

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E REFORMA A
VAPOR CATALÍTICA EM SÉRIE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
(RSU) PARA A PRODUÇÃO DE UM GÁS RICO EM HIDROGÊNIO (H₂)

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

Caxias do Sul, 2024.

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E REFORMA A
VAPOR CATALÍTICA EM SÉRIE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
(RSU) PARA A PRODUÇÃO DE UM GÁS RICO EM HIDROGÊNIO (H₂)**

Tese apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Doutor em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho.

Caxias do Sul, 2024.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M149i Machado, Ivan Pedro Lazzarotto

Investigação do processo de pirólise e reforma a vapor catalítica em série de resíduos sólidos urbanos (RSU) para a produção de um gás rico em hidrogênio (H₂) [recurso eletrônico] / Ivan Pedro Lazzarotto Machado. – 2024.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2024.

Orientação: Marcelo Godinho.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Pirólise. 2. Resíduos sólidos. 3. Sustentabilidade. 4. Hidrogênio. 5. Engenharia de produção. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 66.092-977

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Ivan Pedro Lazzarotto Machado

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE E REFORMA A
VAPOR CATALÍTICA EM SÉRIE DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
(RSU) PARA A PRODUÇÃO DE UM GÁS RICO EM HIDROGÊNIO (H₂)**

Tese apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Doutor em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho.

TESE APROVADA EM 09 DE DEZEMBRO DE 2024.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho/Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

Profª. Dra. Aline Dettmer/Universidade de Passo Fundo

Profª. Dra. Camila Baldasso/Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli/Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo.

Agradeço ao amor da minha vida por toda a paciência e compreensão nos momentos que mais precisei, sempre me apoiando e me incentivando, fazendo com que confiasse na minha capacidade. NEOQAV.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho, que investiu boa parte de seu tempo a me repassar seu interminável conhecimento. Godinho, saiba que além de ser a minha referência profissional na pesquisa, o levarei como um grande amigo ao longo de minha jornada.

Agradeço a cada um dos meus amigos que, ao longo desses anos estiverem ao meu lado dando o apoio necessário e entendendo minha ausência em diversos momentos. Vocês sabem que essa conquista também é de cada um de vocês, afinal: É isso!!!

Agradeço aos colegas, professores e colaboradores do PGEPROTEC, e a toda equipe do Laboratório de Energia e Bioprocessos (Lebio) pelo convívio e pelos momentos de interação, estudos e descontração. Foi muito bom ter conhecido cada um de vocês.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e por contribuírem com este estudo.

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para que as ideias que estavam em minha mente fossem postas em prática e se transformassem nesse trabalho.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), a Universidade de Caxias do Sul, Conselho Regional de Desenvolvimento da Serra (COREDE-Serra), Consórcio Intermunicipal de Desenvolvimento Sustentável da Serra Gaúcha (CISGA) e a Associação dos Municípios da Encosta Superior do Nordeste (AMESNE).

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.

Todos nós sabemos alguma coisa.

Todos nós ignoramos alguma coisa.

Por isso aprendemos sempre”

Paulo Freire

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	17
3. OBJETIVOS	19
3.1. Objetivo Geral	19
3.2. Objetivos Específicos	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1. Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)	20
4.1.1. Resíduos Sólidos e Sustentabilidade	26
4.2. Processo de Pirólise e Reforma a Vapor Catalítica em série	28
4.2.1. Pirólise	28
4.2.2. Pirólise com Reforma a Vapor em série (PRV)	29
4.2.3. Pirólise com Reforma a Vapor Catalítica em série (PRVCat)	32
4.3. Gás	34
4.4. Hidrogênio	36
4.5. Estado da Arte	38
5. MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1. Coleta e preparação da amostra do RSU	42
5.2. Caracterização das amostras	47
5.2.1. Análise imediata	47
5.2.2. Análise Elementar	48
5.2.3. Determinação do Poder Calorífico	48
5.2.4. Determinação do Teor de Cloro	48
5.2.5. Determinação do Teor de Metais	49
5.2.6. Análise Termogravimétrica	49
5.3. Pirólise do RSU	50
5.4. Pirólise e Reforma a Vapor em série (PRV)	51
5.5. Pirólise e Reforma a Vapor Catalítica em série (PRVCat)	52
5.6. Caracterização dos produtos dos processos de Pirólise, PRV e PRVCat	54
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1. Coleta e preparo das Amostras	55
6.2. Caracterização das Amostras	57
6.3. Pirólise de RSU	60
6.3.1. Char	60
6.3.2. Gás não condensável	61
6.3.3. Vapor condensável	62
6.4. Pirólise e Reforma a Vapor (PRV)	63
6.5. Pirólise e Reforma a Vapor Catalítica (PRVCat)	66
7. CONCLUSÕES	70
7.1. Trabalhos Futuros	71
8. BIBLIOGRAFIA	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critérios para determinação do número de amostras.....	44
Tabela 2: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise Imediata	57
Tabela 3: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise Elementar.....	58
Tabela 4: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise de Metais.....	58
Tabela 5: Rendimentos em char e gás do processo de Pirólise de RSU.....	60
Tabela 6: Identificação dos componentes dos vapores condensáveis (% Área).....	62
Tabela 7: Frações volumétricas dos componentes do gás produzido na PRV	65
Tabela 8: Rendimentos percentuais dos componentes do gás produzido na PRVCat.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composição Gravimétrica do RSU no Brasil (ABRELPE, 2020).....	21
Figura 2. Fontes de Geração de Energia (EPE, 2022).....	25
Figura 3. Características funcionais de um sistema aberto (IPEA, 2010).....	26
Figura 4. Esquema simplificado das reações envolvidas na conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos em presença de hidrogênio e vapor (Jess, 1996) citado por (Guan <i>et al.</i> , 2016).....	31
Figura 5. Montagem Experimental da PRVCat para materiais poliméricos(Ahamed <i>et al.</i> , 2021).....	32
Figura 6. Produção de alcatrão a partir de diferentes catalisadores (Ramos <i>et al.</i> , 2018).....	33
Figura 7: Classificação do H ₂ (Fonte: (BRASIL, 2021))	37
Figura 8. Fluxograma do processo de coleta e quarteamento.....	43
Figura 9: Fluxograma de preparo das amostras de RSU	46
Figura 10: Processo de moagem dos RSU.....	47
Figura 11: Fluxograma do processo de pirólise do RSU.....	50
Figura 12: Sistema de Pirólise combinada com reforma a vapor (PRV).....	51
Figura 13: Arranjo do material contido no interior do leito catalítico.....	53
Figura 14: a) Peças do catalisador comercial e b) desenho esquemático com as dimensões médias das peças (mm).....	53
Figura 15: Composição Gravimétrica do RSU na Região de Interesse.....	55
Figura 16: Composição Gravimétrica do RSU por município	56
Figura 17: Materiais descartados durante caracterização	57
Figura 18: Termogravimetria (a) amostra A (b) amostra B (c) Amostra C.....	59
Figura 19: Composição do gás não condensável produzido no processo de pirólise para as diferentes amostras	61
Figura 20: Rendimentos de gás obtido na PRV (base livre N ₂)	64
Figura 21: Componentes do gás obtido na PRV (base livre N ₂)	65
Figura 22: Rendimentos de gás obtido na PRVCat (base livre N ₂).....	67
Figura 23: Componentes do gás obtido na PRVCat (base livre N ₂).....	68

NOMENCLATURA

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
Al	Alumínio
AMESENE	Associação dos Municípios da Encosta Superior do Nordeste
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CaO	Óxido de Cálcio
Ce	Cério
CG	Cromatografia gasosa
CH ₄	Metano (<i>Methane</i>)
CISGA	Consórcio Intermunicipal de Desenvolvimento Sustentável da Serra Gaúcha
CNM	Confederação Nacional de Municípios
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono (<i>Carbon monoxide</i>)
CO ₂	Dióxido de carbono (<i>Carbon dioxide</i>)
COREDE-Serra	Conselho Regional de Desenvolvimento da Serra
DRX	Difração de raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
EJ	Exajoule
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FCC	Fluído de Craqueamento Catalítico
Fe	Ferro
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental - RS
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionização de chama)
FT	Síntese de Fischer-Tropsch
FTIR	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</i>
GHSV	<i>Gas hourly space velocity</i>

GNS	Gás Natural Sintético
GSRH	Gás de Síntese rico em hidrogênio
H	Entalpia (<i>Enthalpy</i>)
H ₂	Hidrogênio (<i>Hydrogen</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energias Renováveis)
ISWA	<i>International Solid Waste Association</i> (Associação Internacional de Resíduos Sólidos)
J	Joule
K	Kelvin
L	Litro
LCMic	Laboratório Central de Microscopia - UCS
LEBio	Laboratório de Energia e Bioprocessos - UCS
LPol	Laboratório de Polímeros - UCS
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração - UNICAMP
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVEC	Microscópio de Varredura por Emissão de Campo
mol / mmol	Quantidade de substância (átomos, moléculas ou íons)
N ₂	Nitrogênio (<i>Nitrogen</i>)
n_i	Rendimento molar do gás i (mol gás i /kg _{fpr})
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PCS	Poder Calorífico Superior (<i>Higher Heating Value - HHV</i>)
PE	Polietileno (<i>Polyethylene</i>)
PEAD	Polietileno de Alta Densidade (<i>High Density Polyethylene - HDPE</i>)
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade (<i>Low Density Polyethylene - LDPE</i>)
PERS-RS	Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul

PET	Politereftalato de etileno (<i>Polyethylene terephthalate</i>)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno (<i>Polypropylene</i>)
PRV	Pirólise e Reforma a Vapor em série
PS	Poliestireno (<i>Polystyrene</i>)
PVC	Policloreto de vinila (<i>Polyvinyl chloride</i>)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol·K)
RSS	Resíduos de Serviços de Saúde
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
t	tonelada
T	Temperatura
TCD	Detector por condutividade térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
W	Watt
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i>
WtE	<i>Waste to Energy</i>
Y	Rendimento
y_i	Fração molar do gás i no tempo t (mol gás i /mol gás)
ΔH_c^0	Calor de combustão do gás combustível (MJ/mol)

RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são matérias-primas em potencial para processos de conversão termoquímica e, dentre tais processos, destaca-se a Pirólise e Reforma Catalítica a vapor em série (PRVCat). A PRVCat envolve a integração de dois reatores na mesma unidade de processo, ou seja, uma etapa inicial de pirólise seguida por uma etapa de reforma a vapor dos vapores condensáveis (óleo de pirólise), tendo como produtos principais o char e um gás rico em hidrogênio. O desenvolvimento de tecnologias para produção de hidrogênio (H₂) a partir de RSU pode auxiliar na redução de problemas associados ao aquecimento global e às mudanças climáticas, promovendo o desenvolvimento sustentável e ajudando a reduzir as emissões de CO₂. Este estudo visa avaliar o potencial do processo de pirólise e reforma a vapor catalítica em série (PRVCat) de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) para a produção de char e de um gás rico em hidrogênio (H₂). As amostras de RSU foram coletadas a partir de um grupo de 32 (trinta e dois) municípios, localizados na Região Nordeste do estado do Rio Grande do Sul. O grupo de municípios compreende uma população de 959.709 habitantes, com uma geração média de RSU de 643,61 t·dia⁻¹. As amostras foram separadas com base na sua composição, sendo identificadas como A (fração orgânica), B (fração polimérica) e C (fração orgânica mais fração polimérica). A composição gravimétrica demonstrou que 88% da amostra coletada é composta por resíduos orgânicos, 10% por resíduos de materiais poliméricos e 2% por metais e vidros. Os experimentos de pirólise foram conduzidos com uma temperatura de 500 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na etapa de pirólise, bem como a uma temperatura de 900 °C na etapa de reforma a vapor catalítica. Um catalisador comercial (Ni/Alumina) foi utilizado nos experimentos do PRVCat. O char gerado foi quantificado, obtendo-se rendimentos entre 22-30%. Os vapores condensáveis obtidos na etapa de pirólise do RSU foram avaliados (fração oleosa), tendo sido identificada a presença de olefinas, parafinas, naftenos e compostos aromáticos. Para a amostra C, a qual se refere ao que estava presente nos caminhões de coleta (retiradas as frações de metal e vidros), se observa que o rendimento em gás aumenta de 0,35±0,16 Nm³·kg_{RSU}⁻¹ para 0,97±0,11 Nm³·kg_{RSU}⁻¹, com a reforma a vapor dos voláteis produzidos no processo de pirólise. Ao final do processo se verifica a produção de um gás rico em hidrogênio, assumindo fração volumétrica superior a 50% da composição do gás produzido. Os resultados obtidos neste estudo demonstram o potencial adequado da PRVCat como uma tecnologia promissora para a valorização energética dos RSU. A produção de um gás rico em hidrogênio a partir de resíduos, que seriam destinados a aterros sanitários, representa um avanço significativo na busca por soluções sustentáveis para o gerenciamento de resíduos sólidos.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos Urbanos, pirólise, reforma a vapor catalítica, hidrogênio

ABSTRACT

Municipal solid waste (MSW) is a potential raw materials for thermochemical conversion processes, and among these processes, pyrolysis and steam catalytic reforming in series (PRVCat) stands out. PRVCat involves the integration of two reactors in the same process unit, that is, an initial pyrolysis stage followed by a steam reforming stage of the condensable vapors (pyrolysis oil), with char and a hydrogen-rich gas as the main products. The development of hydrogen (H₂) production technologies from MSW can help reduce problems associated with global warming and climate change, promoting sustainable development and helping to reduce CO₂ emissions. This study aims to evaluate the potential of the pyrolysis and steam catalytic reforming in series (PRVCat) process of Municipal Solid Waste (MSW) for the production of char and a hydrogen-rich gas (H₂). MSW samples were collected from a group of 32 municipalities located in the Northeastern region of the state of Rio Grande do Sul. The group of municipalities comprises a population of 959,709 inhabitants, with an average MSW generation of 643.61 t·day⁻¹. The samples were separated based on their composition, being identified as A (organic fraction), B (polymeric fraction) and C (organic fraction plus polymeric fraction). The gravimetric composition showed that 88% of the collected sample is composed of organic waste, 10% of polymeric material waste and 2% of metals and glass. The pyrolysis experiments were conducted at a temperature of 500 °C and a heating rate of 10 °C min⁻¹ in the pyrolysis stage, as well as at a temperature of 900 °C in the steam catalytic reforming stage. A commercial catalyst (Ni/Alumina) was used in the PRVCat experiments. The char generated was quantified, obtaining yields between 22-30%. The condensable vapors obtained in the MSW pyrolysis stage were evaluated (oily fraction), and the presence of olefins, paraffins, naphthenes, and aromatic compounds was identified. For sample C, which refers to what was present in the collection trucks (after removing the metal and glass fractions), it is observed that the gas yield increases from 0.35±0.16 Nm³·kg_{RSU}⁻¹ to 0.97±0.11 Nm³·kg_{RSU}⁻¹, with the steam reforming of the volatiles produced in the pyrolysis process. At the end of the process, the production of a hydrogen-rich gas is verified, assuming a volumetric fraction greater than 50% of the composition of the gas produced. The results obtained in this study demonstrate the adequate potential of PRVCat as a promising technology for the energy valorization of MSW. The production of a hydrogen-rich gas from waste, which would be destined for landfills, represents a significant advance in the search for sustainable solutions for solid waste management.

Keywords: municipal solid waste, pyrolysis, steam catalytic reform, hydrogen

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial é um dos principais fatores para o aumento da quantidade gerada de resíduos sólidos, bem como para o incremento da demanda por energia. Atualmente é consenso a necessidade da substituição das fontes fósseis por fontes alternativas e ambientalmente adequadas de energia. Dentre as fontes alternativas de energia tem sido utilizado o conceito *Waste to Energy (WtE)*, isto é, processos de geração de energia (eletricidade e/ou calor) a partir de resíduos.

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são constituídos pela mistura de resíduos produzidos nas residências, comércio, serviços e nas atividades públicas, bem como na preparação de alimentos, no desempenho das funções profissionais e na varrição de logradouros (ABRELPE, 2021; Braga *et al.*, 2005). O manejo dos RSU envolve diferentes processos que, em conjunto, são denominados de rota tecnológica, a qual se inicia no ponto de geração e finaliza na disposição final (BRASIL; SNS, 2021). Tecnologias visando à recuperação energética dos RSU, comprovada sua viabilidade técnica e ambiental, são opções sustentáveis a serem implantadas no encerramento da rota tecnológica (BRASIL, 2010, 2022).

O processo de pirólise é um tipo de conversão termoquímica conduzida na ausência de oxigênio, onde são formados gases não-condensáveis ($\text{CO}/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2/ < \text{C}_4$), vapores condensáveis (óleo de pirólise) compostos principalmente por hidrocarbonetos de cadeia longa, como alcatrões, óleos, fenóis e ceras, e um sólido carbonoso (*char*). A distribuição destes produtos depende da taxa de aquecimento, da temperatura do processo, do tempo de residência, bem como da composição e do tamanho das partículas de alimentação (Kalyani; Pandey, 2014; Khan *et al.*, 2022; Lombardi; Carnevale; Corti, 2015). Os produtos principais do processo são o char (sólido rico em carbono) e um gás rico em hidrogênio (H_2), formado na etapa de reforma a vapor (Wang *et al.*, 2022).

Embora a pirólise seja uma rota promissora para a produção de hidrogênio, ela apresenta algumas limitações relacionadas ao rendimento e à qualidade do produto. A pirólise e reforma a vapor em série (PRV) surge como uma solução eficiente, pois permite aumentar significativamente a produção de hidrogênio e reduzir a formação de alcatrão, um subproduto de difícil manejo e com potencial corrosivo. Ao combinar a pirólise com o processo de reforma, catalítica e/ou a vapor, é possível obter um gás com maior teor de hidrogênio e menor quantidade de compostos orgânicos, tornando o processo mais atrativo para aplicações

industriais (Al-Rahbi; Williams, 2019; Aminu; Nahil; Williams, 2020; Gilbert *et al.*, 2009; Hu; Gholizadeh, 2020; Park *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2016).

A estratégia da PRV visa a produção de H_2 combinando duas etapas de reação em um único processo. Na etapa de reforma a vapor, o fluxo de vapores condensáveis e gases não condensáveis da etapa de pirólise atingem o segundo reator e reagem com o vapor d'água nos para produzir um produto gasoso rico em H_2 (Olazar *et al.*, 2021). São reportados na literatura estudos acerca da PRV utilizando diferentes matérias-primas, tais como o PEAD comercial (Barbarias *et al.*, 2016), biomassa de pinus (Arregi *et al.*, 2016) e resíduos de serviços de saúde (Zhang *et al.*, 2022).

O processo de Pirólise e Reforma a Vapor catalítica em Série (PRVCat) envolve a integração de dois reatores na mesma unidade de processo, ou seja, uma etapa inicial de pirólise seguida por uma etapa de reforma a vapor na presença de catalisadores dos gases não condensáveis e dos vapores condensáveis produzidos na etapa inicial. O processo de Pirólise e Reforma a Vapor catalítica em Série (PRVCat) tem sido considerado atrativo para a produção de um gás rico em hidrogênio (H_2) (Barbarias *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Recentemente o hidrogênio (H_2) tem assumido papel relevante como substituto de combustíveis fósseis, sendo uma alternativa promissora para a transição energética de curto a médio prazo (Tetteh; Salehi, 2022). O H_2 possui elevada densidade energética por unidade de massa, ou seja, contém 2,2 vezes mais energia que o gás natural, 2,75 vezes mais energia que a gasolina e 3 vezes mais energia que o petróleo (Lebrouhi *et al.*, 2022). A economia do hidrogênio é um sistema de energia onde quantidades substanciais e sustentáveis de hidrogênio limpo são produzidas para gerar energia para satisfazer as necessidades humanas básicas (Tetteh; Salehi, 2022). O hidrogênio sustentável possui aplicação em usinas de produção de amônia e etanol, e alguns setores importantes, como rede elétrica, rede de gás, transporte, residencial, agricultura e armazenamento de energia (Safari; Dincer, 2020).

O desenvolvimento de tecnologias para produção de H_2 a partir de RSU pode auxiliar na redução de problemas associados ao aquecimento global e às mudanças climáticas, promovendo o desenvolvimento sustentável e auxiliando na redução das emissões de CO_2 . Enquanto nos processos de combustão temos a geração intensiva de dióxido de carbono, no processo de pirólise sua emissão é reduzida, tendo em vista o sequestro de carbono no char (BASU, 2010). Atualmente, a produção mundial de H_2 é de aproximadamente 8 EJ/ano, sendo que cerca de 96% desta produção está baseada em combustíveis fósseis (Santamaria *et al.*, 2021). O processo de reforma a vapor do gás natural seguido pela separação do gás de síntese

(CO+H₂) por PSA (*pressure swing adsorption*) é o principal processo para a produção de H₂ (Villaça, 2018).

Dentre os métodos propostos para o craqueamento dos vapores condensáveis (óleo de pirólise) pode-se citar o craqueamento catalítico, porém a desativação rápida dos catalisadores tem limitado sua aplicação (Zhao *et al.*, 2010). Diferentes catalisadores têm sido estudados para a reforma a vapor, tais como aqueles a base de metais de transição (Ni, Co e Fe) e metais nobres (Rh, Pt, Ir e Ru). Os catalisadores a base de Ni são os mais usados no processo de reforma a vapor, pois atingem um equilíbrio adequado entre atividade e custo (Huang *et al.*, 2016; Santamaria *et al.*, 2018). Entretanto, a definição adequada do catalisador a ser utilizado no processo de reforma a vapor ainda é um gargalo tecnológico, tendo em vista os seus diferentes mecanismos de desativação. Um parâmetro importante a ser avaliado para o uso de catalisadores é a velocidade espacial horária mássica (WHSV), a qual é definida como a razão entre a taxa mássica alimentada no reator catalítico e a massa de catalisador utilizada no processo (He *et al.*, 2010).

O char de RSU gerado na etapa de pirólise contém diferentes grupos funcionais ancorados em sua superfície, os quais possibilitam a sua aplicação como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos (Li *et al.*, 2022). Não se limitando apenas a aplicação como adsorvente, o char de RSU também possui aplicação na catálise de reações diretas, na fertilidade e qualidade dos solos, em função da melhora da estrutura da população microbiana, além de promover o sequestro de carbono e a consequente redução das emissões de CO₂ para a atmosfera (Amalina *et al.*, 2022).

No presente estudo será investigado o potencial do processo de pirólise e reforma a vapor catalítica em série (PRVCat) de resíduos sólidos urbanos (RSU) sobre os rendimentos e as propriedades dos produtos formados (char e gás rico em hidrogênio). Em uma busca na literatura se verificou que apenas um artigo faz uso de RSU na PRVCat (Wang *et al.*, 2017), bem como não foram localizados trabalhos que abordem o uso da PRVCat de RSU amostrados diretamente a partir do sistema de coleta que atende a sociedade.

2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A presente pesquisa foi desenvolvida de forma conjunta com o Projeto RSUP, o qual contempla o desenvolvimento de uma rota tecnológica sustentável regional para geração de energia e produtos de valor agregado a partir dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Compõem o projeto, 32 (trinta e dois) municípios localizados na região Nordeste do estado do Rio Grande do Sul. Os municípios compreendem uma área total de 11.757,24 km², com uma população total de 959.709 habitantes (IBGE, 2021). A quantidade de RSU gerada anualmente na região de estudo é de aproximadamente 235 mil toneladas (Brasil, 2021). A governança do projeto é composta pela Universidade de Caxias do Sul (UCS), Conselho Regional de Desenvolvimento da Serra (COREDE-Serra), Consórcio Intermunicipal de Desenvolvimento Sustentável da Serra Gaúcha (CISGA) e a Associação dos Municípios da Encosta Superior do Nordeste (AMESNE).

A investigação do potencial da PRVCat para RSU é um tema adicional do Projeto RSUP, que poderá disponibilizar à sociedade uma alternativa sustentável para a destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos, contemplando a produção de char e de um gás rico em hidrogênio. O char proveniente da PRVCat de RSU tem mostrado diversas aplicações em diferentes segmentos da economia, enquanto o gás assume posição de destaque na economia circular, alinhado com a tendência mundial da economia do hidrogênio.

O processo de pirólise é bastante conhecido e reportado na literatura (Collazzo *et al.*, 2017; De Conto *et al.*, 2016; Hillig *et al.*, 2020; Silvestre *et al.*, 2018), porém o PRV possui poucas publicações reportadas. O PRV é uma rota sustentável para a produção de H₂ a partir de RSU (Cortazar *et al.*, 2022). Uma busca no site <https://www.sciencedirect.com/>, na data de 01/12/2024, localizou 308 (trezentos e oito) resultados para a pesquisa com o termo “*MSW pyrolysis*”. Quando a pesquisa foi limitada ao termo “*hydrogen production from msw*” foram encontrados 32 (trinta e dois) resultados. Limitando-se a pesquisa para o termo “*hydrogen production from msw pyrolysis and in line steam reforming*” não foram encontrados resultados. Dentre os resultados encontrados, não foram observados estudos com a avaliação do uso de RSU proveniente do sistema de coleta de uma cidade ou região como matéria prima para a produção de hidrogênio, sendo esta a principal contribuição científica deste trabalho.

A quantidade limitada de estudos que abordem o processo de Pirólise e Reforma a Vapor catalítica em Série (PRVCat) de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) também é considerada justificativa para este trabalho. Os raros estudos sobre o uso do PRVCat para RSU disponíveis na literatura não utilizam amostras de resíduos sólidos urbanos coletados diretamente nos

sistemas de gerenciamento mantidos pela administração pública. Cabe destacar que não há registro de estudos relacionados ao PRVCat no Brasil.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial do processo de pirólise e reforma a vapor catalítica em série (PRVCat) de resíduos sólidos urbanos (RSU) para a produção de char e de gás rico em hidrogênio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo tem como objetivos específicos:

- a) Elaborar amostras representativas (amostra A / amostra B / amostra C) a partir da segregação dos RSU gerados por 32 municípios consorciados da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, integrantes do projeto Rotas Tecnológicas (RSUP);
- b) Determinar a composição gravimétrica das amostras de RSU dos municípios integrantes do projeto RSUP;
- c) Caracterizar as diferentes amostras de RSU dos municípios integrantes do projeto RSUP;
- d) Avaliar o efeito das diferentes amostras de RSU sobre o rendimento dos produtos da pirólise e a composição qualitativa dos vapores condensáveis;
- e) Avaliar o efeito das diferentes amostras de RSU sobre o gás rico em hidrogênio produzido a partir da pirólise com reforma a vapor em série;
- f) Avaliar o efeito das diferentes amostras de RSU sobre o gás rico em hidrogênio produzido a partir da pirólise com reforma a vapor catalítica em série.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos e alguns dos principais trabalhos publicados na literatura relacionados a este estudo. Inicialmente são introduzidos conceitos relacionados aos resíduos sólidos urbanos. Na sequência são descritas as etapas envolvidas no processo de pirólise e reforma a vapor catalítica em série (PRVCat). Finalmente, são abordados os aspectos referentes aos produtos da PRVCat (gás e char).

4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

A expansão demográfica mundial, aliada ao desenvolvimento econômico, conduziu à rápida urbanização e industrialização que, por sua vez, mudou o padrão de consumo, aumentando as quantidades geradas de RSU em um ritmo alarmante (Kumar; Samadder, 2017). A Associação Internacional de Resíduos Sólidos (ISWA – *The International Solid Waste Association*) reportou uma estimativa do aumento na geração de resíduos sólidos urbanos em todo o mundo, passando de 2 bilhões de toneladas/ano em 2016 para 3,4 bilhões de toneladas em 2050 (ISWA, 2022). Do montante de RSU gerados é reportado que mais de 130 milhões de toneladas de RSU por ano (aproximadamente 10% do total de resíduos gerados mundialmente) são utilizadas para gerar energia elétrica. Estimativas da Agência Internacional de Energias Renováveis mostrou que o potencial mundial de geração de energia a partir de *WtE* é de aproximadamente 19,6 GW (IRENA, 2022).

A Secretaria Nacional de Saneamento (SNS) define os RSU como sendo todo o material de origem domiciliar, produzido em atividades domésticas (restos de comida, embalagens, vidros) e públicas (varrição, poda, capina e limpezas de bocas de lobo) (BRASIL; SNS, 2021). Os RSU abrangem os resíduos domésticos e aqueles com características similares aos domiciliares, gerados pelo comércio e pela indústria, além dos resíduos provenientes da limpeza pública (varrição, poda, limpeza de logradouros, bueiros e boca de lobo, etc.), coletados através da coleta regular domiciliar, coleta seletiva ou Pontos de Entrega Voluntária (PEVs) (FEPAM; Engebio, 2015). Salienta-se para o disposto na Lei Federal nº 12.305 (BRASIL, 2010), que define que resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços

caracterizados como não perigosos, podem, em razão de sua natureza, composição ou volume, ser equiparados aos resíduos domiciliares pelo poder público municipal.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) consistem em itens do cotidiano tais como: embalagens de produtos, aparas de grama, móveis, roupas, garrafas, restos de comida, jornais, eletrodomésticos, tinta e pilhas (Sipra; Gao; Sarwar, 2018). Na Figura 1 é possível observar a composição gravimétrica média do RSU em território nacional. As principais categorias presentes no RSU são a matéria orgânica, plásticos e os rejeitos. Para que seja possível o aproveitamento energético dos RSU é de fundamental importância que os resíduos estejam corretamente segregados. Contudo, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que processem o maior número possível de categorias presentes nos RSU, tendo em vista a dificuldade de segregação em grande parte das regiões brasileiras.

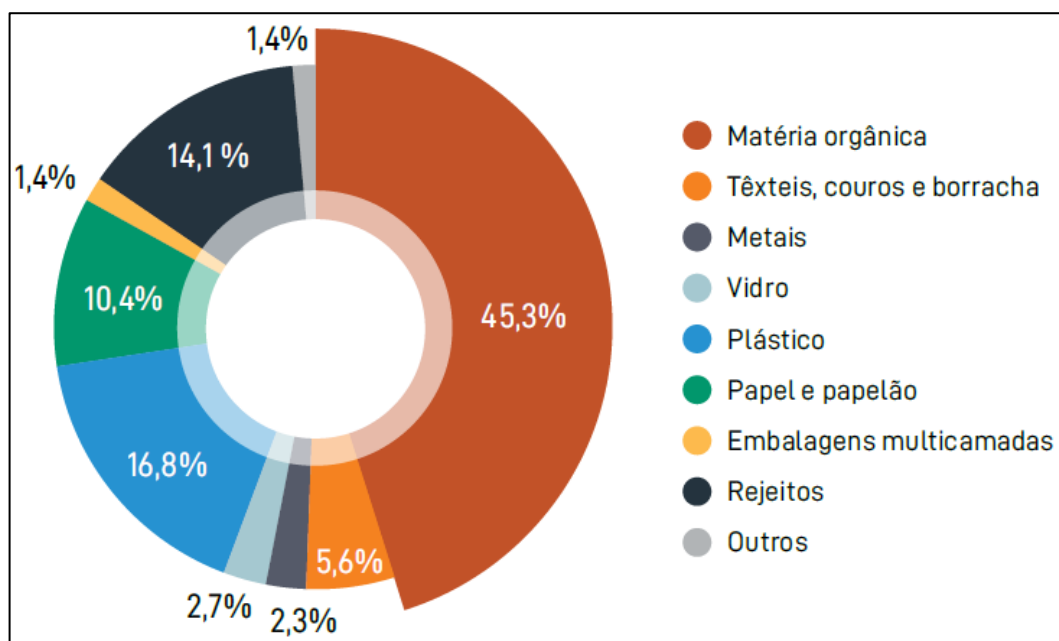


Figura 1. Composição Gravimétrica do RSU no Brasil (ABRELPE, 2020)

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são extremamente heterogêneos em sua composição, em especial os RSU gerados no Brasil, dada a dificuldade de segregação na origem em razão da falta de conscientização e de infraestrutura para uma coleta seletiva regular e eficiente. A coleta seletiva no Brasil está distante de ser universalizada e os índices de reciclagem são considerados iniciais. Segundo dados do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 73,1% dos municípios brasileiros possuem coleta seletiva, porém em muitos essas atividades são incipientes e não abrangem todos os bairros (ABRELPE, 2020). Diante disto, qualquer alternativa para a disposição final adequada do RSU gerado no Brasil deve ser

investigada para as suas diferentes frações, permitindo assim uma avaliação segura e confiável do ponto de vista econômico e ambiental.

Em sistemas de coleta seletiva, resíduos que contenham potencial de reciclagem são temporariamente armazenados em função de sua tipologia, enquanto os rejeitos são encaminhados para disposição final em aterros ou para reaproveitamento energético (Mesquita, 2004). Uma parcela dos resíduos recicláveis coletados não possui interesse no mercado, sendo descartada na forma de rejeito pelas Centrais de Triagem e encaminhado para disposição em aterros (ZATTERA *et al.*, 2016). Nos países asiáticos, Singapura recicla 44% dos resíduos gerados, enquanto em outros países este índice está compreendido entre 8 e 11% (Ngoc; Schnitzer, 2009). Países Europeus, tais como Holanda, Bélgica, Dinamarca, Alemanha, Áustria, Suíça e Suécia, encaminham a maior parte de seus resíduos para reciclagem e compostagem em detrimento do envio para aterros (DEFRA, 2013).

À luz da Lei Federal nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), são considerados rejeitos de Resíduos Sólidos Urbanos, os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentam outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada. A mesma lei estabelece, ainda, que na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Poderão ser utilizadas tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com a implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado pelo órgão ambiental.

O Decreto Federal nº 10.936/2022, o qual regulamenta a Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelece que a recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos será disciplinada, de forma específica, em ato conjunto dos Ministros de Estado do Meio Ambiente, de Minas e Energia e do Desenvolvimento Regional (BRASIL, 2022). Conforme a Portaria Interministerial nº 274 (BRASIL, 2019), a recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos constitui uma das formas de destinação final ambientalmente adequada passível de ser adotada, observadas as alternativas prioritárias de não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, conforme estabelecido no caput e § 1º do art. 9º da Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. A referida Portaria estabelece, ainda, que poderão ser encaminhados para a Usina de Recuperação Energética (URE) de Resíduos Sólidos Urbanos, resíduos de limpeza urbana,

originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, resíduos domiciliares, originários de atividades domésticas em residências urbanas.

De acordo com dados do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (ABREMA, 2023), foram gerados no território nacional, no ano de 2022, pouco mais de 77,07 milhões de toneladas de RSU, o que representa uma redução de aproximadamente 6,6% com relação à geração de RSU para o ano de 2020. Do montante gerado, 93,06% possuem sistema de coleta, restando um total aproximado de 5,35 milhões de toneladas com destino desconhecido. Da totalidade de RSU coletados no país, somente 61,1% (aproximadamente 43,8 milhões de toneladas) possuem disposição final ambientalmente adequada (aterros controlados), sendo o restante encaminhado para lixões (ABRELPE, 2020). Entende-se por aterro controlado, a disposição de RSU no solo com foco na minimização dos impactos ambientais, fazendo uso de princípios de engenharia para garantir o confinamento dos resíduos através do recobrimento com material inerte ao término de cada operação (CNM, [s. d.]). Lixão, por sua vez, é o local onde ocorre a disposição indiscriminada de resíduos sólidos no solo, com nenhuma ou, no máximo, algumas medidas bem limitadas de controle das operações e de proteção ao meio ambiente (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2019).

Quando considerados os valores *per capita* de geração de RSU, observam-se valores de $380 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ (2022) contra $390 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ (2020), $348,3 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ (2010) e $379,2 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$ (2019). De acordo com a ABRELPE (2021), as novas dinâmicas sociais da pandemia da COVID-19 durante o ano de 2020, conduziram para este aumento significativo na geração de RSU. Cada brasileiro gerou, em média, 1,07 kg de resíduo por dia. A possível razão para esse aumento expressivo reflete das ações de isolamento, que, em boa parte, as atividades foram quase que totalmente transferidas para as residências, visto que o consumo em restaurantes foi substituído pelo *delivery* e os demais descartes diários de resíduos passaram a acontecer nas residências (ABRELPE, 2021). Findado o período de pandemia, se observa que os volumes *per capita* assumem novamente dados similares aos de geração pré-pandemia.

Ao se falar de composição de RSU, é de extrema importância entender que esta é influenciada, basicamente, por fatores culturais e socioeconômicos, impactando diretamente nos sistemas de coleta e disposição. De acordo com Hoornweg; Bhada (2012), os materiais mais representativos, em regiões de maior poder aquisitivo, são papel e materiais poliméricos pós-consumo, enquanto os materiais orgânicos são mais representativos nas demais regiões. As características e a composição dos RSU não variam apenas de acordo com sua localização, mas também dependem do status socioeconômico, sazonalidades climáticas e de mercado (Chand Malav *et al.*, 2020). No Brasil, a composição gravimétrica foi estimada com base na média

ponderada a partir da geração total de RSU (ABRELPE, 2020), sendo a matéria orgânica a principal categoria, com pouco mais de 45%, seguido pelas frações de plástico ($\approx 16\%$), rejeitos ($\approx 14\%$) e papel/papelão ($\approx 10\%$).

Quando submetido à processos termoquímicos, o volume de RSU pode ser reduzido em mais de 90% (PEAVY, 1985). Os principais processos disponíveis para o processamento térmico de resíduos são a combustão (incineração), a pirólise e a gaseificação (Lombardi; Carnevale; Corti, 2015). Em países populosos a incineração é a opção comumente utilizada para *WtE*. A China até o ano de 2001 mantinha cerca de 160 usinas de incineração em operação (Zhiqiang; Zhihua; Xiaolin, 2006). No ano de 2012, os Estados Unidos produziram 14,5 milhões de MWh de eletricidade em 84 usinas *WtE* (ERC, 2014). Bajic et al. (2015) relataram que, de acordo com o Ministério da Saúde e Bem-estar do Japão, desde a década de 1990 existem 102 usinas de incineração de resíduos em operação para geração de eletricidade.

As instalações *WtE* para gerenciamento de RSU atendem aproximadamente 30 milhões de pessoas nos Estados Unidos e, de acordo com estudos, é possível observar que as emissões atmosféricas são inferiores quando comparadas a produção de eletricidade a partir de combustíveis fósseis (Psomopoulos; Bourka; Themelis, 2009). Salienta-se para o fato que os processos *WtE* não contemplam a redução de gases de efeito estufa, tendo em vista se tratar de processos de combustão com geração intensiva de dióxido de carbono (CO_2). Pelo contrário, o PRV proporciona o sequestro de carbono (contido no char) e a produção de um gás rico em hidrogênio, despontando como tecnologia sustentável para as metas ambientais a nível mundial.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) (Zhu *et al.*, 2016). Uma aplicação importante para o gás de síntese produzido está relacionada à síntese de Fischer-Tropsch (STF), onde o gás de síntese pode ser convertido em diferentes combustíveis (metanol / hidrocarbonetos líquidos / gás natural sintético (GNS)) (Baliban; Elia; Floudas, 2010; Boateng; Hicks; Vogel, 2006). No entanto, a conversão seletiva do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos ou gás natural sintético (GNS) requer razões H_2/CO na ordem de 2 ou 3, respectivamente (Boateng; Hicks; Vogel, 2006).

Resíduos de materiais poliméricos, dada sua composição, são um componente importante dos RSU no processo de pirólise (Du *et al.*, 2021). Geralmente são compostos por PP, PVC, PEBD, PEAD e PS. Os materiais poliméricos são compostos, na sua maioria, por hidrocarbonetos e, o conteúdo de carbono e hidrogênio, afetam diretamente a qualidade do gás produzido, aumentando a presença de H_2 no gás (Chen *et al.*, 2019). Por outro lado, a biomassa

presente nos RSU promove um maior rendimento em char e nos componentes CO/CO₂ do gás produzido (Du *et al.*, 2021).

Segundo o Plano Nacional de Energia 2050 (MMA; EPE, 2020), apesar do maior potencial de oferta de energia estar vinculado à conservação proporcionada pela reciclagem, o que se encontra na primeira linha de gestão dos resíduos, sua baixa efetividade pode acarretar aumento na quantidade de material a dispor junto aos restos alimentares e materiais com pouca demanda para reciclagem. Com isso, é fundamental que se desenvolvam novas rotas tecnológicas e de aproveitamento energético dos RSU, que os transforme em produtos de valor agregado, combustíveis ou diretamente em eletricidade.

Atualmente, a matriz energética brasileira não possui processos de conversão termoquímica de RSU dentre suas fontes, como pode ser observado na Figura 2. De acordo com dados do Balanço Energético Nacional 2022: Ano Base 2021 (EPE, 2022), o Brasil dispõe de uma matriz elétrica de mais de 56% de origem hídrica. O uso de biomassa para a geração de energia elétrica desponta como 4º colocado nas fontes de geração nacionais. Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2022), a biomassa destinada ao aproveitamento energético é uma fonte primária de energia não fóssil, que consiste em matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que armazena energia sob a forma de energia química. As biomassas para fins energéticos podem ser classificadas nas categorias de biomassa energética florestal, biomassa energética da agropecuária e rejeitos urbanos (não citados como já utilizados em território nacional).

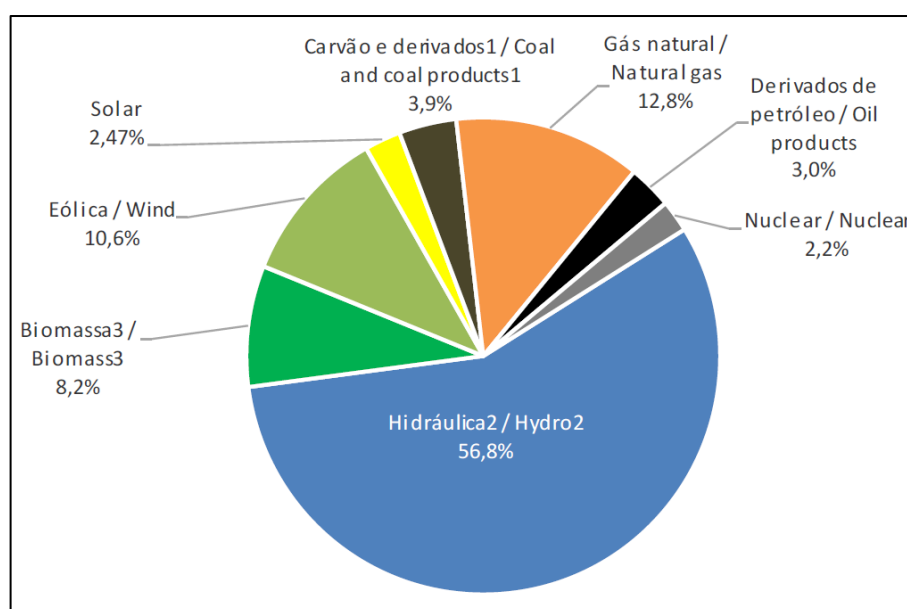


Figura 2. Fontes de Geração de Energia (EPE, 2022)

4.1.1 Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

Conceituar o termo sustentabilidade vai além de uma simples definição. O conceito é sinérgico e dependente da compreensão acerca de tópicos ambientais, sociais e econômicos. Conforme a imagem apresentada na Figura 3, temos o fluxo de um sistema aberto com suas principais funções. Os sistemas naturais são autossustentáveis e se desagregam à medida que as atividades econômicas e humanas interferem em seu meio ambiente (energia de baixo aproveitamento, dejetos industriais, excesso de poluição), constituindo um excesso de *inputs* que os sistemas abertos não têm possibilidade de absorver (IPEA, 2010).

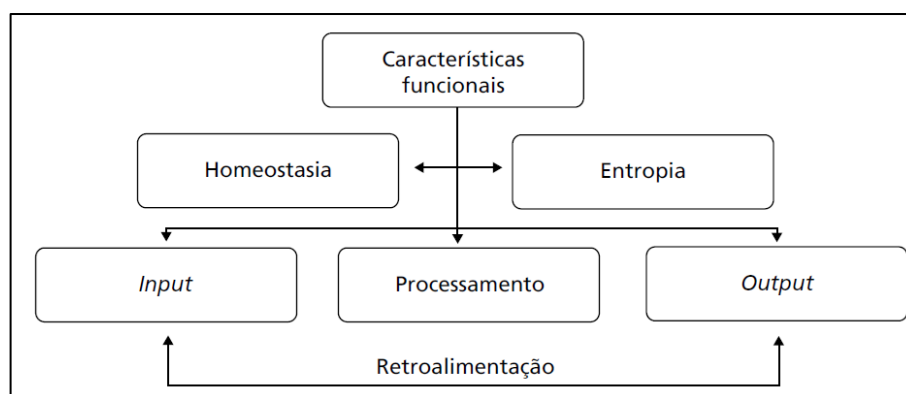


Figura 3. Características funcionais de um sistema aberto (IPEA, 2010)

Neste contexto, entende-se que sustentabilidade é garantir que o *input* esteja em equilíbrio com a capacidade de processamento, induzindo a um *output* de um sistema resiliente, onde a entropia seja de uma grandeza que favoreça a homeostase. Interligando tal conceito à geração de energia, a qual é essencial para a sobrevivência humana, decisões tomadas hoje influenciam diretamente nas gerações futuras e no meio ambiente, trazendo mudanças socioculturais e demográficas significativas. Não há como gerar energia sem agredir o meio ambiente, por menor que seja o impacto. A energia não pode ser criada, ela é transferida através de processos de conversão. São estes processos que devem garantir que o equilíbrio do sistema não seja comprometido.

Dentre as ações para que este equilíbrio seja mantido estão os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU) (ONU Brasil, [s. d.]). Os ODS são um apelo global à ação para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir que as pessoas, em todos os lugares, possam desfrutar de paz e de prosperidade. Dentre estes, o ODS 7 faz menção à energia limpa e acessível, garantindo o

acesso a fontes de energia fiáveis, sustentáveis e modernas para todos. Até o ano de 2030, os principais objetivos vinculados ao ODS 7 visam: aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética global; dobrar a taxa global de melhoria da eficiência energética; e, dentre outros, facilitar o acesso a pesquisa e tecnologias de energia limpa, incluindo energias renováveis, promovendo o investimento em infraestrutura de energia com tecnologias de energia limpa.

As ações elencadas no parágrafo anterior, estão interligadas com outros ODS, no âmbito do WtE. Dentre essas correlações, o ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura) visa a modernização e reabilitação de indústrias com adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos, fortalecendo a pesquisa científica e apoiando o desenvolvimento tecnológico e a inovação em países em desenvolvimento. Neste mesmo frente, o ODS 11 (cidades e comunidades sustentáveis) objetiva a redução do impacto ambiental negativo *per capita* das cidades, apoiando relações econômicas, sociais e ambientais positivas entre as áreas urbanas, periurbanas e rurais, prestando especial atenção à qualidade do ar, gestão de resíduos e outros.

Mantendo-se o *link* com o tema RSU, o ODS 12 (consumo e produção responsáveis) traz a necessidade de alcançar a gestão sustentável o uso eficiente dos recursos naturais. Para isso, é fundamental que sejam reduzidos significativamente os resíduos gerados pelas atividades humanas, por meio da não geração, redução, reciclagem e reuso. Estes objetivos vão ao encontro com os citados no ODS 13 (ações contra a mudança global do clima), através de ações que melhorem a educação, aumentem a conscientização e a capacidade humana e institucional sobre mitigação, adaptação, redução de impacto e alerta da mudança do clima.

A proteção, recuperação e promoção do uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerindo de forma sustentável as florestas, detendo e revertendo a degradação do planeta e a perda da biodiversidade, também são objetivos a serem alcançados (ODS 15 – vida terrestre) que estão diretamente ligados à geração de resíduos sólidos e seu descarte desordenado, comprometendo áreas que, até então, não estejam contaminadas. Para tal, é necessário garantir a tomada de decisão responsiva, inclusiva, participativa e representativa em todos os níveis (ODS 16 – paz, justiça e instituições eficazes). Todos os atores da sociedade devem estar cientes da necessidade de desenvolvimento de tecnologias que retardem o esgotamento dos recursos naturais e que não prejudiquem os ecossistemas que ainda promovem o equilíbrio frente às ações antrópicas. Promover o desenvolvimento, a transferência, a disseminação e a difusão de tecnologias ambientalmente corretas através de parcerias e meios de implementação entre

países desenvolvidos e em desenvolvimento, trazem o ODS 17 para o tópico central deste trabalho.

4.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

A pirólise e Reforma a Vapor Catalítica em série (PRVCat) de RSU representa uma alternativa tecnológica promissora para a gestão de resíduos, com potencial para transformar um problema em oportunidade. Ao converter RSU em produtos de valor agregado, o processo contribui para a economia circular, a redução da dependência de combustíveis fósseis e a produção de hidrogênio de baixo carbono. No entanto, a implementação dessa tecnologia em larga escala ainda enfrenta desafios relacionados à melhoria dos processos, desenvolvimento de novos materiais e questões econômicas. Apesar desses desafios, a pirólise mostra-se como uma tecnologia estratégica para a transição para uma economia mais sustentável.

4.2.1 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica de um dado material na ausência de agentes oxidantes, onde moléculas complexas de hidrocarbonetos se decompõem em moléculas relativamente menores (BASU, 2010). O processo ocorre em temperaturas na faixa entre 550-1300 K, promovendo a recuperação de carbono (Beyene; Werkneh; Ambaye, 2018). Os produtos da pirólise são um gás não condensável ($\text{CO}/\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$), vapores condensáveis e um sólido carbonoso (*char*), sendo que a distribuição destes produtos depende da taxa de aquecimento, da temperatura do processo, do tempo de residência, da composição e do tamanho das partículas da alimentação (Kalyani; Pandey, 2014; Lombardi; Carnevale; Corti, 2015). As condições de pirólise geralmente são otimizadas para maximizar vapores condensáveis ou gás não condensável, contudo, também é produzido um sólido remanescente (Czajczyńska *et al.*, 2017).

A pirólise vem ganhando espaço como uma prática de tratamento de RSU, tendo em vista ser um conversor *WtE* efetivo (Beyene; Werkneh; Ambaye, 2018). A pirólise é um

processo flexível para converter RSU em energia, sendo possível projetar um sistema para maximizar a produção de carvão (*char*), ou ainda maximizar a formação de vapores condensáveis ou gás não-condensável, conforme as condições de operação do processo (Gopu *et al.*, 2018). A pirólise lenta (baixa taxa de aquecimento e longos tempos de residência) favorece a formação de gás e *char*, enquanto altas taxas de aquecimento e baixos tempos de residência favorecem a formação de óleo de pirólise (Santamaria *et al.*, 2021). A temperatura do processo de pirólise afeta tanto o rendimento como a composição do gás produzido. Temperaturas entre 500-600 °C fornecem os maiores rendimentos de óleo (Czajczyńska *et al.*, 2017).

Char é o produto sólido da pirólise, composto principalmente por carbono (~ 85%), podendo conter outros elementos em razão da composição da matéria prima utilizada (BASU, 2010). O char possui propriedades únicas (estabilidade, teor de carbono, porosidade e área superficial elevados) o que promove a melhora na qualidade da composição química do solo, adsorvendo poluentes orgânicos e inorgânicos e, devido a sua estrutura estável, armazena o carbono (sequestro) por períodos superiores a 1.000 anos (Uday *et al.*, 2022).

O char proveniente da pirólise de RSU consiste em uma matriz rica em carbono e uma quantidade significativa de subprodutos condensados formados durante o processo e dispersos por toda a estrutura sólida porosa (Czajczyńska *et al.*, 2017; Lu *et al.*, 2020), com o tamanho dos poros variáveis entre microporos, mesoporos e macroporos (Vuppaladadiyam *et al.*, 2023). As condições de processo empregadas determinam a composição do char, como por exemplo, altas temperaturas elevam a concentração de carbono (Antal; Grønli, 2003). Durante o processo de aquecimento, o ambiente químico do char é modificado, produzindo anéis aromáticos de difícil degradação, facilitando o sequestro de carbono a longo prazo (Ghani *et al.*, 2013).

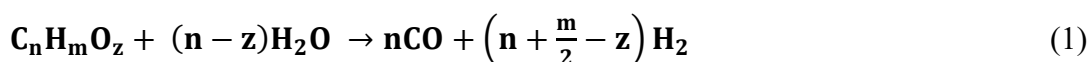
4.2.2 Pirólise com Reforma a Vapor em série (PRV)

O mecanismo de degradação térmica desempenha papel significativo na composição dos voláteis formados na etapa de pirólise, e, portanto, nas reações subsequentes de craqueamento e de reforma sofridas na fase gás (Lopez *et al.*, 2018). Ainda de acordo com Lopez *et al.* (2018), durante a pirólise ocorrem reações de natureza endotérmica com a produção de óleo e *char*. A PRV possui algumas vantagens importantes em relação à processos

convencionais em uma única etapa, tendo em vista que temperaturas mais baixas podem ser selecionadas para a etapa de pirólise (Cortazar *et al.*, 2022).

O uso da PRV busca aumentar o rendimento em hidrogênio no gás produzido e, a partir da combinação destes processos, o gás não condensável gerado no processo de pirólise passa a ser chamado de gás nos processos em que a reforma a vapor é executada em série. Os vapores condensáveis gerados na etapa de pirólise são submetidos ao processo de reforma a vapor para a produção de um gás rico em hidrogênio (Ahamed *et al.*, 2021).

Os vapores condensáveis, gerados na etapa de pirólise da PRV, são submetidos a reforma a vapor para a produção de um gás rico em hidrogênio. As reações genéricas (1) e (2) apresentadas abaixo representam a reforma a vapor (craqueamento) dos vapores condensáveis formados na pirólise de biomassas e resíduos poliméricos, respectivamente:



As reações de reforma a vapor convertem oxigenados (eq. 1) e hidrocarbonetos (eq. 2 e eq. 3) em H₂ e CO. A reação de craqueamento do metano (eq. 5), por sua vez, promove a produção de CO₂ e H₂. Além disso, o CO pode ser ainda oxidado a CO₂ pela reação de deslocamento de gás d'água (WGS) (eq. 4), formando H₂ adicional. Essa reação é exotérmica e, portanto, é dificultada em altas temperaturas, deslocando o equilíbrio no sentido de formação de CO (Adeniyi; Otoikhian; Ighalo, 2019; Barbarias *et al.*, 2016).

Estudos de mecanismos e cinética da conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos derivados de combustíveis sólidos são reportados na literatura (Guan *et al.*, 2016; Jess, 1996; Valderrama *et al.*, 2018). Jess (1996) propôs um mecanismo de reação para a

conversão térmica do alcatrão, na presença de hidrogênio (H_2) e vapor d'água (H_2O), como mostrado na Figura 4. Segundo o referido autor, o benzeno é o componente chave da decomposição térmica de hidrocarbonetos aromáticos. O resíduo carbonoso formado (*char*) é proveniente, principalmente, de grandes moléculas de hidrocarbonetos, como por exemplo o naftaleno. Também foi reportado que o *char* e os produtos orgânicos de craqueamento podem ser completamente convertidos em CO e H_2 na presença de vapor de água a elevada temperatura ($1400\text{ }^\circ\text{C}$).

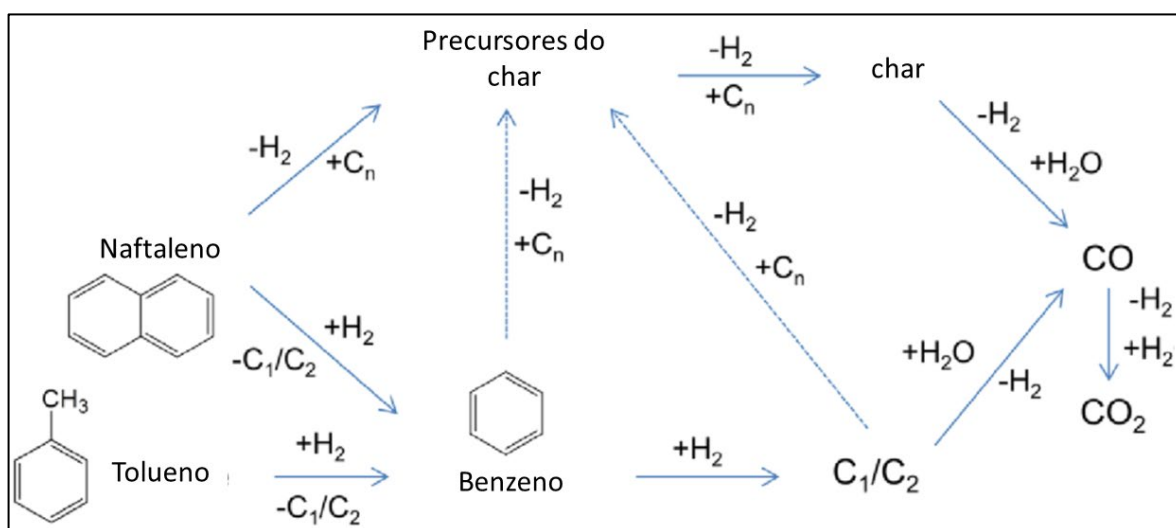


Figura 4. Esquema simplificado das reações envolvidas na conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos em presença de hidrogênio e vapor (Jess, 1996) citado por (Guan *et al.*, 2016).

Para que a reforma a vapor do óleo de pirólise seja eficiente é de fundamental importância conhecer a composição dos vapores condensáveis gerados na etapa de pirólise da PRV. Ates; Miskolczi; Borsodi (2013) reportaram que os vapores condensáveis da pirólise a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de RSU compreendem o somatório de compostos alifáticos de cadeia aberta, alifáticos cíclicos e aromáticos, sendo os majoritários (51,31%) os hidrocarbonetos alifáticos (C_9 - C_{28}). RSU submetidos a pirólise catalítica produzem vapores condensáveis contendo compostos aromáticos e alifáticos até C_{16} , sendo o naftaleno o majoritário (Gao *et al.*, 2022). A pirólise de RSU produz vapores condensáveis distribuídos nas fases aquosa e orgânica (73,3% e 26,7%, respectivamente), tendo como principais compostos hidrocarbonetos de cadeia curta - C_6 - C_{12} - (Wang *et al.*, 2017). Abbas-Abadi et al. (2014) estudaram os efeitos da temperatura de degradação, razão catalisador/polímero, tipo de gás de arraste e taxa de agitação no rendimento e na composição dos vapores condensáveis da pirólise de polipropileno (PP) com catalisador FCC (craqueamento catalítico). A adição do catalisador melhorou a viabilidade econômica do

processo de produção de hidrocarbonetos leves, atingindo rendimentos máximos a 450 °C e 10% de catalisador.

4.2.3 Pirólise com Reforma a Vapor Catalítica em série (PRVCat)

A reforma catalítica a vapor é considerada um método atrativo de craqueamento do óleo de pirólise, e pode produzir gás rico em H₂ (Zhang; Liu, 2018). A Figura 5 apresenta o esquema de uma PRVCat em escala de laboratório.

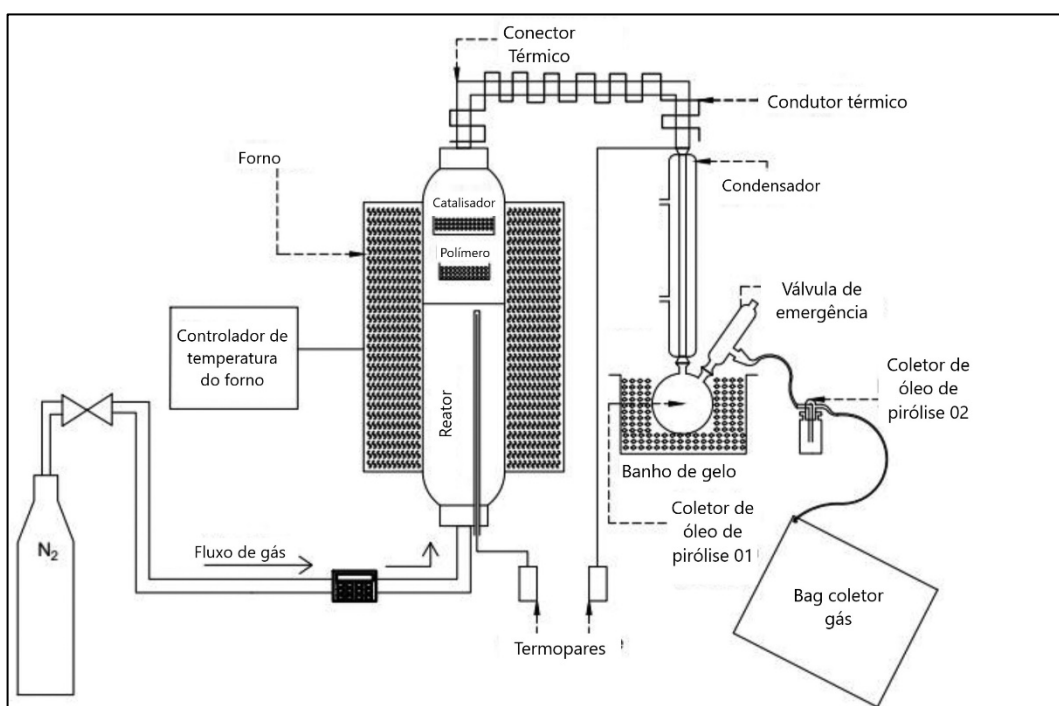


Figura 5. Montagem Experimental da PRVCat para materiais poliméricos(Ahamed *et al.*, 2021)

Minerais naturais, como dolomita e olivina, podem ser usados diretamente como catalisadores, uma vez que são baratos, abundantes e apresentam atividade considerável para a reforma do óleo de pirólise (Valderrama *et al.*, 2018). Na Figura 6 é possível observar a redução do rendimento em alcatrão, componente do óleo de pirólise, na presença de catalisadores (olivina/alumina/dolomita) durante o processo de gaseificação (Ramos *et al.*, 2018).

O uso de catalisadores de baixo custo pode ser decisivo para a viabilidade econômica da PRVCat, uma vez que o RSU contém muitos componentes, que podem desativar o catalisador durante o processo de reforma a vapor (Veses *et al.*, 2020). A aplicação de

catalisadores adequados é crucial para o processo de reforma dos vapores condensáveis da pirólise (Wang *et al.*, 2017). Catalisadores, quando submetidos a altas temperaturas, exercem um efeito de craqueamento e promovem maior geração de gases leves (Encinar *et al.*, 2008). Os catalisadores não alteram o equilíbrio de uma reação química, atuando somente na velocidade da reação, e assumem papel fundamental no desempenho da PRVCat (Lee; Lu; Chang, 2020). Os produtos da PRVCat de RSU assumem diferentes rendimentos e composição em função do uso, ou não, de catalisadores (Sipra; Gao; Sarwar, 2018). Catalisadores à base de Ni têm bom desempenho quando utilizados na reforma do metano (Pieta *et al.*, 2018).

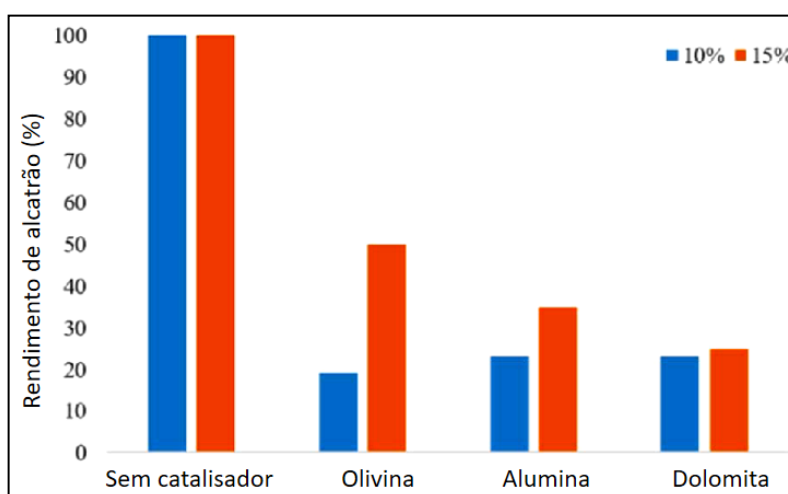


Figura 6. Produção de alcatrão a partir de diferentes catalisadores e em diferentes concentrações – 10% e 15% (Ramos *et al.*, 2018)

Catalisadores Ni/Al₂O₃ são amplamente estudados em reações de reforma devido à alta atividade do níquel e às propriedades favoráveis da alumina como suporte (Alvarez *et al.*, 2014; Arregi *et al.*, 2016; Hou; Hughes, 2001; Wu; Williams, 2009). O níquel, metal de custo moderado, mostra-se eficaz em diversas reações, como reforma de biomassa e metano, WGS e decomposição de amônia. A alumina, por sua vez, oferece alta área superficial e estabilidade, porém, sua acidez pode promover a deposição de carbono, causando desativação catalítica (Adeniyi; Otoikhian; Ighalo, 2019; Ren *et al.*, 2020; Setiabudi *et al.*, 2020).

Dentre outros tipos de catalisadores estudados, a maienita (C₁₂Al₁₄O₃₃) tem surgido como um promissor suporte para metais de transição para síntese de catalisadores para o craqueamento do alcatrão (Bracciale *et al.*, 2019; Li; Hirabayashi; Suzuki, 2009a; Savuto *et al.*, 2017). A maienita possui uma estrutura cristalina exclusiva, de simetria cúbica, conectadas em 3 dimensões, composta por 12 aberturas com um diâmetro interno de 0,44 nm sendo que 2 aberturas são ocupadas por íons O²⁻ (Hosono *et al.*, 2009).

Manera et al. (2020) avaliaram a eficiência do catalisador Ni/maienita para a reforma a seco (CO_2 - 900 °C) do alcatrão gerado na gaseificação do capim-elefante em um reator tubular de leito fixo, tendo reportado uma redução gravimétrica de aproximadamente 1/3 (um terço) dos valores iniciais. Os autores reportaram, também, que o catalisador apresentou baixa deposição de carbono, confirmando sua aplicabilidade na reforma a seco de alcatrão. A maienita surge como um suporte atrativo para catalisadores no craqueamento do alcatrão, tendo em vista que durante a reação de reforma, espécies de oxigênio "livres" (presentes na estrutura da maienita) migram para a superfície do metal ativo, reduzindo a deposição de carbono nos sítios ativos do catalisador (Bracciale *et al.*, 2019; Savuto *et al.*, 2017).

4.3 GÁS NÃO CONDENSÁVEL

O gás não condensável é um dos produtos da pirólise de RSU, e contém monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e metano, com traços de alguns outros elementos (Sikarwar *et al.*, 2017). De acordo com dados reportados na literatura, os RSU podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) (Zhu *et al.*, 2016). Tanto a qualidade como a quantidade de gás de síntese produzido dependem diretamente das propriedades das matérias-primas e do tipo de processo de conversão termoquímica utilizado (Mondal; Dang; Garg, 2011).

O gás produzido é adequado para sistemas de conversão de energia, como turbinas de ciclo combinado e motores. Além disso, o gás pode ser convertido em um grande número de hidrocarbonetos, tradicionalmente produzidos a partir do petróleo (BASU, 2010; West *et al.*, 2011), sendo uma matéria-prima alternativa para a produção de combustíveis (Erkiaga *et al.*, 2013). O gás pode, ainda, ser utilizado para a produção de hidrogênio, fertilizantes e metanol (para a indústria química), além de gerar energia por intermédio da sua combustão (BASU, 2010).

Outra aplicação importante para o gás está relacionada à síntese de Fischer-Tropsch (FT), onde este gás pode ser convertido em diferentes combustíveis (metanol / hidrocarbonetos líquidos / gás natural sintético (GNS)) (Baliban; Elia; Floudas, 2010; Boateng; Hicks; Vogel, 2006). A FT foi desenvolvida na década de 1920 por Franz Fischer e Hans Tropsch e converte gás natural ou outros gases ricos em carbono e hidrogênio em hidrocarbonetos líquidos. Essa tecnologia catalítica permite a produção de uma ampla gama de produtos, como combustíveis

(diesel, querosene, gasolina), lubrificantes e petroquímicos, com baixo teor de enxofre e aromáticos (Alsudani *et al.*, 2023). No entanto, a conversão seletiva do gás em hidrocarbonetos líquidos ou gás natural sintético (GNS) requer razões H_2/CO na ordem de 2 ou 3, respectivamente (Boateng; Hicks; Vogel, 2006).

Uma das principais vantagens do processo FT é a flexibilidade na produção de diferentes tipos de hidrocarbonetos, ajustando as condições de reação, como temperatura, pressão e tipo de catalisador. A distribuição dos produtos obtidos depende da razão entre hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2:CO$) presentes no gás, que pode ser ajustada nos processos de gasificação e reforma a montante (Alsudani *et al.*, 2023).

A produção de metanol a partir de resíduos apresenta um atrativo conjunto de características. Sua facilidade de armazenamento, a demanda crescente por produtos químicos derivados (éter dimetil, formaldeído, ácido acético) e o potencial como combustível de transporte, impulsionado por políticas como a diretiva da UE, conferem ao metanol uma posição estratégica no mercado energético. Além disso, a pesquisa em células de combustível de metanol direto demonstra sua viabilidade como promissor vetor de energia/hidrogênio (Gallucci; Basile; Drioli, 2007; Iaquaniello *et al.*, 2017). Contudo, o gás resultante do processo de pirólise requer algumas etapas de purificação antes de ser utilizado em instalações de produção de metanol (Bozzano; Manenti, 2016; Iaquaniello *et al.*, 2017).

O gás produzido a partir de vias termoquímicas, como a pirólise, pode ser utilizado, também, para produção de combustível de aviação sustentável (SAF) (Sims *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2019). A produção do SAF envolve uma gama diversificada de tecnologias de bioconversão, desde métodos consagrados até abordagens inovadoras em constante aprimoramento (Shahriar; Khanal, 2022). O SAF pode ser sintetizado a partir de uma matriz diversificada de biomassa, abrangendo óleos vegetais usados, resíduos agrícolas, culturas dedicadas à produção de biocombustíveis, biomassa algácea e resíduos sólidos urbanos, oferecendo um leque de opções para a produção de combustíveis de aviação sustentáveis (Rogachuk; Okolie, 2024). A produção do SAF via pirólise, embora ainda não certificada pela ASTM, demonstra um alto potencial, identificando-a como uma rota competitiva para a produção de SAF. Porém, são necessárias mais pesquisas para otimizar os processos e garantir a qualidade do combustível de acordo com os padrões da ASTM (Bittner; Tyner; Zhao, 2015; Jenkins; Sutton; Robichaud, 2016; Yang, Zixu *et al.*, 2018).

Ao transformar resíduos em combustível líquido, é possível obter vantagens econômicas significativas, uma vez que se evita o dispêndio com processos convencionais de gestão de resíduos. Contudo, para que essa alternativa seja sustentável, é fundamental realizar

uma análise rigorosa do ciclo de vida desses combustíveis, com o objetivo de quantificar suas emissões de gases de efeito estufa. Somente assim será possível determinar se a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis derivados de resíduos resultará em uma redução efetiva das emissões e, conseqüentemente, em benefícios para o clima (Lee *et al.*, 2023).

4.4 HIDROGÊNIO

O Brasil iniciou suas atividades de pesquisa em energia do hidrogênio em meados da década de 1990, com a criação do CENEH e a implementação de programas como o ProCaC e o ProH2. Essas iniciativas visavam estimular a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico na área, buscando criar uma base sólida para a futura exploração do potencial do hidrogênio como vetor energético (BRASIL, 2021).

O hidrogênio (H₂) desempenha um papel crítico na viabilização de um sistema descarbonizado de energia, porém se deve fechar a lacuna existente entre a alta demanda e baixa oferta (Hydrogen Council, 2022; IEA, 2022). O hidrogênio pode ser produzido a partir de uma vasta gama de recursos energéticos primários e por meio de diversas tecnologias, sendo que o uso de recursos não renováveis (petróleo, gás natural e carvão) são os mais utilizados (Balat; Kırtay, 2010). Contudo, a limitação do aumento da temperatura global, assinada no Acordo de Paris sobre alterações climáticas, impulsionou o mercado do hidrogênio em razão da necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa, a partir de matérias primas de fontes alternativas e renováveis. O hidrogênio é um vetor crítico de descarbonização e pode conectar e remodelar os mercados atuais de energia, gás, produtos químicos e combustíveis (Hydrogen Council, 2021).

Atualmente, estima-se que o mercado mundial de H₂ seja responsável pela movimentação financeira de US\$ 110 a US\$ 136 bilhões (2019), tendo como principal uso a produção de fertilizantes, indústria de alimentos e produção de derivados de petróleo (BRASIL, 2021). De acordo com Olazar *et al.* (2021) o consumo a nível mundial de H₂ está distribuído entre a produção de amônia para transformação em ureia e demais fertilizantes, produção de combustíveis, síntese de metanol e derivados, produção de químicos diversos, dentre aplicações com menor representatividade. O Brasil ambiciona liderar a produção global de hidrogênio de baixa emissão, com o menor custo do mundo, até 2030. O Programa Nacional do Hidrogênio busca transformar essa ambição em realidade, mas é fundamental garantir que o país mantenha

essa posição competitiva nos próximos anos. Para isso, é necessário investir em pesquisa, desenvolvimento e inovação, além de criar um ambiente regulatório favorável e atrair investimentos privados (BRASIL, 2021).

De acordo com o Programa Nacional do Hidrogênio – PNH2 (BRASIL, 2021), devem ser considerados no processo de desenvolvimento de tecnologias para produção de H₂, o desenvolvimento de rotas alternativas de produção, o potencial de uso do hidrogênio em veículos pesados e a promoção do desenvolvimento urbano sustentável, dentre outros. Ainda de acordo com o PNH2, o processo de obtenção, a matéria prima empregada e as emissões de CO₂, compõem a classificação do hidrogênio e o identificam mediante cores, conforme pode ser observado na Figura 7. Salienta-se que o termo CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*, é o conceito da tecnologia discutida como uma possível solução para mitigar os impactos das mudanças climáticas, especialmente no contexto da utilização de combustíveis fósseis.

Cor	Classificação	Descrição
■	hidrogênio preto	produzido de carvão mineral (antracito) sem CCUS
■	hidrogênio marrom	produzido de carvão mineral (hulha), sem CCUS
■	hidrogênio cinza	produzido do gás natural sem CCUS
■	hidrogênio azul	produzido a partir de gás natural (eventualmente, também a partir de outros combustíveis fósseis) com CCUS
■	hidrogênio verde	produzido a partir de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar) via eletrólise da água.
■	hidrogênio branco	hidrogênio natural ou geológico
■	hidrogênio turquesa	produzido por craqueamento térmico do metano, sem gerar CO ₂
■	hidrogênio musgo	produzido de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS, através de reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbica

Figura 7: Classificação do H₂ (Fonte: (BRASIL, 2021))

Nos últimos anos, o interesse pelo hidrogênio tem crescido significativamente no Brasil, impulsionado pela busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis. O Plano Nacional de Energia 2050, por exemplo, identificou o hidrogênio como uma tecnologia disruptiva e essencial para a descarbonização da matriz energética (BRASIL, 2021).

O marco legal para a produção nacional de hidrogênio de baixo carbono no Brasil encontra-se na Lei nº 14.948, que institui a Política Nacional do Hidrogênio de Baixa Emissão

de Carbono (BRASIL, 2024). A lei define como hidrogênio de baixo carbono, o hidrogênio combustível ou insumo industrial coletado ou obtido a partir de fontes diversas de processo de produção e que possua emissão de gases de efeito estufa (GEE), conforme análise do ciclo de vida, com valor inicial menor ou igual a $7 \text{ kg}_{\text{CO}_2\text{eq}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ (sete quilogramas de dióxido de carbono equivalente por quilograma de hidrogênio produzido) (BRASIL, 2024).

Wijayasekera et al. (2022) avaliaram quatro rotas de conversão de RSU em hidrogênio em diferentes circunstâncias de tomada de decisão, considerando elementos ambientais, econômicos e sociais. Os autores reportaram que a pirólise apresenta um baixo valor de emissão de GEE ($-24,85 \text{ kg}_{\text{CO}_2\text{eq}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$), justificando os valores reportados como sendo decorrentes à formação de char. Os valores são muito mais atrativos quando comparados à pirólise de gás natural, a qual tem uma taxa de emissão de $2,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2\text{eq}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ (Ostadi *et al.*, 2023).

Dentre as rotas tecnológicas existentes para a obtenção do hidrogênio, o PNH2 elenca os RSU como uma fonte primária para o processo de biodegradação, e a biomassa e fontes fósseis para o processo de reforma a vapor (BRASIL, 2021). Processos de conversão termoquímica a partir do uso de RSU são reportados na literatura como possíveis rotas para produção de hidrogênio (Lazzarotto, I. P. *et al.*, 2020; Penney; Nahil; Williams, 2022), ampliando as possibilidades de processos a partir desta fonte primária.

A produção de hidrogênio a partir da reforma catalítica a vapor do bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida da biomassa foi investigada por Wang et al. (2007b) usando catalisadores de sais complexos de cálcio dopados com metal. Foram reportados rendimentos em hidrogênio de até 80%, tendo sido obtida uma conversão máxima de carbono (96%) em uma condição específica de reforma a vapor ($S/C > 4,0$, $\text{GHSV} = 10.000 \text{ h}^{-1}$, $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$). Zhang et al. (2019) reportaram que catalisadores à base de níquel promovem o craqueamento do alcatrão e aumentam a produção de hidrogênio.

4.5 ESTADO DA ARTE

Wang et al. (2017) estudaram as alterações nos rendimentos e propriedades do gás produzido a partir da pirólise ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) de RSU coletados em um aterro sanitário, em função do uso de uma etapa posterior de reforma térmica, nas temperaturas de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com e sem o uso de catalisador, utilizando char como catalisador. Os autores reportaram que a reforma catalítica leva a um aumento no rendimento de gás de $0,25 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ para $0,46$

$\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, enquanto a reforma sem o uso de catalisador eleva o rendimento de gás para 0,40 $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$. Os autores concluem que o processo de reforma influencia significativamente os rendimentos e a composição dos produtos de pirólise, conduzindo a um aumento do rendimento de H_2 e ao desaparecimento total de C3-C4 no gás.

Barbarias et al. (2016) avaliaram a pirólise flash (500 °C) de polietileno de alta densidade (PEAD) seguida de reforma a vapor (600 °C a 700 °C) catalítica (catalisador comercial de Ni). Os autores reportaram que, nas condições ótimas (reforma a vapor 700 °C), o rendimento de H_2 foi de 38,1 $\text{g}_{\text{H}_2}/100 \text{ g}_{\text{HDPE}}$. Arregi et al. (2017) também investigaram o mesmo processo, porém utilizando pinus e misturas de PEAD. Segundo os autores, a co-alimentação do polímero aumenta a produção de H_2 , isto é, há um incremento de 10,9 g de H_2 por 100 g (somente pinus) para 37,3 g de H_2 por 100 g (somente PEAD). Arregi et al. (2016) conduziram a pirólise rápida (500 °C) da serragem de madeira de pinus em um reator CSBR (leito de jorro) seguido de reforma a vapor (600 °C) dos vapores condensáveis de pirólise. O rendimento máximo reportado pelos autores foi de 117 g H_2 por kg de biomassa.

Zhang et al. (2022) investigaram a produção de H_2 através do PRV de resíduos de serviços de saúde, utilizando CaO como catalisador. O rendimento em hidrogênio aumentou na ordem de aproximadamente 52%, enquanto o óleo de pirólise teve seu rendimento reduzido em aproximadamente 30%. Wang et al. (2017) estudaram a reforma à seco dos vapores condensáveis da pirólise de RSU. Os experimentos foram conduzidos em reator de leito fixo na temperatura de 500°C (pirólise) e variando a temperatura de reforma a seco entre 500-600 °C. Foram reportados rendimentos em gás na ordem de 0,37 $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, com uma concentração de H_2 de 41,6%.

Zhang et al. (2019) estudaram o desempenho catalítico do catalisador Ni/C quanto à eliminação do alcatrão e melhora nos componentes do gás gerado a partir da gaseificação de RSU. Os autores reportaram que o catalisador contendo 15% de níquel apresentou a maior concentração de H_2 , a maior razão H_2/CO no gás produzido e uma redução na concentração de alcatrão, isto é, de 26,97 g/Nm^3 (0% $_{\text{Ni/C}}$) para 17,75 g/Nm^3 (15% $_{\text{Ni/C}}$). O desempenho catalítico dos catalisadores Ni/zeólita, Ni-Fe/zeólita e Ni-Fe-Mg/zeólita foi investigado por Ahmed et al. (2018) na reforma a vapor do tolueno como um composto modelo de alcatrão (*tar compound*) de biomassa para explorar o efeito de MgO e Fe no suporte de Ni/zeólita. Os autores reportaram que catalisadores Ni-Fe-Mg/zeólita apresentaram maior desempenho catalítico em relação aos catalisadores monometálicos correspondentes de Ni e Fe e catalisadores Ni-Fe/zeólita (bimetálico). A adição de Mg ao catalisador Ni-Fe/zeólita melhorou as reações de reforma do alcatrão e aumentou a tolerância à deposição de carbono.

Chan et al. (2019) demonstraram até 90% de eficiência na remoção de alcatrão, aumento do rendimento total de gás de síntese (14%) e melhora no rendimento de gás frio (12%), mediante o uso de catalisador de níquel suportado em alumina. Zhang et al. (2018) verificaram que a adição de aditivos metálicos (Ce) no catalisador à base de Ni pode promover a decomposição do alcatrão e aumentar o rendimento de gás de síntese. Chen/Jin/Chi (2014) realizaram experimentos de pirólise com resíduos sólidos urbanos em um reator de leito fixo, utilizando Polietileno (PE), polpa de papel e bambu para representar três componentes principais dos RSU nos experimentos. Os autores fixaram a temperatura em 900 °C e os resultados indicaram que a adição de CaO promoveu a produção de H₂ e reduziu o rendimento de alcatrão. Lazzarotto et al (2020) estudaram o papel do catalisador CaO na gaseificação de RSU na faixa de temperatura entre 800-900 °C, tendo reportado o incremento nas concentrações de hidrogênio quando os experimentos foram conduzidos na presença do catalisador, atingindo rendimento em gás de aproximadamente 3,25 Nm³·kg_{RSU}⁻¹.

Saad; Williams (2016) estudaram a pirólise seguida de reforma catalítica utilizando como matéria prima resíduos poliméricos. Os autores utilizaram reatores em série, sendo que os gases gerados no primeiro reator (pirólise) eram direcionados para o segundo reator, onde ocorreu a reforma catalítica. Os resultados reportados demonstram que a reforma a seco (CO₂) aumenta consideravelmente a produção total de gás de síntese. Contudo, somente a introdução de catalisador Ni-Co-Al melhorou a produção de gás de síntese (H₂ + CO).

Wang et al (2007) desenvolveram um trabalho pioneiro sobre a produção de H₂ a partir de reforma catalítica a vapor de bio-óleo (biomassa), onde foi testado o comportamento da maienita. Os autores especularam que a alta atividade inicial do catalisador Mg/maienita poderia ser atribuída a reações com as espécies oxigênio ativas presentes na estrutura da maienita. Li; Hirabayashi; Suzuki, (2009b) estudaram a influência da preparação do catalisador e dos parâmetros operacionais (temperatura da reação, razão vapor/carbono) na atividade do catalisador e na seletividade dos produtos. Estes resultados foram comparados com os obtidos por catalisadores do tipo comercial e demonstraram que o catalisador Ni/maienita possui excelente propriedade para reforma do alcatrão de biomassa, com maior rendimento de H₂ e maior seletividade de CO.

He et al. (2010) avaliaram a produção de gás de síntese a partir da pirólise de RSU com dolomita calcinada na faixa de temperatura de 750–900 °C. A dolomita calcinada revelou desempenho catalítico significativo no aumento do rendimento e na qualidade do gás, que apresentou seletividade para H₂ e CO, e na diminuição do rendimento de óleo e carvão em comparação com o processo não catalítico. Os autores reportaram que existe um forte potencial

para a produção de gás de síntese a partir de MSW por um simples processo de pirólise com catalisadores de baixo custo.

Ao longo da pesquisa realizada se verificou a escassez de trabalhos sobre o tema proposto neste estudo. A utilização de RSU oriundos diretamente do sistema de coleta de resíduos em operação por diferentes municípios, limita e restringe a busca por dados na literatura, a qual apresenta, conforme já exposto, trabalhos com resíduos sintéticos, com componentes específicos dos RSU e com materiais pré-consumo. Este trabalho disponibiliza, portanto, informações acerca de resíduos reais, gerados por uma região com aproximadamente 1 milhão de habitantes, trazendo à discussão sobre o uso destes como matéria prima para a produção de gases não condensáveis pelo processo de pirólise com reforma a vapor catalítica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve todas as etapas que fazem parte do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são descritos os métodos de amostragem e preparação dos RSU, seguido pelas técnicas de caracterização empregadas. Na sequência, apresentam-se os procedimentos experimentais dos ensaios de conversão termoquímica (Pirólise/PRV/PRVcat), bem como os métodos analíticos empregados na caracterização dos produtos gerados.

5.1 COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DO RSU

A matéria-prima (RSU) utilizada no presente projeto de pesquisa foi obtida a partir de um planejamento de coleta para a obtenção de amostra representativa dos resíduos gerados nos 32 (trinta e dois) municípios integrantes do projeto RS UP, e seguiu o roteiro descrito no fluxograma apresentado na Figura 8. As amostragens foram realizadas no período correspondente ao intervalo entre novembro/2021 e janeiro/2022, diretamente nos veículos de coleta e transporte até o ponto de transbordo, e/ou aterro municipal, após compactação dos resíduos. A carga do caminhão foi depositada em superfície apropriada para promover o seu quarteamento (Figura 8), o qual fora realizado desde a amostra inicial até a amostra global, por 4 (quatro) vezes.

O número de amostras a serem classificadas, foi calculado com base em critérios estatísticos selecionados pela equipe de pesquisa, com base nas informações disponíveis no Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), ano base 2019 (Brasil, 2021), além do conhecimento da rotina de coleta de cada município. Os principais critérios a serem considerados são com relação à população atendida, o número de rotas de coleta (177) e a geração *per capita* de resíduos sólidos.

O número de amostras “*n*” (cargas/veículos), necessárias para atingir um nível desejado de precisão de medição é uma função do componente em consideração e do nível de confiança. A Equação 6 (ASTM International, 2016) é utilizada para a determinação do número de amostras. Os valores “*s*” e “*x*” foram estimados considerando a presença de todos os possíveis componentes na amostra, conforme a norma ASTM-D5231:2016.

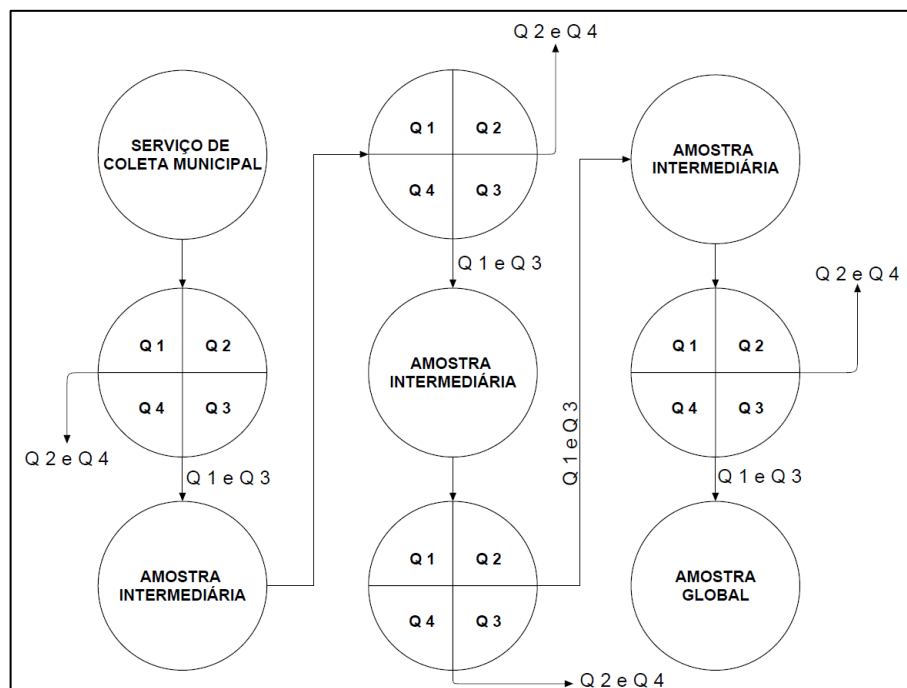


Figura 8. Fluxograma do processo de coleta e quarteamento.

$$n = \left(\frac{t \cdot s}{e \cdot x} \right)^2 \quad (6)$$

onde:

n = número de amostras

t = valor estatístico (*t student*), considerando n = 177 rotas de coleta

s = desvio padrão estimado (1,383) (tabelado)

e = nível de precisão estimado (0,05)

x = média estimada (1)

Para obtenção de informações acerca da quantidade de amostragens necessárias, foram levantados dados relativos a geração de resíduos e população atendida pelo serviço de coleta. Após coletadas, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos garantindo a sua integridade, e preservadas sob refrigeração (-10 °C). A quantidade mínima de amostra, para cada Município, ao final das amostragens estabelecidas, considera a representatividade populacional do mesmo na região de interesse. A amostra total da região de interesse está dentro do estabelecido pela norma internacional ASTM D-5231 (ASTM International, 2016), tendo como n_{\min} , 55 amostras. O número de amostras parciais leva em consideração a representatividade de cada município (%) em função de sua população. A Tabela 1 apresenta informações acerca dos critérios utilizados para determinação do número de amostras.

Tabela 1: Critérios para determinação do número de amostras

MUNICÍPIO	ÁREA* (km ²)	POPULAÇÃO (2021)		Amostras (n)
		(hab.)	(%)	
Antônio Prado	348,132	13.041	1,36	01
Bom Jesus	2622,837	11.270	1,17	01
Carlos Barbosa	230,68	30.630	3,19	01
Caxias do Sul	1652,308	523.716	54,57	21
Coronel Pilar	105,447	1.602	0,17	01
Cotiporã	173,207	3.824	0,40	01
Fagundes Varela	134,295	2.750	0,29	01
Farroupilha	361,372	73.758	7,69	04
Flores da Cunha	276,231	31.352	3,27	01
Garibaldi	167,559	35.794	3,73	04
Gramado	239,341	36.864	3,84	04
Guaporé	297,545	26.199	2,73	01
Montauri	82,23	1.430	0,15	01
Monte Belo do Sul	69,726	2.514	0,26	01
Muitos Capões	1193,717	3.184	0,33	01
Nova Araçá	75,514	4.890	0,51	01
Nova Bassano	211,611	10.089	1,05	01
Nova Pádua	102,641	2.563	0,27	01
Nova Petrópolis	290,164	21.717	2,26	02
Nova Prata	259,941	28.021	2,92	01
Nova Roma do Sul	149,158	3.743	0,39	01
Paraí	121,745	7.793	0,81	01
Pinto Bandeira	104,821	3.068	0,32	01
Protásio Alves	171,973	1.929	0,20	01
Santa Tereza	74,054	1.722	0,18	01
São José dos Ausentes	1173,907	3.559	0,37	01
São Marcos	256,177	21.756	2,27	02
Serafina Correa	163,31	18.074	1,88	01
União da Serra	131,154	1.084	0,11	01
Veranópolis	289,464	26.813	2,79	02
Vila Flores	107,652	3.407	0,36	01
Vista Alegre do Prata	119,326	1.553	0,16	01
TOTAL REGIÃO	11.757,24	959.709,00		64

* Fonte: (IBGE, 2021)

Para elucidação do número final de amostras ter sido superior ao determinado, convém salientar que municípios que obtiveram $n < 1$, foram ajustados para que a coleta fosse

representativa de, no mínimo, 1 amostragem. Municípios com $1 < n < 2$ se estabeleceu o critério acerca do número de rotas de coleta (até 5 rotas de coleta, $n=1$; acima de 5 rotas de coleta, $n=2$). Municípios com $2 < n < 6$, foi arbitrada, uma vez que todos possuem mais de dez rotas de coleta, a realização de 4 amostragens. Apenas um município apresentou $n > 6$, restando 12 amostragens para totalização do valor “n” calculado. Dada a representatividade deste município, se assumiu um mínimo de 25% destas rotas, tendo sido arbitrado um total de 21 amostragens.

A totalidade das amostras coletadas nos Municípios (64 amostras) foi encaminhada para a Universidade de Caxias do Sul (UCS) para triagem e posterior caracterização. Os resíduos foram submetidos a classificação para a determinação da sua composição gravimétrica média com base na recolha e triagem manual de número pré-estabelecido de amostras. As categorias a serem avaliadas na composição gravimétrica são aquelas adotadas no Panorama Nacional de Resíduos Sólidos (ABRELPE, 2020), com base no Standard Test Method for Determination of the Composition of Unprocessed Municipal Solid Waste (ASTM International, 2016) e na Norma Brasileira para amostragem de resíduos sólidos (ABNT, 2004). Em decorrência da fluutuabilidade de população atendida pelos atuais sistemas de coleta de resíduos e pela diferença quantitativa da geração per capita de resíduos sólidos na área de estudo, as amostragens foram realizadas em campanhas distintas e com número de amostras variável, dependente de linhas de corte estabelecidas.

O fluxograma apresentado na Figura 9 apresenta o procedimento adotado para todas as amostras enviadas pelos Municípios integrantes do projeto RSUP para o Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO-UCS). Os materiais das categorias metais e vidros foram removidos das amostras finais a serem utilizadas nos experimentos. Foram removidos, ainda, materiais destinados de forma incorreta à coleta de RSU, os quais: lâmpadas, pilhas, baterias e resíduos eletro-eletrônicos. Desta forma, é esperado que a amostra rica em matéria orgânica possua comportamento típico de uma biomassa, devido a elevada presença de matéria orgânica. Já a amostra pobre em matéria orgânica deve apresentar comportamento mais próximo de um resíduo de material polimérico.

As amostras foram denominadas de acordo com a característica dos seus componentes. Os RSU coletados no caminhão, removida a fração de vidros, cerâmicos, metais e eletrônicos, foi denominada de Amostra C. Da amostra C foram geradas duas amostras: uma amostra contendo resíduos recicláveis, inadequadamente dispostos na coleta de resíduos orgânicos ou provenientes de municípios que não possuem serviço de coleta seletiva, a qual foi denominada Amostra B; a amostra contendo os resíduos orgânicos (restos de alimentos, resíduos de jardinagem, resíduos de animais, lixo de banheiro), foi denominada Amostra A.

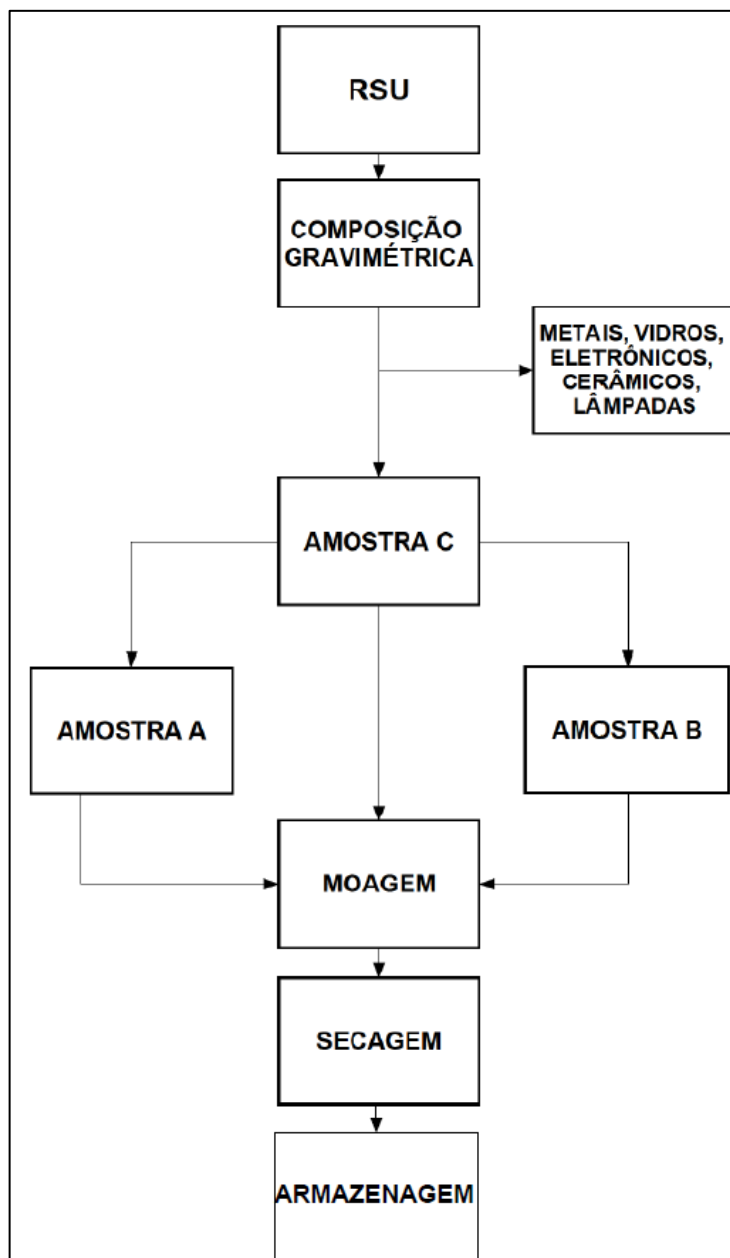


Figura 9: Fluxograma de preparo das amostras de RSU

Após a etapa de segregação e separação das frações presentes no RSU (amostras A, B e C), se procedeu com a moagem individual, em moinho de facas Nogueira, modelo DPM-2. Não foi mensurada a granulometria final das amostras, não sendo avaliada a influência do tamanho da partícula. Tendo em vista a heterogeneidade dos resíduos, o processo de moagem foi realizado em área aberta. As imagens contidas na Figura 10 elucidam as atividades desenvolvidas nesta etapa. As amostras foram armazenadas a temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

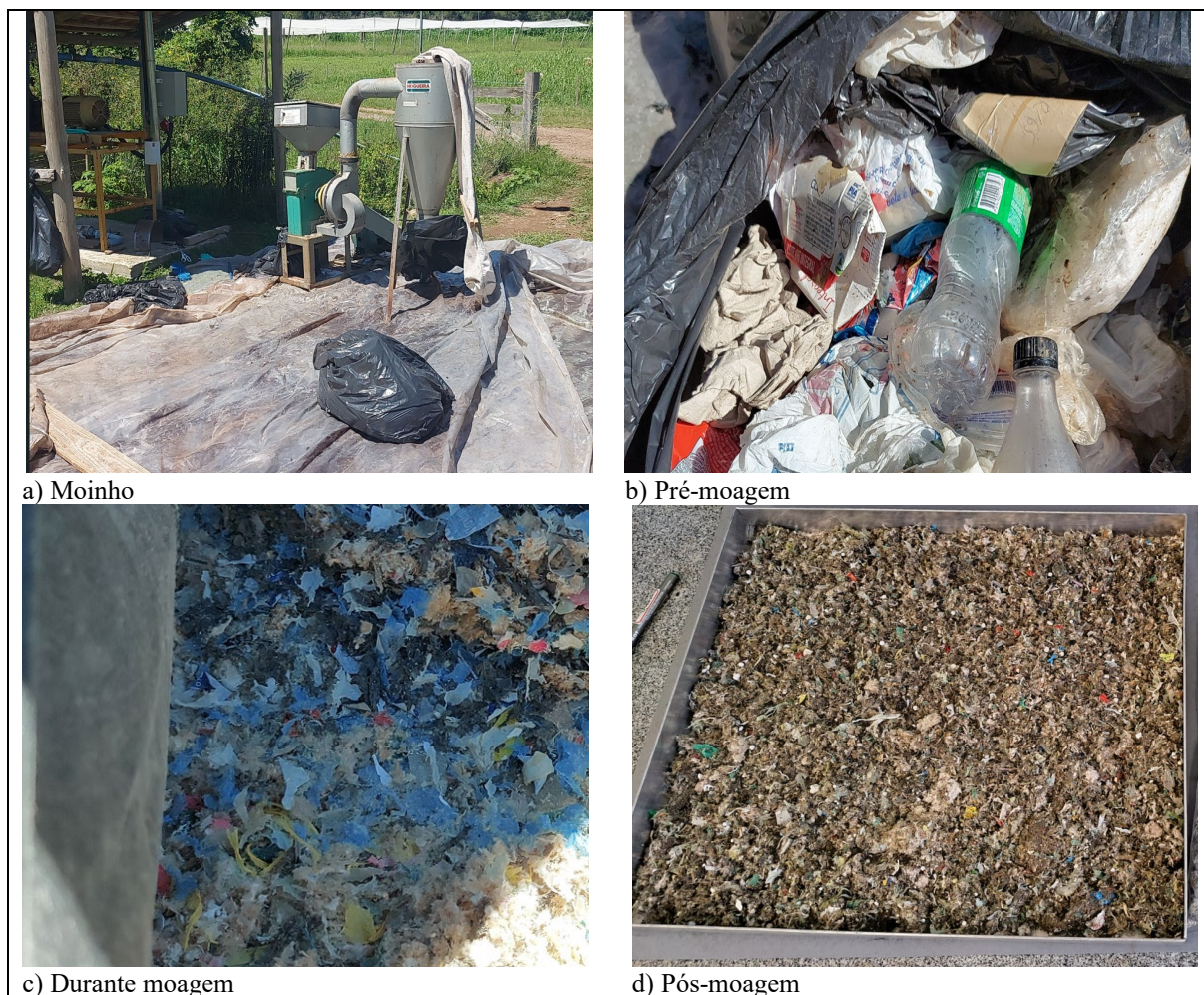


Figura 10: Processo de moagem dos RSU

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização foi conduzida nas amostras A, B e C, a serem utilizadas ao longo de todo o projeto de pesquisa.

5.2.1 Análise imediata

A análise imediata das amostras foi conduzida de acordo com a norma ASTM 1762-84. Conforme a norma, o teor de cinzas é determinado por queima a 750 °C por 6 h e o teor de matéria volátil é obtido submetendo as amostras a 300 °C por 2 min, 500 °C por 3 min e

finalmente a 950 °C por 6 min em um cadinho com tampa. O teor de carbono fixo é obtido por diferença. As análises foram conduzidas em triplicata (3 repetições). Os produtos obtidos do processo de pirólise também serão submetidos à análise imediata.

5.2.2 Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados de acordo com a norma ASTM D5373-16 e o teor de enxofre segundo a norma ASTM D4239-18e1. De acordo com a norma, a amostra foi submetida à queima em um forno a elevada temperatura (1150 °C) e os teores dos elementos determinados de acordo com a concentração dos gases exaustos da combustão. O teor de oxigênio foi determinado por diferença.

5.2.3 Determinação do Poder Calorífico

O poder calorífico das amostras é obtido a partir de um calorímetro de combustão isoperibólico, de acordo com a norma ASTM 5865-13. Em resumo, 0,4 gramas de amostra são colocadas em um cadinho, em contato com um fio de ignição, acondicionado em um vaso preenchido com oxigênio (O₂), a pressão de 30 bar. O poder calorífico é determinado pelo equipamento através do aumento da temperatura da água causado pela combustão da amostra. A análise foi realizada em triplicata.

5.2.4 Determinação do Teor de Cloro

O teor de cloro foi determinado por combustão em calorímetro de combustão isoperibólico, seguido pelo método titulométrico. Após a combustão da amostra, em bomba calorimétrica para determinação do poder calorífico, o vaso foi despressurizado, borbulhando os gases exaustos em 2 borbulhadores em série contendo 50 mL de solução de carbonato de

sódio (2% m/m) cada, para absorção dos gases contendo cloro. A solução absorvente foi, então, misturada com 5 mL de carbonato de sódio adicionados no fundo do vaso de combustão e o teor de cloro determinado por meio do método titulométrico de Mohr. De acordo com o método, a solução contendo cloro foi titulada contra solução de nitrato de prata, na presença de indicador cromato/dicromato de potássio. A análise foi conduzida em triplicata.

5.2.5 Determinação do Teor de Metais

A análise foi conduzida para a determinação da concentração dos seguintes metais: Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Tálcio (Tl); Arsênio (As), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Telúrio (Te), Selênio (Se), Antimônio (Sb), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Estanho (Sn), Manganês (Mn), Platina (Pt), Paládio (Pa), Ródio (Rh), Vanádio (Va). A análise dos metais foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*).

5.2.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras A, B e C, foi realizada para verificação da perda de massa e determinação das temperaturas de interesse para o processo de pirólise. Os ensaios foram conduzidos em uma balança STA 449 F3 Jupiter® da marca Netzsch, em atmosfera inerte (N₂) e, fazendo-se uso de uma vazão volumétrica de 50 mL·min⁻¹. Foi utilizado cadinho de alumina. As amostras foram submetidas à taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, desde a temperatura ambiente até a temperatura final de 720 °C, tendo em vista estudos disponíveis na literatura demonstrarem que temperaturas abaixo dessa faixa promovem a degradação térmica dos componentes presentes nos RSU (Lai *et al.*, 2012; Lee, 2007; Singh *et al.*, 2019). Lai *et al.* (2012) reportaram que, na decomposição térmica de RSU, o aumento da taxa de aquecimento não interfere significativamente na massa residual ao término do processo. Não foi realizado controle da granulometria para as amostras.

5.3 PIRÓLISE DO RSU

Os experimentos de pirólise do RSU são conduzidos em reator tubular horizontal de leito fixo no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da UCS, conforme fluxograma apresentado na Figura 11. O leito reacional é de aço inox AISI 310 e possui 980 mm de comprimento e 43 mm de diâmetro. O aquecimento do reator é realizado por dois pares de resistências elétricas, um na zona esquerda e outro na direita, ambas com potência de 1900 W e que envolvem o tubo de reação. Cada zona do reator possui um termopar no interior do tubo e um termopar próximo à resistência. A temperatura utilizada nos ensaios de pirólise, estabelecida conforme resultados da análise termogravimétrica, foi de 500 °C, permanecendo o reator por 1 hora após atingir tal temperatura. O controle de vazão de N₂ (100 mL·min⁻¹) será realizado por um rotâmetro, garantindo a atmosfera inerte do reator. As amostras utilizadas foram secas em estufa a 60 °C por um período de 24 horas, para remoção da umidade.

Os vapores condensáveis e os gases não condensáveis, gerados na etapa de pirólise, são encaminhados para um conjunto de dez condensadores, que irá promover a separação do óleo de pirólise, mantidos sob refrigeração para garantir que a totalidade da fração de vapores condensáveis seja separada da fase gás. Na saída dos borbulhadores, os gases não-condensáveis são encaminhados para um medidor de gás do tipo diafragma. Amostras do gás não-condensável produzido foram coletadas em bags para posterior análise cromatográfica. A coleta do gás foi iniciada após o reator de pirólise atingir a temperatura de início de degradação observada na análise termogravimétrica para cada amostra.

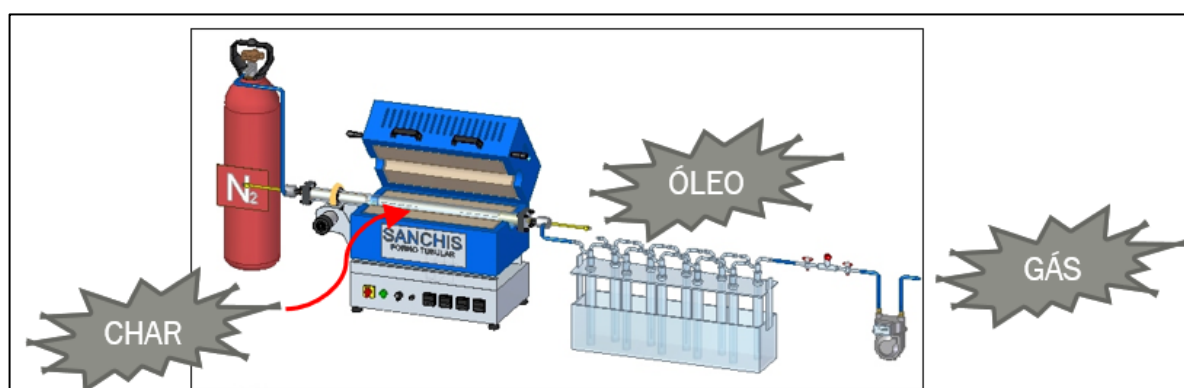


Figura 11: Fluxograma do processo de pirólise do RSU

5.4 PIRÓLISE E REFORMA A VAPOR EM SÉRIE (PRV)

No PRV os vapores condensáveis e o gás não condensável, gerados na etapa de pirólise, com temperatura estabelecida em 500 °C, são encaminhados para um segundo reator de reforma a vapor conectado em série. Os experimentos do PRV são realizados com 2 reatores em série, conforme apresentado na Figura 12.

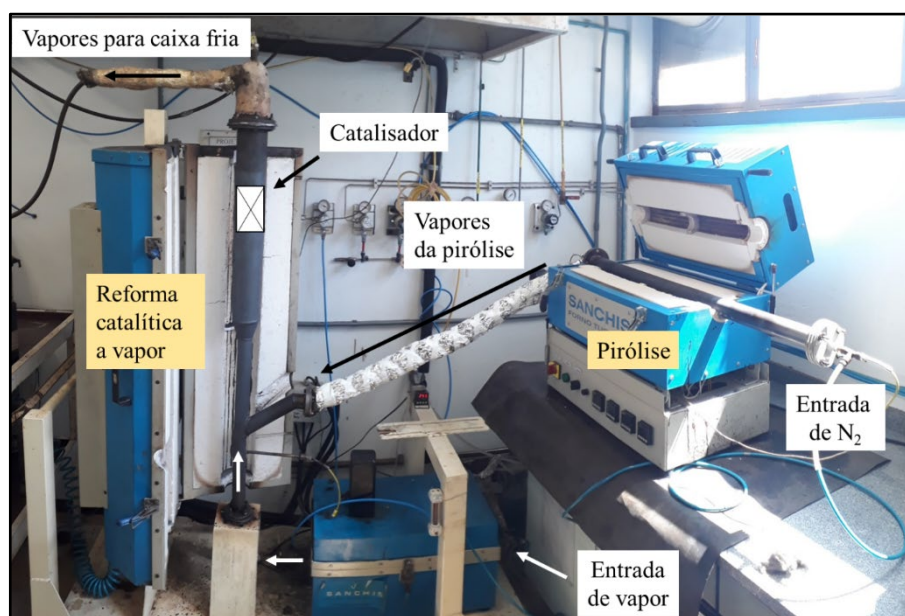


Figura 12: Sistema de Pirólise combinada com reforma a vapor (PRV)

Na primeira etapa é utilizado o mesmo reator descrito no item 5.3. O segundo reator utilizado no PRV é tubular vertical de leito fixo, com um tubo de aço inox AISI 310 de diâmetro interno de 25,4 mm e comprimento de 710 mm. O reator é aquecido por uma resistência elétrica com potência de 4600 W e possui dois termopares, um no interior do tubo e outro próximo à resistência elétrica, para manutenção da temperatura de 900°C. A saída do primeiro reator foi conectada a entrada do leito do segundo reator por meio de uma conexão metálica isolada termicamente, com o objetivo de manter a corrente de saída do reator de pirólise (óleo de pirólise + gás não-condensável) a elevada temperatura, e assim evitar a sua condensação. O reator de reforma a vapor é alimentado com vapor d'água (150 °C, 7 bar) a uma taxa mássica de 0,5 kg·h⁻¹.

Durante o aquecimento do reator é mantido fluxo de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte no reator. Após a estabilização da temperatura no segundo reator, foi iniciada a alimentação com vapor d'água e, neste momento, dado início ao experimento, ligando o

primeiro reator (pirólise). A corrente efluente, do reator de reforma, foi encaminhada para um conjunto de 10 borbulhadores em série, dos quais 5 contendo 100 mL de álcool isopropílico, e os demais vazios. Após a remoção dos vapores condensáveis residuais nos borbulhadores, o gás foi encaminhado para um medidor de gás, e posteriormente para um *bag* de coleta apropriado, para posterior análise cromatográfica. A coleta do gás foi iniciada após o reator de pirólise atingir a temperatura de início de degradação observada na análise termogravimétrica para cada amostra.

5.5 PIRÓLISE E REFORMA A VAPOR CATALÍTICA EM SÉRIE (PRVCAT)

No PRVCat os vapores condensáveis e o gás não condensável, gerados na etapa de pirólise com temperatura final de 500 °C, são encaminhados para um segundo reator de reforma a vapor, conectado em série, conforme já descrito no item 5.4. Um catalisador comercial Ni/Al₂O₃ foi utilizado nos experimentos do PRVCat. A Figura 13 ilustra o arranjo no interior do reator catalítico, com destaque para o catalisador de Ni (parte superior) e o leito de guarda de esferas de alumina. (parte inferior).

O reator de reforma catalítica foi aquecido até a temperatura de operação de 900 °C sob atmosfera de N₂. Após a estabilização da temperatura no segundo reator, foi iniciada a alimentação com vapor d'água e, neste momento, dado início ao experimento, ligando o primeiro reator (pirólise). A corrente efluente do reator de reforma a vapor foi encaminhada para um conjunto de 10 borbulhadores em série, dos quais 5 contendo 100 mL de álcool isopropílico, e os demais vazios. Após a remoção dos vapores condensáveis residuais nos borbulhadores, o gás foi encaminhado para um medidor de gás, e posteriormente para um *bag* de coleta apropriado, para posterior análise cromatográfica. A coleta do gás foi iniciada após o reator de pirólise atingir a temperatura de início de degradação observada na análise termogravimétrica para cada amostra.

O catalisador Ni/Al₂O₃ utilizado nos experimentos do PRV tem origem comercial, tendo sua caracterização descrita por Biondo et al. (2024). Cada unidade do catalisador comercial tem massa aproximada de 3,0 g e dimensões conforme Figura 14. O catalisador possui estrutura composta por aglomerados de tamanho heterogêneo e contornos arredondados, coberta por uma camada mais áspera e clara, possivelmente relacionada à deposição de níquel. A concentração de Ni, o metal ativo do catalisador, foi estimada em 9,8% (m/m). O catalisador

apresenta uma área superficial específica de $10,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e poros de dimensão mesoporosa (2 - 50 nm). Foram identificadas na análise de DRX 2 fases que compõem o suporte do catalisador, isto é, alumina (Al_2O_3) e dialuminato monocálcico (CaAl_4O_7) (Biondo *et al.*, 2024).

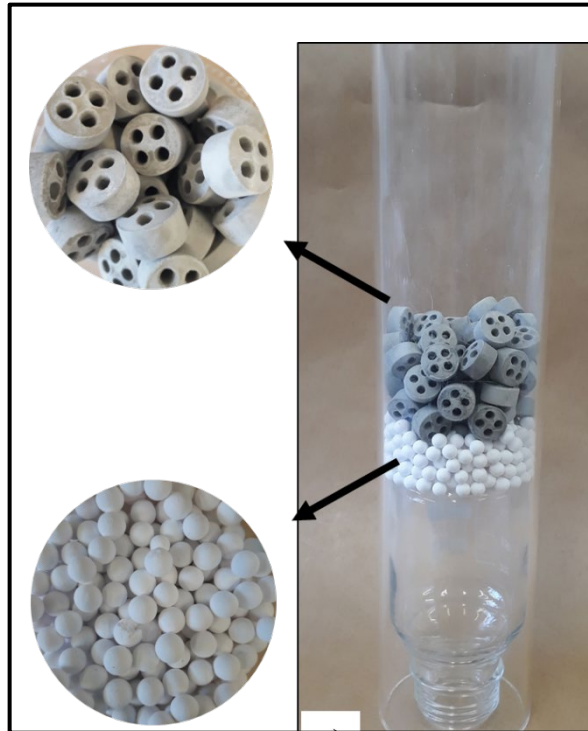


Figura 13: Arranjo do material contido no interior do leito catalítico

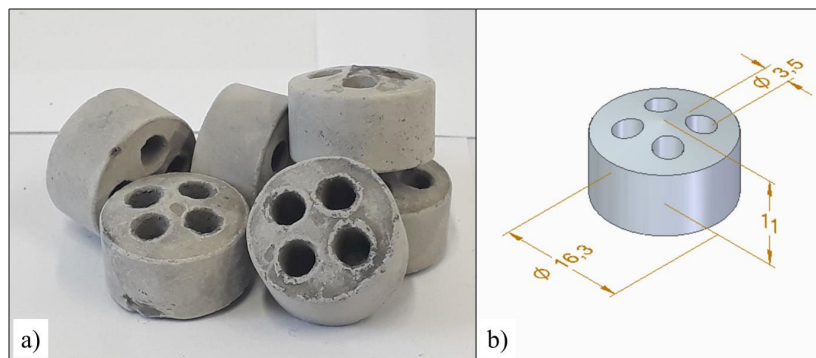


Figura 14: a) Peças do catalisador comercial e b) desenho esquemático com as dimensões médias das peças (mm).

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE, PRV E PRVCAT

A análise dos gases não condensáveis da pirólise e do gás da PRV e da PRVCat (H_2 , CO , CH_4 , CO_2) foi realizada em um cromatógrafo gasoso (marca Dani, modelo Master GC) provido de um detector por condutividade térmica (TCD - Thermal Conductivity Detector) e um detector por ionização de chama (FID - Flame Ionization Detector).

Os vapores condensáveis, gerados na pirólise de RSU, foram submetidos à separação em duas fases, isto é, fase aquosa e fase oleosa. A separação foi realizada em rotavapor da marca Quimis, modelo Q344B1, na temperatura de $60^\circ C$ e pressão interna de 640 mmHg, para remoção da fase aquosa. A fase oleosa foi então diluída em acetona (1:10) e encaminhada para análise em Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (GCMS) HP série 6890/MSD 59736, para análise semi-quantitativa de sua composição.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos e a sua discussão, envolvendo desde a caracterização do RSU até os resultados obtidos nos experimentos do processo de pirólise com reforma a vapor (PRV) e do processo de pirólise com reforma a vapor catalítica em série (PRVCat).

6.1 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

Do montante diário de geração de RSU relativo ao grupo de municípios consorciados no projeto RS UP, isto é, $643,61 \text{ t}\cdot\text{dia}^{-1}$ (Brasil, 2021), foi coletada uma amostra de 1.391,95 kg. A composição gravimétrica da amostra coletada é apresentada na Figura 15. A fração de metais e vidros constituem 2% da amostra, enquanto a fração *orgânico* constitui 88% da amostra, sendo a principal fração componente da amostra, composta por restos de alimentos, resíduos de poda, lixo de banheiro e fraldas descartáveis. A fração denominada *rejeito* constitui 10% da amostra, sendo composta basicamente de papéis e material polimérico. Estes materiais são destinados incorretamente para coleta, e depois do seu contato com a matéria orgânica, não possuem mais potencial de envio para reaproveitamento ou reciclagem. A amostra C, definida neste projeto, é composta pelas amostra A (fração *orgânico*) e amostra B (fração *rejeito*).

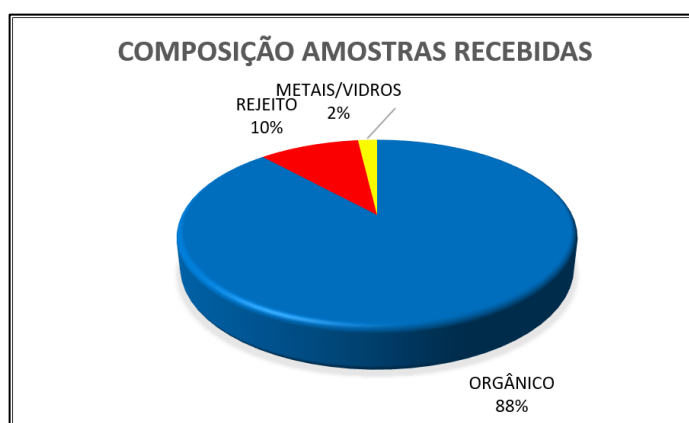


Figura 15: Composição Gravimétrica do RSU na Região de Interesse

Da composição gravimétrica global (Figura 15) foi verificada a composição parcial para cada município, apresentada na Figura 16, juntamente com os valores médios obtidos para cada fração (linhas pontilhadas), sendo possível observar que municípios que não possuem coleta seletiva implantada apresentam maiores participações de rejeito no RSU.

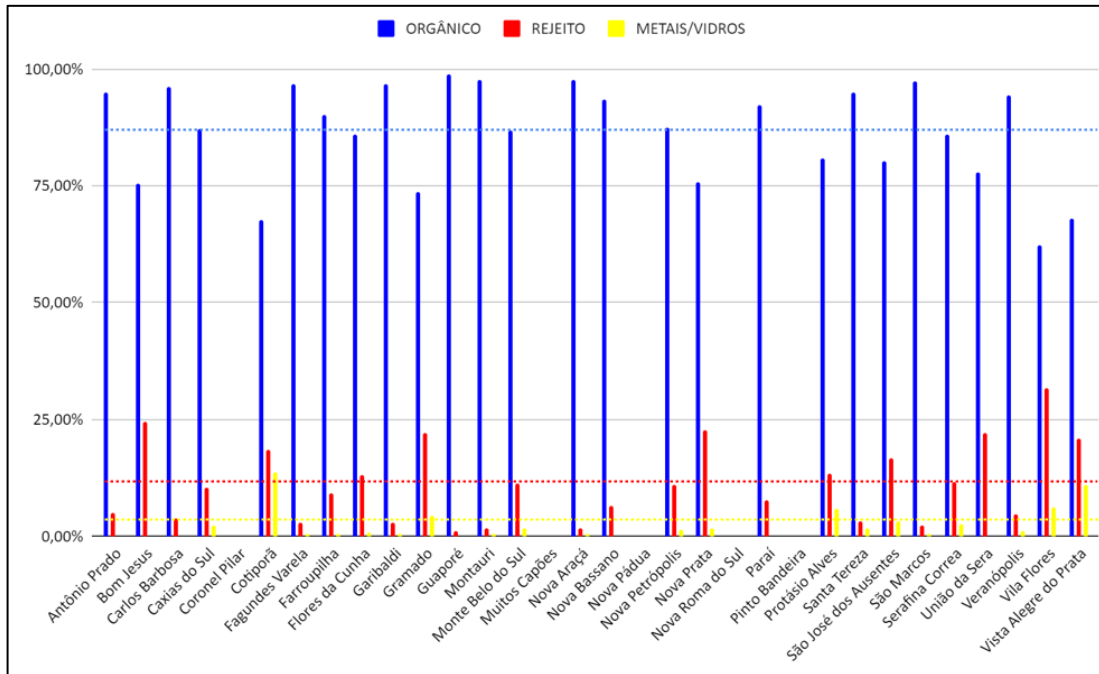


Figura 16: Composição Gravimétrica do RSU por município

Durante a caracterização do RSU, foram descartadas as frações que compreendem vidros, cerâmica, metais, eletroeletrônicos e lâmpadas, descartados de forma incorreta no sistema de coleta de resíduos. A Figura 17 apresenta os materiais que foram selecionados e descartados da amostra recebida. A presença destes materiais indica que, para a implantação de uma unidade operacional, deverá ser prevista a etapa de segregação *in loco*, com o intuito de reduzir o consumo energético da unidade com o processamento de materiais que não apresentam poder calorífico que justifique sua manutenção. É importante ressaltar que a segregação também deve ser estimulada diretamente na fonte, através de campanhas de sensibilização da população.



Figura 17: Materiais descartados durante caracterização

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A análise imediata das amostras de RSU é apresentada na Tabela 2. É possível verificar que a amostra B apresentou teores de umidade e cinzas inferiores aos da amostra A, tendo em vista ser composta de materiais recicláveis, com predominância de materiais poliméricos. As amostras apresentam teores de matéria volátil superiores a 75%, favorecendo o uso de processos termoquímicos para sua destinação final.

Tabela 2: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise Imediata

Parâmetro	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Umidade ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	$51,4 \pm 2,2$	$6,5 \pm 0,7$	$47,9 \pm 3,6$
Matéria Volátil ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)*	$76,4 \pm 2,0$	$84,4 \pm 0,8$	$81,2 \pm 0,8$
Cinzas ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	$15,5 \pm 1,3$	$7,0 \pm 0,6$	$8,7 \pm 0,9$
Carbono Fixo ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)**	$8,1 \pm 1,9$	$8,6 \pm 0,2$	$10,0 \pm 1,4$

*Base Seca.

**Base Seca, obtido por diferença.

O teor de umidade possui papel fundamental no desempenho do processo de pirólise, tendo em vista ser fator limitante devido ao consumo energético para sua volatilização (Hasan *et al.*, 2021). Os teores de umidade obtidos se aproximam de dados da literatura, ficando ligeiramente superiores a países Norte Americanos e Europeus, em razão de questões culturais e padrões de consumo (Sipra; Gao; Sarwar, 2018). Resíduos com teores reduzidos de umidade promovem um maior rendimento em óleo (Yang, Y. *et al.*, 2018). A umidade reduz a viscosidade do óleo melhorando algumas características, contudo diminui seu poder calorífico (Czajczyńska *et al.*, 2017).

A análise elementar das amostras está apresentada na Tabela 3. O teor de carbono da amostra B é superior ao da amostra A, tendo em vista a presença de material polimérico em sua

composição. Estudos reportam variação (31,2% - 62,5 %) na concentração de carbono no RSU, estando os resultados deste trabalho dentro deste intervalo (Abdul Samad; Jamin; Saleh, 2017; Azam *et al.*, 2020; Dashti *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2015). O poder calorífico da amostra B é superior ao da amostra A. O poder calorífico encontrado nas amostras de RSU se posicionam dentro da faixa de 12-27,6 MJ·kg_{RSU}⁻¹, conforme a literatura (Dashti *et al.*, 2021; Veses *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2017). Baixos teores de enxofre foram observados nas amostras (<0,16% em massa), enquanto foram observados valores mais elevados de cloro nas amostras (>1% em massa). Estudos reportam resultados para cloro em RSU na faixa entre 0,05-2,83%(m/m), atingindo teores mais elevados quando da presença de PVC (KANTERS *et al.*, 1996; MA; ROTTER, 2008; Viczek *et al.*, 2020; Watanabe *et al.*, 2004). Devido à natureza heterogênea do RSU, a variabilidade do teor de cloro é influenciada pela tipologia dos componentes dos resíduos (Ma *et al.*, 2020).

Tabela 3: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise Elementar

Parâmetro	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Carbono (g·100 g ⁻¹)	40,64	84,75	43,84
Hidrogênio (g·100 g ⁻¹)	6,09	7,45	6,59
Nitrogênio (g·100 g ⁻¹)	1,56	5,48	1,62
Enxofre (g·100 g ⁻¹)	0,16	0,09	0,16
Cloro (g·100 g ⁻¹)	1,28 ± 0,09	1,18 ± 0,11	1,22 ± 0,07
Poder Calorífico (MJ·kg ⁻¹)	17,84 ± 0,13	25,14 ± 2,89	19,03 ± 0,65

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da análise de metais das amostras. Arsênio e Cádmio foram identificados acima do limite de detecção somente na amostra B, enquanto o chumbo foi detectado em todas as amostras. O mercúrio ficou abaixo do limite de detecção para as 3 amostras. O alumínio apresentou elevada concentração em todas as amostras, possivelmente devido as embalagens laminadas presentes no RSU.

Tabela 4: Caracterização Físico-Química das amostras de RSU – Análise de Metais

Parâmetro	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Arsênio Total (mg As·kg ⁻¹)	< 0,52	0,70	< 0,52
Cádmio Total (mg Cd·kg ⁻¹)	< 0,19	0,26	< 0,19
Chumbo Total (mg Pb·kg ⁻¹)	2,58	12,94	2,87
Mercúrio Total (mg Hg·kg ⁻¹)	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Alumínio Total (mg Al·kg ⁻¹)	168,63	5621,20	2840,42
Cobalto Total (mg Co·kg ⁻¹)	0,292	0,672	0,332
Cobre Total (mg Cu·kg ⁻¹)	7,62	18,61	7,13
Cromo Total (mg Cr·kg ⁻¹)	0,92	11,60	2,03
Estanho Total (mg Sn·kg ⁻¹)	< 0,26	2,60	0,84
Estrôncio Total (mg Sr·kg ⁻¹)	19,13	39,95	0,35,55
Ferro Total (mg Fe·kg ⁻¹)	332,56	438,69	192,07
Manganês Total (mg Mn·kg ⁻¹)	48,91	40,42	66,08
Níquel Total (mg Ni·kg ⁻¹)	0,82	3,37	< 0,76
Zinco Total (mg Zn·kg ⁻¹)	96,74	117,45	57,58

Para determinação das temperaturas a serem utilizadas nos experimentos de pirólise do RSU, foi conduzida a análise termogravimétrica das amostras. A partir das médias obtidas em triplicata, foram obtidas as curvas elencadas na Figura 18. É possível observar nas curvas termogravimétricas que o intervalo de temperatura ideal se encontra abaixo de 500°C, tendo em vista ser a região de maior perda de massas das amostras. A partir desta temperatura a perda de massa das amostras é insignificante, indicando o fim da liberação da matéria volátil presente nas amostras. A 500°C a perda de massa das amostras A, B e C foram 60,1%, 81,4% e 69,9%, respectivamente. A menor perda de massa da amostra A está relacionada ao seu maior teor de cinzas e menor teor de matéria volátil.

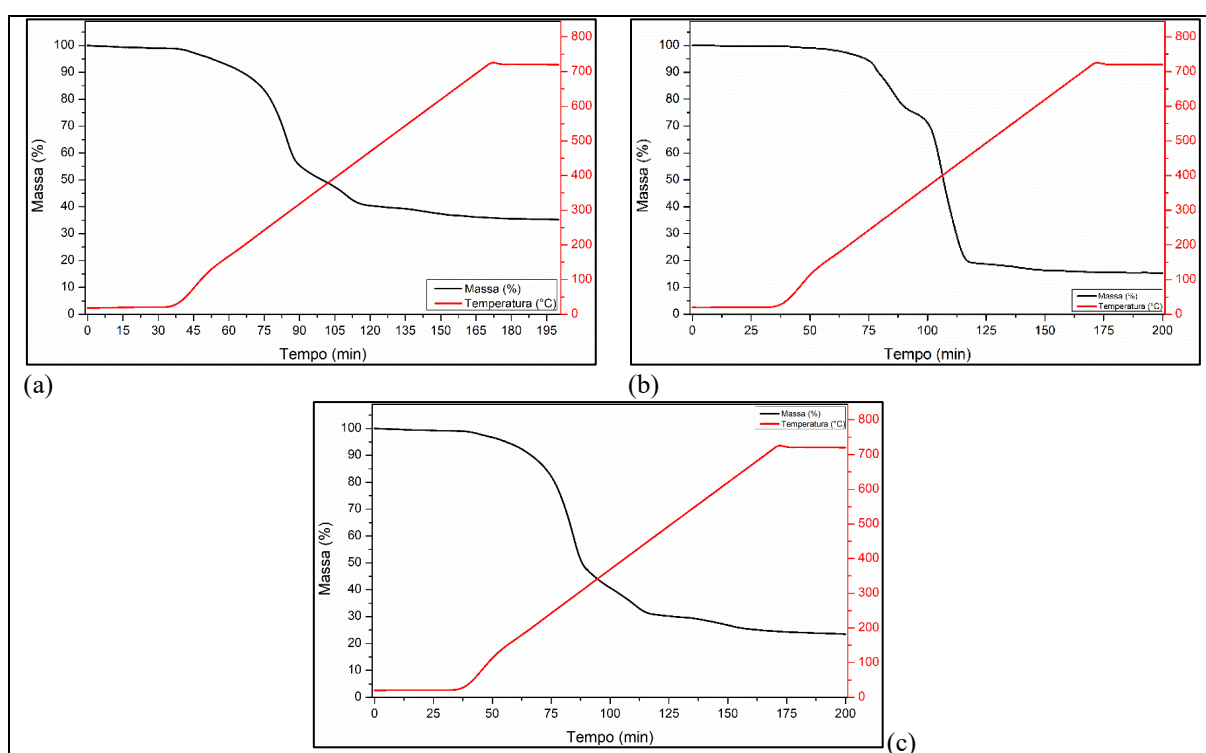


Figura 18: Termogravimetria (a) amostra A (b) amostra B (c) Amostra C

Lai et al. (2012), realizaram a análise térmica de RSU em atmosfera inerte (N_2) a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo que o RSU era composto por materiais orgânicos e recicláveis. Os autores reportaram uma perda de massa de aproximadamente 50% a $600\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto se verifica que os resultados da amostra C obtidos neste trabalho ficaram superiores (aproximadamente 76%). Tal variação pode ser devido ao elevado teor de cinzas obtido pelos autores (30,79%), aliado às distintas composições dos RSU em regiões geográficas diferentes.

6.3 PIRÓLISE DE RSU

Os rendimentos em char e em gases não condensáveis, dos ensaios de pirólise a temperatura final de 500°C, estão reportados na Tabela 5. O rendimento de gás ($\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$) foi obtido em base livre de gás inerte (N_2). Se verifica pelos resultados que o rendimento em gás é mais elevado para amostra B, composta por resíduos de materiais poliméricos e papéis. Tal resultado se justifica tendo em vista que a amostra B possui um maior teor de matéria volátil e menor teor de cinzas, o que reflete, também, no menor rendimento em char obtido.

Tabela 5: Rendimentos em char e gás do processo de Pirólise de RSU

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	CHAR (% m/m)	GÁS ($\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$)
A	500	29,84 ± 0,55	0,44 ± 0,03
B	500	22,58 ± 4,00	0,66 ± 0,23
C	500	27,68 ± 1,50	0,35 ± 0,16

6.3.1 Char

Os resultados obtidos para o rendimento em char se aproximam de valores encontrados na literatura. Gandidi et al. (2018) estudaram a pirólise de RSU a 400°C, tendo reportado valores entre 28,6% e 34,6% para o rendimento de char. Velghe et al. (2011) reportaram um rendimento de char na faixa de 11,7% a 18,0% para RSU, composto principalmente por materiais poliméricos pós-consumo e materiais têxteis, submetido ao processo de pirólise a 550 °C. Tursunov (2014) reportou que a pirólise a 750°C de RSU atinge uma produção em char de 32,4% a 38,7%. Ouadi et al. (2017) reportaram rendimento em char de 31% para RSU, provenientes da coleta de resíduos domésticos, submetidos ao processo de pirólise a 450 °C. (Yan *et al.*, 2005) estudaram a pirólise de RSU preparados em laboratório com referência à composição física do lixo doméstico (restos de alimentos, papéis e resíduos de materiais poliméricos). Os autores reportaram um rendimento em char de 34,83% quando o processo ocorre a uma temperatura de 550 °C. Quando observado o rendimento em char para resíduos

de materiais poliméricos, são observados resultados abaixo de 10% quando da pirólise destes materiais a 500 °C (Singh *et al.*, 2019).

6.3.2 Gás não condensável

Os rendimentos de gás não condensável, reportados na Tabela 5, se encontram superiores aos encontrados por Wang *et al.* (2017), que reportou rendimento de $0,25 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ a partir da pirólise de RSU a 500°C. Os rendimentos obtidos neste trabalho, reportados na Tabela 5, também são superiores aos reportados por Yan *et al.* (2005), que ao avaliarem o processo de pirólise de RSU em diferentes temperaturas, reportaram que a 500 °C o rendimento em gás foi de $0,125 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$.

Os componentes do gás não condensável produzido nos experimentos de pirólise do RSU também foram avaliados, sendo apresentados na Figura 19.

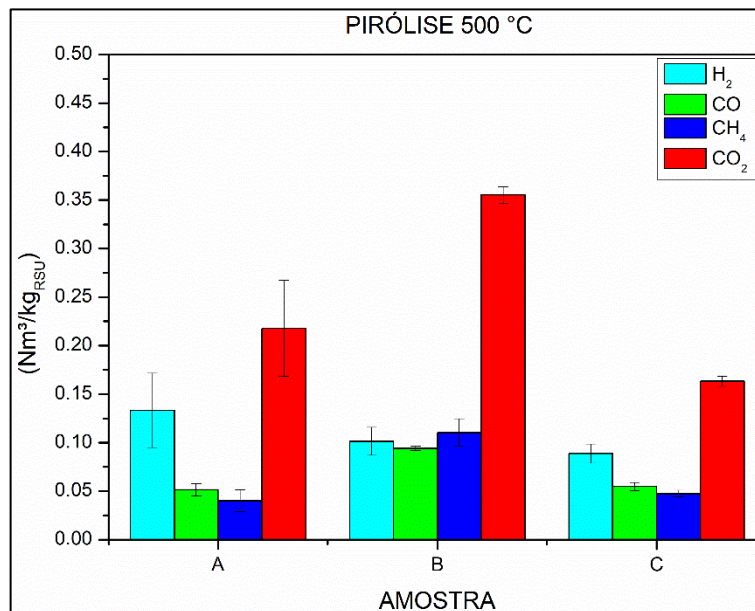


Figura 19: Composição do gás não condensável produzido no processo de pirólise para as diferentes amostras

Wang *et al.* (2017a) estudaram a pirólise a 500 °C de RSU, coletados a partir de um aterro sanitário, e reportaram rendimentos de aproximadamente $0,05 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2} \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, $0,08 \text{ Nm}^3_{\text{CO}} \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, $0,02 \text{ Nm}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ e $0,06 \text{ Nm}^3_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$. A variação nos resultados reportados pelos autores para os encontrados neste trabalho, representados graficamente na

Figura 19, podem estar relacionados à fonte de coleta dos RSU. RSU retirados de células de aterro já iniciaram o processo de degradação, diferindo na sua composição.

Miskolczi; Ateş; Borsodi (2013) reportaram que a pirólise de RSU a 500 °C produz um gás não condensável com o CO₂ como componente majoritário, seguido pelo CO, CH₄ e H₂. Zhang et al. (2022) avaliaram a pirólise de Resíduos de Serviços de Saúde a 800 °C (RSS). Os rendimentos em H₂ foram reportados para entre 7,57-12,28 mmol_{H2}·g_{RSS}⁻¹, isto é, 0,17-0,27 Nm³H₂·kg_{RSS}⁻¹.

6.3.3 Vapor condensável

A identificação dos componentes presentes na fase oleosa dos vapores condensáveis, separada conforme descrito em 5.6, é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Identificação dos componentes dos vapores condensáveis (% Área)

COMPOSTO	CLASSIFICAÇÃO	AMOSTRA A	AMOSTRA B	AMOSTRA C
2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidona	Heterocíclico nitrogenado	14,80	n.d.	n.d.
2-fluoroanisol	Aromático	8,93	n.d.	n.d.
4-fluorophenylhydrazine	Aromático	3,08	n.d.	n.d.
1-hexadecanol	Álcool graxo	4,24	n.d.	14,79
1-nonadeceno	Olefina	13,41	n.d.	n.d.
1-trideceno	Olefina	7,15	n.d.	n.d.
E(2)-tetradecano	Olefina	6,08	n.d.	n.d.
Tritetracontano	Parafina	4,86	n.d.	n.d.
1-eicosanol	Álcool graxo	4,24	n.d.	n.d.
Hexadecano	Parafina	6,31	n.d.	n.d.
Ciclotetradecano	Nafteno	3,57	n.d.	n.d.
Isotridecanol	Álcool graxo	7,63	n.d.	n.d.
1-octadeceno	Olefina	4,00	n.d.	n.d.
2-methyl-2-hexanol	Álcool	n.d.	61,78	n.d.
Propyl-ciclopentano	Nafteno	n.d.	21,35	n.d.
Octadecilviniléter	Éter de cadeia longa	n.d.	16,87	n.d.
E(9)-eicosano	Olefina	n.d.	n.d.	8,88
E(3)-eicosano	Olefina	n.d.	n.d.	6,63
17-pentatriaconteno	Olefina	n.d.	n.d.	5,37
Tetratetracontano	Parafina	n.d.	n.d.	8,99
1-pentadecanetiol	Tioálcool	n.d.	n.d.	6,08
Compostos não identificados	-	11,71	n.d.	49,26

n.d. = não detectado

A análise identificou a presença de compostos de cadeia longa (C7-C44), incluindo parafinas, olefinas, naftenos, compostos aromáticos, dentre outros grupos. Tais compostos também foram identificados por Wang et al. (2017), sendo que os autores reportam a presença de um vasto número de componentes com cadeias contendo C7-C34 na fase oleosa presente no bio-óleo produzido a partir da pirólise a 500 °C de RSU. Estudos reportam que os vapores condensáveis obtidos pela pirólise de RSU apresentam hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e hidrocarbonetos monoaromáticos (MAHs), alcanos e alcenos, assim como a presença de grupos como metil, metoxil, etil e vinil, produzidos durante a formação da fragmentação e do anel de benzeno (Abbas-Abadi *et al.*, 2014; Ateş; Miskolczi; Borsodi, 2013; Ouadi *et al.*, 2017; Wang; Wang; Liu, 2015).

6.4 PIRÓLISE E REFORMA A VAPOR (PRV)

Os rendimentos de gás no PRV foram de $1,08 \pm 0,08 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$, $1,89 \pm 0,24 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ e $0,97 \pm 0,11 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ para as amostras A, B e C, respectivamente. Os resultados obtidos nos ensaios de PRV indicaram um aumento no rendimento em gás com relação ao processo de pirólise (PIR), sendo que este incremento é mais pronunciado para a amostra B, rica em materiais poliméricos.

Os resultados obtidos foram superiores aos reportados por Wang et al. (2017). Os autores reportaram rendimento em gás, a partir da PRV (pirólise a 500 °C e reforma a vapor a 500 °C) de RSU, de $0,31 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Quando do aumento da temperatura de reforma para 550 °C e 600 °C, mantendo a temperatura de pirólise em 500 °C, é reportado um rendimento em gás de $0,40 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ para ambas as temperaturas (Wang *et al.*, 2017). Sugere-se que o aumento no rendimento de gás esteja associado com o aumento da temperatura de reforma a vapor, visto que o craqueamento de moléculas de vapores condensáveis é favorecido em altas temperaturas (Barbarias *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2014).

A Figura 20 apresenta os rendimentos de gás não condensável (Y_{gas}) dos processos de pirólise (PIR) e os rendimentos de gás da pirólise e reforma a vapor (PRV) em série para as três amostras investigadas neste estudo.

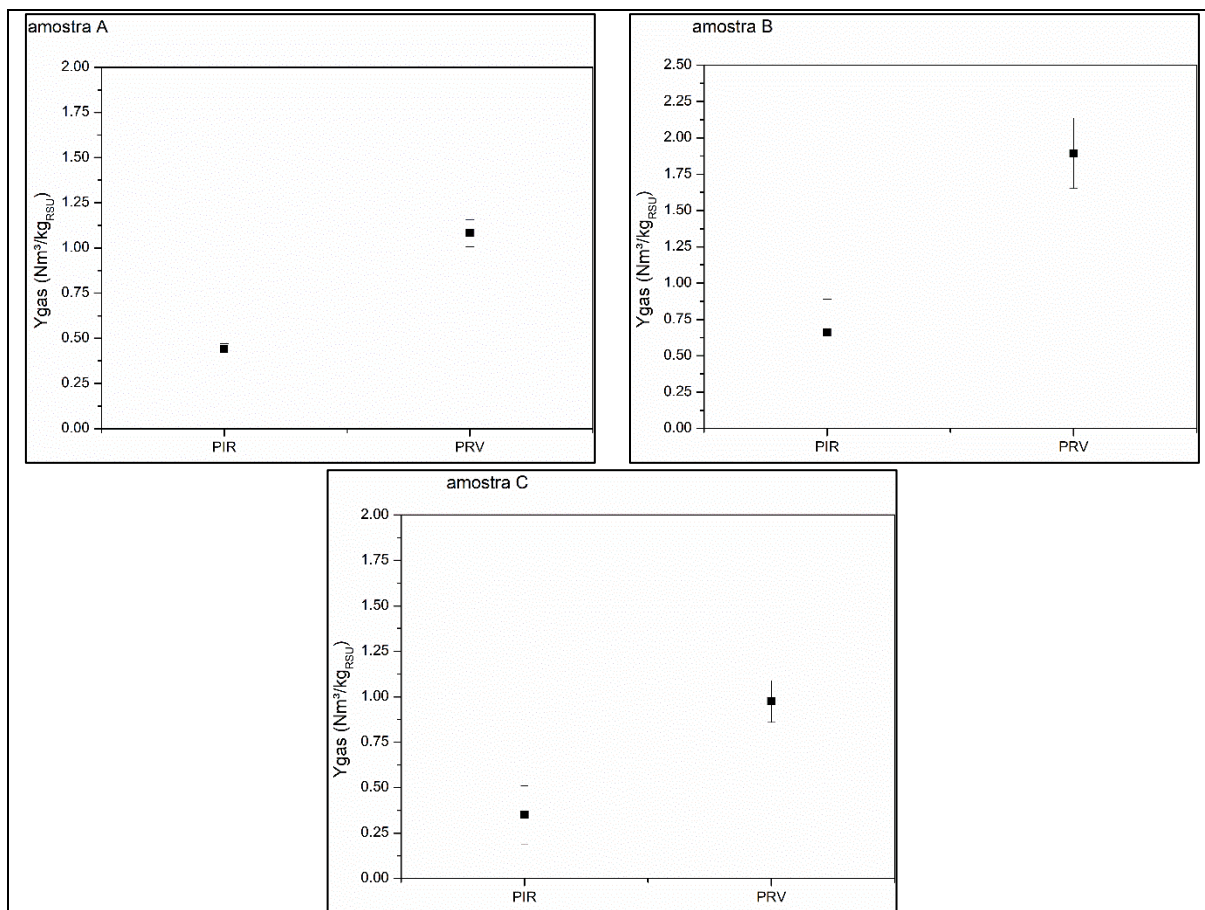


Figura 20: Rendimentos de gás obtido na PRV (base livre N₂)

A Figura 21 apresenta os rendimentos dos componentes do gás não condensável dos processos de pirólise (PIR) e dos componentes do gás do processo de pirólise e reforma a vapor (PRV) para as três amostras investigadas neste estudo. Enquanto no processo de pirólise (PIR) é observado o maior rendimento em dióxido de carbono em todas as amostras investigadas, no processo de pirólise e reforma a vapor (PRV) o maior rendimento é de hidrogênio para todas as amostras investigadas. Também cabe destacar que o dióxido de carbono é o segundo componente que apresenta o maior rendimento do processo de pirólise e reforma a vapor (PRV) para todas as 3 amostras investigadas neste estudo. Os maiores rendimentos em hidrogênio e dióxido de carbono no PRV sugerem a ocorrência das reações (1) e (2), bem como da reação de deslocamento gás-água (4) na etapa de reforma a vapor.

Ainda conforme a Figura 21, os rendimentos em hidrogênio do PRV foram de $0,57 \pm 0,13 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, $1,12 \pm 0,22 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ e $0,54 \pm 0,10 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ para as amostras A, B e C, respectivamente.

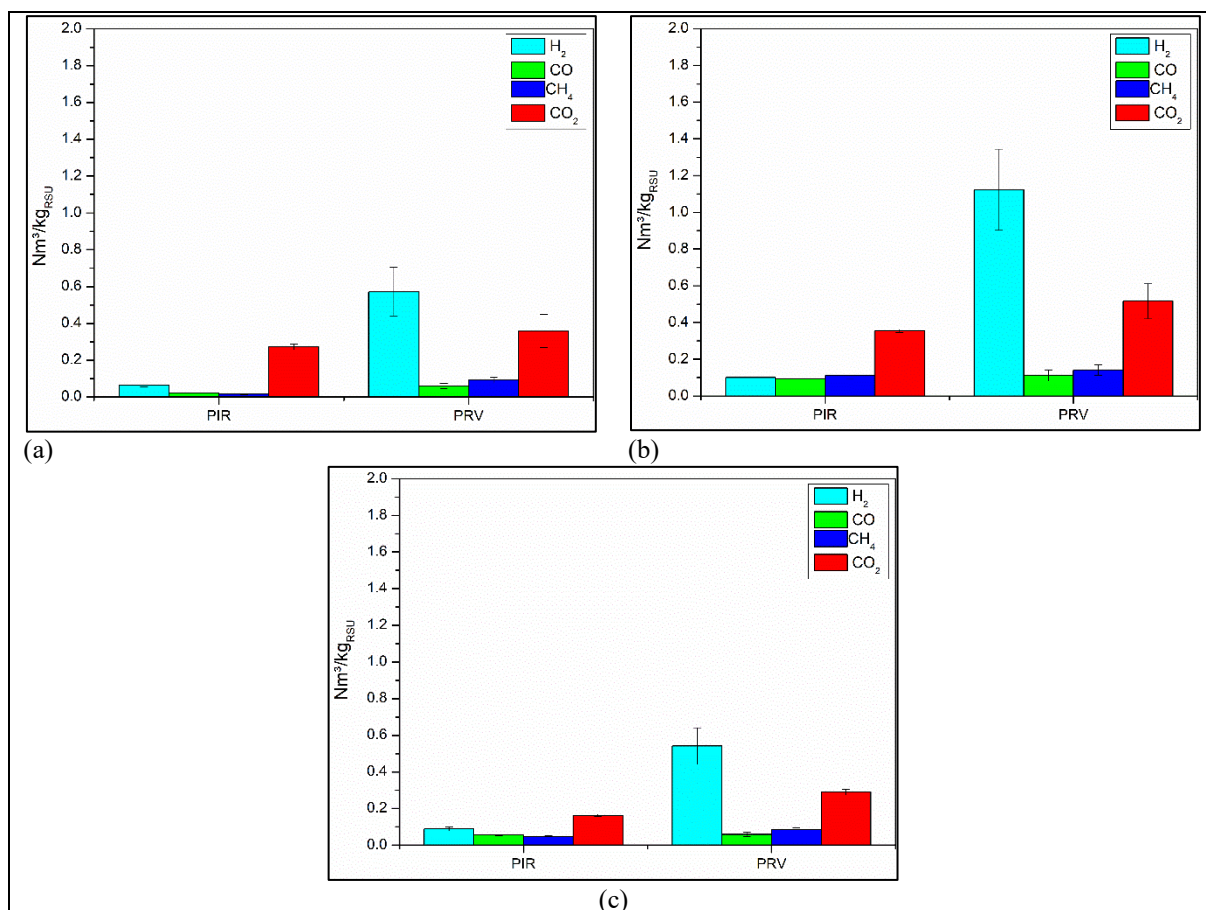


Figura 21: Componentes do gás obtido na PRV (base livre N₂)
(a) amostra A (b) amostra B (c) Amostra C

A Tabela 7 apresenta as frações volumétricas dos componentes presentes no gás obtido na PRV. Ouadi et al. (2017) estudaram a pirólise a 450 °C com reforma térmica (sem catalisador) a 700 °C, em série de RSU, tendo reportado frações volumétricas de 36%, 12%, 14% e 21% para H₂, CO, CH₄ e CO₂, respectivamente. Wang et al., (2017) reportaram uma fração volumétrica de hidrogênio inferior a 30% a jusante da pirólise (500 °C) e da reforma (500-600 °C) de RSU. Quando os dados reportados pelos autores (Ouadi *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017) são comparados aos resultados deste estudo, se verifica que o uso da reforma a vapor incrementou o rendimento de H₂, produzindo um gás rico em hidrogênio.

Tabela 7: Frações volumétricas dos componentes do gás produzido na PRV

AMOSTRA	H ₂ (% v/v)	CO (% v/v)	CH ₄ (% v/v)	CO ₂ (% v/v)
A	52,87 ± 0,13	5,50 ± 0,02	8,52 ± 0,02	33,12 ± 0,09
B	59,31 ± 0,22	5,93 ± 0,03	7,48 ± 0,03	27,28 ± 0,09
C	55,51 ± 0,10	6,05 ± 0,01	8,68 ± 0,01	29,76 ± 0,02

Dada a heterogeneidade dos RSU, os resultados obtidos neste estudo sugerem uma fração volumétrica superior a 50% de H₂ a partir dos RSU. Wang et al. (2017) reportaram

frações volumétricas de H₂ entre 32-42% a partir do processo de pirólise (500 °C) e reforma (500-600 °C) de RSU, sendo inferiores àquelas reportadas na tabela 7 (52-59%). Lazzarotto, I. P. et al. (2020) estudaram a gaseificação a vapor, na temperatura de 800 °C e na ausência de catalisador, da fração polimérica contida no rejeito de materiais recicláveis, tendo reportado uma fração volumétrica de hidrogênio em torno de 73%. Tal estudo demonstra que a presença de materiais poliméricos tem papel importante na produção de um gás rico em hidrogênio, o que também pode ser observado no presente estudo, onde a amostra B contendo majoritariamente resíduos de materiais poliméricos apresentou o maior rendimento em hidrogênio.

6.5 PIRÓLISE E REFORMA A VAPOR CATALÍTICA (PRVCAT)

A Figura 22 apresenta os rendimentos de gás não condensável dos processos de pirólise (PIR) e os rendimentos de gás dos processos de pirólise e reforma a vapor catalítica (PRVCat) para as três amostras investigadas neste estudo. Os rendimentos de gás no PRVCat foram de $1,18 \pm 0,10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$, $1,54 \pm 0,23 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ e $1,50 \pm 0,11 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ para as amostras A, B e C, respectivamente.

Wang et al. (2017) reportaram rendimentos em hidrogênio entre $0,36\text{-}0,46 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ para o processo de pirólise a 500 °C, seguido de reforma a vapor catalítica, na faixa de temperatura entre 500-600 °C e utilizando char como catalisador. Zhang et al. (2022) investigaram a produção de H₂ através da PRVCat a 800 °C, de resíduos de serviços de saúde, utilizando CaO como catalisador. O rendimento em hidrogênio aumentou na ordem de aproximadamente 52%, enquanto o óleo de pirólise teve seu rendimento reduzido em aproximadamente 30%. Os autores reportaram rendimento de hidrogênio de $12,28 \text{ mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{RSS}}^{-1}$, isto é, $0,27 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{RSS}}^{-1}$.

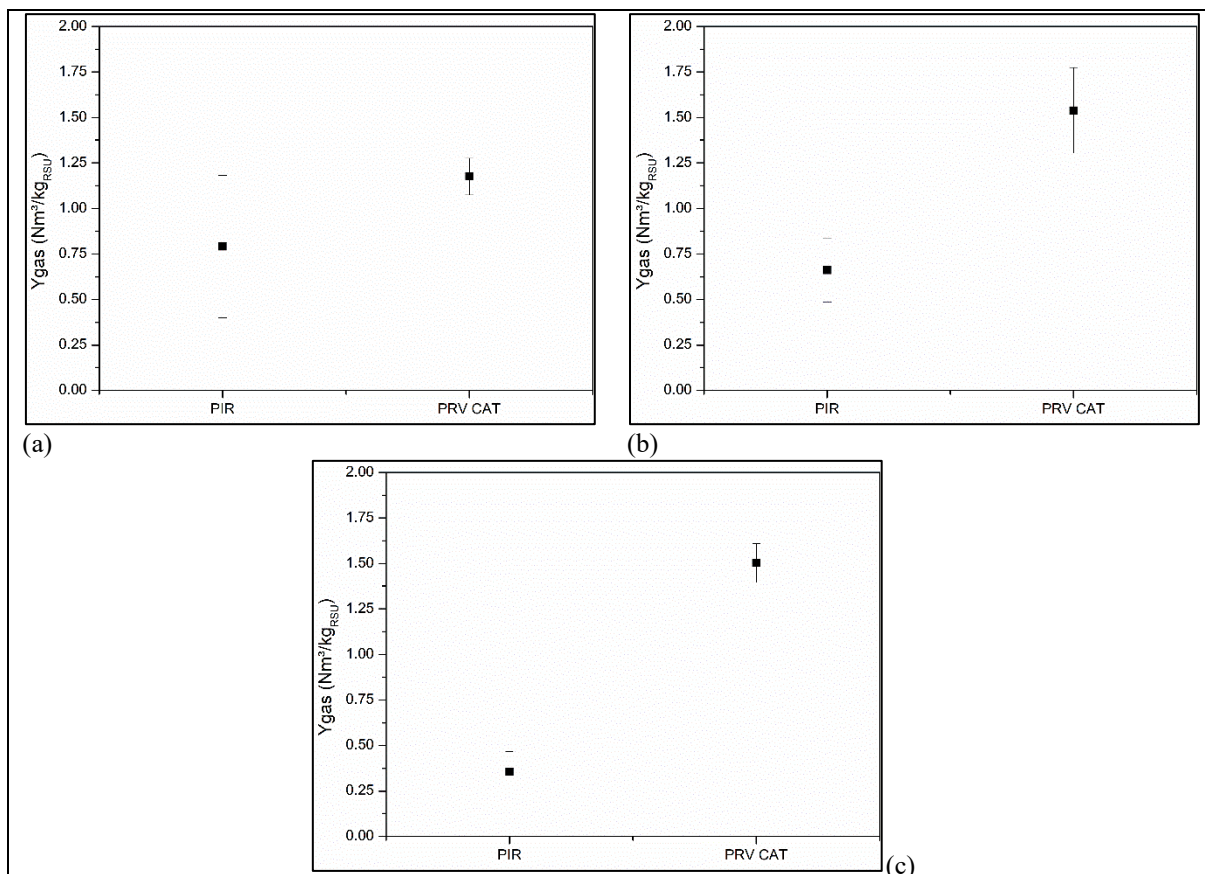


Figura 22: Rendimentos de gás obtido na PRVCat (base livre N₂)
(a) amostra A (b) amostra B (c) Amostra C

A Tabela 8 apresenta as frações volumétricas dos componentes presentes no gás obtido na PRVCat. Irfan et al. (2021) reportam concentrações de Hidrogênio entre 45-50% no gás obtido a partir da pirólise de RSU a 850 °C, seguida de reforma a vapor com catalisadores de níquel. Lazzarotto, I. P. et al. (2020) estudaram a gaseificação a vapor, na temperatura de 800 °C, utilizando CaO como catalisador, da fração polimérica contida no rejeito de materiais recicláveis, tendo reportado também uma fração volumétrica de hidrogênio em torno de 73%.

Tabela 8: Rendimentos percentuais dos componentes do gás produzido na PRVCat

AMOSTRA	H ₂ (% v/v)	CO (% v/v)	CH ₄ (% v/v)	CO ₂ (% v/v)
A	38,08 ± 0,05	0,50 ± 0,001	1,96 ± 0,001	59,45 ± 0,11
B	32,25 ± 0,12	0,45 ± 0,003	1,53 ± 0,003	65,78 ± 0,27
C	39,87 ± 0,08	0,51 ± 0,003	3,45 ± 0,05	56,17 ± 0,05

A Figura 23 apresenta os rendimentos dos componentes do gás não condensável dos processos de pirólise (PIR) e os rendimentos dos componentes do gás dos processos de pirólise e reforma a vapor catalítica (PRVCat) para as três amostras investigadas neste estudo. Ainda conforme a Figura 23, os rendimentos em hidrogênio do PRVCat foram de $0,45 \pm 0,05 \text{ Nm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$, $0,50 \pm 0,02 \text{ Nm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ e $0,60 \pm 0,08 \text{ Nm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ para as amostras A,

B e C, respectivamente. O gás gerado no PRVCat é composto basicamente de H_2 e CO_2 , apresentando rendimentos insignificantes em CO e CH_4 , sugerindo a ocorrência das reações (4) e (5).

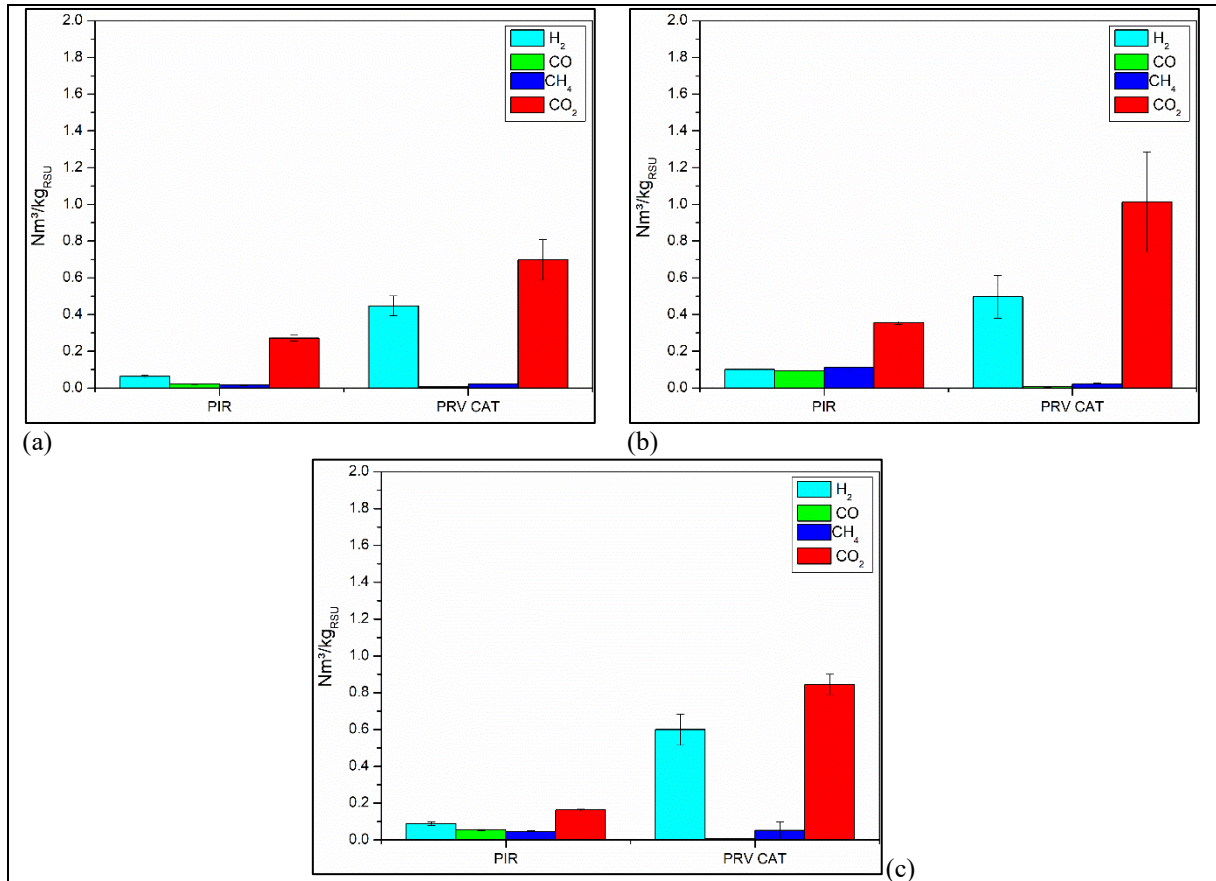


Figura 23: Componentes do gás obtido na PRVCat (base livre N_2)
(a) amostra A (b) amostra B (c) Amostra C

A elevada concentração H_2 e CO_2 em detrimento da concentração de CO , deriva da ocorrência da reação de deslocamento gás-água ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$) tendo sido reportado tal evento na literatura (Ateş; Miskolczi; Borsodi, 2013). Ainda conforme a Figura 23, nota-se a redução significativa da concentração de CO e CH_4 na etapa de reforma a vapor, sugerindo o favorecimento das reações de reforma a vapor do metano (5) e deslocamento gás-água (4).

Para efeito de comparação, foi calculado o Poder Calorífico Superior (PCS) do gás produzido nos processos estudados, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Poder Calorífico Superior do gás produzido nos diferentes processos estudados

AMOSTRA	PIRÓLISE	PRV	PRVCAT
	PCS (MJ/Nm ³)	PCS (MJ/Nm ³)	PCS (MJ/Nm ³)
A	8,961	10,770	5,726
B	10,342	11,301	4,870
C	10,907	11,262	6,458

As reduções nas concentrações de Hidrogênio e Metano com o uso do catalisador, já discutidas nos parágrafos anteriores, refletem no decréscimo do PCS da PRV para a PRVCAT. O aumento significativo da concentração de CO₂, bem como a redução da concentração de metano (CH₄), na presença de catalisador, está associado a redução do PCS do gás. O calor de combustão do metano (887,6 kJ/mol) é muito superior ao calor de combustão do monóxido de carbono (280,5 kJ/mol) e do hidrogênio (284,7 kJ/mol).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, é possível chegar as seguintes conclusões:

Resíduos Sólidos Urbanos foram coletados a partir do sistema de coleta de lixo de 32 (trinta e dois) diferentes municípios da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. A amostra coletada compreendeu aproximadamente 1,4 t de RSU, abrangendo uma população de cerca de 1 milhão de habitantes. Embora façam parte de uma microrregião com traços culturais similares, as características dos componentes (rejeito/orgânico/metais/recicláveis) do RSU foram distintas.

A composição gravimétrica média do RSU coletado dos 32 municípios indicou a presença de 88% da fração orgânico, 10% da fração rejeito (composto basicamente por resíduos de materiais poliméricos) e 2% metais e vidros. Entretanto, observa-se uma variação da composição gravimétrica entre os municípios, onde se observa municípios com cerca de 25% de materiais recicláveis dispostos incorretamente para coleta de resíduos orgânicos. Os diferentes sistemas de coleta adotados pelas administrações públicas, incluindo ausência de coleta seletiva, são fatores determinantes para essa variação.

A caracterização das amostras demonstrou que os RSU são materiais em potencial para o uso em processos de conversão termoquímica, dado os resultados obtidos para o poder calorífico, os quais variaram entre $17,84 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $25,14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, dentro das amostras estudadas. Verificou-se, também, que os resíduos não apresentaram mercúrio dentre os metais analisados. A redução de volume encontrada na análise termogravimétrica das amostras A, B e C, respectivamente 60,1%, 81,4% e 69,9%, indicam que além da quantidade de material passível de produzir um gás de síntese, os volumes de material descartado em aterros podem ser reduzidos.

A reforma a vapor proporcionou um aumento no rendimento de gás em todas as amostras estudadas. Para a amostra C, a qual se refere ao que estava presente nos caminhões de coleta (retiradas as frações de metal e vidros), se observa que o rendimento em gás aumenta de $0,35\pm 0,16 \text{ Nm}^3\cdot\text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ para $0,97\pm 0,11 \text{ Nm}^3\cdot\text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, com a reforma a vapor dos voláteis produzidos no processo de pirólise. As amostras A, B e C apresentaram rendimentos volumétricos de H_2 para a PRV de $0,57\pm 0,13 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2}\cdot\text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$, $1,12\pm 0,22 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2}\cdot\text{kg}_{\text{RSU}}^{-1}$ e

$0,54 \pm 0,10 \text{ Nm}^3_{\text{H}_2} \cdot \text{kgRSU}^{-1}$, respectivamente, mostrando que a PRV melhora o rendimento e promove a produção de um gás rico em hidrogênio.

O rendimento em gás para a reforma a vapor catalítica foi de $1,18 \pm 0,10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$, $1,54 \pm 0,23 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ e $1,50 \pm 0,11 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kgRSU}^{-1}$ para as amostras A, B e C, respectivamente. Estes valores são superiores aos encontrados no processo de pirólise, demonstrando que a etapa de reforma a vapor catalítica aumenta os volumes de gás produzido. Com relação ao gás produzido pela PRVCat, se verifica que o mesmo possui basicamente H_2 e CO_2 na sua composição, o que se entende como resultado do favorecimento de reações de craqueamento do metano e de deslocamento gás-água, promovendo uma redução significativa nas concentrações de CO e CH_4 . As amostras A, B e C apresentaram frações volumétricas de H_2 para a PRVCat de $32,08 \pm 0,05\%$, $32,25 \pm 0,12\%$ e $39,87 \pm 0,08\%$, respectivamente, mostrando que a PRVCat promove a produção de um gás rico em hidrogênio.

7.1. Trabalhos Futuros

A análise do ciclo de vida e a avaliação das emissões de GEE são estudos que podem enriquecer ainda mais a pesquisa aqui realizada. Tais informações são relevantes para que se verifique se o processo é de fato sustentável, do ponto de vista das emissões atmosféricas e do sequestro de carbono.

O aumento da concentração de CO_2 , estudo mais detalhado sobre as reações incidentes.

Porque na WGS aumenta CO_2 e não aumenta H_2 ?

O que o catalisador provoca que inibe o aumento do H_2 .

8 BIBLIOGRAFIA

ABBAS-ABADI, Mehrdad Seifali *et al.* Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 109, p. 272–277, 2014.

ABDUL SAMAD, Noor Asma Fazli; JAMIN, Nur Ashikin; SALEH, Suriyati. Torrefaction of Municipal Solid Waste in Malaysia. *In:* , 2017. **Energy Procedia**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017. p. 313–318.

ABNT. NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos. [s. l.], p. 25, 2004. Disponível em: <http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf>.

ABRELPE. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL**. [S. l.: s. n.], 2021.

ABRELPE. **PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2020**. [s. l.], 2020.

ABREMA. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. [S. l.: s. n.], 2023.

ADENIYI, Adewale George; OTOIKHIAN, Kevin Shegun; IGHALO, Joshua O. Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Oil: A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 4, 2019.

AHAMED, Ashiq *et al.* In situ catalytic reforming of plastic pyrolysis vapors using MSW incineration ashes. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 276, 2021.

AHMED, Talal *et al.* Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound. **Fuel**, [s. l.], v. 211, n. September 2017, p. 566–571, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.051>.

AL-RAHBI, Amal S.; WILLIAMS, Paul T. Waste ashes as catalysts for the pyrolysis–catalytic steam reforming of biomass for hydrogen-rich gas production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 1224–1231, 2019.

ALSUDANI, Farah T. *et al.* Fisher–Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. **Methane**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 24–43, 2023.

ALVAREZ, Jon *et al.* Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 21, p. 10883–10891, 2014.

AMALINA, Farah *et al.* Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [s. l.], v. 7, p. 100134, 2022.

AMINU, Idris; NAHIL, Mohamad A.; WILLIAMS, Paul T. Hydrogen from Waste Plastics by Two-Stage Pyrolysis/Low-Temperature Plasma Catalytic Processing. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 11679–11689, 2020.

ANTAL, Michael Jerry; GRØNLI, Morten. **The art, science, and technology of charcoal production**. [S. l.]: American Chemical Society, 2003.

ARREGI, A. *et al.* Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis and in-line steam reforming. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 31, p. 25975–25985, 2016.

ARREGI, Aitor *et al.* Hydrogen-rich gas production by continuous pyrolysis and in-line catalytic reforming of pine wood waste and HDPE mixtures. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 136, p. 192–201, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Determination of the Composition of Unprocessed Municipal Solid Waste. [s. l.], v. 92, p. 1–6, 2016.

ATEŞ, Funda; MISKOLCZI, Norbert; BORSODI, Nikolett. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 133, p. 443–454, 2013.

AZAM, Mudassar *et al.* Status, characterization, and potential utilization of municipal solid waste as renewable energy source: Lahore case study in Pakistan. **Environment International**, [s. l.], v. 134, 2020.

BAJIC, Bojana Ž *et al.* Waste-to-energy status in Serbia. [s. l.], v. 50, p. 1437–1444, 2015.

BALAT, Havva; KIRTAY, Elif. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910008396>.

BALIBAN, Richard C.; ELIA, Josephine A.; FLOUDAS, Christodoulos A. Towards Novel Hybrid Biomass and Coal Processes for Satisfying Transportation Fuel Demands. *In*: ELJACK, Farid Benyahia and Fadwa (org.). **Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium**. Qatar: Elsevier, 2010. p. 247–256. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876014710020276>.

BARBARIAS, Itsaso *et al.* A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 296, p. 191–198, 2016.

BASU, Prabir. **Biomass gasification and Pyrolysis Parctical Design**. 1. ed. Burlington: Elsevier, 2010.

BEYENE, Hayelom Dargo; WERKNEH, Adhena Ayaliew; AMBAYE, Tekilt Gebregergs. Current updates on waste to energy (WtE) technologies : a review. **Reinforced Plastics**, [s. l.], v. 24, n. March, p. 1–11, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ref.2017.11.001>.

BIONDO, Lucas David *et al.* DoE-driven thermodynamic assessment of COX-free hydrogen production from methane decomposition. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 187, 2024.

BITTNER, Amanda; TYNER, Wallace E.; ZHAO, Xin. Field to flight: A techno-economic analysis of the corn stover to aviation biofuels supply chain. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 201–210, 2015.

BOATENG, A. A.; HICKS, K. B.; VOGEL, K. P. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum*) harvested at several stages of maturity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 55–64, 2006.

BOZZANO, Giulia; MANENTI, Flavio. **Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2016.

BRACCIALE, M. P. *et al.* New synthetic route for the production of mayenite support to enhance Ni resistance to coke deposition in the reforming of tar model compounds. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 574, n. November 2018, p. 48–59, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.029>.

BRAGA, Benedito *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: [s. n.], 2005.

BRASIL. **DECRETO FEDERAL 10.936**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/decreto-n-10.936-de-12-de-janeiro-de-2022-373573578>. .

BRASIL. **Lei Federal nº 14.948/2024**. [S. l.: s. n.], 2024.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12.305. **Diário da República, 1ª série - nº 116 Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12.305**, [s. l.], n. Pdr 2020, p. 3901–3902, 2010. Disponível em: <https://dre.pt/application/file/67508032>.

BRASIL. PORTARIA INTERMINISTERIAL Nº 274, DE 30 DE ABRIL DE 2019. [s. l.], 2019.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **PROGRAMA LIXÃO ZERO**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/agenda_ambiental/residuos/SaibaMais.pdf.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Programa Nacional do Hidrogênio**. [S. l.: s. n.], 2021.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento Regional. **SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**. [S. l.], 2021. Disponível em: http://appsnis.mdr.gov.br/indicadores/web/residuos_solidos/mapa-indicadores. Acesso em: 20 maio 2021.

BRASIL; SNS, Secretaria Nacional de Saneamento. **DIAGNÓSTICO TEMÁTICO: MANEJO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: www.snis.gov.br. .

CHAN, Wei Ping *et al.* A hot syngas purification system integrated with downdraft gasification of municipal solid waste. **Applied Energy**, [s. l.], v. 237, n. November 2018, p. 227–240, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.031>.

CHAND MALAV, Lal *et al.* A review on municipal solid waste as a renewable source for waste-to-energy project in India: Current practices, challenges, and future opportunities. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 277, 2020.

CHEN, Jiawei *et al.* A study on catalytic co-pyrolysis of kitchen waste with tire waste over ZSM-5 using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 289, 2019.

CHEN, Dezhen *et al.* **Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2014.

CHEN, Chong; JIN, Yuqi; CHI, Yong. Effects of moisture content and CaO on municipal solid waste pyrolysis in a fixed bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 108–112, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.009>.

CNM, Confederação Nacional de Municípios. **Dicionário Ambiental**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.cnm.org.br/areastecnicas/itemdicionario/aterro-controlado>. Acesso em: 17 nov. 2022.

COLLAZZO, G. C. *et al.* A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 110, p. 1200–1211, 2017.

CORTAZAR, Maria *et al.* Analysis of hydrogen production potential from waste plastics by pyrolysis and in line oxidative steam reforming. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 225, 2022.

CZAJCZYŃSKA, D. *et al.* **Potential of pyrolysis processes in the waste management sector**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

DASHTI, Amir *et al.* Review of higher heating value of municipal solid waste based on analysis and smart modelling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 151, 2021.

DE CONTO, D. *et al.* Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 218, p. 153–160, 2016.

DEFRA. Incineration of Municipal Solid Waste. [s. l.], n. February, 2013.

DU, Yufeng *et al.* **A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.

ENCINAR, J. M. *et al.* Pyrolysis and catalytic steam gasification of olive oil waste in two stages. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 697–702, 2008.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2022: Ano Base 2021**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. .

ERC. **The 2014 ERC Directory of Waste-To-Energy Facilities**. [S. l.], 2014. Disponível em: Acesso em: 9 abr. 2018.

ERKIAGA, Aitziber *et al.* Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, [s. l.], v. 109, p. 461–469, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.022>.

FEPAM; ENGEBIO. Plano Estadual de Resíduos Sólidos no Rio Grande do sul. **Rio Grande Sul**, [s. l.], 2015. Disponível em: <http://www.pers.rs.gov.br/noticias/arq/ENGB-SEMA-PERS-RS-40-Final-rev01.pdf>.

GALLUCCI, Fausto; BASILE, Angelo; DRIOLI, Enrico. **Methanol as an energy source and/or energy carrier in membrane processes**. [S. l.: s. n.], 2007.

GANDIDI, Indra Mamad *et al.* Thermal – Catalytic cracking of real MSW into Bio-Crude Oil. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 304–310, 2018.

GAO, Ningbo *et al.* Co-pyrolysis of municipal solid waste (MSW) and biomass with Co/sludge fly ash catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 322, 2022.

GHANI, Wan Azlina Wan Abdul Karim *et al.* Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 44, p. 18–24, 2013.

GILBERT, P. *et al.* Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 23, p. 6045–6051, 2009.

GOPU, Chitanya *et al.* Valorizing municipal solid waste : Waste to energy and activated carbons for water treatment via pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 133, n. May, p. 48–58, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.002>.

GUAN, Guoqing *et al.* Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 58, p. 450–461, 2016.

HASAN, M. M. *et al.* **Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

HE, Maoyun *et al.* Syngas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW) with dolomite as downstream catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 181–187, 2010.

HILLIG, Débora Moraes *et al.* Evaluation of the structural changes of a char produced by slow pyrolysis of biomass and of a high-ash coal during its combustion and their role in the reactivity and flue gas emissions. **Energy**, [s. l.], v. 202, 2020.

HOORNWEG, Daniel; BHADA, Perinaz. What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management. **Urban development series knowledge papers**, [s. l.], v. 281, n. 19, p. 44 p., 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25270340>.

HOSONO, Hideo *et al.* Oxygen ion conduction in $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: O²⁻ conduction mechanism and possibility of O⁻ fast conduction. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 180, n. 6–8, p. 550–555, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.015>.

HOU, Kaihu; HUGHES, Ronald. **The kinetics of methane steam reforming over a Ni/-Al 2 O catalyst** **Chemical Engineering Journal**. [S. l.: s. n.], 2001.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. **Progress of the applications of bio-oil**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

HUANG, Fei *et al.* Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO₂ catalysts for dry reforming of methane to hydrogen. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 709–719, 2016.

HYDROGEN COUNCIL. **Global Hydrogen Flows**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: www.hydrogencouncil.com. .

HYDROGEN COUNCIL. **Hydrogen for Net-Zero**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: www.hydrogencouncil.com. .

IAQUANIELLO, Gaetano *et al.* Waste-to-methanol: Process and economics assessment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 243, p. 611–619, 2017.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 20 maio 2021.

IEA. **Hydrogen**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>. Acesso em: 18 nov. 2022.

IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Sustentabilidade Ambiental no Brasil: biodiversidade, economia e bem-estar humano**. Brasília: [s. n.], 2010. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br>. .

IRENA, International Renewable Energy Agency. **RENEWABLE ENERGY STATISTICS 2022**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: www.irena.org.

IRFAN, Muhammad *et al.* Hydrogen-rich syngas from wet municipal solid waste gasification using Ni/Waste marble powder catalyst promoted by transition metals. **Waste Management**, [s. l.], v. 132, p. 96–104, 2021.

ISWA, The International Solid Waste Association. **O FUTURO DO SETOR DE GESTÃO DE RESÍDUOS. TENDÊNCIAS, OPORTUNIDADES E DESAFIOS PARA A DÉCADA**. [S. l.: s. n.], 2022.

JENKINS, R. W.; SUTTON, A. D.; ROBICHAUD, D. J. Pyrolysis of Biomass for Aviation Fuel. **Biofuels for Aviation: Feedstocks, Technology and Implementation**, [s. l.], p. 191–215, 2016. Disponível em: Acesso em: 24 nov. 2024.

JESS, Andreas. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. **Fuel**, [s. l.], v. 75, n. 12, p. 1441–1448, 1996.

KALYANI, Khanjan Ajaybhai; PANDEY, Krishan K. Waste to energy status in India : A short review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 31, p. 113–120, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.020>.

KANTERS, M.J. *et al.* **Chlorine Input and Chlorophenol Emission in the Lab-Scale Combustion of Municipal Solid Waste**. [S. l.: s. n.], 1996. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. .

KHAN, Afzal Husain *et al.* **Municipal solid waste generation and the current state of waste-to-energy potential: State of art review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2022.

KUMAR, Atul; SAMADDER, S R. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. **Waste Management**, [s. l.], v. 69, p. 407–422, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.046>.

LAI, Zhiyi *et al.* Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ atmospheres. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 102, p. 18–23, 2012.

LAZZAROTTO, I P *et al.* The role of CaO in the steam gasification of plastic wastes recovered from the municipal solid waste in a fluidized bed reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 140, p. 60–67, 2020.

LAZZAROTTO, I. P. *et al.* The role of CaO in the steam gasification of plastic wastes recovered from the municipal solid waste in a fluidized bed reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 140, p. 60–67, 2020.

LEBROUHI, B. E. *et al.* **Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2022.

LEE, Uisung *et al.* Life cycle analysis of gasification and Fischer-Tropsch conversion of municipal solid waste for transportation fuel production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 382, p. 135114, 2023. Disponível em: Acesso em: 25 nov. 2024.

LEE, Kyong Hwan. Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 79, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 362–367, 2007.

LEE, Duu Jong; LU, Jia Shun; CHANG, Jo Shu. **Pyrolysis synergy of municipal solid waste (MSW): A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

LI, Ning *et al.* **Municipal solid waste derived biochars for wastewater treatment: Production, properties and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022.

LI, Chunshan; HIRABAYASHI, Daisuke; SUZUKI, Kenzi. A crucial role of O₂- and O₂-on mayenite structure for biomass tar steam reforming over Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 88, n. 3–4, p. 351–360, 2009a.

LI, Chunshan; HIRABAYASHI, Daisuke; SUZUKI, Kenzi. Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 90, n. 6, p. 790–796, 2009b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.007>.

LOMBARDI, Lidia; CARNEVALE, Ennio; CORTI, Andrea. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. **Waste**

Management, [s. l.], v. 37, p. 26–44, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>.

LOPEZ, Gartzzen *et al.* Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 82, n. September 2017, p. 576–596, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>.

LU, Jia Shun *et al.* **Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

MA, Wenchao *et al.* **The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

MA, Wenchao; ROTTER, Susanne. **Overview on the chlorine origin of MSW Cl-originated corrosion during MSW & RDF combustion process**. [S. l.]: IEEE Xplore, 2008.

MANERA, Christian *et al.* CO₂ gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 143, 2020.

MESQUITA, Sílvia Cláudia. **Estratégias de gestão de resíduos sólidos urbanos**. [s. l.], 2004.

MISKOLCZI, Norbert; ATEŞ, Funda; BORSODI, Nikolett. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 144, p. 370–379, 2013.

MMA, Ministério de Minas e Energia; EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2050**. [S. l.: s. n.], 2020.

MONDAL, P.; DANG, G. S.; GARG, M. O. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 1395–1410, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.021>.

NGOC, Uyen Nguyen; SCHNITZER, Hans. Sustainable solutions for solid waste management in Southeast Asian countries. **Waste Management**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 1982–1995, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.031>.

OLAZAR, Martin *et al.* **Progress on catalyst development for the steam reforming of biomass and waste plastics pyrolysis volatiles: A review.** [S. l.]: American Chemical Society, 2021.

ONU BRASIL. **ODS - ONU.** [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 20 maio 2021.

OSTADI, Mohammad *et al.* Flexible methanol production process using biomass/municipal solid waste and hydrogen produced by electrolysis and natural gas pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 334, 2023.

OUADI, Miloud *et al.* Thermo-Catalytic Reforming of municipal solid waste. **Waste Management**, [s. l.], v. 68, p. 198–206, 2017.

PARK, Yeongsu *et al.* Optimum operating conditions for a two-stage gasification process fueled by polypropylene by means of continuous reactor over ruthenium catalyst. *In:* , 2010. **Fuel Processing Technology**. [S. l.: s. n.], 2010. p. 951–957.

PEAVY, Howard S. **Environmental Engineering**. 1. ed. Cingapura: [s. n.], 1985.

PENNEY, Thomas K.; NAHIL, Mohamad A.; WILLIAMS, Paul T. Pyrolysis-catalytic steam/dry reforming of processed municipal solid waste for control of syngas H₂:CO ratio. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 102, p. 128–142, 2022.

PIETA, Izabela S. *et al.* **Waste into fuel—catalyst and process development for MSW valorisation.** [S. l.]: MDPI, 2018.

PSOMOPOULOS, C S; BOURKA, A; THEMELIS, N J. Waste-to-energy : A review of the status and benefits in USA. **Waste Management**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 1718–1724, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.020>.

RAMOS, Ana *et al.* Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. [s. l.], v. 81, n. March 2017, p. 380–398, 2018.

REN, Xue Yu *et al.* **Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review.** [S. l.]: American Chemical Society, 2020.

ROGACHUK, Brooke E.; OKOLIE, Jude A. Comparative assessment of pyrolysis and Gasification-Fischer Tropsch for sustainable aviation fuel production from waste tires. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 302, 2024.

SAAD, Juniza Md; WILLIAMS, Paul T. Pyrolysis-Catalytic-Dry Reforming of Waste Plastics and Mixed Waste Plastics for Syngas Production. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 3198–3204, 2016.

SAFARI, Farid; DINCER, Ibrahim. **A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

SANTAMARIA, L. *et al.* Performance of a Ni/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of the volatiles derived from biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], p. 222–231, 2018.

SANTAMARIA, Laura *et al.* Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles : A Review. [s. l.], 2021.

SAVUTO, E. *et al.* Characterization and performance analysis of an innovative Ni/Mayenite catalyst for the steam reforming of raw syngas. **Fuel**, [s. l.], v. 194, p. 348–356, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.022>.

SETIABUDI, H. D. *et al.* Hydrogen production from catalytic steam reforming of biomass pyrolysis oil or bio-oil derivatives: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 36, p. 18376–18397, 2020.

SHAHRIAR, Md Fahim; KHANAL, Aaditya. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). **Fuel**, [s. l.], v. 325, 2022.

SIKARWAR, Vineet Singh *et al.* Progress in biofuel production from gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 61, p. 189–248, 2017.

SILVESTRE, W. P. *et al.* Fodder radish seed cake pyrolysis for bio-oil production in a rotary kiln reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 124, p. 235–244, 2018.

SIMS, Ralph E.H. *et al.* **An overview of second generation biofuel technologies**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2010.

SINGH, Rawel *et al.* **Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment.** [*S. l.*]: Elsevier Ltd, 2016.

SINGH, R. K. *et al.* Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. **Journal of Environmental Management**, [*s. l.*], v. 239, p. 395–406, 2019.

SIPRA, Ayesha Tariq; GAO, Ningbo; SARWAR, Haris. **Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts.** [*S. l.*]: Elsevier B.V., 2018.

TETTEH, Daniel; SALEHI, Saeed. The Blue Hydrogen Economy: A Promising Option for the Near-To-Mid-Term Energy Transition. **Journal of Energy Resources Technology**, [*s. l.*], p. 1–25, 2022.

TURSUNOV, Obid. A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW). **Ecological Engineering**, [*s. l.*], v. 69, p. 237–243, 2014.

UDAY, Vismaya *et al.* **Current trends in production, morphology, and real-world environmental applications of biochar for the promotion of sustainability.** [*S. l.*]: Elsevier Ltd, 2022.

VALDERRAMA, Martha Lucia Rios *et al.* Biomass and Bioenergy Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, [*s. l.*], v. 108, n. November 2017, p. 345–370, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.

VELGHE, I *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [*s. l.*], v. 92, n. 2, p. 366–375, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.011>.

VESES, Alberto *et al.* A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels. **Waste Management**, [*s. l.*], v. 101, p. 171–179, 2020.

VICZEK, S. A. *et al.* **Origins and carriers of Sb, As, Cd, Cl, Cr, Co, Pb, Hg, and Ni in mixed solid waste – A literature-based evaluation.** [*S. l.*]: Elsevier Ltd, 2020.

VILLAÇA, João Márcio Almeida. **PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2018.

VUPPALADADIYAM, Arun Krishna *et al.* **Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: A current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2023.

WANG, Na *et al.* Hot char-catalytic reforming of volatiles from MSW pyrolysis. **Applied Energy**, [s. l.], v. 191, p. 111–124, 2017.

WANG, Shule *et al.* Novel carbon-negative methane production via integrating anaerobic digestion and pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 252, 2022.

WANG, Zhaoxiang *et al.* Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O--based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 320, p. 24–34, 2007.

WANG, Chong-qing; WANG, Hui; LIU, You-nian. Separation of polyethylene terephthalate from municipal waste plastics by froth flotation for recycling industry. [s. l.], v. 35, p. 42–47, 2015.

WATANABE, Nobuhisa *et al.* Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste. **Waste Management**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 623–632, 2004.

WEI, Hongjian *et al.* **Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019.

WEST, Nathan M. *et al.* Homogeneous syngas conversion. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 255, n. 7–8, p. 881–898, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.019>.

WIJAYASEKERA, Sachindra Chamode *et al.* Sustainability of waste-to-hydrogen conversion pathways: A life cycle thinking-based assessment. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 270, 2022.

WU, Chunfei; WILLIAMS, Paul T. Investigation of Ni-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Cu-Al catalyst for hydrogen production from pyrolysis-gasification of polypropylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 90, n. 1–2, p. 147–156, 2009.

YAN, Wang *et al.* Experimental studies on low-temperature pyrolysis of municipal household garbage - Temperature influence on pyrolysis product distribution. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1133–1142, 2005.

YANG, Zixu *et al.* Process design and economics for the conversion of lignocellulosic biomass into jet fuel range cycloalkanes. **Energy**, [s. l.], v. 154, p. 289–297, 2018.

YANG, Y. *et al.* Slow pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Characterisation of products and screening of the aqueous liquid product for anaerobic digestion. **Applied Energy**, [s. l.], v. 213, p. 158–168, 2018.

ZATTERA, Ademir José *et al.* Estudo e caracterização de resíduos da coleta seletiva na cidade de Caxias do Sul. In: EDUCS (org.). **Catadores e Catadoras de Resíduos: prestadores de serviços fundamentais à conservação do meio ambiente**. 1. ed. Caxias do Sul - RS: [s. n.], 2016. p. 158.

ZHANG, Lu *et al.* Clean synthesis gas production from municipal solid waste via catalytic gasification and reforming technology. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 318, p. 39–45, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.050>.

ZHANG, Bing *et al.* Hydrogen production via in-line pyrolysis-reforming of organic solid waste enhanced by steel slags. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 10, p. 6605–6619, 2022.

ZHANG, Lu *et al.* Thermochemical catalytic-reforming conversion of municipal solid waste to hydrogen-rich synthesis gas via carbon supported catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 361, p. 1617–1629, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.115>.

ZHANG, Zhikun; LIU, Lina. Preparation, modification and development of Ni-based catalysts for catalytic reforming of tar produced from biomass gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 94, n. November 2017, p. 1086–1109, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.010>.

ZHAO, Baofeng *et al.* Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 140–144, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.10.011>.

ZHIQIANG, Liu; ZHIHUA, Liu; XIAOLIN, Li. Status and prospect of the application of municipal solid waste incineration in China. [*s. l.*], v. 26, p. 1193–1197, 2006.

ZHOU, Hui *et al.* Classification of municipal solid waste components for thermal conversion in waste-to-energy research. **Fuel**, [*s. l.*], v. 145, p. 151–157, 2015.

ZHU, Lin *et al.* MSW to synthetic natural gas: System modeling and thermodynamics assessment. **Waste Management**, [*s. l.*], v. 48, p. 257–264, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.024>.