o seu poder calorífico, tecnologia de queima requerida e os poluentes contidos nos gases e nas cinzas.

No sentido de padronizar a avaliação de CDR o Comité técnico para a padronização de CSR (CEN/TC 343) elaborou sistemas de garantia de qualidade para o CDR. Tendo por base estes sistemas de garantia cada país europeu estabelece os seus requisitos de qualidade para os CDR.

### 4.1. Caracterização física

De acordo com a norma portuguesa NP 4486:2008, a caracterização física dos CDR envolve quatro parâmetros de especificação obrigatória cinzas, humidade, PCI e tamanho de partícula. Ao nível das propriedades de especificação facultativa apresentam-se o teor de biomassa, composição física e outras propriedades físicas.

A amostra inicial em estudo é caracterizada como sendo um *fluff*, dadas as características da forma das suas partículas (*cf.* Figura 3.1). *Fluff* é o resultado à propriedade física - forma da partícula, de acordo com o Anexo A da norma portuguesa NP 4486:2008. O CDR em estudo apresenta uma massa volúmica aparente de 104,47 kg/m<sup>3</sup>. Este valor foi obtido a partir da amostra inicial, tal como foi recebida, sem qualquer compactação. Este valor pode no entanto ser influenciado pelo grau de compactação e pelo teor de humidade da amostra.

O teor de humidade dos CDR de RU é facilmente influenciável pela área geográfica de que provem e o período do ano em que é feita a recolha, havendo oscilações ao nível da composição física, época do ano e condições meteorológicas. A determinação do teor de humidade revela um valor de 26,49±1,63 %. Na Tabela 4.1 são apresentadas as gamas de valores indicados na literatura, em conformidade com as normas de qualidade dos CDR, verificando-se que o valor deste estudo se encontra no intervalo de referência. O valor do

teor de humidade deste estudo enquadra-se no intervalo de referência aplicado pelas normas de qualidade do CDR na Suécia.

**Tabela 4.1.** Valores disponíveis na literatura do teor de humidade de CDR de diferentes países.

Fonte/País de referência	Teor de humidade [% (m/m)] <sup>(*)</sup>
Nithikul, 2007 (Finlândia)	13-16
Nithikul, 2007 (Inglaterra)	18,7
CalRecovery Incorporated, 2005 (EUA)	10-22
Pirelli Ambiente S.p.A., 2005 (Itália)	<25
Gendebien <i>et al.</i> , 2003 (Suécia)	<30
<b>Intervalo de referência</b>	<b>10-30</b>

<sup>(\*)</sup> CDR tal como recebido.

Inerente ao cálculo do valor do teor de cinzas foi necessário primeiramente descobrir o valor do teor de humidade residual presente na amostra. Para tal as amostras foram deixadas em estufa a uma temperatura de 50 °C por um período de 24 horas. Assim, a determinação do teor de cinzas revela um valor de 16,94 % que está em conformidade com os valores praticados nos EUA e a nível europeu, por países com a Finlândia, Inglaterra e Itália (Tabela 4.2).

Como parâmetro físico opcional tem-se a quantidade de material volátil, em percentagem em base seca, obtido através do método de perda ao fogo (*cf.* 3.2. - Perda ao fogo). A LOI foi de 46,12 %, valor este que corresponde à perda de matéria volátil durante o processo de decomposição térmica em mufla.

**Tabela 4.2.** Valores disponíveis na literatura do teor de cinzas de CDR em diferentes países.

Fonte/País de referência	Teor de cinzas [% (m/m)] <sup>(*)</sup>
Nithikul, 2007 (Finlândia)	25-35
Nithikul, 2007 (Inglaterra)	7-28
CalRecovery Incorporated, 2005 (EUA)	15-25
Pirelli Ambiente S.p.A., 2005 (Itália)	<20
Gendebien <i>et al.</i> , 2003 (Suécia)	5-10
<b>Intervalo de referência</b>	<b>5-28</b>

<sup>(\*)</sup> CDR em base seca.

O consumo praticado pela população de áreas geográficas diferentes repercute-se nas oscilações da composição física dos CDR, afetando assim o seu poder calorífico. Foram realizados cinco ensaios, nas mesmas condições, para obter um valor de PCI mais representativo da amostra em estudo, onde se obteve  $15,35 \pm 0,93$  MJ/kg (tal como recebido) e  $24,57 \pm 1,28$  MJ/kg (em base seca). Na Tabela 4.3 são apresentadas as gamas de valores de PCI de CDR disponíveis na literatura, em conformidade com as normas de qualidade dos CDR, verificando-se que o valor de PCI, tal como recebido, se encontra no intervalo de referência, nomeadamente os intervalos praticados na Finlândia e EUA. Encontra-se relativamente perto do intervalo de valores de PCI praticado na Itália podendo ter a ver com o estilo de vida praticado nos dois países ser parecido.

**Tabela 4.3.** Valores disponíveis na literatura do PCI de CDR em diferentes países.

Fonte/País de referência	PCI (MJ/kg)
Nithikul, 2007 (Finlândia)	13-16
Nithikul, 2007 (Inglaterra)	18,7
CalRecovery Incorporated, 2005 (EUA)	12-16
Pirelli Ambiente S.p.A., 2005 (Itália)	>15,5
Gendebien <i>et al.</i> , 2003 (Suécia)	23,9-31,4
<b>Intervalo de referência</b>	<b>12-31,4</b>

(\*) CDR tal como recebido.

### Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica é um método determinante para avaliar a viabilidade das tecnologias de valorização de CDR, ou averiguar a necessidade tratamento a montante da valorização dos CDR em termos de granulometria, nomeadamente moagem e trituração.

A distribuição granulométrica que se obteve depois da peneiração utilizando um conjunto de peneiro com malhas de 50, 37,5, 25, 19, 12,5, 9,5, 6,3, 4,75, 2,36, 1,18 e 0,850 mm, está representada no gráfico da Figura 4.1.

É possível concluir, da análise feita à Figura 4.1, que o CDR é constituído na sua maioria por partículas de diâmetro inferior a 12,5 mm. As partículas com diâmetro inferior

a 12,5 mm representam aproximadamente 90 % da massa total da amostra, caracterizando-o como um material grosseiro, e heterogéneo dadas as percentagens de massa retida nos diferentes peneiros. Com base na massa acumulada foi possível determinar a mediana da distribuição mássica do CDR,  $d_{50}$ . A amostra possui um  $d_{50}$  entre os 12,5 e 9,5 mm.

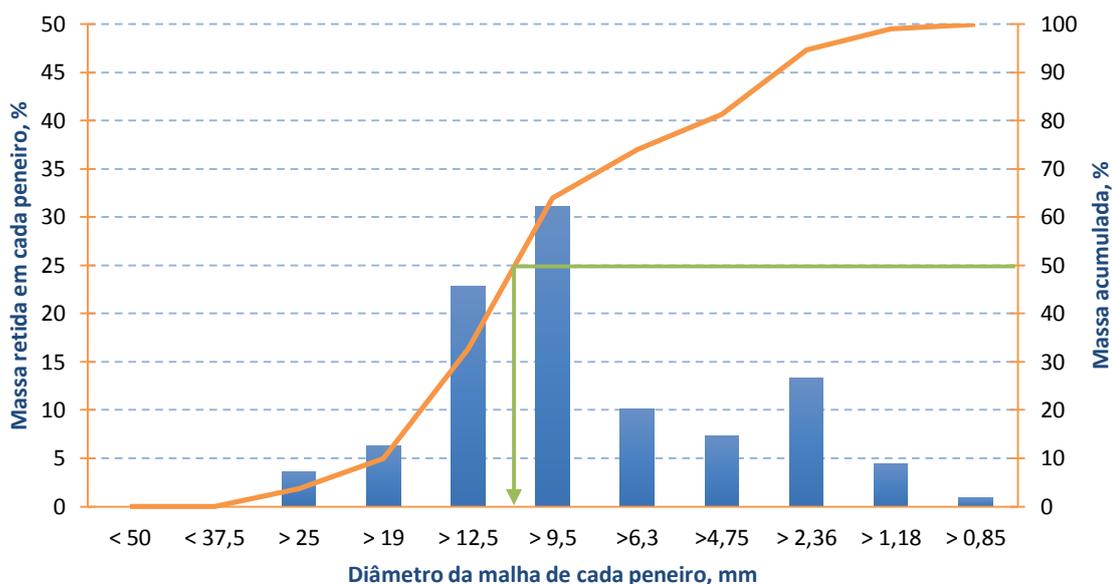


Figura 4.1. Distribuição granulométrica do CDR obtido por peneiração.

### Composição física

A composição física de uma amostra é o parâmetro que divide em catorze frações diferentes, a amostra, permitindo ter noção de quais as categorias importantes e indesejáveis à valorização deste combustível. As frações vidro, pedra, ferro e metais não ferrosos são consideradas como indesejáveis, pois a existência destas diminui a qualidade do CDR e danifica os equipamentos de valorização, tornando a sua utilização dispendiosa em termos de custos com operações de manutenção dos equipamentos. Frações constituídas total ou maioritariamente por matéria orgânica e inorgânica são bons combustíveis. No entanto, as frações de matéria inorgânica, nomeadamente os plásticos, quando queimado libertam gases tóxicos como o HCl responsáveis por problemas nos equipamentos de combustão e problemas ambientais aquando da formação de dioxinas.

Fazendo uma análise comparativa com o gráfico da Figura 2.3 é possível verificar que a fração de resíduos putrescíveis dos RU indiferenciados (resíduos biológicos)

é praticamente nula nos CDR (2,92 %), podendo-se concluir que o processo de tratamento mecânico conseguiu separar esta fração eficazmente para ser utilizada no tratamento biológico. É ainda perceptível que o tratamento mecânico consegue separar uma boa parte de contaminantes dos CDR (inertes e metais).

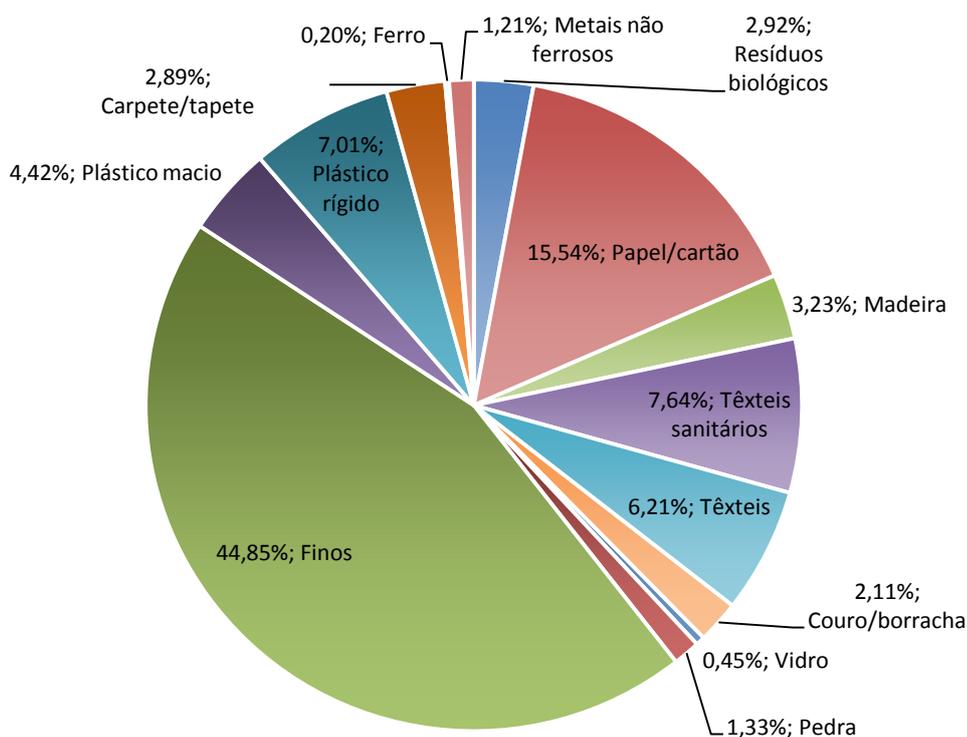


Figura 4.2. Composição física do CDR, em base seca.

### Teor de Biomassa

O teor de biomassa torna-se um dos mais importantes parâmetros a ser estudado devido ao facto do seu teor num combustível levar a uma redução significativa nas emissões de CO<sub>2</sub> eq. para a atmosfera.

O método eleito para a determinação dos teores de teores de biomassa, não-biomassa e inertes foi o da triagem manual, descrito no anexo B da norma europeia EN 15440:2006. Para efeitos de cálculo dos teores era ainda necessária a realização do método de dissolução seletiva (anexo A da mesma norma), contudo devido à impossibilidade de realização teve-se de optar por outro caminho.

Para cada uma das frações foi convertida a massa da fração para massa de categoria, biomassa, não-biomassa e inerte (*cf.* Apêndice B), por exemplo: a fração

couro/borracha, com 2,47 g, pertence à categoria biomassa 80 %, assim representa uma massa de 1,97 g de biomassa e 0,49 g de não-biomassa. Todos os cálculos referentes às massas de cada categoria e respetivos teores encontram-se no Apêndice C.

Os gráficos das figuras 4.3, 4.4 e 4.5 representam o teor de biomassa, não-biomassa e inertes de cada fração relativamente à massa de cada categoria biomassa, não-biomassa e inerte. Pela análise dos gráficos das figuras 4.3 e 4.4 é possível concluir que este CDR é constituído essencialmente por frações ricas em carbono e hidrogénio essenciais a um combustível com PCI elevado.

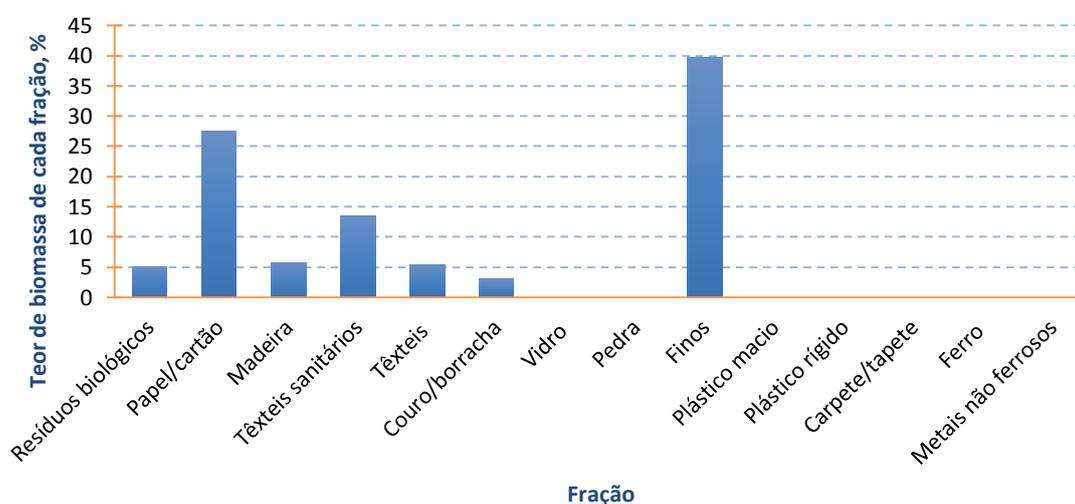


Figura 4.3. Teor de biomassa de cada fração do CDR.

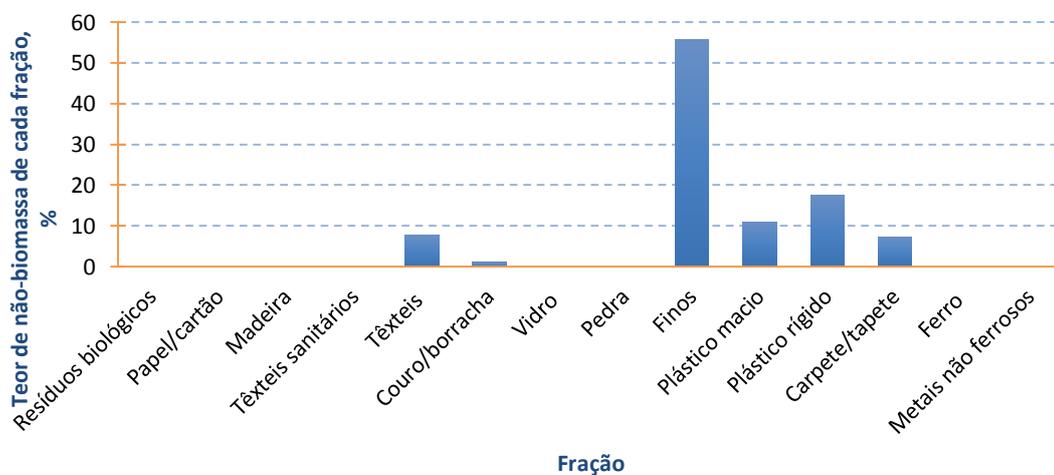


Figura 4.4. Teor de não-biomassa de cada fração do CDR.

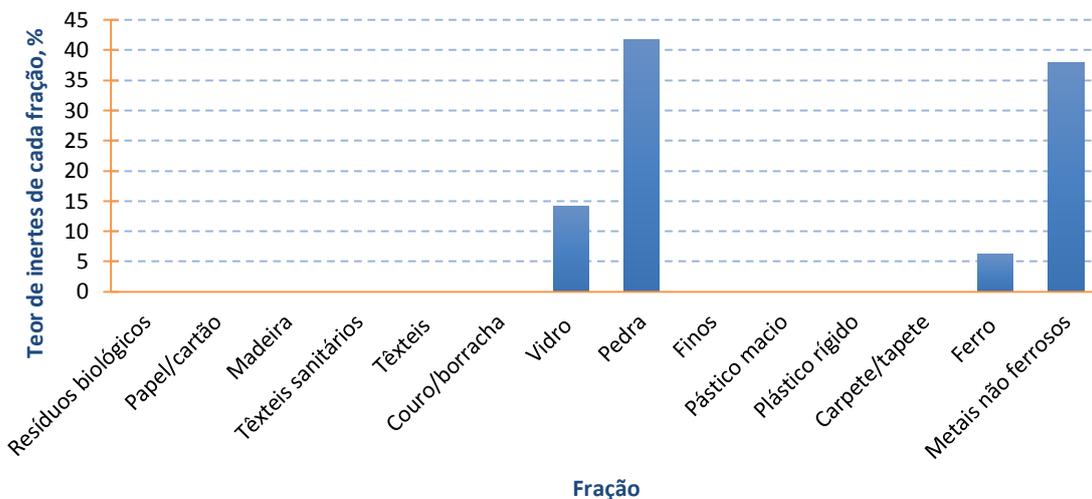


Figura 4.5. Teor de inertes de cada fração do CDR.

Com o somatório de massas de cada categoria relativamente à massa total em estudo foi possível determinar o teor de biomassa do CDR que teve como resultado 56,55 %. O valor do teor de biomassa encontra-se dentro do intervalo de referência 40 a 60 % de Garg *et al.*, 2007. Segundo Dias *et al.*, 2006 combustíveis com conteúdos biogénicos desta ordem podem contribuir para uma redução significativa nas emissões de CO<sub>2</sub> eq. enviadas para a atmosfera (*cf.* 2.2. - Composição dos CDR e produtos da reação). O gráfico da Figura 4.6 representa a distribuição da amostra em termos dos teores de biomassa, não-biomassa e inertes, concluindo que o teor de biomassa é o mais expressivo ultrapassando metade do conteúdo do CDR.

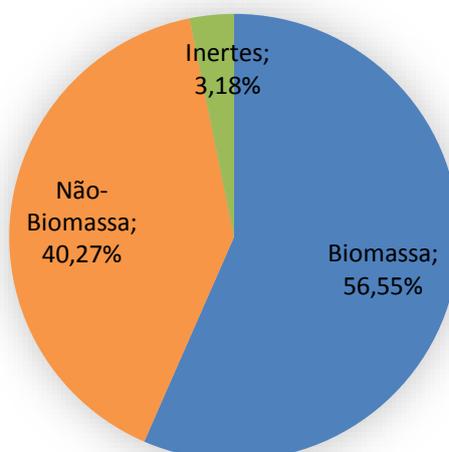


Figura 4.6. Valor dos teores de biomassa, não-biomassa e inertes do CDR, em base seca.

## 4.2. Caracterização química

De acordo com a norma portuguesa NP 4486:2008, a caracterização química dos CDR envolve parâmetros de especificação obrigatória, teores de cloro, mercúrio, antimónio, arsénio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, crómio, manganês, níquel, tálio e vanádio. Ao nível das propriedades de especificação facultativa apresentam-se os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, entre outros. Neste projeto apenas foram cobertos os teores de cloro e de mercúrio essenciais à classificação comercial dos CDR, deixando para trás, por razões de incapacidade económica com os custos, os outros parâmetros químicos de especificação obrigatória.

Nesta linha, o sistema de classificação dos CDR tem por base o PCI (parâmetro físico), teor de cloro e o teor de mercúrio. O teor de cloro presente nos CDR de RU consegue ser alterado por um processo de triagem manual (*cf.* Figura 2.7). A determinação do teor de cloro revela um valor de  $0,67 \pm 0,02$  %. Na Tabela 4.4 são apresentadas as gamas de valores indicados na literatura, em conformidade com as normas de qualidade dos CDR praticadas na Europa, verificando-se que o valor deste estudo se encontra dentro do intervalo de referência. Quanto menor for este valor maior será a qualidade do CDR, contribuindo assim para uma menor corrosão nos equipamentos da câmara de combustão.

**Tabela 4.4.** Valores disponíveis na literatura do teor de cloro de CDR em diferentes países.

Fonte/País de referência	Teor de cloro (% Cl) <sup>(*)</sup>
Nithikul, 2007 (Finlândia)	0,3-1,0
Nithikul, 2007 (Inglaterra)	0,3-1,2
Pirelli Ambiente S.p.A., 2005 (Itália)	<0,9
Gendebien <i>et al.</i> , 2003 (Suécia)	<1
Nithikul, 2007 (EURITS <sup>a</sup> )	0,5
<b>Intervalo de referência</b>	<b>0,3-1,2</b>

<sup>(\*)</sup> CDR em base seca; <sup>a</sup> European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste.

O valor do teor de mercúrio obtido no presente trabalho,  $8,10 \pm 0,14$  mg Hg/kg, não se encontra em conformidade com as normas de qualidade aplicadas em alguns países europeus, nem com a EURITS (Tabela 4.5). Tal facto pode dever-se à utilização de apenas

uma pequena amostra e de ter sido efetuado apenas um ensaio a medição. Dada a heterogeneidade da amostra em estudo, seria recomendado à realização de pelo menos cinco ensaios.

**Tabela 4.5.** Valores disponíveis na literatura do teor de mercúrio de CDR em diferentes países.

Fonte/País de referência	Teor de mercúrio (mg Hg/kg) <sup>(*)</sup>
Prechthai et al., 2006 (Finlândia)	0,5
Steiner, 2005 (Itália)	<7
Nithikul, 2007 (EURITS)	2
Gendebien <i>et al.</i> , 2003 (Suécia)	Não disponível
<b>Intervalo de referência</b>	<b>0,5-7</b>

<sup>(\*)</sup> CDR em base seca.

Para ajudar a caracterizar a composição elementar do CDR foram escolhidos os elementos carbono, hidrogénio, azoto, enxofre, pois determinar todos os elementos do material é uma tarefa que envolve grande complexidade dada a necessidade de recorrer a procedimentos morosos e caros.

Obtiveram-se os valores de 1,80 %, 47,07 %, 6,13 % e 0,04 % referentes, respetivamente, aos teores mássicos de N, C, H e S, em base seca. Não foram encontrados valores destes teores na literatura, nem ao nível de normas de qualidade nem de estudos de CDR, podendo se dever ao facto de estes parâmetros serem de índole opcional.

### Sistema de classificação dos CDR

A classificação do CDR é demonstrada por comparação dos valores obtidos de cada parâmetro e os valores limite das cinco classes da Tabela 2.2. Assim o CDR estudado pertence à classe PCI 3 e CI 3. A classe Hg não foi possível ser obtida, pois os resultados cedidos por parte do laboratório apenas permitiam calcular a mediana, ficando a faltar o percentil 80. Segundo a norma portuguesa NP 4486:2008 quanto mais baixas forem as classes melhor classificação terá o CDR, isto é, valores de PCI mais elevado e mais baixos teores de cloro e mercúrio. Analisando apenas os parâmetros PCI e CI é possível constatar que o CDR estudado não apresenta uma boa classificação. É ainda de referir que o sistema

de classificação dos CDR nem sempre é suficiente para um possível utilizador, podendo este pedir uma descrição mais detalhada do combustível, nomeadamente a descrição de todos os parâmetros físicos e químicos obrigatórios.

### Comparação do CDR com outros combustíveis sólidos

Um combustível fóssil muito utilizado, num passado ainda recente, pela indústria do cimento era o carvão, e como este é um combustível sólido torna-se importante comparar com o CDR. Para tal, na Tabela 4.6, são apresentadas algumas das principais características dos combustíveis sólidos. É possível constatar que as percentagens mássicas de carbono e matéria volátil do CDR em estudo se encontra dentro do intervalo de valores dos diferentes tipos de carvão podendo este ser um bom combustível alternativo, com base nestes dois parâmetros. Por outro lado, a humidade e as cinzas estão acima dos valores, acarretando alguns problemas à utilização do combustível alternativo. Grandes teores de cinzas levam a gastos monetários adicionais na manutenção dos equipamentos de combustão, tornando-se uma desvantagem à sua utilização. A solução para a diminuição dos teores de humidade do combustível passa pela preparação ou produção dos combustíveis sólidos para queima, tendo estes que obedecer às características exigidas pelo comprador.

**Tabela 4.6.** Comparação da composição do CDR com a composição típica de alguns combustíveis sólidos usados na indústria, em % (m/m) (Adaptado de Chu s.d.\*).

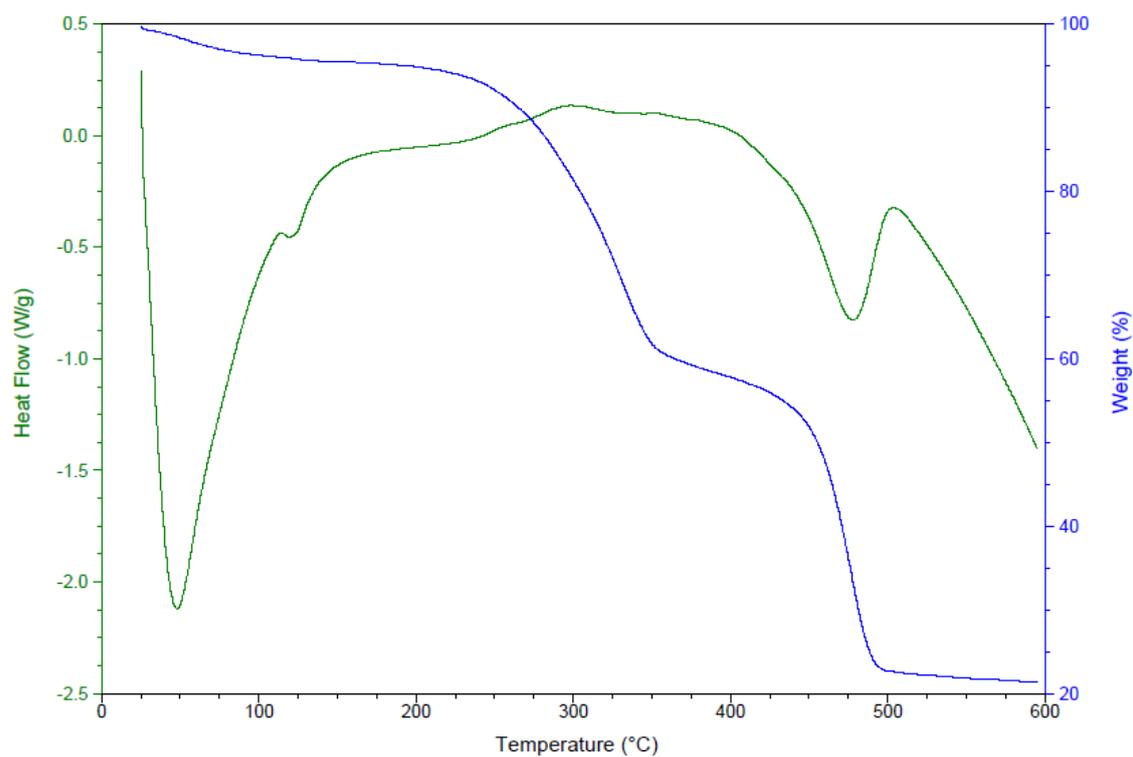
Combustível sólido	Carbono	Matéria volátil	Humidade	Cinzas
<b>CDR</b>	<b>47</b>	<b>46</b>	<b>27</b>	<b>17</b>
Turfa	44	65	20	4
Lenhite	57	50	15	4
Carvão betuminoso	82	25	2	5
Antracite	90	4	1	3
<b>Intervalo de referência (tipos de carvão)</b>	<b>44-90</b>	<b>4-65</b>	<b>1-20</b>	<b>3-5</b>

\*s.d. - data não disponível.

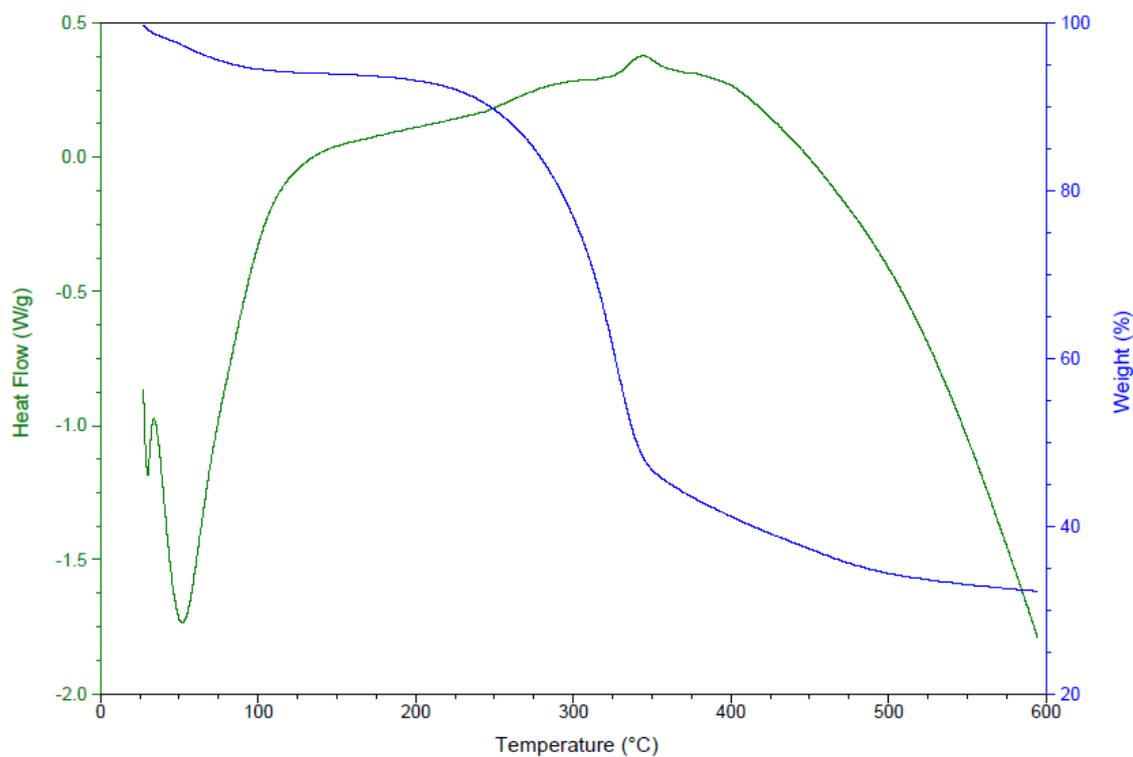
### 4.3. Análise térmica

Para avaliar a decomposição térmica do CDR e a fração de gases combustíveis foi realizado um ensaio de DSC e TGA simultâneo em regime de pirólise, sendo usadas duas réplicas da amostra de CDR. Os resultados obtidos por cada réplica são bem distintos, devido à heterogeneidade da amostra. Esta embora tenha sido moída, previamente, não ficou totalmente reduzida a pó restando alguns pequenos pedaços de plástico rígido, madeira e outros componentes rígidos, de 2 a 3 mm de dimensão. Assim, era importante ter realizado mais alguns ensaios com amostras diferentes e de menor granulometria de modo a encontrar algumas semelhanças entre resultados e poder tirar conclusões, tal não foi possível por falta de financiamento para prosseguir com os testes.

Nas figuras 1 e 2 o termograma de TGA está representado a azul e a linha a verde representa o termograma de DSC. As curvas de TGA das duas réplicas apresentam um primeiro intervalo semelhante, dos 25 aos 200 °C, com uma perda de massa de 5 % associada à perda de água adsorvida., estando este resultado de acordo com o estudo realizado por Vassilev *et al.*, 1999. A perda de massa do segundo intervalo, dos 200 aos 350 °C, pode estar associada à degradação de plástico (PVC) e materiais celulósicos, de acordo com Lin *et al.*, 1999. Uma possível explicação para na réplica 1 perder 35 % e 50 % na réplica 2 é a presença de maior quantidade de plástico e materiais celulósicos na réplica 2. O terceiro intervalo e último da réplica 2, dos 350 aos 600 °C, representa aproximadamente uma perda de massa de  $\approx 13$  % associada à degradação do material biogénico e calcite, à semelhança do que se passa na réplica 1 dos 350 aos 450 °C. O quarto intervalo, com uma perda significativa de  $\approx 32$  % de massa (réplica 1), dos 450 aos 500 °C, está associada à degradação de plásticos, de acordo com Vassilev *et al.*, 1999 e Lin *et al.*, 1999. Os picos endotérmicos das duas réplicas (com mínimo em 50 °C) podem estar associados à vaporização de água residual na amostra. Segundo Jakab *et al.*, 2000, o pico exotérmico (com máximo em  $\approx 500$  °C) da réplica 1 está associado à degradação de plásticos. Na réplica 2 o pico exotérmico com máximo em 350 °C pode estar associado à formação de gases como HCl e CO, de acordo com Lin *et al.*, 1999.



**Figura 4.7.** Curvas DSC/TGA de CDR de resíduos urbanos (réplica 1).



**Figura 4.8.** Curvas DSC/TGA de CDR de resíduos urbanos (réplica 2).

## 5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Esta dissertação teve como principal objetivo utilizar as técnicas comuns de análise e caracterização de CSR e aplicá-las a um CDR urbano, contribuindo assim para a avaliação da viabilidade dos CDR urbanos com combustível alternativo aos combustíveis fósseis.

Primeiramente, com base na literatura foi possível avaliar os processos mais utilizados na produção de CDR urbanos, percebendo que consoante o destino, as características ou a qualidade exigida ao combustível é possível adequar as operações unitárias, ao nível da sua ordem ou quantidade de operações.

Ao nível das tecnologias de incineração, a que reúne melhores características é a combustão de partículas em leito fluidizado, de acordo com Dias *et al.*, 2006. No entanto, em Portugal a melhor solução seria a utilização de fornos rotativos com combustão de partículas por pulverização utilizados na indústria cimenteira. Outra solução é a utilização da combustão de partículas em grelha, tecnologia adotada pela Lipor II e Valorsul para a incineração de RU indiferenciados.

A gaseificação é considerada a tecnologia mais adequada ao tratamento térmico de CDR com características ideais, nomeadamente homogeneidade e elevado teor biogénico, com vista à produção de energia elétrica. Este processo consegue atingir consideráveis eficiências elétricas e apresentar baixas emissões de poluentes. Ainda que comparada com a incineração apresente custos mais elevados, segundo Murphy e Mckeogh, 2004. Embora menos comum, a pirólise pode ser outra opção à incineração devido a gerar menores emissões de poluentes e permitir aproveitar os gases combustíveis.

A indústria cimenteira possui instalações de incineração e co-incineração que facilmente podem utilizar os CDR de RU como combustível alternativo e/ou matéria-prima secundária no fabrico de cimento de Portland, desde que estes não possuam características que alterem a qualidade do cimento.

A heterogeneidade do CDR é um aspeto condicionante de competitividade face a outros combustíveis, repercutindo-se nos resultados dos ensaios. Neste projeto sempre

que possível foram realizados vários ensaios a pequenas amostras diferentes a fim de obter valores fiáveis. Este CDR estudado apresentou um teor de humidade de  $26,49 \pm 1,63$  % e um teor de cinzas de 16,94 %. Embora o teor de humidade esteja em conformidade com os valores de referência de outros países, tem influência noutros parâmetros do CDR, sendo desejável que este o valor seja o mais baixo possível. Para conseguir esse objetivo, recorre-se geralmente a processos de secagem na preparação dos CDR. Relativamente ao teor de cinzas também é espectável que este seja o mais baixo possível garantindo o bom funcionamento dos equipamentos de queima dos combustíveis. A amostra apresentou um aspeto grosseiro e heterogéneo, sendo constituída essencialmente por partículas inferiores a 12,5 mm de diâmetro (representam 90 % da amostra), sendo recomendável ser sujeita a vários processos de trituração ou moagem para ser utilizada como combustível pelas diversas tecnologias propostas para valorização energética.

Um CDR ideal, segundo o sistema de classificação da norma portuguesa NP 4486:2008, tem de apresentar um elevado PCI e baixos teores de cloro e mercúrio, o que corresponde a um CDR classificado com classes baixas. O CDR analisado neste estudo não apresenta características ideais. Exibe um baixo PCI ( $15,35 \pm 0,93$  MJ/kg) considerando os valores homólogos da literatura e a norma portuguesa NP 4486:2008, condicionado pelo alto teor de humidade das amostras. O CDR revelou um teor de cloro de  $0,67 \pm 0,02$  % e um teor de mercúrio  $8,10 \pm 0,14$  mg Hg/kg, considerados altos valores pela literatura e pelo sistema de classificação dos CDR. Dada a heterogeneidade da amostra, os valores dos teores de Cl e Hg podem não ser representativos do CDR em estudo, pois só foi realizado um ensaio com uma pequena amostra (na ordem das miligramas), dada a falta de financiamento para conduzir um estudo mais completo.

### **Propostas de trabalho futuro**

Por forma a complementar questões que ficaram em aberto neste estudo, sugerem-se perspetivas de trabalho futuro:

- Efetuar uma caracterização profunda dos CDR, abrangendo todos os parâmetros físicos e químicos de índole obrigatória e facultativa. Analisar diversas amostras a fim de aferir a variabilidade espacial e temporal do combustível.

- Avaliar a viabilidade dos CDR do ponto de vista técnico-económico e ambiental.
- Efetuar a avaliação experimental de processos de produção e valorização energética de CDR.
- Equacionar a possibilidade de utilização dos CDR urbanos ao nível doméstico.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alfaiate, P.F.D.L. (2009), “Estudo preliminar da decomposição térmica e do poder calorífico de amostra de pinho e bagaço de azeitona”. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- APA (2011a), Gestão de Resíduos Urbanos - Situação Atual. Relatório da Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido a 26/04/2014:  
<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=934>.
- APA (2011b), Resíduos Urbanos em 2010. Relatório da Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido a 26/04/2014: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=936>.
- APA (2013), Resíduos Urbanos – Relatório Anual 2012. Relatório da Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido a 17/06/2014:  
<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=936>
- APA (2014), Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU 2020), “Uma fonte renovável de recursos”, Versão de trabalho prévia à consulta pública e à Avaliação Ambiental Estratégica. Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido a 17/03/2014:  
[http://www.apambiente.pt/\\_zdata/DESTAQUES/2014/RelatorioPropostaPERSU2020\\_Fev14\\_v2.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/DESTAQUES/2014/RelatorioPropostaPERSU2020_Fev14_v2.pdf).
- Archer, E., Baddeley, A., Klein, A., Schwager, J., Whiting, K. (2005). “Mechanical-Biological-Treatment: A Guide for Decision Makers – Processes, Policies and Markets, Annexe B – Issues arising out of the Regulatory & Policy Framework”. Version 1.0. United Kingdom, Juniper Consultancy Services, ltd.
- Belgiorno, V., De Feo, G., Della Rocca, C. Napoli, R.M.A. (2003). Energy from gasification of solid wastes. Waste Management, Vol. 23, pp. 1-15.
- CalRecovery Incorporated (2005). Solid Waste Management. United Nations Environment Programme, Part II, Chapter XII, pp. 295-302.
- Caputo, A.C., Pelagagge, P.M. (2002). RDF production plants: I Design and costs. Applied Thermal Engineering, Vol. 22, pp. 423-437.
- Carvalho, I.R.G. (2011), “CDR, um Resíduo ou um Produto, e sua viabilidade técnico-económica: análise do estudo do caso”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Chu, H. (s.d.), “Solid Fuels”. Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan City (República da China).
- Decisão da Comissão n.º2007/589/CE de 18 de julho de 2007, que estabelece orientações para a monitorização e a comunicação de informações relativas às emissões de gases com efeito de estufa, nos termos da Diretiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, Jornal Oficial n.º L 229, de 31/8/2007.

- Decreto-lei n.º 178/2006 de 5 de setembro. “Diário da República n.º 171 – 1.ª Série”. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.
- Decreto-lei n.º 73/2011 de 17 de julho. “Diário da República n.º 116/17 – 1.ª Série”. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Decreto-lei n.º 85/2005 de 28 de abril. “Diário da República n.º 82/28 – 1.ª Série”. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Demirbas, A. (2001). Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, Vol. 43, pp. 897-909.
- Despacho n.º 21295/2009 de 26 de agosto. “Diário da República n.º 184 – 2.ª Série, de 22 de setembro”. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.
- Dias, S.M., Silva, R.B., Barreiro, F. e Costa, M. (2006), “Avaliação do Potencial de Produção e Utilização de CDR em Portugal Continental”. Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Díaz-Somoano, M., Unterberger, S., Hein, K.R.G. (2006). Prediction of trace element volatility during co-combustion processes. *Fuel*, Vol. 85, pp. 1087-1093.
- Diretiva n.º 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de novembro de 2008, relativa aos resíduos e que revoga certas diretivas, *Jornal Oficial* n.º L 312, de 22/11/2008, pp. 9 e 10.
- Ecoeng (2014). <http://www.ecoeng.eu/en/technologies/waste-treatment/>. Ecoeng a division of emilia energia, Modena, Italy (Acedido a 01/07/2014).
- EIPPCB (2006), “Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration”. European Commission’s Joint Research Centre – Institute for Prospective Technological Studies, Seville (Espanha).
- EIPPCB (2013), “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide”. European Commission’s Joint Research Centre – Institute for Prospective Technological Studies, Seville (Espanha).
- EN 15357:2006, Solid Recovered Fuels – Terminology, Definitions and Descriptions. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).
- EN 15359:2006, Solid Recovered Fuels – Specifications and Classes. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).
- EN 15400:2005, Solid Recovered Fuels – Methods for the Determination of Calorific Value. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).
- EN 15403:2006, Solid Recovered Fuels – Methods for the Determination of Ash Content. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).
- EN 15414-3:2006, Solid Recovered Fuels – Determination of Moisture Content using the Oven Dry Method - Part 3: Moisture in general analysis sample. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).

- EN 15440:2006, Solid Recovered Fuels – Method for the Determination of Biomass Content. European Committee for Standardization CEN, Brussels (Bélgica).
- ENE 2020, Resolução do Conselho de Ministros n.º 29/2010. “Diário de República n.º 73 – 1.ª série, de 15 de abril de 2010”. Presidência do Conselho de Ministros. Lisboa.
- Ferrão, P.M.C., Pinheiro, L. (2011), “Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011- 2020”, Proposta de PNGR. Lisboa.
- GAIA (2013), Understanding Refuse Derived Fuel. Relatório da Global Alliance for Incinerator Alternatives, Global Anti Incinerator Alliance. Acedido a 28/06/2014: <http://www.no-burn.org/new-gaia-pub-on-refuse-derived-fuel>.
- Gamito, I.A.B.A. (2008), “Quantificação da Fração de Carbono Neutro nos Resíduos com Potencial para Valorização Energética”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Gao, L., Toshisuke, H. (2006). Process of accidental explosions at a refuse derived fuel storage. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 19, pp. 288-291.
- Garg, A., Smith, R., Hill, D., Simms, N., Pollard, S. (2007). Wastes as Co-Fuels: The Policy Framework for Solid Recovered Fuel (SRF) in Europe, with UK Implications. *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, pp. 4868-4874.
- Gendebien, A., Leavens, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K.J., Davis, R., *et al.* (2003), European Commission – Directorate General Environmet, Refuse Derived Fuel, Current Practice and Perspectives (B4-3040/2000/306517/MAR/E3) – Final Report. WRc Swindon, Swindon, Wiltshire (Inglaterra).
- Glorius, T., Tubergen, J., Pretz, T., Khoury, A., Uepping, R. (2005). BREF, “Waste Treatment” Solid Recovered Fuels. European Recovered Fuel Organization and Institute and Chair of Processing and Recycling of Solid Waste, RWTH Aachen.
- IEA Bioenergy (2003), “Municipal Solid Waste and its role in Sustainability – A position paper prepared by Executive Committee of IEA Bioenergy”. IEA Bioenergy, Vienna (Áustria).
- Jakab, E., Várhegyi, G., Faix, O. (2000). Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 56, pp. 273-285.
- Lin, K., Wang, H.P., Liu, S.H., Chang, N., Huang, Y.J., Wang, H.C. (1999). Pyrolysis kinetics of refuse-derived fuel. *Fuel Processing Technology*, Vol. 60, pp. 103-110.
- Liu, G., Itaya, Y., Yamazaki, R., Mori, S., Yamaguchi, M., Kondoh, M. (2001). Fundamental study the behavior of chlorine during the combustion of single RDF. *Waste Management*, Vol. 21, pp. 427-433.
- Matias, D.V.S. (2012), “Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da Indústria de Pasta de Papel”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil de Tecnologia e Gestão do Ambiente. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

- 
- Murphy, J.D., Mckeogh, E. (2004). Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste. *Renewable Energy*, Vol. 29, pp. 1043-1057.
- Nithikul, J. (2007), “Potential of Refuse Derived Fuel production from Bangkok Municipal Solid Waste”. Master Thesis of Engineering in Environmental Engineering and Management. Asian Institute of Technology, School of Environment, Resources and Development Thailand, Thailand.
- NP 4486:2008, Combustíveis derivados de resíduos – “Enquadramento para a produção, classificação e gestão da qualidade”. Lisboa: IPQ.
- Paradela, F.M.R. (2012), “Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa”. Tese de Doutoramento em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Pedrosa, P.M.F. (2013), “Estudo preliminar para o desenvolvimento de uma instalação piloto para gaseificação de biomassa florestal: análise dos tipos de gaseificadores e caracterização da biomassa”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil de Tecnologia e Gestão do Ambiente. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Pernes, A.F.B.L. (2008), “Quantificação de metais em resíduos para valorização energética”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil de Engenharia Sanitária. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Pirelli Ambiente S.p.A. (2005). Existing plants, waste-to-energy and CO2 reduction: a sustainable equation. WTER Fall Meeting at Columbia University, New York (EUA).
- Prechthai, T., Visvanathan, C., Chiemchaisri, C. (2006). RDF Production Potential of Municipal Solid Waste. Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE2006)”, Bangkok (Tailândia).
- Steiner, M. (2005). Status of Mechanical-Biological Treatment of Residual Waste and Utilization of Refused-Derived Fuels in Europe. Conference “The Future of Residual Waste Management in Europe”, Luxembourg.
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C. (1999), “Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 2. Occurrence, abundance and source of trace elements. *Fuel Processing Technology*, Vol. 59, pp. 135-161.

## APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE UTILIZAÇÃO DO CALORÍMETRO

### a) Calibração

Usar ácido benzoico nas mesmas condições usadas para as amostras em estudo.

### b) Preparação dos ensaios

Colocar  $2000 \pm 0,5$  g de água no balde (preferencialmente água destilada, esta pode ser utilizada em vários ensaios).

Pesar a amostra numa balança analítica (pelo menos com uma precisão de 0,0001 g). A quantidade de amostra deve ser determinada de forma que a combustão produza menos de 8000 cal, no caso de não se saber este valor deve-se: usar uma massa  $\leq 0,6$  g no caso de combustíveis e de aproximadamente 1 g para amostras em geral. No caso da amostra ser sólida, esta deve ser moída e prensada de modo a fazer uma pequena pastilha.

Colocar o cadinho no respetivo suporte.

Cortar 10 cm de fio metálico e colocá-lo de acordo com a Figura A.1 Esta operação deve ser realizada com uma pinça e o fio tem de estar em contacto com a amostra, mas não deve estar em contacto com o cadinho.

Adicionar 1 ml de água destilada no fundo da bomba.

Colocar a tampa na bomba e fechar corretamente, de modo a que fique bem vedada.

Pressurizar a bomba com oxigénio (pressão 20 a 30 bar).

Colocar a bomba dentro do balde de água cuidadosamente para evitar as bolhas de ar.

Ligar os cabos de ignição na bomba e posteriormente ligar o agitador.

### c) Ensaio

Ligar o equipamento que nos permite fazer a leitura da temperatura e do tempo.

Deve-se esperar 5 minutos para que a temperatura da água estabilize. Registrar a temperatura.

Após este período, registar a temperatura durante 5 minutos em intervalos de 30 em 30 segundos.

Ao minuto 5 fazer a ignição (até apagar a luz do equipamento *Parr EE Ignition Unit 230/50/60*), evitar estar próximo do calorímetro nos instantes iniciais.

Retirar os valores de temperatura após 45, 60, 75, 90, 105 e 130 segundos depois da ignição.

Registar valores de temperatura de 30 em 30 segundos, até esta estabilizar.

Após a estabilização, registar, da mesma forma, os valores de temperatura.

#### **d) Após o ensaio**

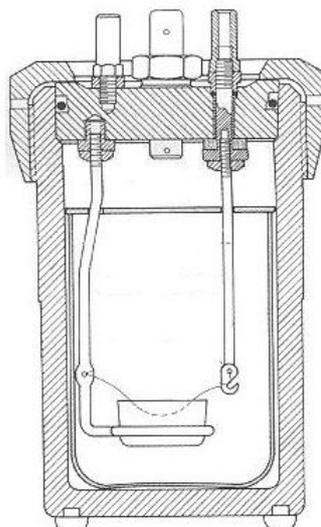
Retirar a bomba calorimétrica do interior do balde e fazer a despressurização lentamente abrindo a válvula de escape (deve demorar  $\pm 1$  min.)

Abrir a bomba e verificar se ocorreu a combustão completa ou se existem resíduos.

Contabilizar a quantidade de fio que não queimou, para ser subtraído ao inicial e determinar a quantidade de fio queimada.

Limpar o cadinho e câmara com água e secar (não utilizar materiais abrasivos).

Quando necessário levar o cadinho ao forno até um máximo de 600 °C a fim de o limpar.



**Figura A.1.** Esquema do interior da bomba de oxigénio (Alfaiate, 2009).

## APÊNDICE B – FRAÇÕES CARACTERIZADAS DE ACORDO COM OS COMPONENTES

Fração	Caracterização da fração	Para a determinação da biomassa, não-biomassa ou conteúdo inerte é atribuída a cada fração uma categoria
Resíduos biológicos	Fração biomassa	Biomassa
Papel/cartão	Fração biomassa	Biomassa
Madeira	Fração biomassa	Biomassa
Tecido ( <i>tissue</i> )	Fração biomassa	Biomassa
Tecido ( <i>fabric</i> )	Fração mista, contendo biomassa	Biomassa 50%
Couro/borracha	Fração mista, constituída essencialmente por biomassa	Biomassa 80%
Vidro	Fração inerte, contendo contaminações de biomassa	Inerte
Pedra	Fração inerte, contendo contaminações de biomassa	Inerte
Finos ( <i>fines</i> )	Fração com um tamanho nominal <10 mm. É uma fração mista, contendo biomassa	Biomassa 50%
Plástico macio	Fração não-biomassa	Não-biomassa
Plástico rígido	Fração não-biomassa	Não-biomassa
Carpete/tapetes	Fração mista, constituída essencialmente por não-biomassa	Não-biomassa
Ferro	Fração inerte, contendo contaminações de não-biomassa	Inerte
Metais não ferrosos	Fração inerte, contendo contaminações de não-biomassa	Inerte

Tabela adaptada a partir da Tabela B.1 do Anexo B da norma europeia EN 15440:2006.

## APÊNDICE C – CÁLCULO DOS TEORES DE BIOMASSA, NÃO-BIOMASSA E INERTES

Fração	Massa (g)	Categoria	Massa de Biomassa (g)	Massa de Não-Biomassa (g)	Massa de Inertes (g)	% Biomassa	% Não-Biomassa	% Inertes
<b>Resíduos biológicos</b>	3,42	Biomassa	3,42	0,00	0,00	5,17	0,00	0,00
<b>Papel/cartão</b>	18,18	Biomassa	18,18	0,00	0,00	27,49	0,00	0,00
<b>Madeira</b>	3,77	Biomassa	3,77	0,00	0,00	5,71	0,00	0,00
<b>Têxteis sanitários</b>	8,93	Biomassa	8,93	0,00	0,00	13,51	0,00	0,00
<b>Têxteis</b>	7,26	Biomassa 50%	3,63	3,63	0,00	5,49	7,71	0,00
<b>Couro/borracha</b>	2,47	Biomassa 80%	1,97	0,49	0,00	2,98	1,05	0,00
<b>Vidro</b>	0,53	Inerte	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	14,14
<b>Pedra</b>	1,56	Inerte	0,00	0,00	1,56	0,00	0,00	41,82
<b>Finos</b>	52,44	Biomassa 50%	26,22	26,22	0,00	39,65	55,68	0,00
<b>Plástico macio</b>	5,16	Não-Biomassa	0,00	5,16	0,00	0,00	10,97	0,00
<b>Plástico rígido</b>	8,20	Não-Biomassa	0,00	8,20	0,00	0,00	17,41	0,00
<b>Carpete/tapete</b>	3,38	Não-Biomassa	0,00	3,38	0,00	0,00	7,18	0,00
<b>Ferro</b>	0,23	Inerte	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	6,16
<b>Metais não ferrosos</b>	1,41	Inerte	0,00	0,00	1,41	0,00	0,00	37,88
<b>Total:</b>	<b>116,94</b>		<b>66,13</b>	<b>47,09</b>	<b>3,72</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>