Campus de São Carlos

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE O₂ PURO SOBRE AS
EMISSIONES POLUENTES PRODUZIDAS NA
INCINERAÇÃO INDUSTRIAL DE RESÍDUOS
PERIGOSOS**

DANIEL RICARDO SINDICIC

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

**Efeitos da Adição de O₂ Puro Sobre as Emissões Poluentes
Produzidas na Incineração Industrial de Resíduos
Perigosos**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 05/07/02
Ass.:

Daniel R. Sindicic

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Engenharia Mecânica.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Josmar D. Pagliuso

DEDALUS - Acervo - EESC

31100037052

São Carlos

2002

Class.	TESE-EESC
Cutt.	5690
Tombo	T0194/02
NO	1264025

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S616e Sindicic, Daniel Ricardo
Efeitos da adição de O₂ puro sobre as emissões
poluentes produzidas na incineração industrial de
resíduos perigosos / Daniel Ricardo Sindicic. -- São
Carlos, 2002.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.
Área: Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof. Dr. Josmar D. Pagliuso.

1. Combustão. 2. Incineração de resíduos. 3.
Resíduos industriais. 4. Poluição do ar. 5. Emissões
de poluentes. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **DANIEL RICARDO SINDICIC**

Tese defendida e julgada em 25-03-2002 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **ANTONIO MOREIRA DOS SANTOS**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. ~~Livre-Doc.~~ **PAULO CESAR RAZUK**
(UNESP/Campus de Bauru)

Aprovado

Prof. Tit. **LEONARDO GOLDSTEIN JUNIOR**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Tit. **JOSÉ RENATO COURY**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Associado **ARTHUR JOSÉ VIEIRA PORTO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica

JOSÉ CARLOS A CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

À Mariella Zuccon

Ao Prof^o Dr. Josmar Pagliuso
o meu profundo reconhecimento pela
orientação segura, pelo apoio, amizade
e interesse durante a elaboração desta tese

Ao Prof^o Dr. Antonio Moreira
pelo constante apoio e amizade.

Agradeço:

Ao Sr. Roberto Tinguely, que foi o insigne mecenas responsável pela realização deste trabalho.

Aos Professores Drs. Fernando Eduardo Milioli e Paulo Seleghim Jr, pelo apoio e contribuição dados para o desenvolvimento desta tese.

À colega Eng^a Tatiana Dip, pelo apoio e contribuição para o desenvolvimento do trabalho experimental.

Aos colegas Eng^o Ricardo Rizzo e sua equipe pelo constante apoio e valiosas discussões que colaboraram para a realização deste trabalho.

Às colegas Sheila R. Melo e Vanessa Freire, pela boa vontade com que me auxiliaram.

Aos colegas Wagner Ferreira de Souza e sua equipe do Incinerador da Clariant pelo comprometimento e apoio.

SUMÁRIO

	Pag.
Capítulo 1	
Introdução e Objetivos	
1.1 Resíduos Antropogênicos e sua Destinação	1.1
1.2 O Processo de Incineração	1.2
1.3 Emissões Poluentes nos Processos de Combustão	1.4
1.3.1 Emissões Gasosas	1.4
1.3.2 Emissões de Material Particulado	1.6
1.3.3 A Parcela da Incineração	1.7
1.4 Processo na Atmosfera	1.8
1.5 Os três “T”s da Combustão e a Adição de Oxigênio Puro ao Processo	1.9
1.6 Objetivos deste Trabalho	1.14
1.7 Bibliografia	1.15
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica	
2.1 Introdução	2.1
2.2 Emissões de Gases e Particulados	2.2
2.3 Emissão de Metais	2.12
2.4 Emissões de Subprodutos de Combustão	2.20
2.5 Emissões de Dioxinas e Furanos	2.27
2.6 Resíduos	2.38
2.7 Exigências Ambientais Legais	2.45
2.8 Recuperação de Energia nos Processos de Incineração	2.50
2.9 Adição de Oxigênio Puro ao Processo de Incineração	2.51
2.10 Bibliografia	2.61

Capítulo 3

Experimental

3.1	Unidade de Incineração de Resíduos (UIR)	3.1
3.1.1	Incinerador	3.3
3.1.2	Sistema de Limpeza de Gases	3.5
3.1.3	Sistema de Introdução de Oxigênio	3.6
3.2	Variáveis Medidas	3.6
3.2.1	Instrumentação da Câmara de Combustão Primária (Fornalha Rotativa)	3.8
3.2.2	Instrumentação da Câmara de Pós-Combustão (CPC)	3.11
3.2.3	Instrumentação do Sistema de Resfriamento e Limpeza dos Gases Efluentes	3.11
3.3	Caracterização Físico Química dos Resíduos Testados	3.12
3.4	Preparação do Experimento	3.15
3.4.1	Cálculo da Descarga de Resíduo para Incineração	
3.5	Cálculo do Ar Estequimétrico	3.18
3.6	Descarga e Composição de Cinzas e Escórias	3.20
3.7	Procedimento Experimental	3.20
3.8	Utilização de Modelo em Rede Neural	3.21
3.9	Bibliografia	3.23

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1	Introdução	4.1
4.2	Emissões de Material Particulado (MP)	4.2
4.2.1	Emissões de Material Particulado na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo	4.2
4.2.2	Emissões de Material Particulado na Incineração de Dinitroclorobenzeno	4.5
4.2.3	Emissões de Material Particulado com Adição de Sais Metálicos	4.9
4.3	Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	4.13
4.3.1	Emissões de NO _x na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo	4.13
4.3.2	Emissões de NO _x na Incineração de Dinitroclorobenzeno	4.15

4.3.3	Emissões de NO _x com Adição de Sais Metálicos	4.16
4.4	Emissões de Gases Ácidos (HCl, HF, SO _x)	4.19
4.5	Análise do Perfil de Temperatura ao Longo da Parede Externa da Fornalha Rotativa	4.21
4.6	Balanço de Carbono e Escórias	4.25
4.7	Modelo em Rede Neural	4.26
4.7.1	Resultados para Emissões de Material Particulado na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo	4.26
4.7.2	Resultados para Material Particulado com Dinitroclorobenzeno e Sais Metálicos	4.27
4.7.3	Resultados para NO _x na Incineração de Todos os Resíduos Testados	4.29
4.8	Bibliografia	4.30

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1	Conclusões	5.1
5.2	Sugestões	5.4

Resumo

Estudou-se o efeito da adição de oxigênio puro ao processo de incineração de resíduos industriais perigosos como meio de reduzir emissões poluentes para a atmosfera. Deu-se ênfase especial à emissão de Material Particulado (MP) pois este é frequentemente o fator limitante dos processos de incineração e o mais difícil de controlar.

O trabalho experimental foi desenvolvido em uma unidade industrial com fornalha rotativa, câmara de pós combustão e sistema de tratamento de gases. Foram utilizados percentuais de oxigênio na vazão de oxidante do resíduo variando de 21% (ar atmosférico) até 55% (ar com adição de O₂ puro). Os resíduos de teste, sólidos e líquidos, foram materiais e misturas de materiais escolhidos por apresentarem diferentes propriedades físicas e químicas. Os teores de cloro destes materiais foram de até 26%, o de nitrogênio até 6,5%, a umidade até 33,5% e o poder calorífico inferior variou entre 13,6 e 50,5 MJ/kg. Sais metálicos foram adicionados em testes especiais destinados à detecção deste tipo de emissão.

Os resultados mostraram para a maioria dos casos redução expressiva na emissão de particulados, no volume de escórias e na emissão de gases ácidos. O tempo de combustão de uma carga típica caiu para 1/3 daquele obtido com o uso de ar atmosférico apenas. Por outro lado a emissão de NO_x subiu, mas não ultrapassou o limite estabelecido pela legislação.

A operação com uma mistura de alto teor de cloro (26%) e nitrogênio (6,5%) mostrou comportamento diferente das demais, produzindo aumento da emissão de MP e gases ácidos e acentuando a emissão de NO_x. A maior emissão de MP parece decorrente da operação do sistema de tratamento de gases e não do processo de incineração em si.

Um modelo matemático baseado em rede neural foi desenvolvido para a previsão das emissões de MP e NO_x mostrando resultados razoáveis para o número de testes disponíveis, 27 ao todo.

No geral o processo mostrou-se exequível e técnica, econômica e ambientalmente atraente.

Abstract

The addition of pure oxygen to a process of incineration of industrial hazardous wastes was investigated as a mean to reduce atmospheric pollutants. Special attention was given to the emission of particulate matter (PM), once this is often the limiting and most difficult factor to control in the incineration processes.

The experimental work was developed in an industrial plant comprised by a rotary kiln incinerator equipped with a post combustion chamber and a gas treatment system. Oxygen percentage in the waste oxidant flow was varied from 21% (atmospheric air) to 55% (air plus pure O₂). The wastes, liquid and solid, were materials and mixtures of materials specifically chosen to present a range of physical and chemical properties. In them chlorine content were up to 26%, nitrogen up to 6.5%, humidity up to 33.5% and net calorific value from 13.6 to 50.5 MJ/kg. Metallic salts were added in tests designed to detect this kind of emission.

The results show for the majority of the tests an expressive reduction in the emissions of PM, bottom ash, and acid gases. The combustion time of a typical load was decreased to 1/3 of its usual value (atmospheric air) when O₂ was added. On the other hand, emissions of NO_x have increased, although they remained bellow legislation limits.

The operation with a mixture containing high levels of chlorine (26%) and nitrogen (6.5%) showed a different behavior increasing PM and acid gases emissions and accentuating the NO_x emissions. The increase in PM seems to be a result of the cleaning gas plant operational characteristics, rather than of the incineration process itself.

A mathematical model based on neural networks was developed to predict PM and NO_x emissions, showing reasonable agreement with experimental data for the 27 tests carried out.

In general the process showed to be feasible and technical, economical end environmentally attractive.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 – Resíduos Antropogênicos e sua Destinação

Resíduos perigosos são materiais originados da atividade humana que podem causar efeitos desfavoráveis ou crônicos à saúde do homem ou ao meio ambiente quando não apropriadamente controlados. Estes resíduos podem apresentar-se em qualquer uma das três fases da matéria, isto é podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Podem ser inflamáveis, reativos, corrosivos, radiativos, infecciosos ou tóxicos.

No esforço para livrar-se de resíduos indesejáveis o homem tem desde a antiguidade utilizado várias técnicas, algumas praticadas até hoje, como a disposição em lixões a céu aberto, o despejo em corpos de água, a incineração sem controle e outros. Técnicas mais modernas tem sido criadas como a construção de aterros sanitários, depósitos especiais para material radioativo e processos de incineração com controle de combustão e de emissões, por vezes realizados com aproveitamento da energia térmica do resíduo incinerado.

Incineração é provavelmente a segunda forma mais antiga de disposição do lixo, a primeira seria simplesmente abandonar em qualquer lugar as coisas que perderam utilidade. A técnica da incineração possivelmente teve início quando o homem percebeu que podia aquecer-se queimando coisas não úteis na sua caverna e habitar o local por mais tempo, antes que o acúmulo de resíduos tornasse sua estada impossível [1]. Quando a população humana adensou-se, grupos

nômades como os beduínos ainda podiam ignorar as valas para a disposição do lixo, mas as comunidades fixas já não podiam fazê-lo.

Hoje em dia é possível encontrar-se montanhas de acúmulo de lixo, os chamados “lixões”, em comunidades altamente desenvolvidas [1] que ainda ignoram uma política de gerenciamento de resíduos. Lixo doméstico, industrial e hospitalar, freqüentemente tem a mesma destinação, sendo enviados a aterros sem separação ou tratamento prévios. Estes locais, freqüentemente mal instalados e localizados, necessitam áreas cada vez maiores, que se tornam cada vez mais difíceis de obter. Embora o lixo seja produzido pelas comunidades como um todo, nenhum de seus integrantes deseja tê-lo como vizinho.

1.2 - O Processo de Incineração

Incineração é um processo de combustão onde a finalidade primeira é a eliminação, transformação ou redução de volume de um resíduo perigoso ou incômodo. O processo de incineração pode requerer um combustível auxiliar quando o poder calorífico do resíduo é baixo, ou ser auto-suficiente utilizando outro combustível apenas para a partida. Há instalações de incineração que utilizam o calor gerado na queima dos resíduos, enquanto outras não o fazem.

O processo de combustão nos incineradores é dificultado pelo fato de que suas cargas são altamente variáveis, tanto no seu aspecto físico como químico. O teor de umidade e a composição química, por exemplo, são determinantes do poder calorífico do material incinerado e desta forma definem a necessidade ou não de um combustível auxiliar ou a possibilidade de extração de energia térmica do processo.

O estado de agregação do material afeta a possibilidade de mistura adequada entre combustível e comburente e assim influencia na eficiência da combustão e na emissão de poluentes sólidos, gasosos e material particulado. A característica do resíduo tem ainda efeitos sobre o próprio equipamento podendo produzir bloqueios, isolamento térmico, corrosão e outros problemas que definem riscos, custos de operação e custos de manutenção.

Normalmente dá-se bastante atenção ao potencial poluidor dos gases e do material particulado que estes carregam na incineração, porém não se deve descuidar dos efluentes sólidos (escórias) e líquidos que também são originados no processo. Um processo de combustão bem monitorado e conduzido, associado à preparação cuidadosa e criteriosa dos resíduos e à existência de um sistema eficiente de tratamento de gases com captura de particulados, são atributos indispensáveis aos incineradores, capazes de reduzir as emissões em todas estas fontes de poluentes.

Note-se que a maioria dos poluentes líquidos são, na verdade, originados no sistema de tratamento de gases quando as soluções químicas utilizadas capturam certos materiais que se deseja impedir que sejam lançados na atmosfera. Os poluentes sólidos estão mais relacionados com o descarte de cinzas e escórias do incinerador, em geral feito pelo fundo através de um selo de água.

Apesar do potencial poluidor inerente à queima de resíduos feita sem os devidos cuidados técnicos, a incineração bem conduzida é uma técnica efetiva de abordar e resolver problemas de eliminação de resíduos produzindo um mínimo de impacto ambiental. Ela é capaz de reduzir o potencial de periculosidade destes materiais e de converter a energia térmica originada na queima em calor ou eletricidade, emitindo quantidades muito pequenas de poluentes.

Considerando-se que o aproveitamento da energia térmica dos resíduos evita tanto a queima de combustíveis fósseis para mesma finalidade quanto à emissão de metano causada pela disposição de resíduos orgânicos em aterros, a incineração torna-se, na verdade, um meio de reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera e desta forma alivia a contribuição humana para o efeito estufa.

Comparando-se a incineração com outros tipos de disposição como aquela feita em aterros, pode-se vislumbrar as seguintes vantagens:

- redução do volume;

- rapidez do processo;
- habilidade para lidar com resíduos combustíveis;
- produção de cinzas estéreis e não putrescíveis;
- necessidade de área pequena;
- não contaminação do solo e do lençol freático;
- possibilidade de recuperação de calor com conseqüente redução de custos e de emissão de CO₂;
- possibilidade de controle efetivo dos efluentes gasosos para minimizar os impactos na atmosfera e no meio ambiente.

1.3 - Emissões Poluentes nos Processos de Combustão

1.3.1 – Emissões Gasosas

De modo geral todo processo de queima produz água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HCs), óxidos de nitrogênio (NO_x) e, quando presentes elementos como enxofre (S), cloro (Cl) e flúor (F), gases ácidos ou seus precursores. Alguns exemplos são o dióxido de enxofre (SO₂) que dará origem já na atmosfera ao ácido sulfúrico (H₂SO₄) e os ácidos emitidos diretamente nesta forma, como o clorídrico (HCl) e fluorídrico (HF). Entre os gases pode-se ainda encontrar metais vaporizados como o mercúrio (Hg), sódio (Na), cádmio (Cd) e outros. Cada uma destas substâncias tem um ou mais efeitos sobre a atmosfera, o clima, a vida e a propriedade, brevemente discutidos a seguir.

O dióxido de carbono não é considerado tecnicamente um poluente por ter pouco efeito direto sobre a vida e a propriedade, porém tem sido apontado como um dos responsáveis pelo potencial aumento do efeito estufa que pode conduzir a um aumento na temperatura do planeta. Há pouca discordância hoje quanto ao papel adverso que o excesso de CO₂ pode exercer sobre o clima da Terra, e esta discordância centra-se mais no “quando” isto ocorrerá do que no “se” isto ocorrerá. Sendo o CO₂ uma molécula de longa permanência na atmosfera, com um tempo médio de vida acima de 100 anos, seus efeitos far-se-ão sentir por muitos anos no futuro.

O monóxido de carbono é perigoso à saúde humana e de outros animais, pois se liga à hemoglobina mais facilmente do que o oxigênio e assim toma o seu lugar, reduzindo a capacidade de oxigenação do corpo, inclusive do cérebro. Em concentrações de apenas 0,1% (1.000 ppm), o CO pode matar em duas horas. Os níveis considerados limites máximos são de 9 ppm para exposição de 8 horas ou 31 ppm para exposição de uma hora.

Os óxidos de nitrogênio podem ser produzidos em quantidades significativas pela oxidação do nitrogênio contido no próprio ar de combustão quando a temperatura excede 900°C, como também podem ser gerados a partir do nitrogênio existente no material a ser queimado. A denominação NO_x aplica-se ao NO e NO₂ que são substâncias ativas na troposfera e ligadas à formação de chuvas ácidas, à geração de ozônio e do chamado “smog” fotoquímico quando associados com a luz solar e hidrocarbonetos, estes últimos comumente originados em motores de combustão interna nas cidades.

Os óxidos de enxofre vêm da oxidação do enxofre contido no combustível que pode estar presente tanto na forma elementar como na forma de compostos como a pirita, nos combustíveis sólidos, ou na forma de sulfatos, em resíduos orgânicos. Lançados na atmosfera pelo processo de queima na forma de SO₂ e SO₃, estes gases, em contato com a água, formam os ácidos sulfúricos (H₂SO₄) e sulfuroso (H₂SO₃). O SO₂ responde por cerca de 95% das emissões de SO_x. Na atmosfera, o SO₂ é oxidado lentamente para SO₃, composto mais solúvel em água, e forma o H₂SO₄. O SO₂ restante, menos solúvel, forma H₂SO₃. O enxofre é um poluente preocupante, pois é considerado responsável por danos a plantas e destruição de florestas, podendo provocar a acidificação de lagos e rios quando é removido da atmosfera pelas chuvas. Causa também danos à propriedade. Para os seres humanos e outros animais, o SO_x é irritante para a vista e causa problemas respiratórios, como enfisemas e bronquites. Alguns estudos mostram uma possível relação entre o SO_x e o câncer de pulmão.

Os hidrocarbonetos são produzidos pela queima incompleta dos combustíveis e são geralmente íons, originados na fragmentação de moléculas maiores. Os mais importantes entre os HCs produzidos pelas atividades humanas são:

- Hidrocarbonetos oxigenados, como os aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos, que em quantidade suficiente podem causar irritação dos olhos, diminuir a visibilidade atmosférica e reagir com outras substâncias na atmosfera formando outros poluentes.

-Hidrocarbonetos halogenados, como o tetraclore de carbono, percloroetileno, 2-3-7-8 dibenzodioxina e outros compostos aos quais são atribuídos efeitos severos sobre a saúde humana, como o aumento do risco de câncer por exemplo.

-Hidrocarbonetos de cadeia fechada, como as olefinas e aromáticos que podem causar danos às plantas, irritação dos olhos, agravamento do risco de câncer e a criação, na atmosfera, de outros compostos perigosos para a saúde humana e o meio ambiente.

Os ácidos clorídrico e fluorídrico originam chuvas ácidas, com efeitos semelhantes aos do SO_x .

Os metais possuem freqüentemente a propriedade de serem acumulados pelos organismos vivos. Podem desta forma transferir-se de um organismo para outro através da cadeia alimentar, aumentando a concentração no organismo receptor à medida que este se situa numa posição mais elevada naquela cadeia. Tem vários efeitos adversos sobre a saúde humana (Seção 1.3.2), incluindo a produção de distúrbios mentais.

1.3.2 – Emissões de Material Particulado

Os materiais particulados são partículas sólidas ou líquidas de pequenas dimensões, sendo mais conhecidos na combustão como fumaça ou fuligem. Sua origem é diversa, e estes materiais podem tanto ser criados pela queima incompleta de combustível, resultando em grafite ou gotículas líquidas como pelo arraste de materiais não combustíveis introduzidos nas fornalhas. Seus efeitos são variados, causando desde problemas respiratórios e intoxicações até efeitos climáticos ao interferirem na formação de chuvas ou na transparência da atmosfera do planeta.

Há, na verdade, fortes evidências de que parte do efeito de aquecimento da atmosfera causado pela emissão de gases estufa vem, na verdade, sendo contrabalançado pela presença de particulados que refletem parte da luz solar incidente na atmosfera, sobretudo os sulfatos, estes últimos produzidos a partir das emissões gasosas de SO_x. Note-se, entretanto, que particulados tendem a ser removidos da atmosfera em um período relativamente curto e são, assim, fenômenos regionais, ao passo que a ação de gases como o CO₂ é global.

Os particulados metálicos, isto é aqueles que contêm metais pesados em sua composição, embora representem menos que 1% da massa total emitida são altamente nocivos e tóxicos. Os considerados mais perigosos para a saúde humana são:

- chumbo: pode causar anemia, esterilidade, deficiências em bebês, etc;
- níquel: causa mudanças na estrutura do pulmão produzindo sérios problemas respiratórios;
- cádmio: pode interferir no metabolismo do corpo;
- mercúrio: poluidor bastante severo do meio ambiente causa cegueira, fraqueza dos músculos, doenças mentais e morte.

1.3.3 – A Parcela da Incineração

O papel da incineração no cenário da poluição ambiental precisa ser mais bem discutido. Frequentemente vista como uma grande vilã neste cenário, título a que fez jus no passado, a incineração encontra ainda hoje uma forte resistência à sua aplicação em muitas partes do mundo, embora seja largamente aplicada em outras, como é o caso do Japão e dos países escandinavos, por exemplo.

A contribuição real da incineração para o agravamento dos problemas ambientais pode ser colocada em perspectiva quando a comparamos com alguns fenômenos naturais, como por exemplo, uma das cinco erupções ocorridas no vulcão Mount St. Helens, no estado de Washington, EUA em 1980. Em uma única erupção estima-se que este vulcão tenha lançado na atmosfera 325 Mton de particulados. Comparativamente, se todo o lodo e detritos gerados nos

EUA fossem incinerados, considerando-se uma produção percapta de 2,6 kg e assumindo a emissão de 3,5 kg de particulados por tonelada incinerada, seriam necessários 8 anos para igualar uma única erupção [2].

A emissão de dioxinas e furanos, outra forte fonte de objeção aos incineradores, está hoje na casa dos décimos de nano-gramas por metro cúbico de gás nos incineradores modernos e bem operados, muitos dos quais são capazes de eliminar o resíduo e ainda produzir energia elétrica no processo. Existem outras fontes humanas de dioxinas possivelmente muito maiores do que estas, localizadas em várias atividades industriais e até mesmo em eventos prosaicos, como a queima de fogos de artifício nas grandes comemorações que, estima-se, podem produzir mais dioxinas e furanos em um único evento do que um incinerador que produz 20 MW de energia elétrica operando continuamente durante um ano.

1.4 – Processos na Atmosfera

A atmosfera da Terra tem duas regiões de grande interesse no que diz respeito à ação poluente do homem. A Troposfera é uma região turbulenta onde ocorrem praticamente todos os fenômenos climáticos e que se estende da superfície até cerca de 11 km de altura. A Estratosfera, imediatamente acima, é uma região altamente estratificada, criada pela inversão do gradiente térmico a partir dos 11 km e desta forma é estável, com muito pouca capacidade de transporte. Estende-se até uma altura de aproximadamente 50 km.

Os processos químicos na atmosfera são fenômenos complexos que envolvem freqüentemente concentrações diminutas de reagentes (ppb), sofrem forte influência da luz solar, sobretudo dos comprimentos de onda inferiores à 0,4 μm (região do espectro conhecida como Ultra Violeta UV) e onde a participação dos compostos nela lançados não é “linear”. O resultado da introdução de uma certa substância na atmosfera não é simplesmente aditivo, podendo ser muito variável, dependendo de que outras substâncias, concentrações e condições esta substância encontre no seu caminho [3]. O resultado final tanto pode ser “benéfico” como “maléfico”, potencializado ou não pela presença de outras substâncias.

O HCl, por exemplo, pode funcionar como um “reservatório” de cloro na Estratosfera, diminuindo assim o efeito do Cl_2 na destruição do ozônio estratosférico. Entretanto, pode ser também um veículo de transporte para este mesmo cloro até as regiões polares do planeta onde, em combinação com a presença de particulados (Nuvens Polares Estratosféricas) libera o cloro que destrói o ozônio.

O ozônio, se presente na Estratosfera protege a vida ao absorver a radiação ultravioleta e, na verdade ao fazê-lo, cria a Estratosfera quando aquece o ar e inverte o gradiente térmico. Tem assim efeito também sobre o clima, pois limita a escala dos processos na Troposfera. Entretanto, quando presente na Troposfera é um irritante poderoso, altamente reagente e capaz de interagir com outras substâncias e ampliar seus efeitos nocivos.

Os gases estufa, sobretudo a água e o CO_2 são transparentes aos comprimentos de onda da luz visível que concentram cerca de 40% da energia da luz solar mas absorvem fortemente no infravermelho, região do espectro onde por outro lado concentra-se a energia radiante emitida pelo planeta para manter seu balanço térmico. Podem desta forma aquecer demasiadamente a Terra, mas, se fossem totalmente removidos da atmosfera, tornariam este um mundo gelado, com temperatura média de cerca de 60 graus abaixo de zero.

Embora quase todos os materiais presentes na atmosfera do planeta tenham origem tanto natural como artificial, é necessário cautela com a sobrecarga que as emissões antropogênicas podem representar ao sistema. Frequentemente, quando se fala da química atmosférica e da poluição do ar, o que é “bom” ou “mal” é mais uma questão de quantidade e localização do que de identidade.

1.5 - Os três “T”s da Combustão e a Adição de Oxigênio Puro ao Processo

Um processo eficiente de combustão depende de três parâmetros básicos, os chamados três “T”s da combustão que são o Tempo, a Temperatura e a Turbulência. Estes são parâmetros que, se não forem manipulados corretamente podem afetar a eficiência da combustão, a taxa de destruição do

resíduo nos incineradores e a produção de emissões indesejáveis e possivelmente fora dos padrões exigidos pelos órgãos ambientais.

Os processos industriais de combustão e entre eles a incineração, utilizam o oxigênio contido no ar como oxidante. O ar atmosférico admitido nas fornalhas e câmaras de combustão é composto por aproximadamente 21% de O_2 e 79% de N_2 em volume. O nitrogênio, que é virtualmente inerte e não reage em quantidades expressivas durante a combustão tem, não obstante, um importante papel indireto, pois preenche a fornalha e absorve energia. Isto reduz a temperatura, diminui a velocidade das reações e aumenta o tamanho do equipamento. Conseqüentemente, a adição de oxigênio puro substituindo parte do ar de combustão reduz proporcionalmente a quantidade de N_2 e pode ter um efeito expressivo sobre cada um dos três “T’s”, como discutido a seguir.

O tempo de residência dos gases e particulados no interior da câmara de combustão define o período disponível para as moléculas reagentes encontrarem-se e reagirem quimicamente. A maior parte dos incineradores trabalha com tempo de residência dos gases na fornalha entre 1,5 e 2,5 segundos [4]. Na prática, a introdução de uma fração de oxigênio puro na fornalha de um incinerador aumenta o tempo de residência, pois reduz o volume de nitrogênio e conseqüentemente, a velocidade dos gases. Em um incinerador típico utilizando apenas ar atmosférico como oxidante, o nitrogênio ocupa cerca de 70% do volume dos gases de combustão.

O efeito produzido pela adição de oxigênio puro sobre o volume de gases de combustão durante a queima de gás natural pode ser visto na Figura 1.1 [5]. Observa-se que quando o ar insuflado na fornalha é enriquecido de modo a conter 40% de O_2 em volume, o volume total dos gases de combustão é reduzido em cerca de 40%. Note-se que isto pode beneficiar também o sistema de tratamento de gases, que passa a trabalhar com menor vazão e, portanto menor arraste de particulados ou a requerer dimensões menores e, conseqüentemente, ter menor custo inicial.

Figura 1.1 – Efeito da adição de oxigênio puro na redução do volume de gases formados durante a combustão de gás natural.[6]

Se forem mantidos parâmetros de operação, como a taxa de alimentação de resíduo, as dimensões da fornalha e o excesso de O₂ (em relação à queima estequiométrica), a adição de O₂ ao ar de combustão resulta em aumento da temperatura dos gases. Isto ocorre porque há redução da massa de nitrogênio presente e, conseqüentemente, menor energia é absorvida pelo mesmo. O aumento da temperatura por sua vez resulta em maior taxa de transferência de massa na evaporação e volatilização dos combustíveis sólidos ou líquidos e acelera exponencialmente as reações químicas. Todos estes fatores devem resultar em menor emissão de particulados, HCs e CO. O aumento excessivo da temperatura, entretanto pode não ser benéfico, pois temperaturas muito altas podem produzir maior quantidade de NO_x e danificar refratários e outros materiais do incinerador.

O terceiro T da combustão, ou seja, a turbulência, também deve ser afetado pela adição de O₂ puro. A diminuição da massa de N₂ no interior da fornalha, com o conseqüente aumento nas taxas

locais de liberação de energia, deve intensificar a turbulência originada na expansão súbita dos gases. Esta intensificação, por sua vez, beneficia o processo de mistura dos reagentes e acelera a combustão.

Em resumo, o enriquecimento de O_2 aumenta efetivamente o tempo de residência e diminui o tempo de reação dos materiais na fornalha. Na prática há uma composição dos dois efeitos, o que deve levar a um melhor resultado em termos de emissão de poluentes e eficiência de combustão. Além disso, menor vazão de gases propicia menor arraste de particulados na fornalha e maior eficiência térmica dos equipamentos. Pode, entretanto, alterar a eficiência do sistema de limpeza de gases.

A Figura 1.2 mostra a incineração de uma barrica de Nylon de 20 kg com (a) ar e (b) adição de 30% de O_2 feita durante este trabalho. O primeiro quadro em ambos os processos mostra o momento em que a barrica é introduzida na fornalha e os dois seguintes a sua evolução, para idênticos intervalos de tempo. Nota-se facilmente que na combustão enriquecida com O_2 a chama é mais curta e mais brilhante e a atmosfera da fornalha é mais clara, indicando menor presença de particulados. O último quadro foi tomado no final do processo, que durou 15,4 min para a incineração total da barrica com ar como comburente e apenas 4,3 min para o mesmo processo com adição de O_2 .

Fig. 1a – tempo inicial
Barrica Com Nylon (20 kg)
Ar Estequiométrico, 900°C do Forno.

Fig. 2a – tempo 1,30min.

Fig. 3a – tempo 4,00min.

Fig. 4a – tempo final 15,40min.
Queima Final do Resíduo

Fig. 1b – tempo inicial
Barrica Com Nylon (20 kg)
900°C do Forno, 30 % de O₂ no oxidante

Fig. 2b – tempo 1,30min.

Fig. 3b – tempo 4,00min.

Fig. 4b – tempo final 4,35min.
Queima Final do Resíduo

Figura 1.2 – Incineração de uma barrica de Nylon de 20 kg com (a) ar atmosférico e (b) mesma vazão de ar + oxigênio puro, resultando em 30% de O₂ na corrente de oxidante. Em ambos os casos a rotação da fornalha do incinerador é de 0,3 rpm e a vazão de combustível auxiliar (gás natural) de 80 m³/h. O diâmetro interno da fornalha é de 2,0 m. Note o intervalo de tempo entre os quadros sucessivos para ambos os processos.

1.6 – Objetivos deste Trabalho

O enriquecimento do ar de combustão com oxigênio pode constituir-se em uma solução versátil para superar problemas encontrados na incineração de resíduos. Mantidos constantes parâmetros operacionais como temperatura, taxa de alimentação de resíduo, excesso de oxigênio em relação à combustão estequiométrica e geometria do equipamento, pode-se esperar redução na emissão de particulados e poluentes gasosos, além de redução do volume de escória que demanda aterro sanitário. Visto por outro ângulo, a introdução de O₂ puro, mantido o padrão de emissões, pode resultar em um aumento de capacidade do equipamento e favorecer a economia do processo, tornando-o mais competitivo com aterros sanitários e outros meios de disposição de resíduos.

É objetivo deste trabalho investigar, de maneira sistemática, o efeito da adição de O₂ puro ao ar de combustão de um incinerador de resíduos industriais do tipo forno rotativo. Mais especificamente deseja-se determinar:

- quais as emissões de poluentes gasosos e de material particulado, incluindo-se suas respectivas massas e composições químicas;
- o efeito da composição original do resíduo sobre as emissões no processo de incineração e
- o efeito da concentração de oxigênio na corrente oxidante variando esta concentração desde os 21 % do ar atmosférico, até concentrações de 55% de O₂.

1.7 – Bibliografia

- [1] – Corey, R. D. (edit) - *Principles and Practices of Incineration*, Wiley Interscience, 1980.
- [2] – Brunner, C. R. - *Incineration System Handbook*, Incinerator Consultants Incorporated, 1996.
- [3] – Seinfeld, J. H. e Pandis, S. - *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, 1998.
- [5] – Santoreli, J. J., Reynolds, J. e Theodore, L. - *Introduction to Hazardous Waste Incineration*, Wiley Interscience, 2000.
- [6] – Griffith, C.R. Diverse experience using oxygen systems in waste incineration. In: ANNUAL NATIONAL SYMPOSIUM ON INCINERATION OF INDUSTRIAL WASTES, 4., Houston, Texas, 1990. Proceedings. Houston, TX, 1990.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Introdução

O maior desafio da incineração de resíduos talvez seja a diversidade de formas e propriedades que estes materiais apresentam, juntamente com os efeitos nocivos que isto pode trazer ao meio ambiente se o processo não for corretamente conduzido. O que em princípio pode parecer uma aplicação simples - a combustão de um resíduo indesejado - envolve, na verdade, uma série de interações físicas e químicas entre os materiais onde a cinética química tem papel importante e eventuais reações de catálise ou de envenenamento da reação podem estar presentes.

O encontro dos reagentes depende da ação dos processos de transferência de massa e a eficiência das reações depende da temperatura atingida pelos reagentes. Esta, por sua vez, é consequência dos processos de transferência de calor na fornalha. Estes transportes de massa e energia são funções complexas das propriedades termo-físicas dos materiais envolvidos, da geometria do equipamento, do modo de alimentação dos resíduos, da turbulência dos escoamentos de gases e de outros fatores por vezes difíceis de avaliar.

É necessário considerar ainda que propriedades corrosivas podem estar presentes na incineração, trazendo efeitos sobre a vida e a segurança do equipamento. Algumas propriedades físicas, sobretudo aquelas ligadas ao amolecimento e à sinterização de cinzas, podem determinar um maior ou menor número de paradas para manutenção e influir no resultado do processo.

A incineração produz emissões aéreas que incluem gases e particulados - geralmente as mais lembradas, porém também produz resíduo sólido (escórias e cinzas) e líquidos, estes últimos oriundos principalmente dos sistemas de tratamento dos gases. A exemplo dos gases, os resíduos sólidos e líquidos também precisam ser controlados e dispostos. Entretanto deve-se considerar que o volume da escória na incineração é uma fração do volume do material original e ela é basicamente um material inerte, o que torna sua disposição relativamente simples.

O processo de adição de oxigênio durante a queima do resíduo na incineração, tema central deste trabalho, é muito pouco estudado e não há, até onde foi possível verificar através de uma extensa busca na literatura especializada, pesquisa científica específica sobre o assunto. Algumas aplicações industriais e de escala piloto onde oxigênio puro foi adicionado à incineração ou a combustão, em fornos industriais e outros equipamentos, são discutidas neste capítulo, pela proximidade que tem com o processo proposto neste trabalho.

Discute-se a seguir de maneira mais detalhada cada um dos principais aspectos das emissões dos incineradores e de seu controle.

2.2 – Emissões de Gases e Particulados

Nas emissões gasosas dos incineradores os componentes que recebem mais atenção são os compostos orgânicos, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF) e vários metais como mercúrio, cádmio, sódio e outros que podem estar na forma gasosa, incorporados às emissões de particulados ou, em menor parcela, nas escórias.

Além destes compostos uma quantidade de outras substâncias pode estar presente nos gases de exaustão dos incineradores dependendo da composição química do resíduo e das condições da combustão. Entre estes compostos pode-se encontrar substâncias contidas no material incinerado, mas que foram capazes de sobreviver ao processo por estarem abrigadas em regiões mais frias da fornalha, em locais com insuficiência de oxigênio ou localizadas nas

partes mais internas do resíduo sólido. Materiais fracionados por combustão incompleta e outros, sintetizados no processo, podem também fazer parte deste elenco de emissões.

A sobrevivência de certos materiais orgânicos ao processo de incineração foi investigada pela ASME em 1988 [1], e os resultados podem ser observados na Figura 2.1. Os dados foram medidos nas chaminés de incineradores que possuíam sistemas de limpeza de gases, considerados de alta eficiência.

Nota-se que de modo geral o processo de incineração causou uma diminuição expressiva na descarga de substâncias orgânicas na chaminé, em comparação com suas respectivas taxas de alimentação.

Figura 2.1 – Relação entre alimentação e descarga de materiais orgânicos processados em incineradores. Dados obtidos na chaminé de instalações equipadas com sistemas de limpeza de gases [1].

A eficácia de abatimento destes materiais pelos incineradores não foi proporcionalmente uniforme, tendo sido maior quando a taxa de alimentação era maior. Por exemplo, para alimentação de 10^6 mg/s, a descarga equivalente na saída foi cerca de 100 mg/s, o que

representa um abatimento de 99,99%. Para taxas de alimentação menores, próximas a 10 mg/s, as descargas ficaram em torno de 2 mg/s, evidenciando um abatimento proporcionalmente menor, próximo de 80%.

A Tabela 2.1 traz parte de uma relação de mais de 200 compostos orgânicos e inorgânicos identificados em vários estudos de emissões gasosas em incineradores, [2]. Estes estudos foram conduzidos avaliando-se as emissões de oito incineradores e representam, portanto, valores médios para estas instalações. Note-se que alguns compostos como o benzeno (12,6 %) e outros hidrocarbonetos não especificados (68,0%) somam juntos 81% das emissões de orgânicos e, portanto dominam quantitativamente a produção destes compostos na incineração. A maior parte dos demais compostos orgânicos está presente nos gases em quantidades traços, apenas.

Deve-se notar, porém que o efeito sobre a saúde humana de alguns destes materiais pode ser severo, mesmo em pequenas concentrações e que nem todos eles têm efeitos claramente estabelecidos. A obtenção de uma avaliação segura do potencial de risco de cada uma destas substâncias pode ser extremamente difícil. Por exemplo: não é possível fazer-se experiências em laboratório com seres humanos para comprovar o efeito destas substâncias. Por outro lado, avaliações de natureza estatística são frequentemente prejudicadas pelo fato de que pessoas expostas a um ou mais destes compostos são normalmente expostas também a uma variedade de outras substâncias nocivas à saúde, incluindo o fumo.

A gênese dos compostos mencionados na Tabela 2.1 também não está totalmente estabelecida e sua pesquisa é uma tarefa de dimensões consideráveis em razão da complexidade intrínseca dos processos envolvidos. Por outro lado tem-se um conhecimento razoável da origem de várias das substâncias mais comuns produzidas na incineração e caracterizadas como poluentes.

Tabela 2.1 – Compostos orgânicos identificados em diversos processos de incineração de resíduos.

Nome do composto	Classificação como carcinogênico	Concentração nos gases ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Percentual do total (%)
1,1,1-tricloroetano	N	64	0.16
1,1,2,2-tetracloroetano	S	17	0.043
1,1,2-tricloroetano	S	36.7	0.094
1,1-dicloroetano	N	3.36	0.0086
1,1-dicloroetileno	S	31.6	0.081
1,2,4-triclorobenzeno	N	77	0.20
1,2-dicloroetano	S	714	1.8
2,4,5-triclorofenol	N	144	0.37
2,4-diclorofenol	N	0.50	.0013
Acetonitrila	N	0.26	0.00066
Benzeno	S	4,928	12.6
Benzo (a) Antraceno - nota: a = alfa	S	1.10	0.0028
Bis(2-etilhexil) ftalato	S	77.7	0.20
Bromometano	N	2.13	0.0054
Butil benzil Ftalato	N	3	.0076
Cloreto de metileno (diclorometano)	S	1,755	4.5
Cloreto de vinila	S	14	0.036
Clorobenzeno	N	195	0.50
Clorofórmio	S	1,407	3.6
Clorometano	S	807	2.1
Dibutil ftalato	N	3.6	0.0092
Diclorodifluorometano	N	1.22	0.0031
Dietil ftalat	N	31	0.079
Fenol	N	33.1	
Formaldeído	S	892	. 2.3
Hexaclorobenzeno	S	8.95	0.023
Hidrocarbonetos C1 (não especificados)	N	9,600	24.5

Tabela 2.1 – Continuação

Hidrocarbonetos C2 (não especificados)	N	17,000	43.3
Metil Etil Cetona	N	33.2	0.085
Naftaleno	N	130	0.33
Orto-Diclorobenzeno	N	95	0.24
Outros carcinogênicos	S	4.6	0.0117
Outros não-carcinogênicos	N	2.8	0.007
Para-diclorobenzeno	N	86	0.22
PCDD (policloro dibenzodioxinas)	S	0.10246	0.00026
Pentaclorofenol	S	9.3	0.024
TCDF (Tetracloro dibenzofurano)	S	0.00141	0.0000036
Tetracloroeto de carbono	S	99.5	0.25
Tetracloroetileno	S	297	0.76
Tolueno	N	551	1.4
Tricloroetileno	S	81.8	0.21

Entre os gases ácidos e corrosivos, o ácido clorídrico (HCl), juntamente com pequenas quantidades de cloro livre (Cl₂), são formados na incineração de hidrocarbonetos clorados, dos quais os PVCs e os defensivos agrícolas como o DDT e o BHC são um exemplo. A incineração de fluoretos orgânicos como o PTFE (Teflon) pode produzir o ácido fluorídrico (HF). O brometo de hidrogênio (HBr) e o brometo gasoso (Br₂) podem resultar da incineração de brometos orgânicos, dentre os quais o agente de fumigação brometo de metila é um exemplo. O altamente corrosivo Pentóxido de Fósforo (P₂O₅) tem origem nos resíduos que contém compostos organo-fosforados como o Paration, produto químico utilizado como defensivo agrícola.

Óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), que são precursores dos ácidos sulfúrico e sulfuroso formados na atmosfera, são produzidos pela oxidação do enxofre contido no resíduo ou no combustível auxiliar. Este último caso ocorre quando óleos combustíveis são utilizados com esta finalidade. A maioria dos óxidos de enxofre é encontrada na forma de SO₂, mas, também cerca de 1 a 5% pode estar presente na descarga dos incineradores como trióxido de enxofre (SO₃).

Os óxidos de nitrogênio podem ter uma origem “térmica” (NO_x térmico) quando se formam a partir do N₂ contido no próprio ar de combustão, o que ocorre, sobretudo a temperaturas acima de 900 °C, mas também podem ser originados na oxidação do nitrogênio contido no próprio material incinerado (NO_x nascente), dentre os quais compostos nitrogenados como aminas e nylon.

Uma grande variedade de compostos orgânicos (Tabela 2.1), pode ter origem na destruição térmica incompleta dos compostos orgânicos contidos no resíduo incinerado ou no combustível auxiliar, geralmente em pequenas quantidades.

Emissões de particulados nas descargas de chaminé dos incineradores podem ocorrer nas fases sólida e líquida. Entre as partículas sólidas incluem-se aquelas formadas por óxidos de minerais e por sais, que são remanescentes dos próprios resíduos.

A Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (Environmental Protection Agency – EPA) coordenou no início da década de 80 uma extensa pesquisa sobre a Eficiência de Destruição de Resíduos (EDR) e outros aspectos potencialmente poluentes da incineração, como as emissões gasosas de CO, HC, NO_x e HCL e de materiais particulados.

A EDR é definida pela Equação 1, em função das descargas de entrada e de saída dos Principais Componentes Orgânicos Perigosos - PCOP

$$EDR = 100 (m_{PCOPe} - m_{PCOPs}) / m_{PCOPe} \quad (1)$$

m_{PCOPe} – descarga de entrada do Principal Composto Orgânico Perigoso

m_{PCOPs} – descarga de saída do Principal Composto Orgânico Perigoso

Foram utilizados nestes testes equipamentos de vários tipos, desde incineradores dedicados utilizando tecnologias de forno rotativo, câmara fixa e leito fluidizado, até fornos de cimento e caldeiras industriais. As Tabelas 2.2 e 2.3 [2] mostram alguns resultados.

No aspecto operacional pode-se observar da Tabela 2.2 que os incineradores trabalharam com excessos de ar relativamente modestos embora variados, indo desde 3,6 % para o incinerador de leito fluidizado até 14,7% para forno rotativo dedicado.

Tabela 2.2 - Dados de performance e emissões de chaminé de incineradores. Valores médios para cada planta [2].

Tipo de Incinerador	O ₂ (%)	CO (ppm)	HC (ppm)	HCl Controle (%)	Particulado (mg/m ³)	EDR (%)
Câmara fixa, dedicado	12,9	NDE	NDI	B	93	99,999
Câmara fixa, dedicado	13,5	5,0	NDI	98,4	150	99,999
Câmara fixa, dois estágios	11,0	327,7	18,7	B	60	99,997
Câmara fixa, dois estágios	13,4	26,8	1,8	98,3	168	99,996
Câmara fixa, dois estágios, comercial	11,4	6,9	1,0	98,3	400	99,994
Câmara fixa, dois estágios, comercial	10,2	1,1	1,3	B	902	99,998
Dois estágios, líquidos, dedicado	8,1	9,4	6,0	99,7	143	99,994
Forno rotativo, comercial	9,4	8,0	0,5	99,9	172	99,999
Forno rotativo, dedicado	9,7	554,0	61,7	99,9	23	99,999
Forno rotativo, dedicado	C	794,5	NDI	99,7	184	99,998
Forno rotativo, dedicado	10,7	5,8	NDI	99,9	404	99,996
Forno rotativo, dedicado	14,7	323,0	NDI	99,8	NDI	99,996
Forno rotativo, líquido	10,5	6,2	1,0	99,4	152	99,999
Forno rotativo, líquido, dedicado	6,4	56,3	NDI	99,9	4	99,999
Injeção líquida, dedicado	9,7	66,3	7,8	B	95	99,994
Injeção líquida, dedicado	12,4	31,9	1,9	98,6	163	99,999
Injeção líquida, dedicado	9,3	1,0	NDI	B	40	99,996
Injeção líquida, dedicado	4,5	358,0	NDI	B	99	99,995
Injeção líquida, dedicado	3,6	28,4	NDI	99,3	12	99,998
Injeção líquida, dedicado	3,1	779,3	NDI	99,6	88	99,999
Injeção líquida, dedicado	13,2	11,9	1,0	B	186	99,999
Leito Fluidizado, dedicado	3,6	67,4	NDI	B	259	99,999

EDR: Eficiência de destruição de resíduos, definida pela Equação 1.

NDE: não detectado

NDI: não disponível

B: Emissões de HCl até 1,81 lb/h.

C: Relatado somente como uma faixa entre 3,1 e 16,7%.

Tabela 2.3 – Dados de performance e emissões de chaminé de caldeiras. Valores médios para cada planta [2].

Tipo de Caldeira	Carga (%)	W/F (%)	Q (kW/m ³)	Tempo Resid. (s)	O ₂ (%)	CO ^b (ppm)	NO _x ^c (ppm)	EDR ^d (%)
Aqua tubular	82	49	269	1,8	4	102-119	154-278	99,999
Aqua tubular	100	40	509	1,2	6-16	900-1200	163-210	99,980
Aqua tubular	78	18-48	339	1,1	4-6	75-127	193-250	99,998
Aqua tubular	100	2,4-4,3	180	2	6	142-201	393-466	99,991
Aqua tubular	50-100	100	1240	0,7-0,3	3-8	20-135	410-1125 ^c	99,999
Aqua tubular com queima tangencial	44	100	807	0,4	8	146-170	67-74	99,998
Aqua tubular convertida	36-73	19-56	960	1,1-0,5	6-7	83-138	164-492	99,995
Aqua tubular modificada	53	8,7-10,1	107	2	7-11	109-139	243-328	99,98
Fogo Tubular	25	0,1-0,5	739	0,8	4-6	47-88	40-65	99,991
Fogo tubular	65	8,2	343	1,8	2	45-750	64-78	99,998
Sistema de queima convertido	26	37	78	2	10	18-21	61-96	99,999

W/F: razão entre a energia contida no resíduo e a energia total introduzida na fornalha.

Q: taxa de liberação de energia por volume médio da fornalha.

b: Faixa dos valores médios locais, incluindo valor já contido no ar de alimentação.

c: Os maiores valores são para queima de resíduo com alto teor de nitrogênio.

d: Médios em massa para todos os PCOPs encontrados no resíduo em concentrações acima de 100 ppm.

A destruição dos resíduos, caracterizada pela EDR, não se mostrou um problema na incineração pois foi sempre elevada, tipicamente acima de 99,99%, exceto em duas das caldeiras. A Tabela 2.3 mostra que a maioria das caldeiras industriais, particularmente as grandes unidades aquatubulares, alcançaram EDR de 99,99% ou acima, muito semelhantes às daquelas dos incineradores.

Todos os fornos de cimento, fornos de cal e fornos de agregados leves, com bom controle de combustão e de atomização, atenderam ou excederam ao limite de EDR estabelecido pela EPA, que deve ser maior ou igual a 99,99% .

Os incineradores, especificamente, que fizeram parte do programa de testes da EPA alcançaram EDR sempre acima de 99,99% quando a concentração dos PCOP nos resíduos alimentados era maior que 1.200 ppm.

Note-se, entretanto que os resultados de EDR podem ser sensíveis à concentração ou à taxa de alimentação de PCOP utilizada. Em alguns casos em que a concentração na entrada foi menor que 1.200 ppm, a concentração de PCOP na saída dos incineradores ficou abaixo da capacidade de detecção do equipamento de análise utilizado. Nestes casos, o cálculo da EDR foi feito assumindo-se concentração na chaminé igual ao limite de detecção dos aparelhos, o que caracteriza um procedimento conservador, que pode eventualmente levar a valores de EDR maiores que os reais e aparentemente insatisfatórios.

Os dados disponíveis acerca das emissões de Hidrocarbonetos (HC) mostram para os incineradores listados na Tabela 2.2 valores relativamente baixos, menores do que 62 ppm. Para o Monóxido de Carbono (CO), o valor máximo alcançado foi de 800 ppm (0,08%), acima, portanto, dos valores de pico previstos pelas legislações nacional e internacional (Seção 2.7), que ficam em torno de 125 mg/Nm³.

As emissões de material particulado parecem ter sido um problema mais significativo nos testes de incineração, pois foram de modo geral elevadas, em alguns casos atingindo 900 mg/m³, muito acima do que requerem os padrões atuais, nacionais e internacionais, onde estes valores devem ficar entre 120 e 50 mg/Nm³, dependendo do porte da instalação.

O ácido clorídrico HCL foi eficientemente removido pelos sistemas de tratamento de gases das várias plantas utilizadas nos testes, com redução de emissões acima de 98%. Todos os incineradores e fornos industriais de processo testados pela EPA atenderam ou estavam próximos a atender ao padrão de remoção mínima de HCl exigido pela Lei de Recuperação e Conservação de Recursos dos EUA (“RCRA”), que é de 1,8 kg/h. Note-se que em alguns casos como o da maioria das caldeiras industriais, os limites de emissões de HCl não foram ultrapassados apenas porque nelas utilizou-se resíduos com baixo teor de cloro. Estas unidades não possuíam equipamento para controle de HCL.

2.3 - Emissão de Metais

Os metais são uma preocupação na incineração por estarem naturalmente presentes na composição de muitos dos resíduos tipicamente destinados a este tipo de tratamento e, naturalmente, pelos efeitos adversos sobre a saúde humana e o ambiente que podem produzir.

Alguns metais são considerados cancerígenos e entre estes se incluem o arsênio, cádmio, cromo e berílio. Outros, embora não sejam considerados como tal, têm, não obstante, efeitos tóxicos, entre eles o antimônio, bário, chumbo, mercúrio, prata e tálio. Todo este grupo já tem sua emissão regulamentada pelas legislações ambientais de muitos países do mundo, incluindo Japão, Europa, EUA e Brasil. Aguarda-se, para futuro próximo, a regulamentação internacional das emissões de selênio e níquel.

Os mecanismos que controlam o comportamento dos metais durante a incineração são similares àqueles que operam em outros sistemas de combustão e na verdade, muito do conhecimento prévio sobre o comportamento dos metais nos sistemas de incineração é baseado nas pesquisas feitas sobre a combustão do carvão.

Até recentemente dados sobre o comportamento de metais em incineradores de resíduos perigosos eram bastante limitados e o enfoque da maioria dos estudos estava centrado nas emissões de compostos orgânicos. Nos últimos anos, contudo, o conhecimento sobre a incineração de resíduos contendo metais tem-se expandido significativamente. Vários estudos

realizados pela EPA têm examinado particularmente dois aspectos ligados aos metais: a partição, ou seja, a distribuição dos metais entre as várias descargas e/ou saídas possíveis nos incineradores e a eficiência dos sistemas de controle da poluição do ar, no que diz respeito à captura e remoção destes materiais.

A porção inorgânica dos resíduos destinados à incineração contém normalmente a maior massa e a maior variedade de espécies de metais. Uma grande parte destes materiais inorgânicos permanece inerte durante a incineração e desta forma vem a fazer parte das cinzas. A parte mais fina destas cinzas compõe o material particulado, que é, em quantidade relativamente pequena, arrastado pelos gases de combustão. A fração maior e de maior dimensão geométrica das cinzas fica na fornalha, de onde é removida como cinzas de fundo ou escória.

A composição das cinzas é caracterizada principalmente por óxidos de silício, ferro, cálcio e alumínio, mas inclui também entre um e 10%, em massa, daqueles metais regulamentados pela RCRA. Algumas espécies de metais são voláteis e vaporizam-se nas condições encontradas nos incineradores, produzindo maior emissão nos gases.

A incineração pode mudar a combinação química com que os metais se apresentam nos resíduos, mas naturalmente não é capaz de destruir os metais elementares. Como resultado espera-se que os metais saiam da zona de combustão na mesma quantidade total em que entraram. A principal preocupação ambiental centra-se, portanto na determinação da partição das emissões de metais e na forma física e química que estas emissões assumem.

Tanto os efeitos dos metais sobre o ambiente como as técnicas de controle e de disposição utilizadas no seu controle variam acentuadamente caso os metais saiam do incinerador nas escórias e cinzas, nos resíduos do sistema de controle da poluição do ar ou nas emissões da chaminé.

Embora a maior preocupação com as emissões de metais esteja centrada naquelas descarregadas para a atmosfera, atenção crescente vem sendo dada à contaminação do ambiente por metais provenientes dos resíduos sólidos gerados na incineração. Parte destes

resíduos vem dos sistemas de limpeza dos gases. Quando são utilizados lavadores via úmida, os metais são armazenados nos lodos dos seus sistemas de tratamento de água e requerem destinação adequada. No caso de sistemas que fazem a limpeza a seco, os metais ficam impregnados nos sólidos particulados utilizados na sua captura e na remoção dos gases ácidos. Estes materiais, normalmente calcário e carvão ativado [16], são geralmente destinados a aterros sanitários.

Metais vaporizados durante a combustão dos resíduos podem condensar-se homogeneamente através da nucleação que promove a formação de fumos finos, ou podem condensar heterogeneamente sobre os particulados presentes nos efluentes gasosos. Nos dois casos, a tendência dos metais é de aumentar a descarga de particulados finos. Em um terceiro mecanismo, algumas espécies de metais podem reagir para formar novos compostos tais como cloretos, fluoretos e óxidos metálicos e algumas espécies reduzidas [4]. Estes novos compostos são por vezes mais voláteis do que os metais puros que os originaram e, portanto passam à fase gasosa mais facilmente, vindo depois a condensarem-se homogeneamente.

A temperatura de volatilização é definida como a temperatura na qual a pressão de vapor efetiva exercida pelo metal é igual a 10^{-6} atmosferas. A pressão de vapor efetiva por sua vez é a soma das pressões de vapor exercidas em condições de equilíbrio por todas as espécies químicas que contém o metal em uma determinada amostra.

Verificou-se que a presença de cloro junto aos compostos metálicos pode afetar significativamente as temperaturas de volatilização de alguns destes materiais. Isto é particularmente verdadeiro para o chumbo e o níquel, uma vez que os cloretos destes metais são mais voláteis do que outras espécies que poderiam existir sem cloro. As temperaturas de volatilização de dez compostos metálicos, determinadas com e sem presença de cloro são mostradas na Tabela 2.4.

Com a adição de cloro, alguns compostos de metais como Ni, Tl e Pb mostram uma acentuada redução na temperatura de volatilização ao passo que outros são pouco afetados pela presença deste elemento químico, ou até mesmo sofrem o efeito inverso, como é o caso do Ba. A redução na temperatura de volatilização é uma característica importante das misturas

cloradas, pois quanto menor esta temperatura maior a presença dos metais nos gases efluentes e menor a presença na escória dos incineradores.

É importante lembrar que escoando junto com os gases, estes materiais são mais difíceis de capturar e tem maior oportunidade de dispersão na atmosfera do que incorporados à escória que tem destinação mais simples e mais segura em aterros.

Tabela 2.4 – Temperaturas de volatilização de alguns compostos metálicos com e sem adição de cloro [2].

Metal	Principais Compostos	Temperatura de Volatilização (° C)	
		Sem adição de Cloro	Com adição de 10% de Cloro
Cromo	CrO ₂ / CrO ₃	1613	1611
Níquel	Ni (OH) ₂	1210	693
Berílio	Be (OH) ₂	1054	1054
Prata	Ag	904	627
Bário	Ba (OH) ₂	849	904
Tálio	Tl ₂ O ₃	721	138
Antimônio	Sb ₂ O ₃	660	660
Chumbo	Pb	627	-15
Selênio	SeO ₂	318	318
Cádmio	Cd	214	214
Arsênio	As ₂ O ₃	32	32
Mercúrio	Hg	14	14

A EPA tem desenvolvido um modelo matemático para auxiliar na estimativa da partição das emissões de metais durante a incineração. A temperatura de volatilização do metal é, naturalmente, um dos principais parâmetros de entrada para este modelo. Algumas estimativas foram obtidas pela EPA para a partição dos metais e são apresentadas na Tabela 2.5 em função de duas temperaturas de operação, respectivamente 870°C e 1.093° C, e de dois teores de cloro no resíduo alimentado, a saber, 0% e 10% em massa.

Os percentuais da Tabela 2.5 referem-se à quantidade de metais que é enviada para o sistema de controle da poluição do ar, carregados pela corrente gasosa. Seu complemento estaria, portanto nas cinzas de fundo do incinerador. Quando se incinera líquidos considera-se que 100% dos metais vão para o sistema de controle da poluição do ar.

Tabela 2.5 – Partição da emissão de metais em função da temperatura de operação e da presença de cloro. Os valores mostrados são os percentuais que entram no sistema de controle da poluição do ar. O percentual descarregado como escória da fornalha é o complemento dos valores tabelados [2].

Metal	Percentual dos metais destinado ao sistema de tratamento de gases (%)			
	870° C		1.093° C	
	CI = 0%	CI = 10%	CI = 0%	CI = 10%
Antimônio	100	100	100	100
Arsênio	100	100	100	100
Bário	50	30	100	100
Berílio	5	5	5	5
Cádmio	100	100	100	100
Cromo	5	5	5	5
Chumbo	100	100	100	100
Mercurio	100	100	100	100
Prata	8	100	100	100
Tálio	100	100	100	100

No calculo dos valores da Tabela 2.5 considerou-se:

- Temperatura dos gases de combustão de 55°C a 222°C acima da temperatura dos sólidos;
- Combustão com 50% de excesso de ar;
- Arraste de particulado pelos gases igual a 5% da massa do resíduo;
- Conteúdo de metais nos resíduos alimentados, igual a 100 ppm para cada metal considerado.

- Para um dado conjunto de condições na câmara de combustão, a quantidade máxima de metais vaporizada não será alterada pelo aumento da concentração destes metais nos sólidos incinerados. Como resultado, para maiores concentrações, são esperados menores fatores de partição, ou seja, menor fração de metais no sistema de tratamento de gases e maior fração nas escórias.

Como mostra a Tabela 2.5, a maioria dos metais segue predominantemente para o sistema de tratamento de gases, com exceção do Ba, Be, Cr e Ag, que têm 50% ou mais de sua massa concentrada nas escórias. Isto faz desta parte dos sistemas de incineração um elemento crucial no que diz respeito também às emissões de metais. O aprisionamento na escória do Cr e Be, por outro lado, torna mais simples a disposição destes materiais.

O Ba, que tem sua temperatura de volatilização elevada de 849 para 904 °C pela presença do cloro (Tabela 2.4) sofre uma redução de 50 para 30% na fração destinada ao sistema de tratamento de gases para o caso em que a temperatura de operação é de 870 °C. Este mesmo elemento mantém o percentual de 100% quando a temperatura de operação é de 1093°C. Neste caso, o aumento da temperatura de volatilização não faz diferença.

A Tabela 2.6 traz a eficiência de remoção de metais, avaliada de modo conservador, para alguns equipamentos e arranjos de equipamentos comumente utilizados no tratamento de gases. Nota-se que o mercúrio é, dentre todos os metais, o mais difícil de ser capturado. De modo geral os equipamentos que têm menor eficiência na remoção de metais são os lavadores de gases, quando utilizados isoladamente.

Dados de chaminé indicam que a eficiência de remoção dos filtros de mangas é superior a 95% para a maioria dos metais, exceto o mercúrio, assim confirmando ou mesmo superando as expectativas apresentadas na Tabela 2.6. A remoção efetiva do mercúrio requer resfriamento dos gases e o uso de lavadores úmidos de alta eficiência, ou ainda utilização de carvão ativado associado com o uso de filtro de mangas, onde as mangas funcionam como superfícies de reação nos sistemas secos.

Como é enfatizado pela EPA, as Tabelas 2.5 e 2.6 são apenas orientativas, pois na prática é muito grande a variedade de resíduos destinados à incineração, cada um deles possuidor de características próprias e bastante variadas, tanto em termos da composição química como da estrutura física.

Na atividade de incineração, diversos tipos de incineradores e de equipamentos de controle da poluição do ar são utilizados. As condições de operação também são diversas, com diferentes perfis de temperatura, concentrações de oxigênio e velocidade dos gases que podem resultar em diferenças significativas nas partições e nas eficiências de coleta dos metais.

Tabela 2.6 - Equipamentos de controle da poluição do ar e suas eficiências estimadas, de modo conservativo, no controle de metais tóxicos [2].

Equipamentos de Controle de Poluição do Ar	Eficiência de remoção do poluente (%)				
	Ba, Be	Ag	Cr	As, Sb, Cd, Pb, TI	Hg
Ciclone+Lavador seco+Prec. Eletrost.+Filtro de Mangas;	99	99	99	99	98
Filtro de Mangas	95	95	95	90	50
Filtro de mangas+Lavador (*)	95	95	95	90	50
Lavadores de varios tipos	50	50	50	40	30
Lavador Patentado (*)	95	95	95	95	80
Lavador Venturi, $\Delta P=20$ a $30''$ de H_2O	90	90	90	20	20
Lavador Venturi, $\Delta P=20$ a $30''$ de H_2O +Lavador (*)	97	97	97	96	80
Lavador Venturi, $\Delta P=60''$ de H_2O	98	98	98	40	40
Lavador+Lavador Ionizante (*)	95	95	95	95	85
Precipitador Eletrost.+Lavador	99	99	99	95	85
Prec. Eletrost. 4 estágios+Lavador Patentado					
Precipitador Eletrost. um estágio+Lavador	96	96	96	90	80
Prec. Eletrost. um estágio+Lav. patentado					
Precipitador Eletrost. Úmido+Lavador	99	99	99	97	90
Venturi $\Delta P=20''$ + Lavador iônico (*)					
Precipitador Eletrost., quatro estágios	99	99	99	90	0
Precipitador Eletrostático úmido	97	97	97	95	60
Precipitador Eletrostático, dois estágios	97	97	97	85	0
Precipitador Eletrostático, um estágio	95	95	95	80	0
Sistema seco, Filtro de Mangas	98	98	98	98	50
Lavador seco, Ciclone, Precipitador eletros. Um estágio	99	99	99	95	85
Lavador seco+Filtro de Mangas	99	99	99	95	90

(*) Foi assumido que o fluxo gasoso foi pré-resfriado. Se os gases não são resfriados adequadamente, a recuperação do mercúrio diminuirá, assim como a de cádmio e arsênio.

(**) O lavador ionizante é quase sempre usado com um resfriador à montante e lavador horizontal de recheio a jusante.

2.4 - Emissões de Subprodutos de Combustão

Os atuais padrões de incineração da Lei de Recuperação e Conservação de Recursos dos EUA (“RCRA”) tratam apenas da destruição e remoção dos principais compostos presentes no resíduo. Uma preocupação adicional de alguns cientistas e ambientalistas em relação à destruição térmica de resíduos perigosos é o possível impacto - na saúde humana e no meio ambiente - de emissões potencialmente perigosas, os Produtos de Combustão Incompleta ou PCIs.

Os PCIs podem ser definidos como sendo compostos orgânicos presentes nas emissões de incineradores, porém ausentes ou presentes em quantidades não detectáveis no combustível ou ar de alimentação do incinerador. No programa de teste da EPA mencionado anteriormente, os compostos eram considerados como sendo PCIs caso fizessem parte da lista de compostos orgânicos regulamentados (ou seja, lista do Appendix VIII do CFR Part 261 da EPA) e tivessem sido detectados nas emissões de chaminé, porém não encontrados no resíduo alimentado em concentrações maiores que 100 ppm.

Embora muitos dos testes de campo feitos em incineradores até o momento tenham tentado quantificar essas emissões de subprodutos, os dados têm sido considerados como sendo incompletos e insuficientes para os propósitos de uma avaliação completa de riscos. Grande parte dos esforços está sendo dirigida apenas à identificação dos compostos orgânicos. A comparação realizada entre a massa total de emissões de hidrocarbonetos e a soma das massas individuais de compostos orgânicos nelas identificados indica que apenas uma pequena parcela dos compostos teve sua identidade claramente determinada. Contudo, esforços têm sido feitos para identificar a composição da massa total de subprodutos de combustão.

Os subprodutos da combustão incompleta na incineração de resíduos perigosos são estudados desde a década de 70. Nos primeiros estudos em escala piloto para a destruição térmica do pesticida Kepone, encontrou-se emissões de hexaclorobenzeno e diversos outros “produtos filhotes” que já haviam sido previstas em estudos prévios em escalas de laboratório. Seguiram-se outros estudos semelhantes de destruição térmica para Bifenilas Policloradas e algumas dúzias de outros compostos.

Dellinger [6], em 1985, conduziu uma ampla revisão sobre as emissões de PCIs de incineradores de resíduos perigosos e concluiu que estas emissões eram causadas principalmente pelo afastamento temporal e espacial das condições nominais de operação das plantas. Entre as causas mais prováveis da emissão de subprodutos originados na combustão incompleta, o autor sugere a baixa temperatura dos gases, resultantes de sua passagem pelo resfriador, curtos tempos de residência na fornalha e altas razões localizadas resíduo/oxigênio provocadas por misturas pobres em microescala ou por sobrecargas de resíduos.

Embora os padrões de emissões de incineradores contemplados no RRCR da EPA não mencionem especificamente os subprodutos de combustão incompleta, este assunto foi considerado durante o processo de elaboração da regulamentação. A Fase I, de Janeiro de 1.981, propôs que os subprodutos de combustão incompleta fossem limitados a 0,01% da quantidade entrante de Principal Composto Orgânico Perigoso (PCOP) nos incineradores de resíduos perigosos. Embora esta proposta nunca tenha sido adotada, os adiantamentos recentemente propostos incluem um item para controlar PCIs, impondo limites e parâmetros em emissões de CO e HCs que poderiam assegurar a boa operação do equipamento.

Mesmo não promulgada, esta aproximação já está sendo implementada nos EUA e UE pelos licenciadores (pessoal das agências de meio ambiente responsáveis pelo licenciamento de incineradores). Pesquisadores, regulamentadores e ambientalistas têm discutido a questão dos PCIs, incluindo nesta discussão o estudo das várias formas de analisar, em campo, a performance real dos incineradores.

Os compostos nos efluentes gasosos eventualmente identificados como PCIs podem na realidade resultar de qualquer um dos seguintes fenômenos:

- (1) Compostos resultantes da destruição incompleta do Principal Composto Orgânico Perigoso (PCOP) tais como fragmentos destas substâncias químicas originais;
- (2) Novos compostos sintetizados na zona de combustão e a jusante desta como resultado da destruição parcial, seguida de reações de moléculas-radicais com outros compostos ou fragmentos de compostos presentes. Estas substâncias poderiam também resultar da

combustão incompleta de compostos presentes no resíduo e não listados no Apêndice 8 da EPA, do qual a Tabela 2.1 é um excerto. Este aspecto pode ser especialmente significativo onde combustível fóssil é usado como parte do calor entrante no processo de incineração e onde resíduos queimados em fornalhas industriais convencionais representam apenas uma fração da entrada térmica;

- (3) Qualquer composto relacionado no Apêndice 8 e presente no resíduo alimentado ao incinerador, porém não especificamente identificado como um PCOPs, e
- (4) Compostos de outras fontes, tais como poluentes presentes no ar ambiente que entram no sistema via ar de combustão. Em alguns testes de campo, compostos detectados nos efluentes da chaminé como PCIs foram identificados posteriormente como sendo provenientes de contaminantes (trilhametanos) da água de reposição do lavador.

Note-se que a variedade e a complexidade das fontes potenciais de PCIs torna difícil definir com exatidão o que sejam estes agentes poluentes.

A EPA examinou os subprodutos de combustão em 23 testes realizados em oito incineradores, nove caldeiras industriais e seis fornos industriais. Para fins de controle, as emissões de orgânicos das plantas de incineração foram comparadas às emissões das mesmas unidades quando estas queimavam apenas combustíveis fósseis.

Foram identificados nas emissões das chaminés 55 compostos incluídos no Apêndice 8, dentre os quais 28 voláteis e 27 semivoláteis. Estes e outros dados de emissões foram usados para criar uma relação de orgânicos que poderiam, potencialmente, ser emitidos por equipamentos queimando resíduos perigosos, conforme resumido na Tabela 2.7. As emissões destes compostos variaram de 0,09 a 13.000 ng/kJ de calor de entrada do combustor. A maior parte dos compostos era emitida, entretanto, na faixa de 10 a 100 ng/kJ. Somente nove das 23 plantas emitiram compostos identificados como perigosos em taxas que excediam a 100ng/kJ.

Tabela 2.7 – Substâncias orgânicas identificadas em testes de campo e que poderiam potencialmente ser emitidas por equipamentos que queimam resíduos perigosos [2].

Compostos voláteis	Compostos Semi Voláteis
1.1.1 – tricloroetano ^a	0 – diclorobenzeno
Benzeno ^a	Bis(2- etil hexil)ftalato ^a
Bromoclorometano	Hexaclorobenzeno
Bromodiclorometano	2,4,6 – triclorofenol
Bromoformio	Fluoranteno
Bromometano	0-nitrofenol
Cis – 1,4 – dicloro – 2 – buteno	p – diclorobenzeno
Cloreto de metileno ^a	Butil benzilftalato ^a
Clorobenzeno ^a	m – diclorobenzeno
Clorofórmio ^a	Dietilftalato ^a
Metil etil cetona	0 – clorofenol
Tetracloreto de carbono ^a	Fenol ^a
Tetracloroetileno ^a	2-4-dimetil fenol
Tolueno ^a	Naftaleno ^a
Tricloroetileno ^a	Dibutil ftalato ^a
	Pentaclorofenol
	Pireno
	Dimetil ftalato
	Mononitrobenzeno
	2,6 – tolueno di-isocianato

a – compostos encontrados com maior frequência

Entre os compostos da Tabela 2.7, os voláteis foram detectados como maior frequência e em concentrações significativamente maiores do que a dos semivoláteis. Os compostos que ocorreram com maior frequência e em maiores concentrações, ao todo nove voláteis e seis semivoláteis, estão indicados na Tabela 2.7. Destes, doze tiveram suas taxas de emissões determinadas para incineradores, caldeiras e fornos, para os quais havia dados disponíveis e suficientes para a comparação. Os dados da Tabela 2.8 mostram variações extremamente

amplas de um teste para outro o que os torna difíceis de utilizar para fins de previsão de níveis de emissões para todos os três tipos de equipamentos de combustão.

Tabela 2.8 – Taxas de emissões de compostos orgânicos emitidos por incineradores, caldeiras e fornos, determinados em testes de campo [2].

Compostos	Taxas de emissões (ng/kJ)					
	Incineradores		Caldeiras		Fornos Industriais	
	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa
Benzeno	87	2 – 980	30	0 – 300	580	290-1000
Tolueno	1,6	1,5 – 4,1	280	0 – 1200	B	B
Tetracloroeto de carbono	0,8	0,3 – 1,5	1,8	0 – 7,2	B	B
Clorofórmio	3,8	0,5 – 8,4	120	0 – 1700	B	B
Cloreto de metileno	2,2	0 – 9,6	180	0 – 5800	B	B
Tricloroetileno	5,2	2,3 – 9,1	1,2	0 – 13	1,3	0,7 – 2,8
Tetracloroetileno	0,3	0 – 1,3	63	0 – 780	B	B
1,1,1 – tricloroetano	0,3	0 – 1,3	7,5	0 – 66	2,4	dado único
Clorobenzeno	1,2	0 – 6,0	63	0 – 1000	152	33 – 270
Naftaleno	44	0,7 – 150	0,6	0,3 – 2,1	B	B
Fenol	7,8	0 – 16	0,3	0 – 0,8	0,02	0 – 0,05
Dietilftalato	3,7	2,8 – 4,8	0,4	0,04 – 1,6	B	B

B – sem informação

De modo geral, as concentrações de vários compostos voláteis mostraram-se maiores nas caldeiras do que nos incineradores, enquanto o inverso ocorreu com os compostos semivoláteis. Note-se, entretanto que a maior parte da massa dos PCOPs emitidos pelos incineradores de resíduos perigosos pertence à categoria dos compostos voláteis.

Como observado por Dempsey e Oppelt [2], embora exista uma grande dispersão em torno dos valores de emissões obtidos em diferentes testes, a comparação destes resultados com dados obtidos em equipamentos sem queima de resíduo sugere que existe uma pequena diferença entre as emissões inerentes à combustão de resíduo e à de combustível. Dados disponíveis sobre cinco compostos semivoláteis emitidos na incineração de resíduos

perigosos, resíduos municipais e plantas de geração de energia a carvão permitiram uma comparação entre estas fontes, conforme a Tabela 2.9.

Os quatro compostos de ftalato apresentados na Tabela 2.8 mostram emissões bastante similares para as três fontes. Estas emissões devem, entretanto, ser vistas com cautela, pois podem ser resultado de contaminação de laboratório. As emissões de naftaleno foram menores nas plantas de geração de energia a carvão do que nas outras duas fontes que incineravam resíduos.

Tabela 2.9 - Taxas de emissões de compostos semi-voláteis por incineradores de resíduos perigosos, incineradores de resíduos municipais e plantas de geração de energia elétrica a carvão.

Composto	Taxa de Emissão de Compostos Semivoláteis (ng/kJ)					
	Incinerador de Resíduo Perigoso		Incinerador de Resíduo Municipal		Termoelétrica a Carvão	
	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa
Naftaleno	17	0,3 – 150	71	0,4 – 400	0,5	0,06 – 1,8
Bis(2-etil-hexil)ftalato	4,6	0 – 21	4,6	0,4 – 12	7,6	0,2 – 2,4
Dietilftalato	1,2	0,04 – 4,8	0,5	0 – 0,09	2,8	0,4 – 5,7
Butilbenzoftalato	3,7	0,07 – 23	B	B	0,5	0,3 – 1,0
Dibutilftalato	0,3	0 – 1,1	3,9	1,5 – 7,6	3,0	0,09 – 8,7

B – sem informação

Na maioria desses estudos, contudo, somente uma parte das emissões mássicas de orgânicos foi identificada. Acredita-se que a maior parte da massa não identificada seja de hidrocarbonetos de C₁ a C₅, não clorados, vários dos quais tendem a ser menos preocupantes do ponto de vista de risco.

Testes feitos pela EPA com um incinerador de fornalha rotativa em escala real e sob regimes permanente e não permanente procuraram quantificar as emissões em massa de todos os orgânicos gerados. Logrou-se identificar de 53 % a 91% das emissões de orgânicos. Destas emissões identificadas, de 33% a 97% eram compostas por metano e etileno. Os autores

reconhecem que estes resultados são representativos apenas das emissões daquela planta em particular, mas acreditam que de modo geral uma grande percentagem das emissões de orgânicos são hidrocarbonetos não clorados, com baixa massa molecular. Reconhecem ainda que testes adicionais são necessários para uma caracterização mais completa das emissões, porém tais testes são bastante dispendiosos. Segundo os autores, o custo do teste descrito acima foi de aproximadamente US\$ 700.000,00.

estrutura próxima àquela das dioxinas, porém neste caso os dois anéis benzênicos são interligados por um anel de cinco lados, que contém um átomo de oxigênio.

Do ponto de vista de risco à saúde humana, as dioxinas e furanos especificamente nas suas formas “Tetra” (TCDD e TCDF respectivamente) e “Penta”(PCDD e PCDF) são os mais importantes.

A formação de dioxinas e furanos é dependente da presença de oxigênio, carbono, cloro e calor. Ambas as categorias de substâncias podem ser encontradas com certa frequência, embora geralmente em quantidades diminutas, em processos de combustão onde estes requisitos estão presentes.

Por vezes, dioxinas e furanos podem estar presentes em quantidades traços nos próprios resíduos incinerados e por causa de sua estabilidade térmica sobreviver ao processo de combustão se a temperatura não for suficientemente alta para sua destruição. A destruição térmica das dioxinas requer temperaturas acima de 900°C. Podem ainda ser produzidas durante o processo de incineração a partir de precursores como os bifenis policlorados, benzenos clorados, pentaclorofenóis etc... que são algumas vezes encontrados nos resíduos destinados à incineração [6]. Estudos recentes mostraram, entretanto que combustores de alta eficiência podem minimizar a formação de dioxinas e furanos policlorados no interior da zona de queima [7].

É possível que mesmo destruídas na região de temperatura elevada dos combustores, estas substâncias voltem a formar-se em regiões de temperaturas mais baixas, entre 300 e 400°C, tipicamente encontradas nos sistemas de tratamento de gases dos combustores industriais. Um destes mecanismos de formação, conhecido como Síntese De-Novo, prevê a formação de dioxinas a partir de reações elementares de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e cloro.

Existem ainda outros processos de formação de dioxinas e furanos em regiões de baixa temperatura, que envolvem a presença de particulado contendo carbono, HCl, O₂ e H₂O, possivelmente catalisados por óxidos metálicos e silicatos. Note-se que também aqui as condições são freqüentemente satisfeitas no interior dos sistemas de tratamento de gases.

Reações químicas dependem naturalmente de tempo de contato entre os reagentes e do tempo de residência que experimentam dentro da faixa de temperaturas adequadas. Assim o resfriamento controlado pode ser um meio efetivo de inibir a formação de dioxinas e furanos. As Figuras 2.3 e 2.4 mostram alguns mecanismos de formação de dioxinas e furanos.

Grande parte do interesse pelas condições em que são geradas as dioxinas e furanos está relacionada com a incineração de resíduos sólidos municipais, talvez em razão da importância crescente que esta prática vem assumindo como alternativa de disposição de lixo urbano e produção simultânea de energia, a ponto de ser mencionada pelo Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC como uma das alternativas para redução das emissões de CO₂ para a atmosfera [8].

Pode-se resumir os quatro principais mecanismos que explicam a emissão de dioxinas e furanos em incineradores como [7];

- 1 - Presença de dioxinas nos resíduos de alimentação;
- 2 - Formação na zona de combustão a partir de precursores clorados;
- 3 - Formação a baixas temperaturas a partir de átomos de C, H, O e Cl (síntese de-novo).
- 4 - Formação a baixas temperaturas na condensação de orgânicos e átomos de cloro sobre a superfície de particulados.

Figura 2.3 - Mecanismos de formação de TCDD e TCDF durante a combustão, a partir de precursores clorados [9].

Figura 2.4 - Mecanismo de formação de dioxinas e furanos nas regiões de baixa temperatura encontradas nos sistemas de limpeza e exaustão dos gases [9].

A formação e ou destruição de dioxinas é bastante dependente da temperatura e do oxigênio disponível. Conseqüentemente recomenda-se na região de combustão temperatura maior que 980°C, tempo de residência maior que um segundo e clara disponibilidade de oxigênio para assegurar a destruição ou inibir a formação de TCDDs e TCDFs. Na exaustão dos gases recomenda-se o resfriamento até 300°C em menos de 2 segundos, para evitar-se a formação de dioxinas e furanos. A redução na formação de particulados que se espera que seja proporcionada pela queima com enriquecimento de O₂, tem o potencial de reduzir a emissão de dioxinas.

Historicamente a maior atenção no que diz respeito aos efeitos tóxicos das dioxinas e furanos tem sido dada ao 2, 3, 7, 8 TCDD. Nos últimos 20 anos muito tem sido pesquisado sobre os efeitos deste poluente dentre os quais inclui-se o câncer e distúrbios reprodutivos demonstrados em animais de laboratório submetidos a doses bastante baixas. Note-se, entretanto que a extrapolação de estudos feitos com animais de laboratório para seres humanos pode ser bastante problemática, pois os efeitos são muito variados entre as espécies animais. Por exemplo, a Dose Letal 50% (DL50%) que causa a morte de 50% dos animais submetidos a teste é de 0,6 µg/kg de massa corporal para o porco da guiné e de 284 µg/kg

para o camundongo, uma variação de três ordens de grandeza [6]. Qual delas estaria mais próxima das condições humanas?

Embora alguns relatórios na literatura sugiram que este produto químico possa produzir efeitos similares em seres humanos, confirmações definitivas ainda são necessárias. Fingerhut et al., conduziu um estudo de mortalidade entre 5.172 trabalhadores de 12 plantas nos Estados Unidos que produziam produtos químicos contaminados com TCDD e não encontrou um acréscimo significativo de câncer neste grupo.

Diferentes dioxinas e furanos possuem diferentes efeitos sobre a saúde humana. Assim, para finalidade de comparação é definido um Fator de Toxicidade Equivalente - FET, onde a 2,3,7,8 TCDD, considerada a mais tóxica de todas as dioxinas recebe o valor 1 (Tabela 2.10). O efeito de misturas de várias dioxinas e furanos pode então ser avaliado através deste fator.

Vários estudos de risco de mortalidade conduzidos após a última revisão feita pela EPA na década de 80, sugeriram que doses de risco poderiam ser tão baixas como 0,01 pg de FET por kg de massa corporal por dia. Estimativas mais recentes elevam este número consideravelmente, para entre 3 e 6 pg FET/kg dia [1].

A EPA usa uma série de categorias para classificar um produto químico pelo peso de sua evidência como cancerígeno para o ser humano. Nestas categorias a 2,3,7,8 TCDD recebe a classificação B2. A seguir, são definidas estas categorias.

Grupo A: Compreende as substâncias para as quais existe evidência suficiente, a partir de estudos epidemiológicos, para comprovar uma associação de causa/efeito entre a exposição ao agente químico e o câncer.

Grupo B1: O peso da evidência da cancerogenicidade, baseado em estudos com animais é “suficiente”, mas a evidência de cancerogenicidade, baseada nos estudos epidemiológicos, é limitada.

Grupo B2: O peso da evidência de cancerogenicidade, baseada em estudos com animais, é “suficiente” mas os estudos epidemiológicos mostram uma “evidência inadequada” ou uma “ausência de dados”.

Grupo C: Há uma evidência limitada de cancerogenicidade em estudos com animais, mas não existem dados com seres humanos.

Grupo D: Não classificado como cancerígeno para os seres humanos por existirem apenas evidências inadequadas de seus efeitos em humanos e animais ou por não haver dados disponíveis.

Grupo E: Não é considerado cancerígeno para seres humanos.

Mais recentemente, alguns cientistas sugeriram que os padrões de saúde da Agência para o 2,3,7,8 TCDD (dose de referência 1 pg/kg dia) podem não ter suporte, tendo em vista as últimas evidências científicas. A EPA está conduzindo uma reavaliação da toxicidade do 2,3,7,8 TCDD.

Para estabelecer os riscos de outras dioxinas e furanos a EPA adotou um procedimento que compara a periculosidade e a dose-resposta de misturas complexas de dioxinas e furanos com a do 2, 3, 7, 8 TCDD. Este procedimento gera os Fatores de Equivalência de Toxicidade (FET ou TEF em Inglês), que permitem a conversão de qualquer congênere de dioxinas e furanos em uma concentração equivalente de 2, 3, 7, 8 TCDD. Em 1.989 atualizou-se este procedimento adotando a lista Internacional de FET (I-FET/89), parte da qual pode ser vista na Tabela 2.10. Note-se que toxicidade relativa de alguns dos outros 209 congêneres de dioxinas e furanos é altamente dependente dos isômeros específicos que a constituem. Observe-se, por exemplo, a relação entre o 2, 3, 7, 8 TCDD (FET=1,0) e seus isômeros identificados como “Outros TCDD” na Tabela 2.10 (FET=0).

Desde que o primeiro relatório sobre emissões de dioxinas e furanos em incineradores de resíduos sólidos municipais foi publicado por Olie et al. [28] em 1987, o número de estudos sobre o assunto cresceu muito, justificando a realização de vários simpósios e conferências

internacionais. Alguns dos estudos científicos pioneiros foram feitos por Buser et al. [11] em 1978, Eiceman et al. [12] em 1979, e Karasek [13], Bumb et al.[14], e Lustenhouwer et al.[15] em 1980.

Tabela 2. 10 – Fatores de equivalência de toxicidade para dioxinas e furanos, relativos ao 2,3,7,8 TCDD, conforme definidos pela EPA em 1989 [3].

Composto	I – FET/89
Mono-, Di-, e TriCDDs	0
2,3,7,8-TCDD	1
Outros TCDDs	0
2,3,7,8-PeCDD	0,5
Outros PeCDDs	0
2,3,7,8-HxCDD	0,1
Outros HxCDDs	0
2,3,7,8- HpCDD	0,01
Outros HpCDDs	0
OCDD	0,001
Mono-, Di-, e TriCDFs	0
2,3,7,8-TCDF	0,1
Outros TCDFs	0
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
Outros PeCDFs	0
2,3,7,8-HxCDF	0,1
Outros HxCDFs	0
2,3,7,8-HpCDF	0,01
Outros HpCDFs	0
OCDF	0,001

Em 1984 a EPA realizou testes de emissões de dioxinas e furanos em uma série de combustores industriais, incluindo alguns que utilizavam apenas combustível fóssil e madeira e outros que queimavam resíduos perigosos. Dentre estes últimos contava-se com seis incineradores dedicados, cinco caldeiras industriais, dois fornos de cimento e um forno de cal.

Além destes foram investigados um incinerador queimando resíduo de pentaclorofenol, três incineradores de Bifenilas Policloradas, alguns incineradores de resíduos municipais e de resíduos de serviços de saúde, e um incinerador em escala piloto utilizado para tratamento de solo contaminado com Bifenilas Policloradas (PCBs). As emissões de dioxinas e furanos de todas estas fontes estão sumarizadas na Tabela 2.11.

A dioxina 2, 3, 7, 8 TCDD não foi detectada em nenhum dos 10 testes em escala real dos incineradores de resíduos perigosos, nem nos três fornos industriais queimando resíduos ou Bifenilas Policloradas (PCBs). Na caldeira industrial D, por outro lado, detectou-se a presença desta dioxina em alguns dos testes, com uma concentração de 0,002 ng/Nm³ seco. O incinerador em escala piloto de solos contaminados registrou uma emissão de 0,003 ng/Nm³ seco.

Níveis detectáveis de PCDD (dibenzo-p-dioxinas policloradas) e PCDF (dibenzofuranos policlorados) foram encontrados em cinco dos incineradores de resíduos perigosos e em todas as cinco caldeiras industriais. Verificou-se que no geral os incineradores de resíduo municipal tinham os maiores índices de emissão de dioxinas, tanto no que diz respeito a 2,3,7,8 TCDD como às demais dioxinas e furanos. Em segundo lugar, vinham os incineradores de resíduos hospitalares. Estes fatos talvez possam ser explicados pela natureza heterogênea dos resíduos queimados em ambos os tipos de incineradores e por sua composição, normalmente rica em plásticos e outros materiais que contém cloro.

Tabela 2.11 - Emissões de dioxinas e furanos em plantas de destruição térmica [4].

Tipo de instalação	Tipo de resíduo ^a	Emissões (ng/m³, 20°C, seco, 7% O₂)				Total anual ^{b,c} (g/ano)	Ref.
		2,3,7,8 – TCDD	PCDD	PCDF	Total ^b		
Incineradores de Resíduos Industriais							
Câmara fixa	G/P (PCP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	184
Comercial	G/P (RP)	NDe	70	70	17,7	1,95	107
Comercial câmara fixa, 2 câmaras, injeção líquida	G/P (RP)	NDe	1,7	1,7	0,57	0,02	107
Comercial, forno rotativo, injeção líquida	G ^e (RP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	107
Dedicado, utilização em navio.	G/P (PCB)	NDe	NDe	NDe	0,3	0,16	185
Dedicado, forno rotativo e injeção líquida em paralelo	G (RP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	107
Dedicado, injeção líquida	G (RP)	NDe	7,3	7,3	0,93	0,02	107
Dedicado, injeção líquida	G (RP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	107
Dedicado, injeção líquida	G/P (PCB)	NDe	9,9	9,9	1,63	0,81	186
Forno rotativo, injeção líquida	G/P (PCB)	NDe	2,1	2,1	0,39	0,12	186
Piloto, forno rotativo	G/P (PCB)	0,003	3,18	3,18	0,073	0,001	187
Incineradores de Resíduos Municipais							
A	G/P (RMu)	0,5	202	202	22,22	24,70	179
B	G/P (RMu)	20,2	9022	9022	2628,9	729,79	179
C	G/P (RMu)	NR	93,3	93,3	9,07	NDi	179
Combustível resíduo (ABS/FT)	G/P (RMu)	NDI	0,375	0,375	0,05	NDi	188
D	G/P (RMu)	0,6	117	117	140,2	74,00	179
E	G/P (RMu)	12,4	4122	4122	1704	142,66	179
F	G/P (RMu)	NR	194	194	34,8	NDi	188
Queima “in natura” (ABS/FT)	G/P (RMu)	NDI	1,19	1,19	0,079	NDi	188
Queima “in natura” (ABS/PE)	G/P (RMu)	NDI	60,4	60,4	1,159	NDi	188

Tabela 2.11 - Continuação

Incineradores de Resíduos Médicos							
W (sem ECP)	G/P (RM)	3,79	3740	3740	123,16	1,44	189
k (sem ECP)	G/P (RM)	12,3	14300	14300	435,18	3,84	189
B (Venturi/leito de recheio)	G/P (RM)	0,07	342	342	7,59	0,30	189
A (injeção de cal/FT)	G/P (RM)	0,11	1655	1655	10,81	0,14	189
Fornos em Co-Processamento de Resíduos							
Forno Cal	G/P (PCP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	183
Forno Cimento	G (RP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	181
Forno Cimento	G (RP)	NDe	NDe	NDe	NDe	NDe	182
Caldeiras em Co-Processamento de Resíduos							
Industrial, aquatubular	G/P (RP)	NDe	NR ^g	NR ^g	10,5	0,84	180
Industrial, aquatubular / E	G/P (RP)	NDe	0,14	0,14	0,01	0,0026	180
Industrial, aquatubular / L	G/P (RMu)	NDe	2,5	2,5	0,336	NDI	179
Industrial, aquatubular, chama tangencial / M	G/P (RP)	NDe	0,81	0,81	0,11	NDi ^h	180
Industrial, sistema convertido / D	G/P (RP)	NDe-- 0,002	0,24- 5,5	0,24- 5,5	0,45	0,12	180

a - RP = Resíduos Perigosos; PCB = bifenilas policlorados; PCP = pentaclorafenol; RM = Resíduo Médico; RMu = Resíduo Municipal. G = análise feita no efluente gasoso; P = análise feita no material particulado.

b - Calculado pelo método dos Fatores de Equivalência de Toxicidade Internacional/89 (I-FET/89). No caso da não disponibilidade de dados do isômero específico, foram considerados os isômeros homólogos mais tóxicos.

c - Assume-se 8160 horas de operação por ano.

NDe = não detectado.

NR = não relatado.

NDi = não disponível.

ABS/FT = absorvedor tipo "spray drier" / filtro de mangas.

PE = precipitador eletrostático.

Do ponto de vista de risco à saúde humana, o que realmente importa é a toxicidade total da massa de dioxinas e furanos, representada pelo I-FET/89 (ver Tabela 2.10) e avaliada em função dos isômeros presentes. Quando informações sobre estes isômeros não puderam ser obtidas nos testes, foram utilizados seus homólogos mais tóxicos na composição do índice.

No caso de incineradores de resíduos perigosos, utilizou-se a emissão daqueles queimando PCBs (bifenis poli clorados), que são as mais altas, para realizar uma avaliação dos riscos de câncer a que estariam expostas pessoas próximas a estas emissões. Tomando por base uma expectativa de vida de 70 anos e utilizando a Metodologia de Exposição por Inalação de $1,8 \times 10^{-5}$ e $3,9 \times 10^{-7}$ concluiu-se que não haveria riscos significativos.

Quando se considera o incinerador de resíduos municipais, deve-se notar que a emissão relativamente elevada com que estas instalações aparecem na Tabela 2.11 podem ter sido substancialmente alteradas nos modernos incineradores de lixo urbano construídos na Europa, onde tipicamente estas emissões ficam abaixo de $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ conforme declarado durante a visita a uma destas instalações [16].

2.6 - Resíduos

Resíduos são gerados tanto por causa de processos que convertem materiais não perigosos em substâncias perigosas como também pela concentração destes materiais, já previamente existentes. Estes resíduos podem estar na forma gasosa, líquida ou sólida.

Algumas indústrias, como têxtil, papel e couro produzem resíduos típicos, já bastante conhecidos e que não variam muito de uma empresa para outra. A indústria química, por outro lado, pode ter milhares de tipos diferentes de rejeitos e mesmo apresentar bastante variação no resíduo da fabricação de um mesmo produto, pois diversas técnicas e matérias primas podem ser utilizadas. A Tabela 2.12 mostra alguns dos produtos considerados perigosos utilizados pela indústria, os resíduos gerados e os métodos de disposição utilizados.

Tabela 2.12 – Materiais perigosos utilizados pela indústria, volume e qualidade dos resíduos gerados e seus métodos de disposição.[7]

Indústria	Propriedade dos produtos usados					Propriedade dos produtos produzidos					Material Tóxico Usado					Material Tóxico Produzido					Disposição				Resíduos Tóxicos Produzidos				
	C	E	F	R	P	C	E	F	R	P	S	H	G	O	I	S	H	G	O	I	DW	SEA	CON	AEC	S	H	G	O	I
Mineração	X	X		X									X	X											X	X			X
Alimento			X							X				X															
Textil	X		X		X						X	X		X											X		X		
Papel e Derivados																													
Cloro-Soda	X		X																		X					X		X	
Álcalis e Cloro						X						X					X	X			X					X			X
Cíclicos intermediários	X	X	X			X	X	X			X	X	X	X	X		X	X			X	X	X		X	X	X	X	X
Química Orgânico	X	X	X			X	X	X									X	X			X	X	X		X	X	X	X	X
Química Inorgânico	X		X			X	X	X			X	X		X	X	X		X		X	X	X	X		X	X	X	X	X
Material Plástico	X	X	X			X	X				X		X	X	X			X			X	X	X		X	X	X		
Drogas	X		X	X	X				X		X	X		X	X		X	X	X				X	X		X	X	X	X
Sabão	X		X			X					X			X	X			X									X		
Pintura			X					X			X			X	X			X	X			X			X		X	X	X
Agrícola Química	X	X	X			X	X				X	X		X	X		X	X	X		X	X	X		X		X	X	X
Explosivos	X					X	X				X			X	X			X	X				X				X	X	X
Petróleo	X	X	X			X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X
Tingimento de couro	X		X								X	X		X	X										X		X	X	X
Asbestos														X				X								X		X	X
Altos Fornos e Aço	X													X	X							X			X	X	X	X	X
Metais não Ferrosos	X													X	X			X								X		X	X
Serviços de Metais	X		X								X	X		X								X			X	X			X
Depto da Defesa	X	X	X				X	X	X		X	X		X	X		X				X	X		X	X	X	X	X	X
Energia Atômica	X			X				X						X	X						X		X		X	X	X	X	X
Aeronautica Especial																													
Administração	X	X	X			X	X				X		X	X							X		X		X		X	X	X
Consumidor	X	X	X	X	X						X	X		X	X							X			X	X	X	X	X

Legenda

C Corrosivo - E Explosivo - F Inflamável - R Radioativo - P Patogênico -

S Solventes Tóxicos - H Metais Tóxicos - G Gases Tóxicos - O Orgânicos Tóxicos - I Inorgânicos

DW Poço Profundo - SEA Latão em alto mar - CON Disposição por terceiros AEC - Disposição Radioativa

No ambiente urbano, o resíduo é bastante variado, tanto de uma região para outra como em sua composição propriamente dita. A Tabela 2.13 mostra a composição típica do resíduo doméstico urbano nos EUA. Note-se a presença de materiais combustíveis de bom poder

calorífico, representados por papel, plásticos, tecido, couro e madeira que somam mais de 50 % da massa de resíduo.

Tabela 2.13 – Composição típica do resíduo urbano nos EUA [17].

Composição típica do resíduo urbano (EUA)	% em massa
Papel	41,0
Vidro	8,2
Metal	8,7
Plástico	6,5
Tecido, Couro, Madeira	8,1
Alimentos	7,9
Resíduo de jardim	17,9
Outros	1,6

Além da incineração como método de disposição de resíduos, existem outros processos que podem ser aplicados para esta finalidade, entre os quais inclui-se:

- Tratamento Químico
- Tratamento Biológico
- Tratamento Físico

Também é possível evitar-se ou reduzir-se a produção de resíduos através da modificação de processos, como por exemplo:

- Eliminar totalmente o processo (exemplos: DDI, CFC, etc...);
- Modificar o processo;
- Relocar o processo;
- Utilizar tecnologia de controle apropriada;
- Utilizar uma combinação dos itens anteriores.

A decisão sobre o método, processo e intensidade do tratamento do resíduo depende bastante dos limites impostos por três considerações principais:

- 1 - Limitação legal (Seção 2.6);
- 2 - Limitação da sociedade, imposto por pressão da comunidade;
- 3 - Limitação econômica, imposta pela pressão do mercado.

A Tabela 2.14 ilustra alguns dos processos disponíveis e sua aplicabilidade de acordo com a natureza do resíduo a ser tratado. A forma final do resíduo tratado é mostrada na Tabela 2.15.

A incineração é considerada hoje um método de eliminação de resíduos por ter capacidade para destruir o material original e produzir muito pouco volume de resíduo pós-processo, sendo este na sua maioria inerte. Os custos de operação, entretanto ainda são relativamente altos o que pode exigir outras opções de tratamento ou pré-tratamento. Isto pode ser feito através da redução do volume ou da remoção de inorgânicos, principalmente metais, que encarecem a disposição final de cinzas e escórias.

Tabela 2.14 – Alguns métodos e processos de tratamento de resíduos [7].

Processos	Líquido, fase única				Duas fases	
	Sólido	Inorgânico	Orgânico	Mistura	Lama	Lodo
Separação de fases						
Filtração	n	n	n	n	s	n
Sedimentação	n	n	n	n	s	n
Floculação	n	n	n	n	n	n
Centrifugação	n	n	n	n	s	n
Destilação	n	n	n	n	s	s
Evaporação	n	n	n	n	s	s
Flotação	n	n	n	n	s	n
Ultrafiltração	n	n	n	n	n	n
Precipitação	n	n	n	n	n	n
Separação de Componente						
Troca de Íons	n	s	s	s	n	n
Troca Líquida de Íons	s	s	s	n	s	s
Cristalização	n	s	s	n	s	s
Osmose Reversa	n	s	n	s	n	n
Adsorção de Carbono	n	s	n	s	n	n
Adsorção com Resina	n	s	n	s	n	n
Eletrodíálise	n	s	n	s	n	n
“Stripping” com ar	s	n	s	s	s	n
“Stripping” com vapor	s	n	s	s	s	n
“Stripping” com amônia	n	s	n	n	n	n
Ultrafiltração	n	s	s	s	n	n
Extração de Solvente	p	s	s	s	n	n
Destilação	n	s	s	s	s	s
Evaporação	n	s	s	s	s	s
Transformação Química						
Neutralização	n	s	s	s	s	s
Precipitação	n	s	s	s	n	n
Hidrolise	p	n	s	s	s	s
Oxidação	n	s	s	s	n	n
Redução	n	s	s	s	n	n
Ozonólise	n	s	s	s	n	n
Calcinação	n	s	s	s	s	s
Eletrólise	s	s	n	s	n	n
Microondas	n	n	s	s	n	n
Biológico	n	n	s	s	s	s
Catálise	n	s	s	s	n	n
Fotólise	n	n	s	s	n	n

s – sim, tratamento aplicável

n – não

p - possível

Tabela 2.15 – Forma final dos resíduos tratados segundo diversos processos [7].

Processo de Tratamento		Características Finais do Resíduo na Saída		
Tipo	Processo	Forma	Característica	Etapas Seguintes
Separação de fase	Filtração	Lodo Líquida	15-20% sólido 500-5000 ppm total dissolvido	Aterro, calcinação Separação
	Sedimentação Centrifugação	Lodo Líquida	2-15% -Sólido 10-200 ppm sólido suspensos	Decantação
	Flotação	Estabilizado Líquida	Espuma Solução	“Skimming” arraste de superfície
	Floculação	Lodo	Partículas	Sedimentação, Filtração Centrifugação
	Destilação	Lodo Líquida	Sólidos Solvente puro	Calcinação venda
	Evaporação	Sólido Líquida	Condensado	Recuperação Disposição
Separação componentes Inorgânicos	Troca Iônica	Líquida	Solução Concentração de Componentes perigosos	Precipitação
		Líquida	Água purificada com ppm de Componentes perigosos	
	Troca de Íon	Líquida	Solução Concentração de	Descarga
	Líquido		Componentes perigosos	Precipitação
		Líquida	Água purificada com ppm de Componentes perigosos	
	Absorção Carbônica	Sólido	Adsorção em Carbono	Descarga Regeneração Química
		Líquida	Água Purificada	Descarga
	Osmose Reversa Eletrodialise	Líquida	Solução concentrada de compostos perigosos	Precipitações, eletrolise, reciclo
		Líquida	Solução Purificada TSD > 5ppm	Tratamento de água
	Cristalização	Líquida	Concentração de sais 100-500 ppm	Precipitação
		Líquida	Fluxo Diluído	Tratamento de água
		Lodo Líquida	Gelo Purificação ~100 TSD	Recuperação Tratamento de água

Tabela 2.15 – Continuação

Orgânicos	Adsorção de Carbono	Sólido	Adsorver em Carbono	Térmico ou regeneração química
	Adsorção de Resina	Líquida	Água Purificada	Descarga
		Sólido	Adsorção em Resina	Regeneração do solvente
	Stripping à vapor	Líquida	Água Purificada, <10ppm de orgânico	Tratamento de água
		Líquida	Concentração de orgânicos voláteis	Incineração
	Extração de Solvente	Líquida	Diluição (50 + 100 ppm de orgânicos)	Tratamento de água
		Líquida	Solução concentrada de compostos perigosos	Extração de Solvente
	Destilação	Líquida	Líquido purificado (<10 ppm de compostos perigosos 8)	Reciclo
		Lodo	Lodo de Fundo	Incinerador
	Neutralização	Líquida	Líquido puro	Venda
Transformação Química	Precipitação	Sem Mudança		
	Precipitação	Líquida	Sobrenadante de precipitados	Depende da composição
	Oxidação	Líquida	CO ₂ , H ₂ O, e produtos oxidados	Depende da composição
	Ozônio	Sólido	Óxidos e resíduos	Aterros
	Calcinação	Gás	Voláteis (CO ₂ , NO _x , SO _x)	Lavadores úmidos
	Hidrolise	Líquida	Mistura que pode ser tóxico ou não	Recuperação
	Eletrolise	Lama ou Lodo		
	Fotolise	Líquida	Solução de foto de composição	Depende da natureza do produto
	Descarga de microondas	Gás	Similar aos Incineradores	Lavadores
	Catalise	Depende da reação		
Tratamento Biológico	Lodo Ativado	Líquida	Água Purificada	Descarga
	Lagoa areada Anaeróbico	Lodo	Metais pesados	Calcinação
		Líquida	Água Purificada	
		Lodo		Descarga de Incineração
	Compostagem	Gás		
		Lodo	CO ₂ metano	Combustível
		Líquida	Metais	Calcinação
			Orgânicos	Separação

2.7 – Exigências Ambientais Legais

As legislações e normas vigentes no Brasil acompanham de perto as diretrizes estabelecidas por outros países onde as legislações pertinentes à incineração de resíduos sólidos foram evoluindo de acordo com o maior grau de desenvolvimento da própria tecnologia e talvez mais importante, em função de pressões da sociedade junto às autoridades no sentido de restringir ao máximo as fontes poluidoras.

No Brasil, a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), define que o processamento e a destinação final de resíduos tóxicos ou perigosos dependem de estudo de impacto ambiental. Dos incineradores é exigido que operem dentro de normas cuja definição cabe às secretarias estaduais de meio ambiente. Cabe ainda a estes órgãos emitir as licenças de funcionamento e realizar a fiscalização dos processos.

Nos estados brasileiros onde já existem normas que fixam os parâmetros de desempenho das instalações de incineração, estes são verificados individualmente em queima experimental para que o incinerador possa entrar em operação normal, ou seja obter sua licença de operação. Esta licença é válida para uma certa capacidade e um certo número de resíduos. Se a instalação decidir queimar um resíduo ainda não especificado em sua licença, novo teste com aquele resíduo deverá ser feito.

Os parâmetros mais importantes em uma queima experimental são:

a) Eficiência de Destruição e Remoção (EDR), Eq. (1);

$$EDR = 100 (m_{PCOPe} - m_{PCOPs}) / m_{PCOPe}$$

m_{PCOPe} = taxa de alimentação do Principal Composto Orgânico Perigoso (PCOP) em (kg/h);

m_{PCOPs} = taxa de descarga de saída do PCOP (kg/h).

A legislação brasileira especifica, através da listagem N-4 da NBR 10.004, quem são os PCOP, em geral substâncias que são de difícil destruição.

b) Os padrões de emissões no efluente gasoso, na sua maioria oriundos das atuais normas sobre Incineração de Resíduos Sólidos Domiciliares, levam em consideração as emissões gasosas propriamente, e as emissões de materiais particulados. São as seguintes as substâncias, sobre as quais são estabelecidos limites:

Emissões de Gases:

- Monóxido de Carbono (CO)
- Gases Ácidos:
 - Ácido clorídrico (HCl);
 - Ácido fluorídrico (HF);
 - Óxidos de nitrogênio (NO_x);
 - Óxidos de enxofre (SO_x).

Emissões de Material Particulado:

- Metais, são subdivididos em três classes pela legislação brasileira e da maioria dos países Europeus:

Classe I: mercúrio*, cádmio*;

Classe II: arsênio*, cobalto, níquel*, selênio*, berílio*, telúrio;

Classe III: chumbo*, cromo*, cobre*, zinco*, manganês, potássio, vanádio*, sódio, alumínio, magnésio, ferro, prata, fósforo, silício, titânio, boro, bário, antimônio*, bismuto, estanho, molibdênio e cálcio.

* Metais considerados de maior preocupação para a saúde e o ambiente segundo a CCREM (Canadian Council of Resource and Environment, 1991).

- Orgânicos:

Policlorodibenzo – p - dioxinas (PCDDs)

Policlorodibenzo - furanos (PCDFs)

Clorobenzenos (CBs)

Policlorobifenis (PCBs)

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs em Inglês)

A Tabela 2.16 mostra os padrões de emissões estabelecidos pela CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental para as instalações de incineração no estado de São Paulo, considerando os materiais acima e a capacidade dos incineradores.

Tabela 2. 16 - Limites legais de emissões estabelecidos pela CETESB para instalações de incineração em função de suas capacidades.

Poluente	Emissões em base seca com 7% de O ₂ nos gases efluentes ¹		
	Capacidade < 200 kg/dia	Capacidade de 200 a 1500 kg/dia	Capacidade > 1500 kg/dia
Material particulado	120 mg/Nm ³	70 mg/Nm ³	50 mg/Nm ³
Monóxido de Carbono CO	125 mg/Nm ³	125 mg/Nm ³	125 mg/Nm ³
SO _x (expresso em SO ₂)	250 mg/Nm ³	250 mg/Nm ³	250 mg/Nm ³
NO _x (expresso em NO ₂)	400 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³
Ácido Clorídrico HCl	100 mg/Nm ³ ou 1,8 kg/h	100 mg/Nm ³ ou 1,8 kg/h	70 mg/Nm ³
Ácido Fluorídrico HF	5 mg/Nm ³	5 mg/Nm ³	5 mg/Nm ³
Substância Classe I ²	0,28 mg/Nm ³	0,28 mg/Nm ³	0,28 mg/Nm ³
Substância Classe II ³	1,4 mg/Nm ³	1,4 mg/Nm ³	1,4 mg/Nm ³
Substância Classe III ⁴	7,0 mg/Nm ³	7,0 mg/Nm ³	7,0 mg/Nm ³
Dioxinas e Furanos ⁵	-	0,14 ng/Nm ³	0,14 ng/Nm ³

1 – condições aplicáveis desde que não haja injeção de oxigênio puro

2 - somatório das emissões de Cd, Hg e Tl

3 - somatório das emissões de As, Co, Ni, Se, Te

4 - somatório das emissões de Sb, Pb, Cr, Cn, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rh, Va, Sn

5 - em 2, 3, 7, 8 TCDD FET (toxicidade equivalente)

TABELA 2.17 – COMPARAÇÕES DE LIMITES DE EMISSÃO GASOSA

PAÍS			Suíça	Alem.	Grã Bret	Holanda	Europa	Suécia	França	Canadá	Dinam.	Japão	Austrália	EUA	Brasil
FONTES			A	A,B,C	D, L	A,C,E	A,C,E,HE	E,G	F	J	K	A	A	L,M,N,O	A
NORMA			CB GW	17Bim SchV	IPR5/3	NL GW	EG Richttnien	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	LRG-K	40CFRR60	CONAMA 08/90
ANO			Mar/90	Dez/90	Abr/90	1989	Jun/89	1986	1986	1991	(ni)	(ni)	Jul/88	(ni)	06/12/90
ENQUADRAMENTO			Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor		Valor		Para	Valor	Valor	Caldeiras
			Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	(ni)	Médio	(ni)	Grandes	Médio	Médio	Fornos
			Diário	Diário	Diário	Horário	7 dias	Mensal		4 horas		Cidades	Diário	4 horas	Incinerad.
PORTE				>		>								> 250	> 70 Mw
			(ni)	750 kg/h	(ni)	5 ton/h	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	Ton/dia	
CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA DAS EMISSÕES			273 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	298 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	273 ° K	298 ° K
			101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3 kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa	101,3kPa
GRUPO	COMPOSTO	UNID (2)	11% O ₂	11% O ₂	11% O ₂	11% O ₂	11% O ₂	10% O ₂	7% O ₂	11% O ₂	10% O ₂	12% O ₂	11% O ₂	7% O ₂	(ni)
4P	Particulados	Mg/m	20	10	30	5	30	20	50	20	40	30	25	24,5	(14)
	Opacidade	%	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	5%	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)
COMPONENTES DO GÁS	CO	mg/m ³	(ni)	50 ⁽¹⁾	100	50	100 ⁽¹⁾	(ni)	0,1%	57	100	(ni)	100	100ppm	(ni)
	Res. Org	mg/m ³	20	10	20	10	20	(ni)	10 ppm	(ni)	(ni)	(ni)	20	(ni)	(ni)
	SO ₂	mg/m ³	50	50	300	40	300	200	(ni)	260	300	20ppm	100	30ppm	2.000 ⁽⁶⁾
	HCl	mg/m ³	20	10	30	10	50	100	100	75	100	50ppm	15	25ppm	(ni)
	HF	mg/m ³	2	1	2	1	2	1	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	0,7	(ni)	(ni)
	Nox	mg/m ³	80 (NO ₂)	200(NO ₂)	350	70	(ni)	400	(ni)	400	(ni)	100ppm	100	150ppm	(ni)

INORGAN. NOCIVO	Classe I –Hg	mg/m³	0,1	0,05	0,1	0,05	Cd + Hg	0,08	0,3	(ni)	(ni)	(ni)	0,1	0,08	(ni)
	Classe I – Cd	mg/m³	0,1	0,05	0,1	0,05	< 0,2	0,08	0,3	(ni)	(ni)	(ni)	0,1	0,2	(ni)
	Classe II ⁽⁸⁾	M g/m³	(ni)	0,5	1	1	Ni+As<1	(ni)	1,0(As)	(ni)	(ni)	(ni)	1	(ni)	(ni)
	Classe III ⁽⁷⁾	mg/m³	(ni)	0,5	1	1	Soma < 5	0,5	5	(ni)	(ni)	(ni)	1	Pb<0,2	(ni)
PCDD/F	TCDD TEQ	ng/m³	(ni) ⁽⁴⁾	0,1 ⁽⁴⁾	1	0,1 ⁽⁵⁾	(ni)	0,1 ⁽⁵⁾	(ni)	0,5	(ni)	(ni)	0,1	13 ⁽³⁾	(ni)
QUEIMA	CEM		(ni)	(12)	(ni)	(ni)	(10)	(ni)	(11)	(11)	(ni)	(ni)	(9)	(ni)	(ni)
	Tpt Mínima	° C	800	850	850	(ni)	850	(ni)	(ni)	1000	(ni)	(ni)	(ni)	1000	(ni)
	Tempo Resid	Seg	(ni)	2	(ni)	(ni)	2	(ni)	(ni)	1	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)
	Mínimo O ₂	%	(ni)	6	(ni)	(ni)	6	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	(ni)	6	(ni)
	(1) – valor médio para 1 hora (2) – condição da referência (3) – dioxinas totais (4) – NATO (5) – EADON não informado						(6) – g/10 ° Kcal- Óleo Comb. ou Carvão Mineral (7) – Sb, Pb, Cr,CN, F, Cu, Min, Pt, Pd, Rh, V, Sr) (8) – As, Co, Ni, Se, Te (9) – Pó, SO2, CO, CO2, O2, Temperaturas (10) - Pó, HCl, CO, CO2, SO2, HF, CO2, Temp, Valores (11) - Opacidade, O2, CO, HCl e Temperaturas (12) - Todas conc. de emissões de vol. O ² três temperaturas, vol, gases de Combustão, umidade								

2.8 – Recuperação de Energia nos Processos de Incineração

A recuperação de energia durante a incineração de resíduos é uma prática de aplicação crescente em todo o mundo, embora mais notadamente em países da Europa incluindo Inglaterra, Alemanha e países escandinavos, e da Ásia, dos quais o mais importante é o Japão [19].

Tecnicamente esta é uma prática que possui aspectos ambientais positivos, dentre os quais o mais importante talvez seja a redução na emissão de gases estufa. Isto se dá de duas maneiras. A incineração, ao contrário do que ocorre durante a disposição de resíduos orgânicos nos aterros sanitários não emite metano, pois na incineração praticamente todo o carbono é oxidado a CO_2 . Nos aterros, cerca da metade do carbono gaseificado do resíduo atinge a atmosfera como metano (CH_4) e mais ou menos o mesmo valor como CO_2 . O metano tem um efeito estufa (“radiative forcing”) cerca de sete vezes maior do que o do carbono [8] e, desta forma, considerando-se a proporção CO_2/CH_4 mencionada acima para os dois processos, é fácil perceber-se que o efeito estufa produzido pela incineração será cerca de quatro vezes menor do que o da disposição em aterros sanitários.

Considerando-se agora a recuperação da energia na incineração este benefício é ainda mais expressivo e a emissão de CO_2 pode ser considerada nula ou mesmo negativa quando levamos em conta que uma quantidade energeticamente equivalente de combustível fóssil deixa de ser queimada. Observe-se ainda que na incineração de lixo municipal, boa parte do material orgânico é composto por papéis, restos vegetais e de madeira que tem origem biológica renovável e conseqüentemente produzem balanço nulo de CO_2 .

Os aspectos ambientais negativos da incineração, que de modo geral já foram bastante discutidos acima não são substancialmente modificados quando é feita a recuperação da energia dos gases de combustão e podem ser adequadamente controlados pelo uso de uma instalação bem construída, operada e mantida.

A principal alteração introduzida pela recuperação de energia na incineração é a troca do resfriamento súbito dos gases, tipicamente feito na entrada do sistema de tratamento de gases

das plantas sem recuperação, por um resfriamento mais gradual que ocorre nas superfícies de transferência de calor dos incineradores que fazem a recuperação. Como as superfícies que fazem a troca de calor devem estar presentes na câmara de combustão para possibilitar a manutenção da temperatura correta e, ao mesmo tempo, permitir a obtenção do máximo rendimento térmico no processo, são aumentadas também as chances de existência de zonas frias na região onde ocorre a combustão.

Nos incineradores sem recuperação de energia, as superfícies de transferência de calor estão ausentes da fornalha e o controle da temperatura é feito através do excesso de ar. Isto torna a temperatura da fornalha mais uniforme e o processo mais imune aos efeitos de regiões frias que podem favorecer as emissões de HCs e CO e assim dificultar o controle da emissão de dioxinas, que depende criticamente da taxa de resfriamento dos gases para coibir a “Síntese de Novo”.

Os incineradores de lixo municipal com recuperação de energia são possivelmente as instalações que apresentam os maiores desafios para o controle de emissões em razão da heterogeneidade do resíduo e de seu baixo poder calorífico, associados com a presença de superfícies frias na fornalha. Entretanto, estas plantas emitem hoje quantidades muito pequenas de poluentes. Suas emissões ficam sensivelmente abaixo do exigido pelas normas Européias, inclusive no que diz respeito a dioxinas como pôde ser verificado durante visita a uma destas plantas em Billingham, Inglaterra, em Setembro de 2001 [16].

2.9 – Adição de Oxigênio Puro ao Processo de Incineração

A literatura sobre a utilização de oxigênio em processos de incineração é pouco numerosa, contando com apenas alguns trabalhos na área acadêmica e industrial.

Dentre os trabalhos realizados em escala piloto pode-se citar Romano e Baukal [20], que mostram experimentalmente que a descarga de NO durante a combustão de gás natural pode ser diminuída se O_2 é adicionado ao processo, de modo a resultar em concentrações acima de 60% no oxidante. O combustível utilizado tinha cerca de 0,4% de N_2 e o oxigênio possibilidade de conter até 0,5% de nitrogênio. A fornalha piloto trabalhava com pressão

interna positiva, para evitar infiltração de N_2 atmosférico, e tinha uma de suas paredes resfriada a água para possibilitar controle da temperatura, pois sob condições estequiométrica e adiabática, a temperatura poderia chegar à cerca de 2800 °C.

A Figura 2.5 sugere que a relação entre a produção de NO e a adição de O_2 puro ao processo é uma função com um ponto de máximo para uma concentração em torno de 60% de O_2 no oxidante.

Figura 2.5 – Descarga de NO normalizada pela taxa de energia utilizada na fornalha em função da concentração de O_2 no oxidante [20].

Este comportamento pode ser explicado por dois mecanismos de efeitos opostos. No primeiro, que predomina para baixos valores de enriquecimento de oxigênio, o aumento de temperatura decorrente da adição de O_2 resulta em maior produção de NO_x térmico, que é uma função exponencial da temperatura com crescimento acentuado a partir de cerca de 900°C. No segundo caso, que domina o processo para concentrações de O_2 no oxidante maiores do que 60%, a emissão de NO_x é reduzida pela escassez relativa de N_2 disponível. Em um caso extremo onde apenas O_2 puro é utilizado na combustão, a única possibilidade de produção de NO_x é a partir da presença de nitrogênio no próprio combustível, o que, de fato, aparece nos

dados dos autores.

Note-se ainda que havendo menor quantidade de nitrogênio no oxidante há menor perda térmica na exaustão. Isto permite a utilização de menor quantidade de combustível o que por sua vez reduz a emissão de NO por unidade de energia utilizada na fornalha.

Os autores não detectaram variação na emissão de NO por unidade de energia liberada na fornalha quando variaram a taxa de queima. Isto foi válido tanto para ar quanto para 100% de O₂ como oxidante. Naturalmente, neste último caso a emissão de NO ficou restrita ao N₂ presente no próprio combustível e foi uma ordem de magnitude menor do que com ar.

Romano e Baukal mencionam três experiências industriais em que a adição de O₂ trouxe benefícios ao processo. Duas destas experiências envolveram unidades móveis de incineração e a terceira uma unidade estacionária. Todas as três, trabalharam com a incineração de solos contaminados. De modo geral observou-se benefícios para o processo tais como aumento na taxa de incineração de até 50%, redução expressiva na emissão de particulados e redução de até 50% na emissão de NO_x por tonelada de resíduo processado.

A entrada não intencional de ar pode acontecer nas fornalhas industriais quando a pressão interna é mantida abaixo da atmosférica o que é uma prática comum, determinada por razões de segurança ou por necessidades dos processos. Nestes casos, a entrada de “ar falso” é uma fonte adicional de N₂ que pode ter efeito sobre a emissão de NO_x. Baukal e Dalton [21] estudaram este problema na combustão de gás natural com O₂ puro e com ar atmosférico adicionando N₂ puro em vários pontos ao longo do eixo da chama de um queimador instalado em uma fornalha piloto [20]. Verificaram que a introdução de N₂ na chama com ar não produzia efeito sobre a emissão de NO_x. Por outro lado, na queima com O₂ puro - situação em que o nitrogênio disponível restringe-se àquele contido no combustível – houve alguma resposta à introdução de N₂ e ao local em que esta introdução era feita.

Os autores verificaram ainda uma forte queda na emissão de NO_x quando concentrações superiores a 90% de O₂ foram utilizadas na corrente de oxidante, Figura 2.6.

Figura 2.6 – Emissão de NO_x em função do percentual de O₂ no oxidante para concentrações acima de 90% [21].

A aplicação de O₂ puro na combustão também foi estudada na indústria do vidro [22], mostrando ter capacidade para reduzir em até 60% o consumo de combustível e de aumentar em 24% a produção. Note-se que este é um fato que tem reflexos benéficos na redução das emissões de CO₂ para atmosfera.

Trabalhos de tratamento de solos contaminados com PCBs (Poly Chlorinated Biphenyls) e PCPs (Penta Chloro Phenols), estes últimos compostos altamente tóxicos, foram realizados utilizando incineração com 100% de O₂ [23]. Os resultados mostraram EDR de 99.999% ou acima, contra uma exigência legal de 99,99%. Os autores atribuíram estes efeitos ao aumento do tempo de residência e ao menor arraste de particulados que seriam proporcionados pela redução na vazão de gases.

Atualmente em alguns países como a Alemanha o volume de resíduos de baixo poder calorífico tem crescido bastante. Este crescimento é causado em parte pelo aumento verificado na reciclagem de materiais que remove, sobretudo, os plásticos e papéis que conferem boa parte do poder calorífico aos resíduos municipais e, em parte, pela necessidade

crescente de disposição de lodos de tratamento de esgotos urbanos e industriais, que têm caracteristicamente muita umidade e, portanto, pequeno poder calorífico. As normas alemãs que entram em vigor a partir de 2005, restringem a disposição de resíduos com mais do que 5% de carbono orgânico, por entenderem que estes resíduos guardam em si um potencial térmico que deve ser utilizado.

Este tipo de problema abre um campo de aplicações para os processos de combustão com enriquecimento de O_2 e motivaram uma série de testes feitos pelo Instituto Técnico de Química [24] da Alemanha. Neste estudo foi utilizado um incinerador de forno rotativo com diâmetro de 0,32m e comprimento de 1,5 m, trabalhando com excesso de ar e adição de O_2 capazes de produzir concentrações de oxigênio nos gases entre 10 e 30%. A rotação variou entre 0,3 e 1,2 rpm. O resíduo, uma mistura de argila e lodo de tratamento de esgotos urbanos, tinha um poder calorífico de 5,1 MJ/kg e a seguinte composição:

C - 13,1%

H - 2,2%

O - 13,4%

N - 1,3%

S - 0,5%

H_2O - 4,9%

Cinzas - 64,6%

Os testes foram realizados em duas etapas, com a alimentação de resíduo mantida sempre constante e igual a 5 kg/h. Na primeira etapa estudou-se a variação da massa de carbono não queimado presente no leito de resíduo combustível para diferentes excessos de ar e rotações. A rotação não mostrou efeito muito significativo na variação da quantidade de carbono ao longo do comprimento do forno rotativo. O excesso de ar mostrou efeito maior com o carbono variando de 0,5%, quando 30% de O_2 estava presente na atmosfera do forno no ponto de amostragem, localizado a 0,8 m da entrada, até 3,5%, para concentração de 10% de O_2 no mesmo ponto, Figura 2.7.

Figura 2.7 – Conteúdo de carbono presente no resíduo combustível incinerado em função da distância do ponto de introdução e do excesso de ar utilizado [24].

A adição de O_2 puro ao fluxo de ar mostrou efeito maior, chegando a completar toda a oxidação do carbono a 0,8 m de distância do ponto de introdução do resíduo, Figura 2.8.

A incineração de resíduos urbanos exige em geral maior quantidade de oxigênio do que a sua congênere industrial em razão da maior heterogeneidade de seus resíduos. Esta quantidade é suprida como excesso de ar, que pode chegar a 80%, e leva à construção de fornalhas e sistemas de tratamento de gases de dimensões relativamente grandes para evitar velocidades excessivas e arraste de material particulado. Para verificar a possibilidade de aumento de capacidade de instalações pré-existentes adicionando O_2 puro na corrente oxidante, Sahan et al. [25] estudaram, em 1994, uma pequena unidade de incineração de resíduos urbanos equipada com grelha oscilante de três seções e capacidade de 6 t/dia. Nos testes, oxigênio puro foi adicionado ao ar primário e secundário, acima e abaixo da grelha. O oxigênio nos produtos de combustão foi mantido entre 8 e 13%, valores típicos de unidades comerciais convencionais. A divisão do ar de combustão foi de 70% sob a grade e 30% acima dela.

Figura 2.8 – Conteúdo de carbono presente no resíduo combustível incinerado em função da concentração de O_2 no ar de combustão [24].

A Figura 2.9 mostra o resultado de parte dos testes onde apenas o ar da grelha foi enriquecido. Nota-se um aumento de capacidade de incineração de cerca de 25% para uma concentração de 27% de O_2 na vazão de oxidante (2.9 a) e aumento de temperatura da fornalha de 1550°F para 1900 °F (2.9 b). Este aumento de performance foi obtido, segundo os autores, sem aumento da vazão de gás, para não onerar o sistema de tratamento de gases.

A Figura 2.10 mostra os resultados da adição de O_2 sobre as emissões de CO e NO_x . Nota-se alguma redução na emissão de CO com o aumento da concentração de O_2 e, conseqüentemente, da temperatura de saída da fornalha. Os autores observam que se poderia esperar redução similar nos orgânicos e, possivelmente, nas dioxinas, pois o CO seria um bom indicador da qualidade da combustão. Por outro lado, o aumento da concentração de O_2 produziu um ligeiro aumento na emissão de NO_x , como seria de se esperar, em razão da temperatura mais alta na saída dos gases.

(a)

(b)

Figura 2.9 – (a) Aumento da capacidade de processamento de resíduos urbanos em função da adição de O_2 puro ao ar de combustão sob a grelha e (b) temperatura da fornalha [25].

Figura 2.10 – (a) Variação nas emissões de CO e (b) NO_x em função da adição de O_2 puro à corrente de ar oxidante [25].

A Figura 2.11 mostra o resultado dos mesmos testes para as emissões de SO_x onde se nota um aumento significativo nas emissões. Os autores atribuem este fato ao aumento da cinética química e observam que esta emissão adicional está dentro da capacidade dos sistemas de tratamento de gases. Observe-se que as amostragens foram feitas à montante deste sistema. As cinzas da incineração foram examinadas e não mostraram alterações significativas, exceto no que diz respeito ao sulfato, que diminuiu de maneira coerente com o aumento das emissões de SO_x .

Figura 2.11 – Variação da emissão de SO_x e da concentração de sulfato nas cinzas de fundo durante a incineração de resíduos urbanos, em função do enriquecimento de O_2 [25].

Deve-se observar ainda que embora as emissões de NO_x e SO_x tenham sofrido um aumento medido em ppm, a vazão total de gases permaneceu constante, o que não ocorreu com a descarga de resíduo incinerado. Caso tivessem normalizado as emissões pela descarga de resíduo, onde houve aumento de até 25%, teriam na verdade obtido um decréscimo proporcional na quantificação destas emissões.

Testes com enriquecimento de O_2 em fornos de cimento [27], equipamento onde por vezes incineram-se simultaneamente alguns resíduos perigosos, mostraram que a temperatura da

zona de queima pode ser mais bem controlada ao evitar-se seu resfriamento pelo nitrogênio do ar, e que a quantidade de escória pode ser diminuída com o aumento da concentração de oxigênio imediatamente acima dos sólidos na zona de queima. Nestes casos, a formação de SO_x seria inibida pela formação de óxidos de ferro e observa-se melhoria na estabilidade do processo.

Um efeito adicional do enriquecimento de O_2 é o aumento da energia térmica disponível. Define-se energia térmica disponível como aquela que permanece utilizável pelo processo depois de subtraída a energia contida nos produtos de combustão aquecidos, incluindo-se aqui todo o nitrogênio e o excesso de ar que entram no processo via ar de combustão. Se menos gases precisam ser aquecidos em um processo térmico para atingir a temperatura desejável, então menos combustível terá que ser consumido. A Figura 2.12 [26] mostra a porcentagem de energia disponível na queima do gás natural versus a temperatura da chama para quatro níveis de enriquecimento com oxigênio.

Figura 2.12 – Percentagem de energia térmica disponível em função da temperatura da combustão durante a queima de gás natural com vários percentuais de O_2 no ar, insuflado a 25,5 °C [26].

2.10 - Bibliografia

- [1] STEPHEW, M. ROBERTS, S.M. E TEAF, C.M. E BEAM, S. *Hazardous waste evaluating the human Health and enviromental risks*, Lewis Publishers, 1999.
- [2] CLYDE, R. DEMPESEY E OPPELT, E.T. *Incineration of Hazardous Waste: A critical Review up date Air Waste Management Association*, 1993
- [3] OPPELT, E.T. *Incineration of hazardous waste: a critical review. Journal of the Air Pollution Control Association*, v. 37(5), p. 558-586, 1987.
- [4] SOGABE M, N. *Incineração de Resíduos Perigosos uma revisão crítica*, Cetesb 1999.
- [5] DELLINGER et al, *Examination of fundamental incinerability indices for Hazardous waste Destructiver*, air Pollution Control 1985
- [6] WILLANS, P., *Waste management and Disposal* Ed Wiley Interscience, 1998
- [7] SANTOLERI, J.J., REYNALDS, J., THEODORE, L., *Introduction to Hazardous waste, Incineration*, Wiley-Interscience 2000
- [8] IPCC, *Third assesment report of the IPCC*, 2001
- [9] TILLMAN, D., *Incineration of municipal and Hazardous solid wastes* New York – Academic Press, 1989
- [10] EXNER, J., *Solving Hazardous Waste Problems : Learning from Dioxins* American Chemical Society, Washington DC 1997
- [11] BUSER, HR., RAPPE, C., *Identification of substitution patterns in polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD's) by mass spectrometry*, Chemosphere 7:199 (1978)
- [12] EICEMAN, G.A. CLEMENT, R.E. KARASEK, F.W. *Analysis of fly ash from municipal incinarators for trace organic compounds* Anal. Chem. 51:2343 (1979).
- [13] KARASEK, F.W. *Dioxins from garbage: previously unknown source of toxic compounds is being unconvered using advanced analytical instrumentation*, Canadian Research, September 1980
- [14] BUMB, RR., et al., *Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins*, Science 210: (1980).
- [15] LUSTENHOUNER, J.W. OLIE, K., HUTZINGER, O., *Chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator ef-effluents: a review of measurements and mechanisms of formation*, Chemosphere 9:501 (1980).
- [16] *Incineration of municipal waste with energy recovery*, Curso ministrado pela Universidade de Leeds, Inglaterra, 2001 .

- [17] WAYNE, T.D., *Air pollution engineering manual*, 2000.
- [18] GRIPP, W., *Aspectos técnicos e ambientais da Incineração de resíduos sólidos urbanos*, tese mestrado – USP São Carlos, 1998.
- [19] Seminário Universidade de Leeds UK, *Incineração de resíduo municipal*, 2001
- [20] ROMANO, F.J.; BAUKAL, C.E. *How NO_x emissions are affected when using oxygen enrichment*. In: 1991 INCINERATION CONFERENCE, Knoxville, TE, 1991. Proceedings. Knoxville, Tennessee, 1991.
- [21] BAUKAL, C.E.; DALTON, A.I. *NO_x measurements in oxygen enriched, air-natural gas combustion systems*. In: ANNUAL ENERGY SOURCES TECHNOLOGY CONFERENCE, 18., New Orleans, Louisiana, 1990. Proceedings. New Orleans, Louisiana, 1990.
- [22] BAUKAL, C.E.; DALTON, A.I.; ELEAZER, P.B. *NO_x reduction with oxy-fuel burners*. In: INTERNATIONAL CERAMIC SCIENCE AND TECHNOLOGY CONGRESS, 1., Anaheim, CA, 1989. Proceedings. Anaheim, CA, 1989.
- [23] GRIFFITH, C.R. PCB and PCP destruction using oxygen in mobile incineration. In: 1990 INCINERATION CONFERENCE, Allentown, PA, 1990. Proceedings. Allentown, PA, 1990.
- [24] RUPPERT, H., SEIFERT, H., *Incineration of Low-calorific wastes in rotary kilns*, Institut für technische chemie, Germany, 1998.
- [25] GOUTAM, H., SHAHANI E OUTROS, *Intensify Waste Combustion with oxygen enrichment*, 1994 (Air Products Chemicals, Inc)
- [26] GRIFFITH, C.R. *Diverse experience using oxygen systems in waste incineration*. In: ANNUAL NATIONAL SYMPOSIUM ON INCINERATION OF INDUSTRIAL WASTES, 4., Houston, Texas, 1990. Proceedings. Houston, TX, 1990.
- [27] HANSEN, E.R.; LEGER, C.B.; MIN-DA HO. *Theory and practices with oxygen enrichment in a cement kiln firing waste derived fuels*. In: 1994 INCINERATION CONFERENCE, Houston, TX, 1994. Proceedings. Houston, TX, 1994.
- [28] K. Olie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger, “Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands”, *Chemosphere* 6:455 (1977).

Capítulo 3

Experimental

3.1 –Unidade de Incineração de Resíduos (UIR)

A coleta de dados foi realizada na Unidade de Incineração de Resíduos (UIR) da Clariant Suzano, Figura 3.1. O sistema experimental utilizado foi um Incinerador do tipo forno rotativo com câmara de pós combustão e um sistema de limpeza dos gases efluentes. A Figura 3.2 mostra esquematicamente a instalação e o fluxograma do processo. Descreve-se a seguir cada uma das partes do sistema.

Figura 3.1 – Unidade de Incineração de Resíduos (UIR) da Clariant em Suzano.

Figura 3.2 - Esquema geral da Unidade de Incineração de Resíduos com a identificação dos pontos de medição (vide Tabela 3.1).

Legenda:

- A: Tanque pulmão de O₂
- B: Evaporadores
- C: Forno Rotativo
- D: Câmara Pós Combustão
- D*: Removedor de Escórias
- E: Pré Resfriador de Gases
- F: Ciclones
- G: Pós Resfriador de Gases
- H: Primeiro Lavador de Gases
- I: Exaustor
- J: Segundo Lavador de Gases
- K: Removedor de Névoas
- L: Chaminé

- Água Industrial
- Oxigênio Puro
- Ar
- Efluentes Gasosos
- Solução de Hidróxido de Sódio em água
- Gás Natural

3.1.1 – Incinerador

O incinerador da UIR, Figura 3.3, tem uma fornalha rotativa, também denominada de Câmara de Combustão Primária (CCP), onde são introduzidos os materiais destinados à incineração. A descarga da CCP é feita na entrada de uma segunda câmara de combustão, a Câmara de Combustão Secundária (CCS), onde se completa o processo. A capacidade máxima do incinerador é de 800 kg/h, para processamento de resíduos industriais perigosos que podem ser sólidos, líquidos ou pastosos. A rotação da fornalha pode ser variada entre 0,1 e 0,3 rpm.

Figura 3.3 – Representação esquemática do incinerador de resíduos incluindo câmaras de combustão, sistemas de alimentação de gases e resíduos e dispositivo de extração de escória.

A destruição do resíduo inicia-se com a introdução na CCP (fornalha rotativa) que pode ser feita de várias maneiras, de acordo com a natureza do material a ser incinerado. No caso de sólidos estes são acondicionados no interior de barricas, feitas de plástico ou papel que são guindadas até

a porta de entrada da CCP por um elevador e despejadas em seu interior, uma de cada vez. Os resíduos fluidos são introduzidos na fornalha por meio de lanças apropriadas.

A CCP, cuja função principal é converter resíduos sólidos em gases através de sua volatilização e combustão parcial, utiliza gás natural como combustível auxiliar na manutenção permanente da chama e na incineração de materiais de baixo poder calorífico. A temperatura média nesta parte do equipamento é de 1.000 °C, porém sua faixa de operação estendesse de 900 °C a 1200 °C.

O ar de combustão é introduzido na CCP em duas correntes: Ar Primário (AP) e Ar de Incineração (AI). As vazões de ar primário e de incineração são semelhantes e têm as seguintes características:

- Ar Primário: É extraído da atmosfera e utilizado exclusivamente para fornecer oxigênio para a queima do gás natural, que assegura a manutenção permanente da chama. Tanto a vazão de gás natural como o excesso de ar primário utilizado na queima deste gás são fixos. O excesso de ar utilizado é de 10 %. Durante os testes não é feita qualquer adição de O₂ puro ao ar primário.
- Ar de Incineração: É utilizado na queima do resíduo propriamente e sua vazão varia de acordo com a capacidade calorífica e a composição química do material a ser incinerado. A adição de O₂ é feita unicamente nesta parte do processo, desta forma aumentando a concentração de O₂ e diminuindo a de N₂ nos gases reagentes.

A Câmara de Pós Combustão (CPC), localizada na saída da fornalha rotativa, tem geometria retangular vertical, e no seu interior completa-se a destruição dos resíduos e de outras substâncias eventualmente geradas a partir deles durante o processo primário na fornalha rotativa. A temperatura média na CPC é mantida em torno de 1150 °C pela queima de gás natural com 10 % de excesso de ar. A faixa de temperaturas de operação da CPC vai de 1000 a 1250 °C.

A escória gerada na incineração é extraída permitindo-se sua queda dentro de uma câmara cheia de água, o Sêlo Hídrico, ao final do seu trajeto na CCP. A finalidade do sêlo é impedir a entrada de ar na CPC (Câmara de Pós Combustão) e no sistema de tratamento de gases. A escória é extraída de dentro desta câmara por meio de uma correia transportadora.

3.1.2 – Sistema de Limpeza de Gases

Os produtos de combustão que deixam o incinerador entram no Sistema de Limpeza de Gases, Figura 3.4, através de seu Pré-Resfriador de Gases (PRG), onde é produzida uma queda brusca de temperatura de 1200°C para 300 °C. O resfriamento é feito por contato direto entre a água pulverizada em seu interior e o gás quente efluente da CPC.

Figura 3.4 – Sistema de limpeza dos gases efluentes da unidade de incineração de resíduos.

Os gases já resfriados e umedecidos são enviados aos multiciclones para remoção do material particulado de dimensões maiores, tipicamente acima de 20 µm. Para evitar condensação de água no interior dos ciclones, o que pode ocorrer em razão do alto teor de umidade destes gases, os ciclones são isolados termicamente. Da descarga dos ciclones os gases da combustão vão para um segundo Resfriador de Gases (RG) que agora reduz a temperatura de cerca de 300 °C, para 80 °C, através de quatro bicos aspersores de água.

A limpeza dos gases é então completada por dois lavadores do tipo Venturi, instalados em série. O primeiro deles utiliza água com pH menor que 5,0, para remoção do particulado mais fino e metais pesados, e o segundo utiliza uma solução aquosa de NaOH com pH próximo a 9,0, para neutralização dos gases ácidos. Alguns destes gases, como o HSO_4 e o HSO_3 , são formados a partir de seus precursores (SO_x) no interior do próprio sistema de tratamento de gases, no momento em que a vazão de produtos de combustão é resfriada por contato direto com a água. Outros gases ácidos presentes são o HCl e o HF.

Finalmente, os gases da incineração são passados através de um Eliminador de Gotas, sendo em seguida enviados para a chaminé, de onde são descarregados para a atmosfera.

A circulação dos gases pelo interior da unidade de incineração, incluindo-se as duas câmaras de combustão e o sistema de tratamento de gases é feita por tiragem induzida, de modo a manter a pressão em todo o sistema abaixo da atmosférica. Impede-se desta forma o vazamento de gases para o exterior. A tiragem é feita por um exaustor centrífugo, instalado entre os dois lavadores.

3.1.3 – Sistema de Introdução de Oxigênio

O sistema de introdução de O_2 no fluxo de oxidante do resíduo está representado na Figura 3.5. Um tanque especial, isolado termicamente, armazena o O_2 puro, que é produzido em uma instalação de separação de ar e transportado até a UIR por caminhão. Entre a saída do tanque e a lança de O_2 , instalada na extremidade de entrada da câmara de combustão primária existe um trocador de calor para assegurar que o oxigênio chegue ao interior do incinerador completamente vaporizado.

Uma extensiva rede de instrumentação é utilizada para assegurar a segurança operacional de todo o sistema de alimentação de oxigênio e do incinerador.

3.2 – Variáveis Medidas

A instrumentação da UIR segue os critérios da ISO 14000, o que significa que todos os equipamentos críticos à qualidade do processo são aferidos regularmente em períodos que variam de seis meses a um ano. Ainda como decorrência da aplicação da ISO 14000, as malhas de instrumentação recebem um limite de erro máximo admissível. Descreve-se a seguir as variáveis medidas, seus locais de medição e os componentes mais importantes da instrumentação utilizada. A identificação de cada instrumento, assim como suas principais características técnicas são dadas na Tabela 3.1. Seus pontos de aplicação podem ser vistos nas Figuras 3.2 a 3.5.

Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema de alimentação de oxigênio para a Câmara de Combustão Primária (CCP) do incinerador.

3.2.1 – Instrumentação da Câmara de Combustão Primária (Fornalha Rotativa)

Na fornalha são medidas a vazão do ar primário para a manutenção da chama de gás natural, a vazão do Ar de Incineração utilizado na combustão do resíduo, a vazão do gás natural e a vazão do oxigênio puro. As temperaturas são medidas na saída da fornalha e na parede externa da fornalha rotativa. A taxa de alimentação dos resíduos e da descarga da escória também são determinadas. A velocidade de rotação do forno é lida no painel do equipamento.

- Vazão de Ar Primário: Utiliza um medidor do tipo “Annubar” que correlaciona a vazão com a diferença entre as pressões estática e dinâmica do escoamento de forma semelhante ao que faz um tubo de Pitot. Este medidor, porém é provido de múltiplos orifícios executados ao longo de seu eixo, que é introduzido normalmente ao eixo do escoamento. Assim o valor lido representa o valor médio da diferença de pressão estática/dinâmica na seção transversal do escoamento, de forma análoga à grade utilizada na aplicação do Pitot. Estes medidores foram instalados em um tubo de 200 mm de diâmetro, a dezesseis diâmetros de uma redução de 300 para 200 mm. Foram objeto de calibração pelo IPT e de verificação no local por seus fabricantes. A capacidade é de zero a 2000 Nm³/h com precisão de mais ou menos 20 Nm³/h.

- Vazão de Ar de Incineração: O dispositivo é idêntico ao do ar primário, exceto que a distância à montante é de 10 diâmetros, a faixa de operação de 0 a 3000 Nm³/h e a precisão de mais ou menos 30 Nm³/h.

Tabela 3.1 Identificação e características técnicas da instrumentação utilizada nos testes com adição de O₂.

Medida	Ident.	Marca	Modelo	Faixa	Unidade	Precisão
Câmara de Combustão Primária (CCP)						
1 Vazão ar de incineração	F12102	Digimat	Sonda 4	0 a 3000	Nm ³ /h	±30 Nm ³ /h
2 Vazão ar primário	F12101	Digimat	Sonda 4	0 a 2000	Nm ³ /h	±20 Nm ³ /h
3 Vazão de gás natural	F12104	Yokogawa	YF 102	0 a 220	Nm ³ /h	± 2,5%
4 Vazão de O ₂	F12122	Smar	LD 301	0 a 600	Nm ³ /h	±3,0
5 Temp. do O ₂	T12121	Ecil	PT100	0 a 100	°C	±1,5°C
6 Pressão do O ₂	P12120	Smar	LD-301	0 a 20	bar	±0,1 bar
7 Temp. gases na saída	T12001	Equipe	Tipo "S"	0 a 1300	°C	±4,0°C
Câmara de Pós Combustão (CPC)						
8 Vazão de ar primário	F13101	Digimat	Sonda 4	0 a 2000	Nm ³ /h	±20 Nm ³ /h
9 Vazão de gás natural	F13104	Yokogawa	YF 102	0 a 220	Nm ³ /h	±2,5%
10 Temperatura saída gases	T13002	Equipe	Tipo "S"	0 a 1400	°C	±4,0°C
11 Conc. de O ₂ na saída	Q15006	ABB	Magnos 17	0 a 25	% de O ₂	±0,25% O ₂
12 Conc. de CO na saída	Q15007	ABB	Magnos 17	0 a 1000	mg/Nm ³	±10 mg/Nm ³
13 Pressão na entrada	P13004	Smar	LD 200	-5 a +5	mbar	±0,5 mbar
Resfriador de Gases (RG)						
14 Vazão de água p/ lança	F25302	E. & Hausser	Promag 33	0 a 10	m ³ /h	±0,005 m ³ /h
15 Temp. gases na saída	T14004	Equipe	PT100	0 a 450	°C	±1,5 °C
Lavador e Chaminé						
16 Temperatura na entrada do lavador	T14301	Equipe	PT100	0 a 100	°C	±1,5 °C
17 Vazão no chaminé	F14902	Digimat	Dijiflux	0 a 7000	Nm ³ /h	±50 Nm ³ /h

- Gás natural: Utiliza um medidor tipo Turbina, com capacidade de 0 a 220 Nm³/h e precisão de 2,5%.
- Oxigênio: O oxigênio puro introduzido na fornalha é medido por meio de uma placa de orifício associada a um transdutor Smar LD 301. A placa tem um diâmetro de 29.47 mm e está instalada em um tubo de 52.5 mm de diâmetro interno. Dista 1000 mm ou cerca de 20 diâmetros do acidente de montante mais próximo.
- Temperatura da saída da CCP: Foi medida com termopar Tipo S (Platina/Platina Ródio) que pode ser aplicado em temperaturas de até 1300°C. Estes sensores são construídos a partir de dois fios metálicos diferentes, unidos em uma de suas extremidades. Quando as pontas destes fios são submetidas a um gradiente de temperatura, os elétrons migram de sua região mais quente para a região mais fria. Como os materiais dos fios têm características elétricas diferentes, o efeito é desigual e cria-se uma diferença de potencial na extremidade livre dos fios que pode ser lida e associada com a temperatura. Este efeito é conhecido como Coeficiente de Seebeck, e varia de cerca de 5 a 50 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ de acordo com os materiais utilizados e a temperatura em que são empregados. Embora tenha um coeficiente de Seebeck menor do que o dos termopares tipo K, por exemplo, os termopares Tipo S são mais resistentes à agressão química e podem trabalhar a temperaturas mais elevadas.
- Temperatura da parede externa: Foi utilizado um pirômetro, dispositivo óptico que funciona através da captação e análise espectral da radiação emitida pelos corpos, notadamente na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Foi utilizado na medição de temperaturas na parede do forno rotativo uma vez que este local impõe restrições ao uso de sensores que necessitam contato físico com a superfície medida. O pirômetro utilizado é da marca Raytec, modelo RAYNGER PM 2E,345, com faixa de operação de -18 a 870 °C e precisão de 1% sobre o valor lido.
- Temperatura do O₂ puro: Foram usados termômetros de resistência tipo PT100 que utilizam o princípio da variação da resistividade elétrica dos materiais em função da temperatura a que são submetidos. A faixa de operação do sensor utilizado foi de 0 a 100 °C e a precisão de 1,5%.
- Pressão do O₂ puro: Foi utilizado um transdutor de célula capacitiva para a medir a pressão na linha de introdução de O₂ na fornalha. Este transdutor tem a capacitância elétrica variada em

função da deformação produzida nos seus dois diafragmas pela aplicação da pressão. A transmissão do sinal para o instrumento de leitura é feita através de um circuito elétrico, com sinal proporcional de 4 a 20 mA. A faixa de operação é de 0 a 20 bar, e a precisão de 0,1.

3.2.2 – Instrumentação da Câmara de Pós-Combustão (CPC)

Aqui são medidas as vazões de ar primário e de gás natural, a temperatura de saída dos gases, e as concentrações de O₂ e CO.

- Vazão de ar primário: Esta vazão é medida com um instrumento idêntico ao utilizado no ar primário da fornalha rotativa (CCP), descrito acima.
- Gás natural: Também aqui o instrumento é igual ao do gás natural alimentado à fornalha rotativa.
- Temperatura de saída dos gases: Utiliza instrumento similar ao da fornalha rotativa.
- Análise contínua de O₂ e CO: Estes dois gases são analisados na saída da CPC. O analisador utilizado é da marca Hartmann&Braun/ABB e possui, além dos detectores, uma unidade de condicionamento da amostra. É constituído pela Unidade Central Advance Optima, módulo URAS 14 (0 a 500 mg de CO/m³), módulo de análise Advance Optima MAGNOS 17 (0 a 7 e 0 a 25 % em volume de O₂), secador de gás Advance Optima modelo SCC e bomba de membrana modelo CGMF 2. Possui precisão instantânea aferida localmente de 0,56% em volume de O₂ e de 20 mg CO / m³. A análise do gás é feita em base seca (ausência de água), e são retirados da amostra possíveis gases ácidos. Trabalhou-se com uma percentagem de O₂ (base seca) maior que 7%, para garantia da boa qualidade de queima.

3.2.3 – Instrumentação do Sistema de Resfriamento e Limpeza dos Gases Efluentes

As variáveis medidas são a vazão da lança de água do Pré-Resfriador de gases, a temperatura de saída do resfriador, a pressão dos gases na entrada do resfriador e a temperatura de entrada do primeiro lavador.

- Vazão na lança de água do resfriador de gases: A lança utiliza ar e água. O ar é medido com medidor tipo turbina, e a água com hidrômetro com capacidade de 0 a 10 m³/h e precisão de 0,05 m³.
- Temperatura na saída do resfriador: Foi medida com transdutor tipo PT 100, especificado para temperaturas entre zero e 450 °C.
- Pressão dos gases na entrada do resfriador: Foi medida com transdutor do tipo capacitivo, com faixa de operação de -5 a +5 mbar e precisão de 0,5 mbar.
- Temperatura na entrada do primeiro lavador: Medida com transdutor PT 100 de zero a 100°C e precisão de + ou - 1,5 °C.
- Vazão na chaminé: Foi determinada em base seca, utilizando um Tubo de Pitot aplicado com dois eixos de amostragem a 90 graus entre si e perpendiculares ao escoamento. A amostragem segue recomendação da Norma da CETESB.

3.3 – Caracterização Físico Química dos Resíduos Testados

A Tabela 3.2 apresenta o poder calorífico, a umidade, o teor de cinzas e a composição química dos resíduos submetidos a teste. São quantificados os elementos formadores dos gases ácidos, como Cl, F e S, a presença de metais pesados, o teor de N, que é ligado à possível formação de NO_x nascente e os teores de C, H e O, ligados à estequiometria da combustão, à emissão de material particulado e à formação de CO.

Note-se que o poder calorífico é bastante variado o que por vezes requer a mistura de resíduos em proporções convenientes para sustentar a combustão. A umidade de modo geral é baixa, exceto a do lodo da ETE (Estação de Tratamento de Esgotos) que chega a 33,5%. As cinzas também são pouco significativas para quase todos os materiais sendo novamente exceção o lodo da ETE, com 28% de cinzas em massa e os “Liners” com 8,7%. Os “Liners” são bobinas de fios de Nylon que passaram por um processo de aquecimento acidental e tornaram-se um material compacto e inútil do ponto de vista industrial.

Tabela 3.2 – Caracterização química dos materiais utilizados nos testes de incineração e técnicas de análise utilizadas. As análises químicas foram realizadas nos laboratórios da Clariant, Suzano.

	Técnica de análise	Limites detectá- veis	Materiais				
			Liners	Madeira seca	Nylon	Lodo ETE	Dinitrodicloro- benzeno
	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)						
	DIN 51900	0,1	50,5	22,6	33,5	13,6	18,5
	Umidade (%)						
	Karl Fischer	0,01	0,0	19,0	0,0	33,5	6,3
	Cinzas a 800 °C (%)						
	Gravimetria	0,01	0,0	0,0	2,3	28,1	0,1
Espécie química	Composição Química como Recebido						
Cloro (%)	Argentometria	0,01	8,7	nd	nd	1,4	26,1
Enxofre (%)	Turbidimetria	0,03	nd	nd	nd	1,4	nd
Flúor (mg/kg)	Íon Específico	15	nd	nd	nd	70,7	nd
Antimônio (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Arsênio (mg/kg)	ICP	0,002	nd	nd	nd	nd	nd
Cádmio (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Chumbo (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	252	nd
Cianetos (mg/kg)	Espectrofotometria	0,03	nd	nd	nd	nd	nd
Cobalto (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Cobre (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Cromo (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Fósforo (mg/kg)	Espectrofotometria	50	nd	nd	nd	nd	nd
Manganês (mg/Kg)	ICP	1	nd	97	nd	21	nd
Mercúrio (mg/kg)	ICP	0,002	nd	nd	nd	nd	nd
Níquel (mg/kg)	ICP	1	nd	nd	nd	nd	nd
Zinco (mg/kg)	ICP	1	221	17	2081	296	133
Carbono (%)	Análise Elementar	0,01	76,1	44,8	64,5	24,5	36,7
Hidrogênio (%)	Análise Elementar	0,01	11,9	6,4	9,2	5,1	2,4
Nitrogênio (%)	Análise Elementar	0,05	0,2	0,1	2,8	1,6	6,5
Oxigênio (%)	Análise Elementar	0,01	0,6	42,8	17,0	23,0	16,1
Total seco (%)			97,5	94,1	95,8	98,7	87,9

nd – não detectado

Dentre os formadores de gases ácidos, o Cloro comparece com a maior fração, cerca de 26% em massa no Dinitrodiclorobenzeno. O Flúor tem participação de 70,7 mg/kg no lodo e o Enxofre de 0,48% neste mesmo material.

Dos metais amostrados, apenas o Zinco e o Manganês são encontrados em quantidades detectáveis. O Zinco tem um mínimo de 17 mg/kg na madeira seca e um máximo de 2081 na Lycra. O Manganês pôde ser detectado apenas na Madeira, com 97 mg/kg.

O Nitrogênio, presente em todos os resíduos, varia desde 0,13% na madeira até 6,47% no Dinitrodiclorobenzeno, o que caracteriza um espectro relativamente amplo, capaz de fornecer informações acerca do efeito da adição de O_2 na formação do NO_x nascente.

O oxigênio também está presente em uma ampla faixa, com 0,57% em massa no Liner e 42,75% na madeira. Aqui também será possível fazer estudos comparativos sobre a ação do O_2 na formação de CO, material particulado e NO_x .

Conforme será discutido na Seção 3.4, os materiais analisados na Tabela 3.2 não foram incinerados isoladamente, mas misturados para formar compostos convenientes do ponto de vista do poder calorífico e do potencial poluidor. As fotos das Figuras 3.6 e 3.7 mostram os recipientes de resíduos Nylon e Madeira prontos para serem incinerados. Percebe-se que o Nylon pode-se apresentar em forma de fios e em forma de fitas cortadas em meia-lua. A madeira foi triturada em lascas de aproximadamente 10cm de comprimento e 2cm de largura.

Figura 3.6 – Recipiente com nylon para incineração

Figura 3.7 – Recipiente com madeira para incineração

3.4 - Preparação do Experimento

3.4.1 - Cálculo da Descarga de Resíduo para Incineração

A determinação da descarga horária de resíduos a ser incinerada, ou elaboração do “Plano de Queima”, como também é chamado, é feita baseando-se em dois aspectos principais:

- a) A capacidade calorífica máxima da unidade de incineração, mais especificamente de sua fornalha rotativa, conforme determinada por seu fabricante;
- b) As limitações legais de emissões de poluentes para as quais a instalação está licenciada junto à CETESB.

Na elaboração do plano de queima consideram-se não apenas as taxas, mas também a mistura de resíduos que possa ser necessária de maneira a atender às duas necessidades acima. Para que isto possa ser feito, a composição química do material destinado à incineração é determinada em laboratório próprio, quantificando-se a presença de todos os elementos que são responsáveis

pelas emissões dos poluentes regulamentados. A Tabela 3.2 traz o resultado das análises dos materiais utilizados nestes testes.

Um balanço de massa feito a partir das informações da Tabela 3.2 determina qual a mistura de resíduos necessária e qual a descarga total máxima que pode ser incinerada por hora. Como o processo de alimentação do incinerador é semicontínuo, o número de barricas que serão utilizadas também é determinado nesta etapa. A massa contida em cada barrica varia entre 8 e 15 kg, resultando na introdução de uma barrica a cada intervalo de tempo de dois a sete minutos.

A Tabela 3.3 mostra a descarga média por hora de cada tipo de resíduo ou de cada mistura de resíduos utilizados nos testes da primeira etapa. O Dinitrodiclorobenzeno, identificado na Tabela 3.3 apenas como Dinitro é injetado por lança na forma líquida e assim não aparece um número de barricas associado a ele. A utilização do Nylon em praticamente todas as composições de resíduos deveu-se ao elevado poder calorífico deste material que desta forma é capaz de prover a maior parte da energia envolvida na incineração. Note-se que o Lyner da Tabela 3.3 também é uma espécie de Nylon, de elevado poder calorífico.

Os materiais foram escolhidos baseados na variedade de propriedades físicas e químicas que apresentam e que potencialmente afetam as emissões de poluentes. O Nylon, por exemplo, é sólido, tem tendência à formação de material particulado e elevado poder calorífico. O dinitrodiclorobenzeno é líquido, mas tem alto teor de cloro e nitrogênio, o que favorece a formação de gases ácidos e NOx. O lodo tem baixo poder calorífico e grande quantidade de água e a madeira é um material de baixa densidade facilmente arrastado pelos gases. As corridas experimentais foram realizadas especificamente para a obtenção de dados para este trabalho.

Como visto na Tabela 3.2, o teor de metais presente na maioria dos resíduos é relativamente reduzido ou mesmo indetectável. Este fato torna difícil quantificar a influência da adição de O₂ sobre a emissão de metais nos gases e particulados da chaminé. Optou-se, portanto por realizar um conjunto de testes específicos, nos quais sais metálicos foram acrescentados aos resíduos. A Tabela 3.4 mostra os sais adicionados e suas respectivas descargas horárias. Os valores da tabela representam as quantidades limites que podem ser alimentadas antes que sejam atingidas as emissões máximas permitidas pela Legislação. A adição dos metais foi feita em conjunto.

Tabela 3.3 – Descargas médias horárias das misturas de materiais incinerados durante os testes com adição de oxigênio.

Material incinerado	Descarga Média	
	(kg/h)	(barricas/h)
Liners	136	16
Nylon	110	11
Dinitro+Nylon	$58 + 68 = 126$	$0 + 14 = 14$
Lodo+Nylon	$92 + 157 = 249$	$6 + 10 = 16$
Madeira + Nylon	$88 + 110 = 198$	$19 + 10 = 29$
Metais+ Dinitro+Nylon	$68 + 63 = 131$	9

Tabela 3.4 – Sais metálicos adicionados aos materiais incinerados com a finalidade de detectar-se a influência da adição de O₂ puro sobre a emissão de metais nos gases e particulados da chaminé.

Compostos Metálicos	Quantidade (kg/h)
Acetato de níquel	3,3
Acetato de cobalto	4,0
Acetato de manganês	4,0
Acetato de cobre	2,4
Dicromato de sódio	1,2
Arsênico branco	0,28
Acetato de chumbo	0,43
Resíduo de antimônio	1,5

Vários autores mencionam o fato de que a presença do cloro reduz a temperatura de evaporação dos metais [1, 2], causando desta forma um aumento nas emissões metálicas na chaminé. Com o objetivo de realizar uma investigação na condição mais adversa, os testes para metais foram feitos com a adição de cloro na forma de dinitroclorobenzeno.

3.5 – Cálculo do Ar Estequiométrico

Uma vez determinada a composição de resíduos a ser alimentada ao incinerador (Seção 3.4.1), calcula-se o ar estequiométrico para a combustão de acordo com as frações mássicas de C, H e S de cada componente, registradas nos certificados de análise.

O consumo de ar nas condições estequiométricas é, portanto,

$$V_{Aee} = m_{R1} AC_{e1} + m_{R2} AC_{e2} + \dots m_{Rn} AC_{en} \quad (3.1)$$

onde;

V_{Aee} – vazão de ar para a combustão dos resíduos nas condições estequiométricas [m^3/h]

m_R - descarga de resíduo [kg/h]

AC_e - razão ar / combustível estequiométrica para cada resíduo baseada nos teores de hidrogênio e carbono, sem considerar o oxigênio presente no combustível [Nm^3 / kg]

Note-se que no cálculo do ar estequiométrico não foi considerada a presença do oxigênio contido no próprio resíduo. Esta quantidade pode ser elevada nos casos da madeira e Liner. A combustão do resíduo sem adição de O_2 puro foi sempre realizada com ar estequiométrico

A Tabela 3.5 traz os valores do consumo estequiométrico de ar, em Nm^3 por kg de resíduo para todos os resíduos e misturas de resíduos utilizados neste trabalho.

Como exemplo, na incineração do lodo mais Nylon,

$$V_{Aee} = (92 \text{ kg de lodo/h}) * (3,91 \text{ Nm}^3/\text{kg de lodo}) + (157 \text{ kg de Nylon/h}) * (8,18 \text{ Nm}^3/\text{kg de Nylon})$$

$$V_{Aee} = 1644 \text{ Nm}^3/\text{h na condição estequiométrica}$$

Tabela 3.5 – Cálculo do ar estequiométrico necessário para a queima dos resíduos determinado segundo a equação 3.1.

Resíduo	Ar Estequiométrico (Nm ³ /kg de resíduo)
Dinitroclorobenzeno	3,57
Liners	9,93
Lodo	3,91
Madeira	5,68
Nylon	8,18

A adição de O₂ à corrente oxidante do resíduo foi feita de duas maneiras:

- Manteve-se constante as alimentações de ar e de resíduo e adicionou-se o oxigênio ao processo, partindo do patamar de 21% presente no ar. Como consequência, a vazão total de gases na fornalha aumentou proporcionalmente ao aumento na vazão de O₂ puro e o mesmo ocorreu com o excesso de oxigênio na combustão do resíduo. A vazão no sistema de limpeza de gases foi, entretanto, mantida constante através de uma entrada livre de ar existente entre a saída da fornalha rotativa e a entrada da câmara de pós combustão. Desta maneira evitou-se alterar a eficiência do sistema de tratamento de gases enquanto era feita a adição de oxigênio.

- Manteve-se constante a alimentação de resíduo e iniciou-se os testes novamente com ar atmosférico, porém desta vez com apenas 540 Nm³/h de ar suprido, que é a vazão mínima a que pode ser reduzido o sistema. O restante do O₂ consumido foi suprido como O₂ puro. Como consequência teve-se, neste caso, menor vazão de gases na fornalha por kg de resíduo queimado quando comparado ao caso anterior. Esta alternativa foi utilizada apenas nos testes com metais.

A comparação entre os dois modos de adição de oxigênio permite obter indicações das presenças de NO_x nascente e térmico, uma vez que no segundo caso é maior.

Os resultados são apresentados no Capítulo 4 como o percentual volumétrico do O₂ presente na mistura Ar + O₂ puro utilizada na oxidação do resíduo.

3. 6 Descarga e Composição de Cinzas e Escórias

A massa de escória recolhida no selo hídrico da fornalha e a de cinzas coletada no resfriador de gases e no ciclone foram medidas ao final dos testes. O nível do tanque de Hidróxido de Sódio (NaOH) do segundo lavador de gases foi monitorado durante o experimento de maneira a quantificar-se o consumo deste produto naquele lavador.

As emissões gasosas na chaminé tiveram regularmente determinados os teores de oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Quando o resíduo tinha enxofre, flúor ou cloro determinou-se também os teores de dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3), ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e cloro gasoso (Cl_2). Todas as análises foram feitas sobre amostras recolhidas na chaminé com o sistema de incineração operando em regime permanente.

Os materiais particulados, escórias e cinzas foram analisados quanto à composição metálica e de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os métodos laboratoriais estão descritos no Anexo.

3.7 - Procedimento Experimental

Antes da realização dos testes era feita a troca total da água dos dois lavadores de gases da UIR e colocados novos tambores para coleta de cinzas na saída do Resfriador de Gases e dos Ciclones. Os tambores eram limpos, pesados e identificados. A escória era coletada do interior do selo hídrico limpo antes de cada teste. As barricas de cada resíduo eram preparadas e levadas à unidade de incineração de resíduos em número suficiente para atender à duração do teste de queima.

Durante os testes os principais parâmetros do processo como vazões de ar, gás natural e oxigênio, temperaturas na fornalha e câmara de pós-combustão, pressões na câmara de pós-combustão e no resfriador de gases e outros listados na Tabela 3.1 e identificados nas Figuras 3.2 a 3.5, foram monitorados de modo contínuo, com uma taxa de aquisição de um ponto por segundo. O sistema de aquisição de dados (PLC) guarda na memória a média, o máximo e o mínimo dos principais parâmetros operacionais da UIR obtidos a intervalos de 15 minutos. Estes valores médios de 15 min foram utilizados na composição de uma média válida para todo o tempo de duração de cada teste.

A medida do material particulado foi feita pela captura isocinética do gás na chaminé, seguida da retenção e pesagem do particulado aderido a um filtro apropriado.

Antes da tomada de dados de cada teste o sistema recebia de modo contínuo o material a ser incinerado até atingir regime permanente. Todas as demais variáveis eram também mantidas constantes.

Cada teste foi repetido por pelo menos três vezes. O valor utilizado nos resultados é a média aritmética destas três medidas. A duração dos testes foi medida para possibilitar o cálculo da vazão média dos vários efluentes da unidade de incineração.

3.8 – Utilização de Modelo em Rede Neural

Um modelo baseado em Rede Neural Artificial do tipo “Back Propagation” com duas camadas (logsig e purelin) e 3 neurônios foi desenvolvido para procurar prever a formação de material particulado e de NO_x em função da concentração de O_2 na corrente oxidante. O material particulado é um parâmetro importante, porque é um limitante na maior parte dos processos de incineração convencional, e o NO_x porque, com a adição de O_2 , pode vir a elevar-se e tornar-se um limitante.

Na construção da rede de NO_x todos os testes realizados foram incluídos. Para a construção da rede de particulados considerou-se duas situações:

- a) Considerou-se todos os testes, exceto aqueles feitos com dinitroclorobenzeno e aqueles realizados com o dinitro mais a adição de sais metálicos;
- b) Considerou-se os testes com dinitro e com adição de sais metálicos.

A razão para separar-se os testes com dinitroclorobenzeno foi o comportamento diferenciado que esta substância apresentou durante os testes de incineração, fato mais discutido no Capítulo 4. Os testes com metais foram também considerados separadamente porque nestes testes a adição de O_2 foi feita de forma diferente dos demais, conforme discutido na Seção 3.4.1.

As variáveis escolhidas para desenvolvimento da rede foram:

- Fração em massa de carbono e hidrogênio presentes no material incinerado. Estes dois elementos químicos são basicamente os responsáveis pelo poder calorífico do combustível e afetam diretamente sua reatividade e o vigor da combustão do resíduo. Têm, portanto alguma influência no processo de formação de material particulado. O carbono pode ainda estar diretamente envolvido na produção de particulado através da formação de fuligem;
- Fração em massa de enxofre. O enxofre existente no material incinerado é a única fonte disponível para a formação do SO_x , uma vez que o combustível auxiliar é o gás natural, que possui quantidades mínimas deste elemento;
- Fração em massa de nitrogênio. Embora o nitrogênio para a formação de NO_x possa vir do próprio ar de combustão (NO_x térmico) o nitrogênio presente no material incinerado pode afetar a taxa de emissão através da formação de NO_x nascente;
- Índice de agregação do resíduo. Este índice foi definido para levar em conta o estado de agregação do material a ser incinerado que, como é sabido, tem forte influência na formação de material particulado. Recebeu o valor 1,0 para sólido e 0,5 para líquido;
- Fração de O_2 presente no oxidante. Esta é a variável independente cuja influência sobre a formação de material particulado deseja-se determinar;
- Taxa de emissão de materiais particulados. Esta é a variável dependente (ou de saída) e seu valor deve ser fornecido à rede para permitir seu treinamento.

Todas as variáveis foram normalizadas entre zero e um dividindo-se seu valor pelo respectivo valor máximo encontrado nos testes. A normalização facilita a comparação dos pesos atribuídos pela rede a cada uma das variáveis e, conseqüentemente, dá uma indicação da importância daquela variável no processo de formação do particulado.

A adimensionalização do O_2 foi feita segundo a Equação 3.3, onde I_{O_2} é o valor adimensionalizado da concentração de O_2 na corrente oxidante do resíduo (ar de incineração + O_2 puro), $\% \text{O}_2$ é o percentual de O_2 na corrente oxidante para um dado teste e 21 e 55 são

respectivamente a concentração de O₂ no ar atmosférico e a máxima concentração de O₂ utilizada nos testes.

$$I_{O_2} = (\%O_2 - 21) / (55 - 21) \quad (3.3)$$

Em virtude do número relativamente pequeno de testes experimentais permitidos pela complexidade e escala característicos deste trabalho, todos eles foram incluídos no treinamento da rede.

3.9 – Bibliografia

- [1] – Oppelt, E. T. – *Incineration of Hazardous Waste: a Critical Review*, Journal of the Air Pollution Control Association, v 37(5), p 558-586, 1987.
- [2] – Owens, W. D. Silcox, G. D., Lighty, J. S., Deng, X. X., Pershing, D. W., Cundy, V. A., Leger, C. B., Jakway, A. L. – *Thermal Analysis of Rotary Kiln Incineration: Comparison of Theory and Experiment*, Combustion and Flame, v. 86, p 101-114, 1991.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 – Introdução

Os resultados da adição de O_2 puro ao processo de incineração de resíduos industriais no que diz respeito às emissões de poluentes são apresentados neste capítulo agrupados da seguinte forma:

- Determinação experimental das emissões de Material Particulado (MP);
- Determinação experimental das emissões de Material Particulado com Sais Metálicos;
- Determinação experimental das emissões de NO_x ;
- Determinação experimental das emissões de Gases Ácidos;
- Determinação experimental da temperatura externa da fornalha rotativa;
- Resultados do modelo matemático em RNA para Material Particulados e NO_x .

Neste trabalho dá-se o nome de “Corrente Oxidante” à mistura de “Ar de Incineração”, com a vazão de oxigênio puro. O ar de incineração é a vazão estequiométrica de ar atmosférico utilizada exclusivamente na queima do resíduo (Seção 3.1.1). Assim, se apenas ar de incineração for utilizado na combustão de um determinado resíduo a concentração de O_2 na corrente oxidante será de 21% e a razão ar combustível será estequiométrica, uma vez que nenhum excesso de ar é utilizado. Note-se entretanto que algum oxigênio estará presente na fornalha devido aos 10% de excesso utilizados na combustão do gás natural (Seção 3.1.1), sempre presente.

Quando oxigênio puro é adicionado, a concentração na corrente de oxidante cresce até o valor máximo de 55% e o oxigênio passa a estar presente em excesso pois a vazão de ar de incineração é mantida a mesma. Detalhes podem ser encontrados na Seção 3.1.1.

As misturas incineradas tem sua composição especificada nas Tabelas 3.2 e 3.3 do Capítulo 3.

4.2 – Emissões de Material Particulado (MP)

4.2.1 – Emissões de Material Particulado na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo

A Figura 4.1 mostra a relação entre a emissão de Materiais Particulados (MP) e a adição de oxigênio puro à corrente de oxidante durante a incineração de nylon, mistura de madeira+nylon, liners e mistura de lodo+nylon (ver Tabela 3.3 para composição das misturas). As propriedades destes materiais são apresentadas e discutidas na Seção 3.3. Na Figura 4.1 as emissões são normalizadas através da divisão do valor obtido em um determinado teste, em mg/Nm^3 , pelo valor máximo encontrado em toda a série de testes.

Figura 4.1 – Emissões de material particulado durante a incineração de nylon, nylon+madeira, liners e lodo+nylon em função do percentual de oxigênio presente na corrente oxidante.

Como a vazão no sistema de tratamento de gases do incinerador – e, conseqüentemente, na chaminé onde a coleta foi feita, foi mantida constante durante todo o programa experimental, as emissões normalizadas representam, embora de modo indireto, também descargas horárias.

Observa-se da Figura 4.1 que houve no geral uma diminuição expressiva na emissão de material particulado com o aumento da concentração de O_2 embora não da mesma forma para todos os resíduos. O efeito foi maior para o liner que, quando incinerado com 35% de oxigênio produziu apenas 13% da descarga original de material particulado, isto é, aquela que produzia ao ser incinerado com ar atmosférico e demais condições mantidas inalteradas.

O material que mostrou-se menos sensível ao enriquecimento de oxigênio foi a mistura de lodo+ nylon que teve um pico de emissão coincidente com o uso de 30% de O_2 na corrente oxidante. Entretanto a taxa final de emissão, obtida com 40% de O_2 no oxidante, foi 15% menor do que aquela relativa à combustão com o ar de incineração apenas. Portanto também aqui houve melhora. O alto teor de umidade do lodo, cerca de 33%, pode estar ligado a este comportamento diferenciado da mistura. A mistura de madeira e nylon mostrou um desempenho intermediário, com uma redução de 25% na emissão de MP em relação à oxidação com ar - o que ainda pode ser considerado um excelente resultado.

Note-se que quando ar de incineração é utilizado (21% de O_2) há apenas um ligeiro excesso de oxigênio na fornalha, cerca de 5% que vem dos 10% utilizados na queima do gás natural, pois o ar de incineração é estritamente estequiométrico. Não obstante, a qualidade da combustão é boa como evidenciado pela concentração de CO nos gases, que fica abaixo de 5 ppm. Esta concentração é tão baixa que é considerado adequada até mesmo para uso medicinal.

Note-se que conforme discutido no Seção 3.7, cada ponto experimental é o resultado da média aritmética de pelo menos três testes executados sob as mesmas condições, isto é com o sistema estabilizado e em regime permanente, inclusive no que diz respeito à alimentação de resíduos. A Tabela 4.1 traz os valores numéricos dos testes discutidos acima.

Tabela 4.1 – Concentração normalizada de material particulado, percentual de sódio no material particulado e descargas normalizadas de sódio e outros materiais particulados, medidas na chaminé.

Resíduo	Conc. de O ₂ no oxidante (%)	Material particulado (massa/vol)	Conc. de Sódio no MP (%)	Taxa de emissão de MP	
				Sódio	Outros
Nylon	21	0,802	36,91	0,296	0,506
	30	0,687	46,21	0,318	0,369
	35	0,500	51,05	0,255	0,245
Madeira+Nylon	21	0,564	22,60	0,127	0,437
	25	0,512	25,41	0,130	0,382
	30	0,420	33,54	0,141	0,279
	35	0,421	sm	sm	
Liners	21	0,811	36,79	0,298	0,513
	25	0,137	0,00	0,0000	0,137
	30	0,136	71,17	0,097	0,039
	35	0,110	0,00	0,000	0,110
Lodo+Nylon	21	0,680	sm	sm	
	30	0,955	14,37	0,137	0,818
	35	0,594	39,00	0,232	0,362
	40	0,568	27,69	0,157	0,411
Dinitro+Nylon	21	0,422	73,78	0,311	0,111
	25	0,625	59,54	0,372	0,253
	30	1,000	sm	sm	
	35	0,8100	62,15	0,503	0,307
Metais+Dinitro+Nylon	45	0,5373	sm	sm	
	50	0,5728	sm	sm	
	55	0,6312	sm	sm	

sm – sem medida

4.2.2 – Emissões de Material Particulado na Incineração de Dinitrodiclorobenzeno

A incineração das misturas com dinitrodiclorobenzeno, um material líquido, pouco viscoso, com 26% de cloro e 6,5% de nitrogênio em massa na sua composição (Tabela 3.2), mostrou um resultado bastante diverso daquele dos demais resíduos, com tendência de crescimento da emissão de MP com o aumento de O_2 .

A Figura 4.2 mostra a emissão de material particulado durante a queima de dinitro+nylon. Nota-se um pico na emissão de MP durante a combustão com 30% de oxigênio na corrente oxidante. A concentração obtida com 35% de O_2 , o maior valor utilizado, ainda permanece 100% acima daquela produzida durante a combustão com ar de incineração apenas.

Figura 4.2 – Emissões de material particulado durante a incineração de dinitrodiclorobenzeno +nylon em função do percentual de oxigênio presente na corrente oxidante.

A análise química do material particulado indicou como componente majoritário o Sódio (Tabela 4.3). Sua contribuição para a taxa de emissão de MP pode ser avaliada através do

produto da concentração de MP (que é proporcional á sua taxa de emissão, uma vez que a vazão de gás é constante) pela fração de sódio contida neste material. A taxa de emissão de outros elementos químicos carregados no material particulado é a diferença entre a concentração de particulado e a taxa de sódio. A Tabela 4.1 traz estes valores.

Para determinar a origem do sódio - pois este metal chega a representar 50% da massa de MP emitida pelo incinerador, verificou-se a possibilidade de que estivesse presente nos resíduos de teste. A análise química dos resíduos mostrou um valor nulo ou não detectável para o sódio, o que eliminaria a possibilidade deste elemento ter deixado a fornalha já incorporado ao MP. A outra alternativa possível seria o sistema de tratamento de gases.

O Lavador 2 (Seção 3.1.2) do sistema de tratamento de gases utiliza uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) também conhecido comercialmente como “soda”, para a remoção dos gases ácidos do incinerador. Esta poderia ser a fonte do sódio no particulado. A Tabela 4.2 mostra que efetivamente há uma correlação entre o consumo de soda e a emissão de MP nos testes com dinitro+nylon. Note-se também que o que variou no consumo de soda foi a concentração, e não a vazão total de solução. Isto significa que as condições hidrodinâmicas do Lavador 2 foram mantidas inalteradas o que indica que o problema tem origem química e não física.

A Tabela 4.1 mostra que a taxa de emissão de sódio é aproximadamente constante para todos os materiais incinerados, exceto o dinitro. Consequentemente para estes materiais a redução na emissão de MP que foi observada deve ter tido origem na fornalha, isto é, na destruição mais completa do resíduo. No caso do dinitro, o aumento de particulado deveu-se a ambos os fatores, isto é, houve um aumento na descarga de sódio mas houve também um aumento de material particulado de outras origens.

Tabela 4.3 - Resultados percentuais das análises de metais via ICP e análises de porcentagens

CHN – carbono, hidrogênio e nitrogênio nas emissões de material particulado

Resíduo	% O ₂	Σ MP (%)	Alumínio (%)	Antimônio (%)	Bário (%)	Calcio (%)	Carbono (%)	Chumbo (%)	Cobre (%)	Cromo (%)	Ferro (%)	Hidrogênio (%)	Magnésio (%)	Nitrogênio (%)	Sódio (%)	Outros (%)
Nylon	21	100,00	sm	sm	sm	sm	9,00	sm	sm	sm	sm	0,48	sm	0,40	sm	90,12
	21	100,00	nd<0,1	0,17	3,00	2,15	sm	0,26	1,12	nd<0,1	0,17	sm	0,86	sm	36,91	55,36
	30	100,00	nd<0,1	nd<0,1	6,91	4,05	sm	0,42	0,59	nd<0,1	0,08	sm	2,11	sm	46,21	39,62
	35	100,00	nd<0,1	nd<0,1	6,13	3,83	sm	0,32	0,64	nd<0,1	0,26	sm	1,91	sm	51,05	35,86
Madeira+Nylon	21	100,00	nd<0,1	0,34	4,52	2,37	8,34	1,02	0,23	nd<0,1	0,23	0,29	0,90	0,07	22,60	59,10
	25	100,00	nd<0,1	0,64	20,33	12,71	1,88	0,89	0,25	nd<0,1	0,64	0,17	5,72	0,12	25,41	31,25
	30	100,00	nd<0,1	0,20	5,39	3,96	4,38	6,81	0,91	nd<0,1	0,20	0,28	1,42	0,14	33,54	42,76
Liners	21	100,00	nd<0,1	0,59	0,92	5,85	3,16	2,69	0,79	nd<0,1	0,53	0,36	1,38	0,21	36,79	46,73
	25	100,00	nd<0,1	0,67	26,26	17,51	4,22	6,73	7,74	2,36	0,67	0,49	9,76	0,21	nd	23,36
	30	100,00	nd<0,1	nd<0,1	3,20	2,85	sm	4,27	1,42	nd<0,1	0,36	sm	0,71	sm	71,17	16,01
	35	100,00	nd<0,1	0,55	20,88	13,19	sm	11,54	3,85	1,65	0,55	sm	6,59	sm	nd	41,21
Lodo+Nylon	30	100,00	nd<0,1	0,11	3,74	1,90	sm	1,44	1,26	nd<0,1	0,11	sm	0,75	sm	14,37	76,32
	35	100,00	nd<0,1	0,08	4,45	2,89	sm	1,79	0,78	nd<0,1	0,08	sm	1,40	sm	39,00	49,53
	40	100,00	nd<0,1	0,06	3,52	1,57	sm	1,20	0,44	nd<0,1	0,06	sm	0,82	sm	27,69	64,63
Dinitro+Nylon	21	100,00	nd<0,1	0,44	1,10	0,88	0,75	0,66	9,93	nd<0,1	0,37	1,01	0,29	0,25	73,78	10,55
	25	100,00	nd<0,1	0,24	3,59	1,55	0,61	1,22	10,11	nd<0,1	0,24	1,80	0,82	0,12	59,54	20,15
	30	sm	sm	sm	sm	sm	0,56	sm	sm	sm	sm	2,08	sm	0,13	sm	97,23
	35	100,00	nd<0,1	0,28	1,40	0,98	0,70	0,49	2,79	nd<0,1	0,21	0,88	0,42	0,20	62,15	29,50
média		100,00	nd<0,1	0,33705	7,21	4,89	3,36	2,61	2,68	2,00	0,30	0,78	2,24	0,19	42,87	46,07
máximo		100,00	nd<0,1	0,6734	26,26	17,51	9,00	11,54	10,11	2,36	0,67	2,08	9,76	0,40	73,78	97,23
mínimo		100,00	nd<0,1	nd<0,1	0,92	0,88	0,56	0,26	0,23	nd<0,1	0,06	0,17	0,29	0,07	14,37	10,55

Uma possível explicação para este comportamento pode ser encontrada no fato de que o dinitro tem muito mais cloro e nitrogênio do que os demais resíduos (Tabela 3.2) e, portanto, maior tendência a formar gases ácidos halogenados, como o HCl e outros envolvendo nitrogênio, como HNO₃ ou HNO₄. Estes gases demandam maior consumo de soda do lavador e têm, portanto, tendência a aumentar a massa de particulados com sódio.

Destes gases, o HCL aparentemente não depende de um passo intermediário envolvendo a presença do oxigênio e assim não haveria, a princípio, razão para que a concentração de sódio no particulado crescesse com a abundância de O₂ desta forma produzindo maior emissão. Algumas possíveis rotas de formação de HCl na combustão são [1];

Todas estas reações dependem da presença de um átomo de hidrogênio que torna-se mais difícil de encontrar nas câmaras de combustão quando o oxigênio é abundante. Como será visto adiante alguns dos resultados deste trabalho de fato mostram um decréscimo no HCl com o aumento de O₂. Os ácidos formados a partir do nitrogênio porém estão relacionados com os processos de produção de NO_x e, portanto, sua taxa de formação depende da maior ou menor temperatura e da disponibilidade de O₂.

Tabela 4.2 – Emissão de material particulado, consumo de soda no Lavador 2 e composição do particulado na incineração de dinitrodiclorobenzeno+nylon.

Resíduo	O ₂ (%)	MP	Consumo de Soda (l/h)	Conc. NaOH (l/l)	% Carbono no MP	% Sódio no MP	Conc. Carbono no MP	Conc. Sódio no MP
Dinitro+Nylon	21	0,42	150	9,5	0,75	73,8	0,69	67,6
	25	0,62	150	9,8	0,61	59,5	0,83	80,7
	30	1,00	200	15,4	0,56	sm	1,22	sm
	35	0,81	120	8,0	0,70	62,1	1,23	109,3

Para verificar-se este ponto o incinerador foi mantido, durante um teste especial, apenas com a chama de gás natural na CCP. Simultaneamente, uma vazão de nitrogênio gasoso foi introduzida na fornalha e o Lavador 2 teve o abastecimento externo de NaOH interrompido, continuando porém a recircular a solução. Todo o sistema foi mantido desta forma durante 25 min. O pH do Lavador 2 foi continuamente monitorado e mostrou apenas um ligeiro declínio, porém manteve-se próximo a 10. Em seguida, oxigênio puro foi introduzido na fornalha mantendo-se todo o restante inalterado. O pH do Lavador 2 caiu para 6,5 evidenciando o consumo de NaOH e o teste foi encerrado.

O mecanismo acima, ligado apenas ao aumento de consumo de Na não explicaria o ligeiro aumento na emissão de outros particulados observado com o uso do dinitro (Tabela 4.1). Sabe-se, porém, que gases halogenados como o HCl, competem com o O₂ na reação com o hidrogênio e desta forma reduzem a taxa de combustão dos hidrocarbonetos. A reação abaixo por exemplo é 50 vezes mais rápida do que a reação $H + O_2 \Rightarrow H_2O$ [1].

Menor taxa de combustão tende naturalmente a produzir maior formação de material particulado. O dinitrodiclorobenzeno tem 26% em massa de cloro, sendo forte candidato à produção de HCl

4.2.3 – Emissões de Material Particulado com Adição de Sais Metálicos

A Figura 4.3 mostra que a emissão de material particulado cresce cerca de 17% com o aumento da concentração de O₂ na corrente oxidante de 45 para 55% quando dinitrodiclorobenzeno mais nylon é incinerado com a adição de sais metálicos (ver Seção 3.4.1, Tabela 3.4).

O aumento da emissão de materiais particulados na incineração do dinitro já foi discutido na Seção 4.2.2, onde evidenciou-se que ele é, em grande parte, um fenômeno do lavador de gases e não do processo de incineração em si.

O comportamento da emissão de metais pode ser avaliado das Tabelas 4.2 e 4.3. Note-se que há emissões significativas de alguns metais não detectados no resíduo (Tabela 3.2) e também não adicionados nos testes, como por exemplo a emissão de cobre na queima da mistura dinitro+nylon. Isto pode ser explicado pela concentração destes elementos que ocorre no material particulado como resultado da combustão do resíduo, que passa a maior parte do material original, composta principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e água, das fases sólida e líquida para a fase gasosa.

Figura 4.3 – Emissões de material particulado durante a incineração de dinitrodiclorobenzeno mais nylon e adição de sais metálicos, em função do percentual de oxigênio presente na corrente de oxidante.

O mecanismo de condensação heterogênea de metais que requer a presença de MP sobre o qual a condensação ocorre [2] parece predominar sobre a condensação homogênea que ocorre no meio gasoso, uma vez que condensados nos gases os metais provavelmente estariam

demasiadamente dispersos para serem detectados em quantidades tão significativas nas partículas.

No geral, o Bário é o metal que aparece em maior concentração no particulado, seguido pelo cálcio. Os demais apresentam emissões muito pequenas. O sódio é a exceção, presente em frações muito maiores que os demais e chegando a representar 70% da massa do particulado. Esta presença entretanto encontra explicação no sistema de tratamento de gases, como discutido na Seção 4.2.2.

Nos testes realizados com a adição de sais metálicos, se verifica da Tabela 4.4 que as emissões destes metais ficaram no total em massa dentro dos limites da Legislação (Tabela 2.16), mesmo com o aumento do material particulado total se verificou que a maioria dos metais diminuíram sua concentração com o aumento do oxigênio

Tabela 4.4 – Resultados percentuais e massicos dos metais adicionados conforme tabela 3.4 no particulado, quando incinerados com Dinitro+Nylon.

Resíduo	O ₂ %	ADM ⁽²⁾	METAIS CLASSE II			METAIS CLASSE III						MP de Metais
			mg/ Nm ³			mg/ Nm ³					mg/ Nm ³	mg/ Nm ³
			Mp	Ar	Co	Ni	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Zn
Dinitro+Ny	45	0,85	0,01	1,72	0,57	1,81	0,394	0,19	0,3873	0,1	0,1	6,1313
Dinitro+Ny	50	0,9	0,01	0,71	0,01	1,53	0,177	0,2	0,3595	0,01	0,786	3,7925
Dinitro+Ny	55	1	0,01	0,96	0,384	0,96	0,199	0,096	0,3181	0,01	0,435	3,3721
			% ⁽¹⁾			% ⁽¹⁾					% ⁽¹⁾	
			0,0086	1,48	0,49	1,56	0,34	0,16	0,33	0,09	0,09	
			0,0081	0,57	0,01	1,23	0,14	0,16	0,29	0,01	6,34	
			0,0075	0,72	0,29	0,72	0,15	0,07	0,24	0,01	3,25	

(1) porcentagem em relação ao material paraticulado total

(2) Mp - material particulado total adimensional

4.3 – Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

4.3.1 – Emissões de NO_x na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo

As emissões de óxidos de nitrogênio em função da concentração de O₂ na corrente oxidante são apresentadas na Figura 4.4 para nylon, madeira+nylon, liners e lodo+nylon.

Figura 4.4 – Emissões de NO_x durante a incineração de nylon, Nylon+madeira, liners e lodo+Nylon em função do percentual de oxigênio presente na corrente gasosa oxidante.

Observa-se que houve no geral um crescimento na emissão de NO_x diretamente proporcional ao percentual de O₂ presente no oxidante, possivelmente em função do aumento local na temperatura da chama. Com o enriquecimento de O₂, a temperatura na saída da CCP elevou-se de 900°C durante a queima com ar atmosférico até próximo de 1050°C para as maiores concentrações de O₂.

A mistura de madeira e nylon foi muito pouco afetada pela maior disponibilidade de O₂, mantendo uma emissão praticamente constante, em torno de 300 mg/Nm³. Note-se que a

madeira praticamente não contém nitrogênio em sua composição (Tabela 3.2) e tem assim menor propensão para formar NO_x nascente.

Há três mecanismos principais que explicam a formação do NO_x; o Térmico (Zeldovich) o “Prompt” (Fenimore) e o Nascente (com nitrogênio do combustível) [1].

A sequência de reações que formam o NO_x térmico é mostrada abaixo. O N₂ da primeira reação vem do próprio ar de combustão e o processo depende fortemente da temperatura, uma vez que a disponibilidade do átomo de oxigênio da reação inicial depende deste parâmetro. Note-se que as duas primeiras reações formam uma “cadeia” de forma que um único átomo de oxigênio pode dar origem a muitas moléculas de NO.

O NO_x “prompt” tem sua formação iniciada na frente de chama a partir de radicais de hidrocarbonetos que são abundantes nesta região e tem como produto um átomo de nitrogênio, que irá depois formar NO através da segunda parte do mecanismo de Zeldovich e uma molécula de HCN que conduzirá a um segundo NO através de uma série de reações [1]. A principal reação do NO_x “prompt” é:

Finalmente o NO_x nascente ou do combustível forma-se quando a maior parte do nitrogênio do combustível é convertido para HCN e depois segue basicamente as mesmas reações do HCN formado pelo mecanismo “prompt”.

A presença de maior fração de NO_x nascente nos gases em decorrência do aumento do percentual de O₂ puro introduzido na fornalha parece uma expectativa razoável, uma vez que a maior abundância de oxigênio em torno das partículas em combustão deve provocar um aumento na temperatura local.

Isto fica mais claro quando considera-se que o controle da temperatura da fornalha durante a injeção de O_2 é feito através da redução da vazão de gás natural, normalmente queimada em paralelo naquele local. A remoção de parte da energia térmica liberada na fornalha pelo gás natural vem a tornar-se necessária unicamente porque há um aumento na taxa de liberação de energia produzida pela queima do resíduo. Note-se que a tendência de aumento de temperatura média durante a introdução de O_2 não pode ser consequência da redução da vazão de N_2 pois a vazão de ar de incineração é mantida constante. Maior taxa de liberação de energia implica em maior temperatura em torno das partículas em combustão, já que as reações químicas sabidamente dependem deste parâmetro.

A elevação da taxa de destruição do material incinerado, também evidenciada no fato de que a mesma carga leva um terço do tempo para ser totalmente consumida pela combustão com 35% de O_2 quando comparada à combustão com ar atmosférico (Figura 1.2), possivelmente também teria efeito na formação do NO_x nascente, já que acelera a disponibilização do nitrogênio contido no próprio resíduo dentro do tempo de residência do material no incinerador.

Dos materiais tratados nesta seção, o nylon e o lodo são os que tem maior teor de nitrogênio em sua composição, respectivamente 2,8 e 1,6% em massa. O dinitrodiclorobenzeno, discutido nas próximas seções, tem 6,5% de nitrogênio o que é um teor elevado.

Outros autores, como Romano e Baukal [3] observaram aumento na emissão de NO para percentuais de oxigênio no oxidante de até 35% e tendência de redução para percentuais acima de 60%. O combustível utilizado foi gás natural com 0,4% de N_2 . Sahan et al [4] detectaram aumento de cerca de 50% nas emissões de NO_x durante a queima de lixo urbano com teor de O_2 no oxidante na faixa entre 21 e 27%.

4.3.2 – Emissões de NO_x na Incineração de Dinitrodiclorobenzeno

A queima do dinitrodiclorobenzeno+nylon praticamente triplicou a emissão de NO_x , que elevou-se de 100 mg/Nm³ para algo em torno de 300 mg/Nm³ com o aumento do O_2 de 21

para 35%. O valor mais alto atingido na incineração deste material foi de 400 mg/Nm³ com 25% de O₂. O dinitroclorobenzeno tem 6,5% de nitrogênio em sua composição e o NO_x nascente pode ter um papel importante na sua formação, conforme discutido na Seção 4.3.1.

Figura 4.5 – Emissões de NO_x durante a incineração de dinitroclorobenzeno em função do percentual de oxigênio presente na corrente oxidante.

4.3.3 – Emissões de NO_x com Adição de Sais Metálicos

O NO_x mostrou-se o mais sensível, dentre todos os poluentes gasosos estudados, aos efeitos da adição de O₂ sobre as suas emissões. Observou-se um crescimento linear na concentração deste poluente de 80 para 850 mg/Nm³ ao variar-se o teor de O₂ entre 45 e 55% de O₂ no oxidante, caracterizando um crescimento de quase dez vezes.

Figura 4.6 – Emissões de NO_x durante a incineração de dinitrodiclorobenzeno mais nylon e adição de sais metálicos, em função do percentual de oxigênio presente na corrente gasosa oxidante.

Dois pontos chamam a atenção nestes resultados: o valor final elevado das emissões e o valor inicial bastante pequeno das mesmas, quando comparado com aqueles apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 para concentrações acima de 35% de O_2 .

Para entender estes números é preciso lembrar que no caso particular dos testes com metais a vazão do ar de incineração foi reduzida ao seu volume mínimo possível*, cerca de $540 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ou $1/3$ do normal (Seção 3.4.2). Quando isto é feito, nenhum oxigênio e pouco nitrogênio desta corrente de ar é deixado na câmara de combustão. Resta entretanto o nitrogênio do ar da queima do gás natural, que normalmente representa cerca da metade do total utilizado e o excesso de oxigênio (10%) que esta corrente tem. Entretanto também a vazão de gás natural (e naturalmente do seu ar de combustão) é reduzida de cerca de 85 para $65 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Em reações químicas onde os reagentes estão presentes em concentrações de mesma ordem de grandeza a variação na concentração de um deles tem efeito sobre a taxa de reação. A baixa emissão de NO_x verificada com a concentração de 45% de O_2 na corrente oxidante

possivelmente deve-se à menor disponibilidade de N_2 do ar atmosférico para a formação de NO_x térmico já que nestas condições a concentração de N_2 cai para cerca da metade do encontrado nos testes dos demais materiais.

Quando o teor de O_2 é aumentado de 45% para 50% e depois para 55%, deve haver maior formação de NO_x nascente, conforme discutido na Seção 4.3.1. De fato deve-se lembrar que o dinitro tem em sua composição 6,5% em massa de nitrogênio, o que é uma quantidade elevada, a maior entre os resíduos testados (Tabela 3.2).

Embora relativamente altas, as emissões de NO_x ficaram dentro do limite estabelecido pela CETESB, que é de 400 mg/Nm^3 e não mostraram-se portanto um limitante para o processo. A excessão ficou por conta da queima do dinitrodiclorobenzeno, com e sem adição de metais, onde o NO_x nascente parece ter maior importância.

*A redução adicional da vazão de ar é desaconselhada pelo aumento da temperatura na fornalha, que não deve exceder a temperatura máxima de operação especificada pelo fabricante da unidade.

4.4 – Emissões de Gases Ácidos (HCl, HF, SO_x)

As emissões de HCl, HF e SO_x são apresentadas na Tabela 4.5. Embora dados completos não estejam disponíveis para todos os testes nota-se uma tendência de redução na emissão destes gases quando incinera-se nylon e liner com quantidades progressivamente crescentes de O₂. A redução na emissão de HCl pode ter sido causada pela menor disponibilidade de átomos de hidrogênio na fornalha com o aumento da concentração do O₂, conforme discutido na Seção 4.2.2. No caso da madeira+nylon a tendência foi de manter as emissões inalteradas.

Por outro lado, a mistura lodo+nylon teve um claro aumento nas emissões de HCl e de SO_x. A mistura de dinitrodiclorobenzeno com nylon também mostrou uma tendência de aumento para O₂ entre 30 e 35%. O aumento na emissão de SO_x também foi detectado por Sahan et al [4] que o atribuem ao aumento da cinética química do processo e observam que a maior concentração de SO_x nos gases efluentes do incinerador não vem a ser um problema porque fica dentro da capacidade do sistema de tratamento de gases.

Note-se que mesmo os maiores valores atingidos na emissão de gases ácidos, ou seja, 32 mg/Nm³ para o HCl; 0,004 mg/Nm³ para o HF e 15,4 mg/Nm³ para o SO_x ainda ficaram muito abaixo dos respectivos limites estabelecidos pela CETESB que são de 70,0; 5,0 e 250 mg/Nm³ para este tipo de equipamento, conforme a Tabela 2.16. Assim, mesmo que tenha havido aumento na emissão de gases ácidos em algumas circunstâncias do processo de enriquecimento de O₂, esta emissão não tornou-se um fator limitante para os materiais testados.

Tabela 4.5 – Resultados das emissões gasosas de HCl, HF e SO_x medidos na saída do sistema de tratamento de gases em função do percentual de O₂ utilizado na corrente oxidante do resíduo para todos os materiais e misturas incinerados.

Resíduo	O ₂ (%)	HCl (mg/Nm ³)	HF (mg/Nm ³)	SO _x (mg/Nm ³)
Nylon	21	11.41	0.0443	4.28
	25	6.85	0.0163	0.61
Madeira+Nylon	21	8.8	0.0035	1.04
	25	9.93	0.0035	1.07
Liners	21	9.05	0.0023	0.87
	25	0.64	sm	sm
	30	0.02	sm	sm
	35	0.02	sm	sm
Lodo+Nylon	21	4.86	sm	sm
	30	6.4	0.008	2.41
	35	14.46	0.0055	9.78
	40	32.42	0.0044	15.38
Dinitro+Nylon	30	0.02	sm	sm
	35	4.71	sm	sm

4.5 – Análise do Perfil de Temperatura ao Longo da Parede Externa da Fornalha Rotativa

Durante os testes com 50 e 55% de O₂ no oxidante, os maiores teores utilizados, a temperatura externa da fornalha rotativa (CCP) foi medida em 5 pontos ao longo de seu eixo para verificar o efeito da adição de oxigênio sobre o desempenho do equipamento. Note-se que o uso de O₂ na fornalha rotativa é uma adaptação feita ao incinerador que foi projetado para trabalhar com ar apenas. A Figura 4.7 mostra os pontos em que as medidas foram feitas, com um espaçamento de aproximadamente 0,8m. Os valores encontrados estão na Tabela 4.6 e na Figura 4.8.

Figura 4.7 - Localização dos pontos de medição da temperatura da superfície externa da fornalha rotativa.

Observa-se que a temperatura externa da chapa da fornalha variou entre cerca de 240 e 300 °C ao longo do seu comprimento no teste feito com 50% de O_2 . De modo geral estes valores foram acrescidos em aproximadamente 20°C quando a concentração foi aumentada para 55% com as demais condições inalteradas. A temperatura de segurança da chapa da fornalha é de 400°C.

Tabela 4.6 – Mapeamento da temperatura na parede da fornalha rotativa.

Percentual de O ₂ no oxidante	Temperatura (Celsius)					
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
50	237	301	321	302	258	296
55	252	321	332	334	282	305

A temperatura da parede externa da fornalha rotativa é um parâmetro operacional importante pois está relacionado com a segurança e a vida do equipamento. Esta temperatura pode ser afetada pela elevação da temperatura interna e possivelmente também por um aumento do coeficiente de convecção interno. O coeficiente de convecção forçada dos escoamentos turbulentos é função crescente desta turbulência que é possivelmente intensificada pelo aumento das taxas de liberação de energia proporcionado pela adição de O₂ [5].

As Figuras 4.9 (a) e (b) mostram o interior da fornalha durante a incineração com e sem adição de O₂. Fica claro, embora de forma qualitativa que a temperatura sobe quando O₂ é utilizado. Neste último caso a chama tende para o branco, torna-se muito mais brilhante e fica mais curta. Note-se entretanto que a quantidade de material particulado tende a decrescer com a injeção de O₂ e isto pode afetar a transferência de calor por radiação, que pode diminuir.

Um segundo fator que atenua a elevação da temperatura da chapa, este intencional, é o ajuste feito na vazão de gás natural queimada no interior da fornalha em função da temperatura média dos gases, medida na saída da CCP. De qualquer modo as temperaturas atingidas na chapa não se mostraram um fator limitante à aplicação do processo.

Figura 4.8 –Perfil de temperatura ao longo da superfície externa da fornalha rotativa em função do aumento da concentração de O_2 na corrente de oxidante.

(a)

(b)

Figura 4.9 – Vista da fornalha durante a combustão de resíduo (a) sem adição de O_2 e (b) com 35% de O_2 no oxidante e demais condições mantidas inalteradas.

4.6 – Balanço de Carbono e Escórias

As emissões de monóxido de carbono foram muito pequenas, ficando na maior parte dos casos abaixo de 5 ppm. A legislação da CETESB [6] permite valores muito superiores, de até 125 mg/Nm³, de acordo com a capacidade do equipamento utilizado (vide Tabela 2.6).

O carbono incorporado ao material particulado capturado na chaminé é mostrado na Tabela 4.3 como uma fração em massa deste particulado. Nota-se que este número é no máximo 9% o que corresponde, no pior caso, a menos do que 0,2% do carbono originalmente presente no material incinerado. Infelizmente não foi possível neste trabalho qualificar e quantificar exatamente a escória e a cinza capturadas nos ciclones e lavadores para que pudesse ser fechado o balanço do carbono, o que permitiria determinar a eficiência global da combustão no sistema e obter outros parâmetros importante ligados, por exemplo, à emissão de dioxinas e furanos [8, 25].

Seifferth e Ruppert [7], mediram a concentração de carbono encontrada próxima à saída do tambor de um incinerador rotativo de pequena capacidade queimando uma mistura de argila e lodo com enriquecimento de oxigênio puro e encontram valor nulo para este elemento.

O volume de escória recolhido no sêlo hídrico ao final dos testes decresceu acentuadamente com o uso de O₂ na combustão. As características físicas desta escória também foram alteradas tornando-as mais quebradiças e fragmetadas quando o oxigênio era usado.

4.7 – Modelo em Rede Neural

4.7.1 – Resultados para Emissões de Material Particulado na Incineração de Nylon, Madeira, Liners e Lodo

A Figura 4.10 compara resultados do modelo em rede neural desenvolvido para prever a emissão de particulados no incinerador com as medidas experimentais feitas durante a queima de nylon, madeira+nylon, liners e lodo+nylon com teores de O_2 variando entre 21 e 40%. Detalhes sobre as considerações feitas para a construção do modelo, podem ser encontrados na Seção 3.8.

Figura 4.10 – Comparação entre previsões do modelo em RNA e medidas experimentais de emissão de material particulado durante a incineração de nylon, madeira+nylon, liner e lodo+nylon para concentrações de oxigênio na corrente oxidante entre 21 e 40%.

Nota-se que dos dezessete pontos plotados apenas três ficaram fora da faixa de mais ou menos 30% de erro em relação ao dado experimental. Este resultado pode ser considerado bastante razoável, quando se leva em conta todas as variáveis envolvidas no processo, entre elas composição e características físicas do resíduo, temperatura da combustão, escoamento dos gases e turbulência na fornalha, modo de introdução do resíduo e, naturalmente, teor de oxigênio disponível na fornalha.

Deve-se lembrar, entretanto, que não foi possível utilizar um conjunto de informações para treinamento da rede e outro, diferente, para teste, como seria o ideal. Neste trabalho o mesmo conjunto de situações experimentais foi utilizado tanto no treinamento como no teste do modelo, em razão principalmente do alto custo do trabalho experimental. Pretende-se entretanto estender este banco de dados no futuro próximo, dando sequência a este trabalho.

As variáveis utilizadas e demais características da rede são apresentadas e discutidas na Seção 3.8

4.7.2 – Resultados para Material Particulado com Dinitroclorobenzeno e Sais Metálicos

Conforme discutido nas Seções 4.2.2 e 4.2.3, os testes com dinitroclorobenzeno mostraram resultados qualitativa e quantitativamente discrepantes dos demais. Nestes testes a emissão de material particulado aumentou com a concentração de O_2 e houve também maior consumo de soda no Lavador 2. Um modelo de rede neural foi treinado exclusivamente para estes testes, adicionando-se a ele como variável o consumo de soda.

A Figura 4.11 mostra que todos os sete resultados ficaram dentro da faixa de erro de mais ou menos 15%. Este é um resultado considerado bom, onde se aplicam, entretanto, as mesmas considerações feitas ao final da Seção 4.7.1. A tentativa de desenvolver uma única rede capaz de prever os resultados para todos os testes de material particulado com e sem dinitroclorobenzeno não produziu bom resultado pois os erros eram demasiadamente grandes com tendências conflitantes.

Figura 4.11 – Comparação entre previsões do modelo em RNA e medidas experimentais de emissões de material particulado durante a incineração de nylon+dinitrodiclorobenzeno e nylon+dinitrodiclorobenzeno+metais para concentrações de oxigênio na corrente oxidante entre 21 e 55%.

4.7.3 – Resultados para NO_x na Incineração de Todos os Resíduos Testados

De modo diferente do que foi feito em relação ao material particulado, onde duas redes foram utilizadas (Seção 4.7.2), o modelo desenvolvido para a previsão da formação de NO_x foi baseado em uma única rede. A Figura 4.12 mostra que esta abordagem deu resultados razoáveis, com praticamente a totalidade dos 24 pontos caindo dentro da faixa de mais ou menos 40%. Se 20% for considerado um erro mais satisfatório, então sete pontos, ou pouco menos de 1/3 do total fica fora da faixa. Destes sete pontos, quatro tem o valor simulado maior do que o valor medido e três mostram o comportamento inverso, evidenciando boa distribuição dos erros.

Figura 4.x – Comparação entre previsões do modelo em RNA e medidas experimentais de emissão de NO_x durante a incineração de nylon, madeira+nylon, liner, lodo+nylon, dinitrodiclorobenzeno+nylon e dinitrodiclorobenzeno+nylon+metais para concentrações de oxigênio na corrente oxidante entre 21 e 55%.

4.8 - Bibliografia

- [1] GARDINER, JR., W. C. (edit.) – Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer-Verlag, 2000.
- [2] SOGABE M, N. Incineração de Resíduos Perigosos uma revisão crítica, Cetesb 1999.
- [3] ROMANO, F.J.; BAUKAL, C.E. How NO_x emissions are affected when using oxygen enrichment. In: 1991 INCINERATION CONFERENCE, Knoxville, TE, 1991. Proceedings. Knoxville, Tennessee, 1991.
- [4] GOUTAM, H., SHAHANIE OUTROS, Intensify Waste Combustion with oxygen enrichment, 1994 (Air Products Chemicals, Inc).
- [5] PAGLIUSO, J. D. – Turbulent Combustion Under Low Damkholer Number, relatório de pós-doutorado, FAPESP / MIT.
- [6] CETESB
- [7] RUPPERT, H., SEIFERT, H., Incineration of Low-calorific wastes in rotary kilns, Institut für technishe chemie, Germany, 1998.
- [8] WILLANS, P., *Waste Management and Disposal* Wiley Interscience, 1998

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 – Conclusões

De modo geral a introdução de O_2 puro no processo de incineração de resíduos mostrou-se um mecanismo efetivo para a redução da emissão de material particulado. A redução observada variou entre 15 e 87%, dependendo do percentual de O_2 utilizado na corrente de oxidante e da natureza do resíduo incinerado. A redução mais expressiva foi para o liner, um material à base de nylon. A menos expressiva ocorreu para uma mistura de nylon com lodo, contendo 30% de umidade.

O comportamento das misturas contendo dinitrodiclorobenzeno, um líquido pouco viscoso e de alto teor de cloro e nitrogênio foi diferente. Neste caso, o enriquecimento com O_2 produziu um aumento nas emissões de material particulado. Há fortes indícios de que este aumento tenha sido causado, pelo menos em parte, por processos que ocorrem no interior do sistema de tratamento de gases e não no incinerador. Sua causa seria a maior quantidade de gases ácidos formados na incineração, que demandariam maior consumo de soda ($NaOH$) no lavador. O sódio de alguma forma teria sido incorporado ao MP, passando a ser seu constituinte majoritário.

De fato chegou-se a encontrar até 70% de Na em massa no particulado. O aumento no consumo de soda também foi detectado nos testes com dinitro. Os gases ácidos mais importantes neste mecanismo parecem estar relacionados com os compostos nitrogenados que dependem da abundância de O_2 no processo. Um teste específico foi feito para verificar esta hipótese e forneceu resultados positivos.

O aumento da emissão de particulados outros que não o sódio também foi detectado na incineração do dinitrodiclorobenzeno e uma possível explicação para este aumento seria o declínio da taxa de combustão dos hidrocarbonetos que os gases halogenados como o HCl

produzem. Menores taxas de combustão levam normalmente a maior emissão de MP. O dinitro é o mais rico em cloro dentre todos os materiais testados, tendo 26% em massa deste elemento.

De modo geral a emissão de NO_x cresceu com o aumento do teor de O_2 na corrente oxidante. Este comportamento já é conhecido e encontra explicação no aumento de temperatura local que acompanha a introdução do O_2 puro na fornalha. Apesar da temperatura média ter sido mantida entre 900 °C e 1050°C, um aumento relativamente modesto, a temperatura em torno das partículas em combustão provavelmente foi mais elevada. A mistura nylon+madeira no entanto manteve estável sua emissão de NO_x mesmo para teores de O_2 tão altos como 35%.

A participação do NO_x nascente parece ter sido importante na queima das misturas com dinitrodiclorobenzeno, onde as emissões foram particularmente intensas, chegando a decuplicar o valor inicial. O dinitro tem o maior teor de nitrogênio dentre todos os materiais testados, 6,5% em massa.

Apesar do aumento observado, a emissão de NO_x ficou abaixo do limite estabelecido pela CETESB, exceto no caso do dinitrodiclorobenzeno. Desta forma o NO_x não se torna um fator limitante para o processo. No caso do dinitro pode-se resolver o problema misturando-o em proporções adequadas com outros materiais de pouco ou nenhum nitrogênio em sua composição.

Os gases ácidos de modo geral tiveram sua emissão diminuída com o aumento do teor de O_2 no oxidante embora, em alguns casos, tenha havido aumento, como, por exemplo, na incineração de lodo+nylon. Em nenhum caso entretanto foi atingido ou mesmo aproximado o limite legal para estas emissões.

A emissão de CO ficou abaixo de 5 ppm na maioria dos testes e muito abaixo do que prevê a legislação. A fração de carbono no material particulado foi de no máximo 9%, o que corresponde a cerca de 0,2% do carbono presente no material incinerado. Não foi possível fazer o balanço de massa completo para o carbono por causa de dificuldades na coleta de amostras representativas da escória.

O volume de escória foi significativamente diminuído com o aumento de O_2 na câmara de combustão e a natureza física da escória foi alterada, tornando-se mais fragmentada e quebradiça.

A temperatura externa da fornalha sofreu pouca elevação, mesmo quando teores tão altos como 55% de O_2 foram utilizados na corrente oxidante. O controle da temperatura pela redução na queima de gás natural evitou aumentos maiores neste parâmetro, o que mostra que é exequível a adaptação de pelo menos alguns equipamentos já existentes para a queima com adição de O_2 . Entretanto cuidados especiais devem ser tomados nos aspectos de segurança já que a presença de oxigênio puro potencializa o risco de explosões e outras reações fora de controle.

O modelo matemático em Rede Neural Artificial (RNA), desenvolvido para prever a emissão de material particulado, forneceu resultados razoáveis, mas foi necessário utilizar modelos separados para os materiais com e sem dinitro. Outro ponto a considerar a respeito dos modelos é que o conjunto de teste da rede foi também o conjunto de seu treinamento, o que não configura uma situação ideal. O número relativamente pequeno de testes, 27 ao todo, deveu-se ao elevado custo do trabalho experimental. Note-se, entretanto, que para assegurar a confiabilidade dos resultados, cada teste foi reproduzido pelo menos três vezes.

A rede para previsão de NO_x foi construída abrangendo todas as situações experimentais e forneceu resultados dentro de mais ou menos 30% de erro.

5.2 - Sugestões

Deve-se tentar unificar os modelos matemáticos em RNA desenvolvidos para a previsão da emissão de material particulado acrescentando-se a ele novas variáveis, tais como o teor de cloro e uma descrição física mais precisa do resíduo.

A coleta sistemática de particulado e escória de todas as fontes do incinerador e de seu sistema de tratamento de gases, tais como ciclones, lavadores, sêlo hídrico da fornalha e chaminé, permitirá o estudo da partição dos metais e o balanço de massa completo do carbono. Do balanço do carbono poderão ser extraídas informações como a eficiência global da combustão, a destruição de resíduos orgânicos alimentados e estimada a probabilidade de emissão de dioxinas.

O estudo dos lavadores de gases é outra matéria importante. A determinação definitiva da origem da presença maciça de sódio encontrada no particulado, dos mecanismos que a expliquem e dos meios de evitá-la é vital para reduzir a emissão de particulados. Reduzindo-se a emissão de materiais particulados, reduz-se potencialmente também outros problemas, como a disponibilização de superfícies de reação para a formação de dioxinas e furanos que os particulados trazem.

A possibilidade do uso de sistemas de tratamento de gases a seco nos processos de incineração de resíduos industriais merece ser investigada, pois esta técnica eliminaria a maior fonte de problemas que estes sistemas enfrentam, a emissão de material particulado.

Os dois últimos itens deste elenco de sugestões já estão sendo investigados por este grupo de trabalho.