

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA - CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS INORGÂNICOS**

DISCIPLINA EQW 501- PROJETO

**OBTENÇÃO, TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DE
DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)
A PARTIR DE EMISSÕES GASOSAS DE INCINERADORES**

ALUNOS:

FELIPE AFFONSO DANTAS DOS SANTOS DRE 100152515

PABLO FIGUEIREDO SHILLING DRE 100137036

SILVIO BERREDO DE CARVALHO DRE 099217123

WELLINGTON DA ROCHA POLIDO DRE 100151941

ORIENTADORES:

Prof. Responsável: ABRAHAM ZAKON – DPI-EQ-UFRJ

Co-Orientador: Engº Quím. RODRIGO MEDEIROS LIMA

Fevereiro de 2006

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Abraham Zakon pelo apoio e orientação e, principalmente, pelo empenho em ajudar seus alunos no crescimento pessoal e profissional.

Ao nosso co-orientador Eng^o Químico Rodrigo Medeiros Lima pela sua atuação construtiva.

À doutoranda Eng. Química Raquel Martins Henriques, pelo apoio prestativo, simpático e inestimável durante a nossa consulta à sua tese de mestrado, que enriqueceu, sobremaneira, a visão de conjunto dos processos aqui estudados.

À Diretoria e demais membros do Centro Tecnológico da USINAVERDE S/A, que nos receberam hospitaleiramente na visita às suas instalações localizadas na Ilha da Cidade Universitária e pela remessa de material técnico-informativo.

À TRIBEL - Tratamentos de Resíduos Industriais de Belford Roxo S/A por visitas concedidas e remessa de material descritivo de seus incineradores e processamentos.

À INFRAERO pela oportunidade de receber-nos em visitas anteriores e auxiliar o início das pesquisas e trabalhos que conduziram ao nosso atual estado de conhecimento.

Ao Corpo Docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela atuação e lições transmitidas durante as diversas aulas lecionadas ao longo de nossos cursos.

E finalmente, a Deus que nos capacitou subir mais um degrau de nossas vidas, possibilitando-nos criar e modificar soluções para a melhoria deste mundo no qual vivemos.

ROTEIRO

1 – DESTINAÇÃO DE REJEITOS, DESCARTES, DEJETOS, ENTULHOS E RESÍDUOS SÓLIDOS

- 1.1 - Os resíduos sólidos urbanos (RSU´s) ou lixo: um problema químico**
- 1.2 - Reciclagem, vazadouros, biodigestão e termoprocessamento de lixo**
- 1.3 - Emissões gasosas em aterros, biodigestão e termodecomposição de resíduos**

2 – TERMODECOMPOSIÇÃO E TERMODESTRUÇÃO DE SÓLIDOS E COMPONENTES DO LIXO

3 - PIRÓLISE OU DESTILAÇÃO SECA

- 3.1 - Etapas e Processos de Pirólise**
- 3.2 - Zonas de Pirólise numa Retorta ou Forno**
- 3.3 - Processos de Pirólise Aplicados aos Resíduos Sólidos**
- 3.4 - Retortas, Fornos e Sistemas de Pirólise**

4 - GASIFICAÇÃO

- 4.1 – As Reações Químicas e as Condições de Operação de um Gaseificador**
- 4.2 – Etapas de um Processo de Gasificação**
- 4.3 – Tipos de Gaseificadores ou Sistemas de Gasificação**
- 4.4 – A Gasificação de Resíduos Sólidos Urbanos**

5 - INCINERAÇÃO OU QUEIMA TOTAL DO LIXO

- 5.1 - Produtos da Incineração do Lixo**
- 5.2 - Reações de Combustão Completas e Incompletas**
- 5.3 - Processos para Incineração do Lixo**
- 5.4 - Exemplos de incineradores em operação no Rio de Janeiro**

6 – TRATAMENTOS DAS EMISSÕES GASOSAS DOS INCINERADORES E CORRELATOS

- 6.1 - Objetivos, Desafios, Impurezas e Métodos**
- 6.2 - As emissões poluentes e suas técnicas de tratamento**
- 6.3 - Tratamentos para o biogás de aterro e de digestão anaeróbica**
- 6.4 - Tratamento das emissões gasosas de combustão de um incinerador atual**
- 6.5 - Caracterização das Emissões Gasosas em Aterros, Compostagem e Incineração**
- 6.6 - Co-Geração de vapor d'Água Superaquecido e Energia Elétrica.**

7 - REMOÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS E SEUS PRECURSORES

- 7.1 - O perigo das dioxinas e furanos**
- 7.2 - Descrição das dioxinas e furanos**
- 7.3 - Formação e degradação das dioxinas e furanos**
- 7.4 - Reatores de resfriamento instantâneo**

8 – CAPTAÇÃO, REMOÇÃO E DESTINAÇÃO DE CO₂

- 8.1 - Os gases do efeito estufa (GEE)**
- 8.2 - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL**
- 8.3 - O ciclo de carbono e as florestas**
- 8.4 - A produção de biomassa a partir de CO₂**
- 8.5 - A redução das emissões de dióxido de carbono**

9 - DEPURAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS E SEPARAÇÃO DO CO₂

- 9.1 - A limpeza das emissões gasosas de incineração**
- 9.2 - Fluxograma para processo de seqüestro industrial de carbono**

10 - CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS

- Tabela 1 – Classificação integrada de lixos, resíduos sólidos e efluentes fluidos
- Tabela 2 - Composição dos resíduos no município de Santa Helena-PR
- Tabela 3 - Composição típica do biogás da digestão anaeróbica acelerada
- Tabela 4 - Composições químicas típicas dos gases combustíveis e dos biogases
- Tabela 5 - Fases da pirólise
- Tabela 6 - Processos de carbonização (Pirólise) ou Coqueificação
- Tabela 7 – Reações características das etapas de uma gasificação de biomassa
- Tabela 8 – Reações termoquímicas com o carbono num processo de gasificação
- Tabela 9 - Reações características das zonas de oxidação e redução dos gasificadores
- Tabela 10 – Classificação de gasificadores
- Tabela 11 - Reações químicas possíveis numa combustão industrial: abordagem clássica (Ferreira, 1982)
- Tabela 12 - Variedades e versatilidades operacionais dos processos de termodestruição resíduos, rejeitos
- Tabela 13 - Alguns Métodos Para Remover Impurezas Em Gases
- Tabela 14 – Técnicas para redução das emissões de poluentes atmosféricos
- Tabela 15 - Propriedades das correntes gasosas de exaustão e de cada poluente presente
- Tabela 16 – Estimativas de aporte de pcdd/f de diferentes fontes na Alemanha

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1 - Tratamentos gerais de sólidos integrados aos de líquidos, lixívia, fumos e gases para fins industriais e ambientais

Figura 2 - Processo integrado de incineração de resíduos sólidos

Figura 3 - Processos termoquímicos de destruição ou modificação de combustíveis fósseis e materiais sintéticos

Figura 4 - Reator vertical (alto-forno) Batelle

Figura 5 - Detalhes adicionais da operação de uma retorta vertical de pirólise

Figura 6 - Sistema Landgard-Monsanto de forno horizontal de pirólise

Figura 7 - Alto-forno de pirólise do processo "Purox" da Union Carbide

Figura 8 - Princípio químico operacional de um gasificador (De Paula, 1984)

Figura 9 - Etapas da gasificação

Figura 10 - Zonas internas de gasificadores de biomassa

Figura 11 - Composição genérica dos resíduos sólidos urbanos

Figura 12 - Balanço genérico resumido para um incinerador

Figura 13 - Fenômenos termoquímicos genéricos num incinerador de rsu's

Figura 14 - Produção de cinzas da incineração de lixo aeroportuário no AIRJ (Galeão)

Figura 15 - Incinerador de câmaras múltiplas em linha

Figura 16 - Diagrama do processo de incineração da Tribel

Figura 17 - Fluxograma simplificado dos sistemas de incineração de resíduos e de tratamento das emissões gasosas da TRIBEL

FIGURA 18 - FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO INCINERADOR RSU'S COM GERAÇÃO DE ENERGIA - USINAVERDE

Figura 19 - Tratamento gerais para gases

Figura 20 - Descrição das moléculas e da nomenclatura das dioxinas e furanos.

Figura 21 - Exemplos de algumas estruturas químicas de dioxinas e furanos

Figura 22 - Teor de dioxinas em função da temperatura e tempo da permanência.

Figura 23 - Sistema de despoluição dos gases efluentes das Caldeiras, Fornos, Secadores, etc.

Figura 24 - Instalação complexa para despoluição dos gases contaminados com Metais pesados, Dioxinas e Furanos, material particulado e gases tóxicos ácidos.

Figura 25 - Fluxograma do tratamento das emissões gasosas de incineração

Figura 26 - Fluxograma de extração, purificação e liquefação de CO₂

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA - DEPARTAMENTO DE PROCESSOS INORGÂNICOS
DISCIPLINA EQW 501- PROJETO**

**OBTENÇÃO, TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)
A PARTIR DE EMISSÕES GASOSAS DE INCINERADORES**

ALUNOS:

FELIPE AFFONSO DANTAS DOS SANTOS DRE 10015 seguido da sua compressão (2) e do seu resfriamento (3).

2515

PABLO FIGUEIREDO SHILLING DRE 100137036

SILVIO BERREDO DE CARVALHO DRE 099217123

WELLINGTON DA ROCHA POLIDO DRE 100151941

ORIENTADORES:

Prof. Responsável: ABRAHAM ZAKON

Co-Orientador: Eng^o Quím. RODRIGO MEDEIROS LIMA

Fevereiro de 2006

RESUMO

A incineração de lixo é uma atividade industrial química que produz emissões gasosas, cinzas e escórias inorgânicas, após a combustão total dos seus componentes. A sustentabilidade da incineração de lixo será crescente se for precedida de processos de catação e coleta seletiva (que constituem etapas de separação física, manual ou industrializada) de componentes sólidos pré-determinados, alguns dos quais podem sofrer processos de biodigestão e termoconversão em altas temperaturas.

Os processos de termoconversão usuais de lixo incluem a destilação seca (pirólise) e a gasificação de componentes carbonáceos ou carbonosos de origem vegetal, animal e industrial e a incineração das frações restantes ou a queima completa de toda a carga coletada nas ruas, campos e edificações.

As cinzas inorgânicas podem sofrer processos de classificação e concentração granulométrica para reciclagem nas indústrias de materiais de construção, que incluem as cerâmicas, os aglomerantes minerais, os refratários, vidros e vitro-cerâmicos, além de produtos compósitos.

As emissões gasosas quentes dos processos de termoconversão ou termodestruição de resíduos sólidos, recém-geradas ou posteriormente depuradas para remoção das cinzas volantes, servem para co-gerar vapor d'água superaquecido a ser consumido em turbinas geradoras de eletricidade.

A presente abordagem trata da depuração das emissões gasosas dos processos de incineração do lixo, considerando também as rotas tecnológicas para pirólise e gasificação de resíduos sólidos urbanos, industriais e rurais, que são análogas. Um incinerador quando não opera em condições de combustão completa pode assumir as condições de uma retorta de pirólise ou de um gasificador, se ocorrer insuficiência ou ausência total do suprimento externo de oxigênio ou ar.

As etapas do tratamento de depuração de gases destinam-se a produzir emissões gasosas purificadas, removendo cinzas e outras impurezas, admitindo que o dióxido de carbono (CO₂) poderá ser captado, purificado e destinado para fins de consumo industrial ou reflorestamento. Os equipamentos das etapas depuradoras são: 1^o - um ciclone para remover cinzas volantes acoplado a um banho coletor com solução de cal para neutralizar traços de cloro e gases ácidos absorvidos ou adsorvidos; 2^o - um dispositivo de filtração com cal dolomítica para remover traços de cloro presentes nas emissões gasosas quentes; 3^o - um sistema de resfriamento rápido da corrente gasosa ainda quente; 4^o - um filtro de carvão ativo para remover frações orgânicas poluidoras, tais como as dioxinas e furanos; 5^o - uma coluna lavadora de gases ácidos persistentes.

Para captar e remover o dióxido de carbono das emissões gasosas depuradas, sugeriu-se adotar um processo consagrado, que inclui: a passagem por um separador de água, seguida da sua compressão e do seu resfriamento; o emprego de uma etapa mista de filtração em leito de peneira molecular e carvão ativo, cuja corrente de saída seria resfriada num condensador para posterior remoção de gases do ar atmosférico num segundo separador, daí sendo purificada numa coluna de destilação, dotada de um condensador de refluxo operando acoplada a uma unidade auxiliar de refrigeração, de onde sai para ser envasada.

1 – DESTINAÇÃO DE REJEITOS, DESCARTES, DEJETOS, ENTULHOS E RESÍDUOS SÓLIDOS

O serviço de coleta e destinação do lixo urbano, efetuado pelo poder público e custeado por taxas e impostos, ainda é visto apenas como despesa, e não como uma atividade capaz de gerar receitas (ou lucros). A mudança desse modo de pensar permitiria enquadrar a atividade como uma indústria de processos químicos, com diversas aplicações para os produtos do beneficiamento dos lixos coletados, o que atrairia interesses empresariais. Com isso, seriam agregados às receitas ou lucros os benefícios sociais decorrentes de qualquer empreendimento industrial (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Em todas as civilizações, o descarte de lixos e resíduos sólidos gerou problemas. Até hoje, a dispersão desses detritos dificulta sua coleta e transporte, além de obstruir vias públicas, trazer riscos à saúde e degradar o ambiente. Uma das principais dificuldades para uma ação concreta no problema da destinação do lixo -- além dos aspectos econômicos, políticos e administrativos -- é a falta de informações técnicas sobre **alternativas sustentáveis** de processamento ou beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na busca de uma solução (adaptado de Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Vários tipos de processamento dos lixos são cabíveis -- físico, termoquímico, hidroquímico (por lixiviação natural ou induzida), eletroquímico ou biotecnológico - mas é necessário desenvolver formas associadas e sustentáveis de beneficiamento e aproveitamento de produtos obtidos a partir dos resíduos produzidos. A Figura 1 elaborada por Zakon (1992, 2005) destaca as etapas componentes da rota tecnológica associada com a incineração de lixos, ainda vigente.

Esse desafio envolve os processos termoquímicos de processamento de lixos e rejeitos, os tratamentos e aplicações posteriores para as cinzas (secas ou úmidas), os efluentes líquidos e, principalmente, as emissões gasosas, referentes à reciclagem de dióxido de carbono (CO₂) e à destruição de agentes cancerígenos -- como as dioxinas e furanos -- que preocupam os gestores ambientais (adaptado de Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

1.1 – OS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU'S OU LIXO): UM PROBLEMA QUÍMICO

A sustentabilidade da catação, coleta, biodigestão e termoconversão de frações orgânicas e biológicas, e da reciclagem de componentes inorgânicos oriundos dos resíduos sólidos urbanos é uma questão a ser resolvida no âmbito da Química Industrial ou Tecnológica, a qual envolve, também, os processos envolvendo líquidos, lixívia, lamas, pastas, gases e emissões gasosas, a extração e o processamento de matérias-primas naturais (biológicas e mineralógicas) (Figura 1).

O lançamento de rejeitos, descartes, dejetos, entulhos e resíduos sólidos em corpos receptores naturais constitui uma perda significativa de matérias-primas que podem ser empregadas, parcialmente ou no todo, como fonte alternativa de combustíveis ou como insumo para as indústrias de materiais de construção (incluindo-se: produtos metalúrgicos, cerâmicos, vidreiros, aglomerantes minerais e compósitos).

O lixo brasileiro é composto (por estimativa conservadora) em média, por 65% de restos alimentares, 25% papel, 5% plástico, 2% vidro e 3% metais (IPT 1998). Toda a parte não reciclável, ou seja, os 65% de material orgânico constitui um combustível para incineração (HENRIQUES, 2004).

O lixo depositado em lixões e aterros está sujeito a processos de oxidação espontânea, sem controle humano, que produzem chamas invisíveis e visíveis, aquecedoras e poluidoras da atmosfera, .

O contexto descrito na Figura 2 reflete parte das tendências atuais que tenderão a eliminar a destinação de resíduos sólidos para aterros e vazadouros. A concepção do presente projeto envolve a incineração do lixo e destina-se a produzir emissões gasosas purificadas e cinzas, capazes de serem consumidos em segmentos industriais. O dióxido de carbono (CO₂) pode ser destinado para fins de consumo veicular, industrial ou reflorestamento.

FIGURA 1
TRATAMENTOS GERAIS DE SÓLIDOS INTEGRADOS AOS DE LÍQUIDOS, LIXÍVIAS, FUMOS E GASES PARA FINS INDUSTRIAIS E AMBIENTAIS

(ZAKON, 1992, 2005)

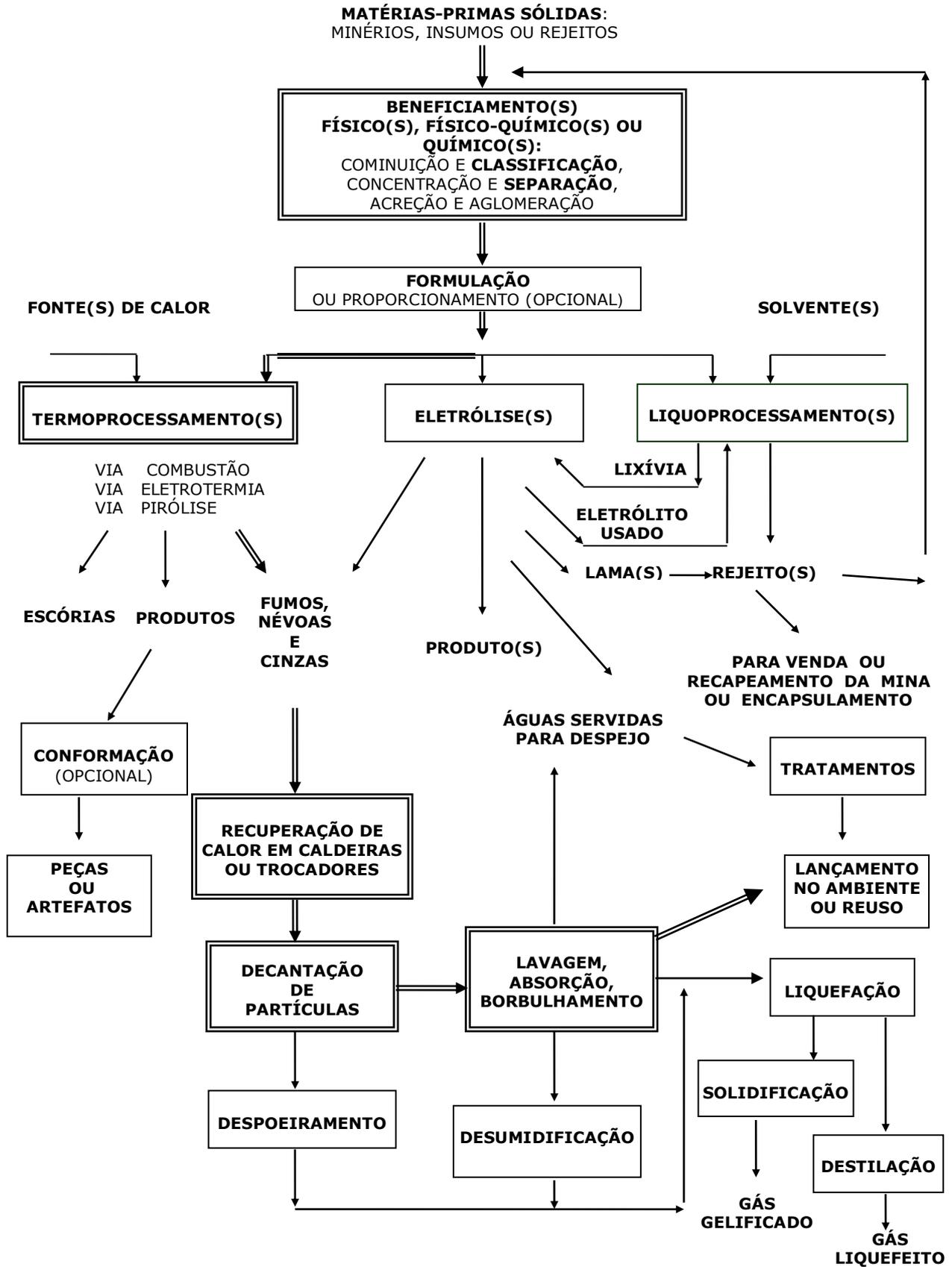
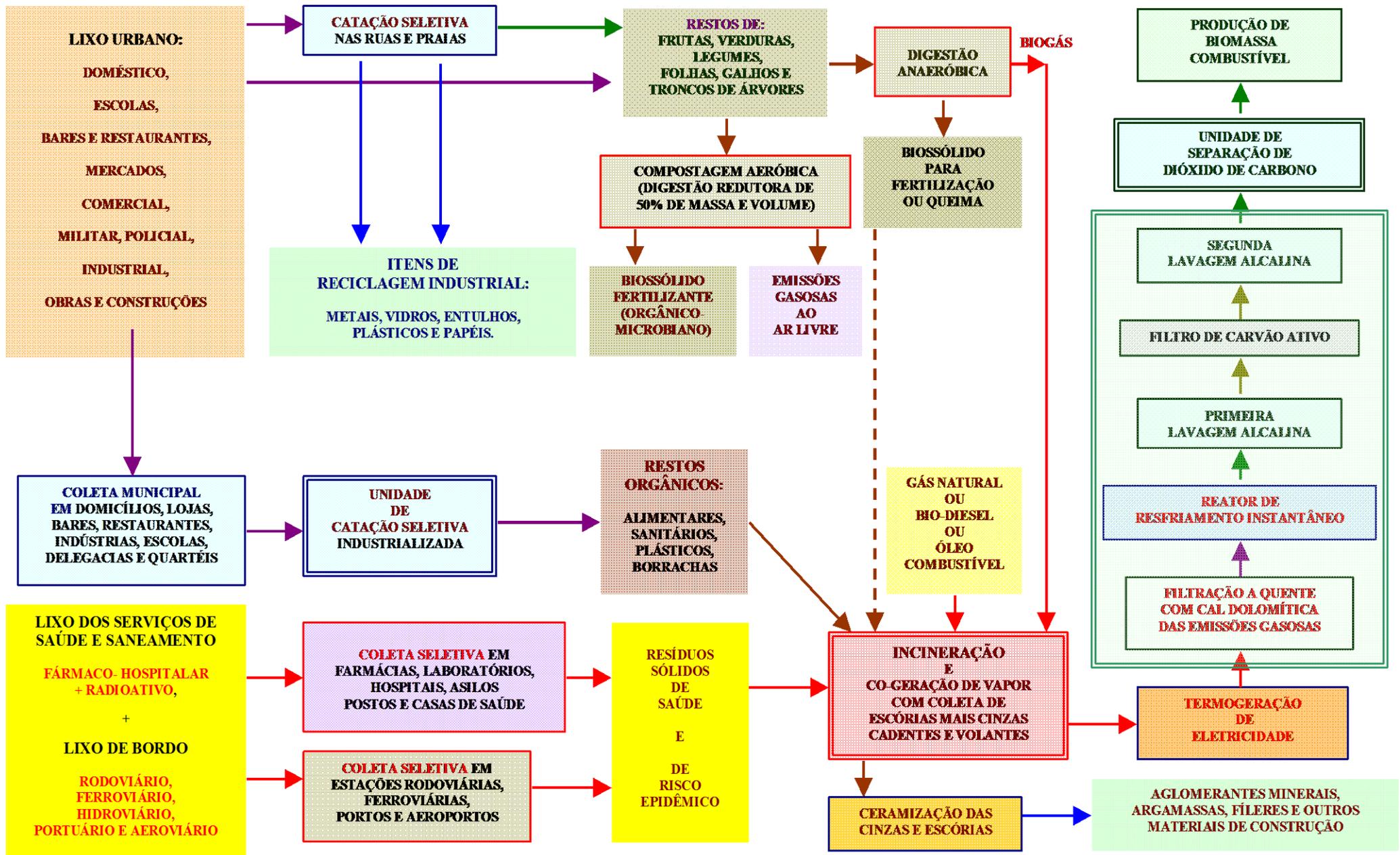


FIGURA 2 – PROCESSO INTEGRADO DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS



1.2 - RECICLAGEM, VAZADOUROS, BIODIGESTÃO E TERMOPROCESSAMENTO DE LIXO

Via de regra, entende-se que "**lixo**" é "*qualquer objeto sem valor ou utilidade, ou detrito oriundo de trabalhos domésticos, industriais, etc, que se joga fora* (HOUAISS, 2001 - citado por Henriques, 2004). Uma conceituação mais elaborada expressa o "**lixo**" como "*resíduos sólidos urbanos - rsu's - produzidos individual ou coletivamente, pela ação humana, animal ou por fenômenos naturais, nocivos à saúde, ao meio ambiente e ao bem estar da população urbana, não enquadrado como resíduos especiais* (KAPAZ, 2001 - citado por Henriques, 2004)

É impossível ignorar o aspecto da comunicabilidade do termo "lixo", que é compreensível a leigos e profissionais que lidam ou tratam da destinação de "resíduos, rejeitos, descartes, dejetos, entulhos sólidos, secos ou úmidos" nos seus aspectos científicos, tecnológicos, ambientais e jurídicos. Tendo em vista a necessidade de conferir clareza, concisão e simplicidade ao texto aqui exposto, o termo "lixo" será conceituado, definido e adotado doravante. A Tabela 1 elaborada por Zakon (2001) revela o universo dos componentes do lixo.

O conceito de "**lixo**" está inserido no Brasil dentro da definição de "**resíduos sólidos**" adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (ABNT 1987) da seguinte maneira: "*resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face de melhor tecnologia disponível*" (FARIA, 2002 - citado por Henriques, 2004)

Os resíduos sólidos, definidos como "**resto das atividades humanas**", são considerados pelos seus geradores humanos como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. A classificação de resíduos pode ser feita, ainda, de acordo com a fonte geradora (domiciliar, comercial, industrial, proveniente de atividades públicas, de vias públicas, de portos, aeroportos e terminais rodoviários e ferroviários, serviços de saúde, urbano, radioativos, e agrícolas) e com a sua degradabilidade (facilmente degradáveis, moderadamente degradáveis, dificilmente degradáveis e não - degradáveis) (adaptado de FARIA 2002 - citado por Henriques, 2004). O conceito de "degradação de substâncias ou artefatos" incorpora as reações químicas espontâneas (exotérmicas ou endotérmicas, oxidantes ou redutoras) com ou sem o aporte de agentes bioquímicos ou microbianos.

A COMLURB-RJ define "**lixo**" como o conjunto de resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem : industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (www.rio.rj.gov.br/comlurb, 2006).

A "**reciclagem**" é um termo genérico que se refere a substâncias sólidas, líquidas e gasosas ou suas misturas, que podem ser extraídas do lixo e de origens diversas mediante processos físicos de seleção e classificação, antes, durante ou após alguma(s) etapa(s) de conversão (hidro-, bio-, termo- ou eletro-)química. A "reciclagem" é a expressão moderna da Lei de Lavoisier: "na Natureza, nada se perde, nada se cria, tudo se transforma" e revela valores econômicos e sociais, além do espírito de preservação do meio ambiente.

Nos dias atuais, os resíduos sólidos oriundos dos setores industrial, comercial e residencial, depois de recolhidos, passam por uma **triagem**, sendo geralmente destinados para:

- 1º - **reciclagem (física) para setores industriais específicos;**
- 2º - **compostagem (ou digestão aeróbica),**
- 3º - **lixões, aterros controlados e sanitários;**
- 4º - **incineração em centrais de conversão de energia.**

A reciclagem dos componentes da fração seca ou semi-seca, isto é, vidros, papéis, plásticos e metais, ocorre a partir da sua catação ou coleta seletiva e não exclui que a fração úmida restante se destine para as demais possibilidades, porém estas são mutuamente excludentes. Nem todos os resíduos podem ser considerados insumos para a produção de gás ou queima direta por incineração. A adoção da reciclagem possibilita reduzir o volume de insumos necessários à produção de novos lotes de produtos industriais, em especial metais e vidros (adaptado de MUYLEAERT, 2000 - Citado por Henriques, 2004).

O lixo pode conter substâncias orgânicas e biológicas passíveis de transformação bioquímica ou de degradação em processos termoquímicos.

Tabela 1 – Classificação integrada de lixos, resíduos sólidos e efluentes fluidos
(Zakon, 2001).

TIPOS	ABRANGÊNCIAS, COMPOSIÇÕES E CARACTERÍSTICAS TÍPICAS
<p>1. RESÍDUOS URBANOS</p> <p>1.1 - Domiciliares ou domésticos</p> <p>1.2 – Comerciais</p> <p>1.3 – Públicos</p>	<p>Abrangência: provenientes de residências ou qualquer outra atividade que gere resíduos com características domiciliares, bem como os resíduos de limpeza pública urbana</p> <p>1. Potencialmente combustíveis ou pirolisáveis: são os fibrosos orgânicos (papéis, jornais, restos de alimentos, tecidos, madeiras, restos de plantas) ou artefatos plásticos (embalagens, brinquedos e peças diversas).</p> <p>2. Não combustíveis: são produtos inorgânicos (vidros, latas, estruturas metálicas de aparelhos eletrodomésticos e outros).</p> <p>1. Hotéis e restaurantes: predominam resíduos de cozinha e papéis.</p> <p>2. Escritórios: caracterizado por grande quantidade de papéis.</p> <p>3. Supermercados e lojas: rico em embalagens de madeira e papelão.</p> <p>1. Lixo: coletado na varrição de áreas públicas. Inclui pedaços de papel, objetos metálicos, cerâmicos, vítreos, plásticos, madeira, terra, areia, lamas, rochas, fezes de animais, galhos de árvores, restos de vegetais e outros detritos lançados ao chão pelos usuários.</p> <p>2. Detritos da desobstrução de rios, canais e galerias, deslizamentos de encostas, além de animais mortos e despejos domésticos clandestinos.</p> <p>3. Entulhos: de obras de construção e catástrofes de origem natural ou humana</p>
<p>2. INDUSTRIAIS</p>	<p>Abangência: provenientes de atividades de pesquisa e produção de bens, assim como os oriundos de atividades de mineração e resultantes de áreas de utilidades e manutenção dos estabelecimentos industriais</p> <p>1. Administrativos: resultam da limpeza de escritórios, pátios e jardins</p> <p>2. Rejeitos fabris: incluem aparas de fabricação, rejeitos, resíduos de processamento e outros (que variam para cada tipo de indústria).</p> <p>3. Efluentes: Lodos de processamento: resultantes de sedimentação, após tratamento químico, de efluentes líquidos, águas, esgotos e gases de exaustão.</p> <p>4. Minerais: provenientes de qualquer atividade de âmbito extrativo, do beneficiamento dos minerais, e da recuperação de solos e áreas contaminadas</p>
<p>3. PATOLÓGICOS, DEGENERATIVOS OU SOB SUSPEITA</p> <p>3.1 Serviços de saúde e farmoquímicos</p> <p>3.2 – Alimentícios</p> <p>3.3 – Explosivos</p> <p>3.5 – Radioativos</p> <p>3.6 – Corrosivos e tóxicos</p> <p>3.5 – Saneamento</p> <p>3.6 - Serviços de transporte:</p>	<p>Abrangência: provenientes de qualquer unidade que execute atividades de natureza médico-assistencial às populações humana ou animal, centros de pesquisa, desenvolvimento ou experimentação na área de farmacologia e saúde, bem como os medicamentos vencidos ou deteriorados</p> <p>1. Lixos hospitalares: curativos, restos de cirurgias e autópsias, seringas, roupas descartáveis, gaze, bandagens, restos de gesso e outros.</p> <p>2. Lixos farmoquímicos: de indústrias farmacêuticos, biotérios e necrotérios</p> <p>1. Locais: alimentos contaminados ou de origem duvidosa: de restaurantes,</p> <p>2. Em trânsito: portos, aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários.</p> <p>Envolvem explosivos específicos e gases e combustíveis potencialmente explosivos</p> <p>Abrangência: materiais resultantes de atividades humanas que envolvam radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados de acordo com norma da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, e que sejam de reutilização imprópria ou não prevista . Envolvem: instrumentos, aparelhos, reatores e equipamentos industriais, médicos e de usinas nucleares</p> <p>A variedade é infinita, e podem afetar instalações, as pessoas e o meio ambiente</p> <p>1. Resíduos sólidos do tratamento de esgoto: lodos secos e material gradeado, às vezes dispostos junto com o lixo em aterros sanitários.</p> <p>2. Gases combustíveis e/ou tóxicos</p> <p>Abrangência: provenientes de portos, aeroportos, terminais rodoviários, ferroviários e portuários e postos de fronteira ou dos seus veículos</p>
<p>4. RURAIS</p>	<p>Abrangência: provenientes da atividade agrosilvopastoril, inclusive os resíduos dos insumos utilizados nestas atividades;</p>
<p>5. SIGILOSOS</p>	<p>1. Documentos confidenciais: militares, empresariais, da administração pública.</p> <p>2. Documentos de valor: papel moeda, talonários, selos postais.</p>

Zyger (2005) revela a seguinte composição de lixo urbano.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS NO MUNICÍPIO DE SANTA HELENA-PR

COMPONENTES	COMPOSIÇÃO MÉDIA, % p/p
Matéria orgânica	56,70
Papel	21,30
Têxteis	3,40
Madeira, couro, borracha	2,30
Vidro	1,40
Plástico	8,50
Metais	5,40
Inertes	1,30

1.3 – EMISSÕES GASOSAS EM ATERROS, BIODIGESTORES, RETORTAS E INCINERADORES

Quando os lixos são despejados em lixões ou depositados em **aterros** (ou seja, colocados e compactados até uma densidade específica, que resulta em camadas estratificadas), inicia-se uma decomposição anaeróbica dos resíduos orgânicos, que produz o **gás de lixo (GDL)**, que é um **biogás combustível** em cuja composição predomina o metano (CH₄) (adaptado de Henriques, 2004). A denominação mais completa seria "**biogás de aterro sanitário**".

O **metano (CH₄)** apresenta um potencial de aquecimento global vinte e uma vezes maior que o do dióxido de carbono (CO₂), gás emitido como resultado da queima do lixo. Assim, **quanto ao potencial de aquecimento global, queimar o lixo (e emitir CO₂) é melhor do que deixá-lo em decomposição (com emissão de CH₄), pois evita-se a poluição da atmosfera pela sua presença** (Henriques, 2004).

As **estações de tratamentos municipais ou industriais de esgotos e águas servidas ou residuárias**, empregam os **digestores anaeróbicos acelerados** para converter em a carga de biomassa contendo poluentes orgânicos, bioquímicos e inorgânicos presente nos flocos oriundos do aerador de lodo ativado e produzir uma lama mineralizada (que pode ser usada como fertilizante) e um gás combustível que contém, predominantemente, o **metano** (cuja melhor denominação seria "**biogás combustível da digestão anaeróbia acelerada**").

No caso de **plantas de compostagem artesanal, operadas com leiras a céu aberto**, os gases resultantes da digestão aeróbica dispersam-se na atmosfera, com ou sem a ação dos ventos, e podem ser "lavados" sob a ação das chuvas. As emissões gasosas (descontroladas) das leiras aeradas produzem a mineralização das frações orgânicas, formando **gases não-combustíveis** (CO₂ e H₂O (vapor d' água) (adaptado de www.ecoltec.com.br).

Os **processos biotecnológicos** aerados e de digestão anaeróbica utilizam microorganismos vivos para controlar ou acelerar a decomposição de sólidos ou moléculas maiores em menores (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Assim, duas tecnologias distintas podem atuar de forma semelhante para produzir biogás combustível: **os aterros sanitários e a digestão anaeróbica acelerada**. Em ambos os casos, ocorre a geração de uma mistura gasosa, rica em metano e dióxido de carbono que pode ser utilizada para a obtenção de energia térmica.

O consumo do **GDL ou do biogás do aterro de lixo** em aplicações térmicas utiliza tecnologias disponíveis e de baixo custo já amplamente conhecidas em todo mundo. O GDL é um gás composto em percentual molar de: 40 – 55% de metano, 35 – 50% de dióxido de carbono, e de 0 – 20% de nitrogênio. O poder calorífico do GDL é de 14,9 a 20,5 MJ/m³, ou aproximadamente 5.800 kcal/m³. A tecnologia da digestão anaeróbica acelerada consiste em promover um processo de decomposição semelhante a que ocorre em aterros sanitários dentro de um fermentador ou reator biológico. Desta forma, o processo ocorre de maneira análoga ao aterro, só que em um período de tempo menor e em um ambiente de processo controlado (adaptado de HENRIQUES, 2004).

Os aterros (sanitários) produzem **biogás de aterro** à medida que a matéria orgânica se decompõe sob condições anaeróbicas (sem oxigênio). O **biogás de aterro** é composto por partes aproximadamente iguais de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), com concentrações residuais de compostos orgânicos voláteis (COV), poluentes aéreos perigosos (PAP) e outros elementos. Os dois constituintes principais do biogás de aterro (metano e dióxido de carbono) são considerados gases do efeito estufa (GEE) que contribuem para o aquecimento global (SCS Engineers, 2005).

Existem dois caminhos naturais pelos quais o **biogás de aterro** pode difundir-se: 1º - por migração para o subsolo adjacente, e 2º - pela evaporação através da cobertura do aterro. Em ambos os casos, sem captação e controle o biogás – e o metano – acabarão atingindo a atmosfera. O volume e velocidade de emissão de metano num aterro são funções da quantidade total de matéria orgânica enterrada, de seu conteúdo de umidade, das técnicas de compactação, da temperatura, do tipo de resíduo e do tamanho das partículas. Embora as velocidades de emissão decresçam com o tempo de existência do aterro (à medida que a fração orgânica decresce), o mesmo continuará a emitir metano durante muitos anos (20 ou mais) após o encerramento das deposições (SCS Engineers, 2005).

Uma forma habitual de controlar as emissões de **biogás do aterro** consiste na instalação de um sistema de coleta e controle. Em geral, os sistemas de controle de biogás estão equipados com um dispositivo de combustão (ou de algum tratamento diferente) concebido para destruir metano e outros compostos orgânicos voláteis (SCS Engineers, 2005).

O **biogás de aterro** de elevada qualidade (conteúdo maior de metano e baixos níveis de oxigênio e nitrogênio) pode ser utilizado para substituir combustíveis fósseis convencionais ou de outro tipo. O valor do poder calorífico varia entre 400 e 600 BTU/ft³ padronizados, correspondendo à quase a metade do poder calorífico do gás natural. Atualmente, centenas de instalações de recuperação de energia em aterros estão operando nos Estados Unidos da América do Norte. O biogás pode servir para gerar termoelectricidade, queimar numa caldeira ou mover veículos automotivos ((SCS Engineers, 2005)).

Durante alguns anos, a Comlurb captou biogás no Aterro Sanitário do Cajú, cuja instalação foi prevista para a seguinte composição química média, quando sob pressão positiva (sem sucção) (Catanhede e colaboradores, 1985):

CH₄ – 65%; **CO₂** – 32%; **N₂** – 3%; **O₂** – traços; **H₂S** - traços

Em 1996, a Comlurb deu início à recuperação ambiental do Aterro de Gramacho, através de contrato com a empresa Queiroz Galvão, vencedora de concorrência pública para este fim. No âmbito deste contrato, foi instalada no Aterro Sanitário de Gramacho uma rede de captação de biogás, central com filtro e supressores e *flare* (queimador). O projeto da Comlurb levou à instalação de 300 poços de captação de biogás, com o que atingiríamos uma vazão estimada em aprox. 150.000 m³/dia. A rede de captação atualmente existente atinge 55 poços, com uma vazão de aprox. 30.000 m³/dia, que é queimada no *flare* por razões ambientais (o metano é gás estufa) e de segurança (o metano, em determinadas concentrações, tem a característica de auto-ignição, no caso de não ser captado e queimado). **O biogás de Gramacho tem aprox. 50 % de metano, com um poder calorífico de aprox. 5000 kcal/Nm³** (COMLURB, 2006).

Quanto ao aproveitamento energético do biogás de Gramacho, a Comlurb com já desenvolveu estudos específicos para Gramacho, com a perfuração experimental de poços e análises do biogás. Comlurb já estudou também a geração de energia elétrica a partir do biogás, dependendo no entanto de tarifas de energia e parceiros que viabilizem o empreendimento dentro das regras do setor elétrico (COMLURB, 2006).

O **biogás combustível obtido durante a digestão anaeróbica acelerada** inclui metano, dióxido de carbono, alguns gases inertes e compostos sulfurosos. Normalmente 100 – 200 m³ de biogás são produzidos por tonelada de resíduo sólido orgânico digerido.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DO BIOGÁS DA DIGESTÃO ANAERÓBICA ACELERADA

(HENRIQUES, 2004)

GÁS	COMPOSIÇÃO, (% V/V)
Metano	55 - 70
Dióxido de Carbono	30 - 45
Sulfeto de hidrogênio	200 - 4000 ppm
Conteúdo de energia do gás de digestão acelerada	20 - 25 MJ/m ³ padrão
Teor de CH ₄ por tonelada de RSU	167 - 373 MJ/ton RSU

A composição do biogás oriundo dos processos de digestão anaeróbica acelerada e da decomposição anaeróbica em aterros é similar e por isso pode ser aplicado nos mesmos sistemas. O biogás pode ser convertido em energia útil de vários modos, incluindo o uso como combustível para motor de combustão interna ou para turbinas para geração de energia elétrica, o uso direto do gás como um combustível para queima em fogões ou caldeiras, e uma depuração para transporte em gasodutos. Cada uma destas opções compreende três componentes básicos: (1) um sistema de coleta; (2) um sistema de tratamento; e, (3) um sistema de geração ou recuperação energética (Henriques, 2004).

Algumas plantas, localizadas em aterros de lixo, purificam o biogás para que ele tenha a qualidade equivalente à de gás natural, constituído basicamente de metano. Conseqüentemente, o biogás pode ser distribuído através da rede de distribuição de gás natural. Assim, quando o aterro sanitário possui uma rede de distribuição instalada, esta fica sobressalente à de maior porte (Henriques, 2004).

Os **processos de biodigestão** envolvem sólidos fragmentados, em ambiente aquoso ou úmido, na presença de microorganismos ou enzimas adequadas, e são capazes de produzir "biogases" (combustíveis e incombustíveis) e "biossólidos" (que precipitam ou permanecem em suspensão), que são passíveis de combustão, pirólise ou gasificação (por conterem frações orgânicas ou biológicas).

Os **processos termoquímicos** aplicáveis às frações orgânicas e biológicas são: destilação seca ou pirólise, gasificação, ativação e combustão total (incineração) e produzem frações carboquímicas sólidas, líquidas ou gasosas e, se houver queima total, cinzas volantes e/ou cadentes e escórias.

TABELA 4 - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS TÍPICAS DOS GASES COMBUSTÍVEIS E DOS BIOGASES

(Ferreira,1982; Assumpção, 1980; Henriques, 2004; GreenPro, 2004)

COMPONENTES (% V/V) →	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	NH ₃	C ₂ H ₆	C _n H _n	H ₂ S	C _n H _{2n+2}
TIPO DE GÁS COMBUSTÍVEL ↓											
Gás Natural			90		5			5			
Gás de Nafta	60,1	16,8		9,9	5,6	0,1			2,6		4,9
Gás de Gasogênio	12,4	25,8	0,8	6,8	54,1	0,1					
Gás de Coqueria	9,45	15,18	41,3	3,67	30,4						
Gás de Alto Forno	3,0	25,8	0,2	13,6	57,4						
Gás de Água	47,3	43,5	0,7	3,5	4,4	0,6					
Biogás do Aterro			52,5	37,5						10	
Biogás do Biodigestor Anaeróbico	1,0		50-80	50-20	1,0		1,0			1,0	

O **gás de nafta** resulta da ação de vapor d'água sobre nafta em leito de catalisador , ainda empregado na CEG-RJ.

O **gás de gasogênio ou gerador ou gasificador** ou **gás pobre** ou **gás de ar** é oriundo da passagem de ar mais vapor através de coque ao rubro.

O **gás de coqueria** é oriundo da destilação seca (coqueificação) ou pirólise do carvão após purificação pela passagem por um condensador primário mais um sistema extrator de alcatrão, seguida da remoção de amoníaco (por borbulhamento do gás em H₂SO₄ para gerar sulfato de amônio).

O **gás de alto-forno** resulta da redução do ferro pelo coque, transferindo o oxigênio do minério para o carbono que se converte, predominantemente, em monóxido de carbono.

O **gás de água (ou azul)** é oriundo da passagem de vapor d'água sobre coque ao rubro a mais ou menos 1 000 °C, resultando numa mistura de monóxido de carbono e hidrogênio gasoso. (Shreve e Brink Jr., 1980).

2 – TERMODECOMPOSIÇÃO E TERMODESTRUÇÃO DOS COMPONENTES DO LIXO

Diversos processos de conversão química de materiais podem ser aplicados a lixos e resíduos sólidos, entre eles incineração, pirólise, gasificação e vários processos biotecnológicos.

Numa **incineração**, o lixo é queimado em temperaturas elevadas, gerando sólidos inorgânicos inertes (cinzas) e gases (ou fumos), com ou sem recuperação da energia térmica

A **pirólise** é a decomposição química do material por aquecimento lento até temperatura elevada, em ausência de ar ou oxigênio. Segundo Aires e colaboradores (2003) permite recuperar energia através da decomposição térmica dos detritos em atmosfera controlada, sendo autosustentável por não necessitar de fonte energética externa.

A **gasificação** é um processo de decomposição química em temperatura elevada por meio da ação de oxigênio ou vapor d'água destinado a materiais não-coqueificáveis (**Figura 4**). Segundo Lora (2003), a gasificação é o processo de conversão da matéria orgânica em gás combustível através da sua combustão parcial (ou incompleta), consumindo uma quantidade de ar menor que a estequiométrica, que se aplica em tecnologias de geração termoelétrica e de calor para fins de aquecimento.

Os **processos pirolíticos** são endotérmicos, ao contrário do processo de gasificação ou de incineração, pois é necessário fornecer calor de origem externa ao sistema para que a reação de pirólise aconteça (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores).

A gasificação é uma variante da pirólise destinada a produzir gás combustível e cinzas. Uma retorta de pirólise é similar a um gasificador.

A incineração é um caso limite de pirólise (e da gasificação), que gera cinzas e gases oxidados (não-combustíveis), pois não forma vapores intermediários que possam ser condensados para uso posterior. A pirólise aplica-se a carvões e materiais de origem mineral e vegetal e, também, no caso de lixos. É importante destacar que acima de 600°C os materiais biológicos são destruídos, podendo ser reduzidos a carbono elementar ou seus óxidos (CO e CO₂) e elementos oxidados (adaptado de Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) podem ser processados termicamente para fins de:

1^o - **destruição parcial ou termoconversão** – referem-se à **pirólise e à gasificação** (ou combustão incompleta) dos componentes orgânicos e bioquímicos, que incluem as cascas de coco, bagaço de cana, caroços de frutas, pneus, etc, que são destilados a seco, **para remover as frações voláteis e vaporizáveis** (gases e líquidos que vaporizam) **e converter as frações sólidas em carvão ativo**;

2^o - **termodestruição total** – referem-se à **incineração** ou **combustão completa** das frações orgânicas e biológicas, resultando em emissões gasosas quentes e cinzas e escórias aquecidas.

Portanto, existem três **grandes alternativas termoquímicas** para decompor materiais ou combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, e separar componentes e frações:

1^a - a **gasificação**, que ocorre com o apoio de agente(s) gaseificador(es), e, serve para produzir gás combustível, além de um novo resíduo sólido.

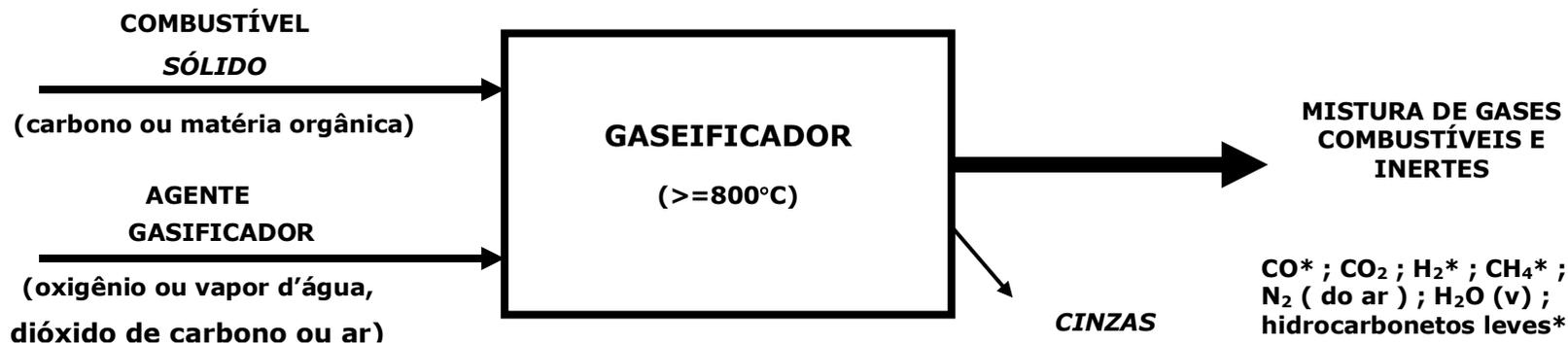
2^a - a **pirólise**, também denominada de **destilação seca** ou **carbonização** ou **carbonificação** ou **coqueificação** em ambiente sem fornecimento de moléculas de oxigênio, que inclui uma etapa inicial de volatilização ou liberação de voláteis e vaporizáveis, utilizada para produzir carvão ativo.

3^a - a **incineração** – que promove a combustão total do lixo e converte quimicamente todas as formas ou compostos orgânicos e bioquímicos em gases inorgânicos (não-combustíveis) e cinzas.

Os equipamentos termoquímicos destinados a processos de pirólise, gasificação e incineração são análogos, sendo possível projetar fornos ou retortas que executem essas alternativas tecnológicas separadamente.

FIGURA 3 - PROCESSOS TÉRMOQUÍMICOS DE DESTRUIÇÃO OU MODIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E MATERIAIS SINTÉTICOS

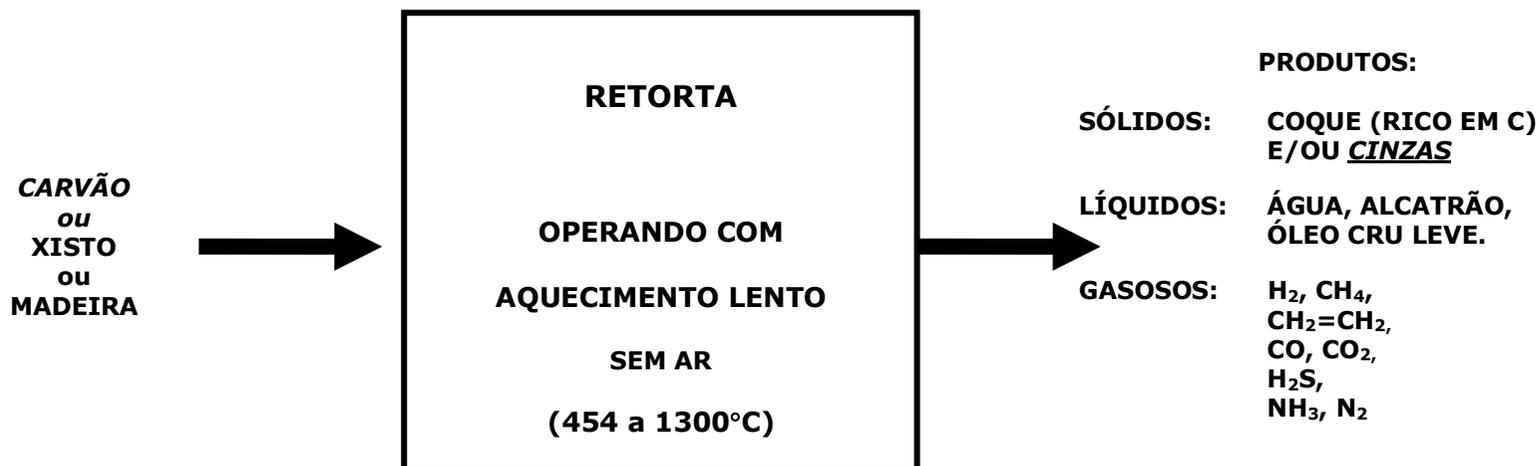
(A) GASEIFICAÇÃO DE MATERIAIS NÃO-COQUEIFICÁVEIS



Notas: O calor necessário à gaseificação provém da combustão de parte do gás combustível gerado

* Cada composto assinalado é uma fração combustível gerada ou liberada

(B) PIRÓLISE OU DESTILAÇÃO DESTRUTIVA DE CARVÃO E SIMILARES (INCLUSIVE INCINERAÇÃO DE LIXOS)



3 - PIRÓLISE

Muniz (2004) considerou que a pirólise é "um método de reciclagem terciária, que consiste numa reação de degradação térmica na ausência, ou com uma quantidade mínima de oxigênio, de forma a obter produtos de valor no mercado". Ele destacou que a "crescente quantidade de resíduos industriais tem incentivado o desenvolvimento de processos de reuso, dentre os quais se destacam a incineração, a degradação química, a moagem e reutilização e a pirólise". Citando Lima (1998), ele destacou que as principais vantagens da pirólise sobre a combustão ou incineração de lixo repousam em: 1º - produção de cinco a vinte vezes menos de emissões gasosas (resultando em economias na lavagem de gases), e, 2º - por operar na ausência de oxigênio, evita-se a formação de compostos oxigenados, como dioxinas e furanos, que são compostos tóxicos.

Numa destilação seca ou pirólise, a matéria orgânica pode ser convertida em diversos subprodutos, que podem ser classificados em três grupos: **gases**, compostos por hidrogênio, metano e monóxido de carbono; **uma fração combustível líquida**, composta por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos de elevada densidade e baixo teor de enxofre e **um resíduo sólido** constituído, por fuligem (carvão sintético ou carbono quase puro) e ainda, por vidros, metais e outros materiais (escória) (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

3.1 – ETAPAS E PROCESSOS DE PIRÓLISE

TABELA 5 - FASES DA PIRÓLISE

(Maia, Wada e Bristoti, 1984; Pêra, 1966 – citado por Zakon, 2001-2005)

1ª - liberação de gases e vapores		
-	= < 100 °C = < 200 °C	- evaporação de água superficial - evaporação de água nos capilares + dessorção de gases retidos dentro dos poros
2ª - decomposição térmica ativa (desgaseificação de 3/4 da MV)		
	350 a 400 °C	- inicia-se a rápida liberação de MV (CO ₂ + CO + CH ₄)
	450 °C	- ocorre valor máximo da liberação de MV
	>= 500 °C	- diminui rapidamente a liberação de MV
3ª - desgaseificação secundária ("cracking", liberação de gases não-condensáveis)		
	com aumento de temperatura >= 600 °C	- rompem-se as ligações alifáticas entre carbonos - rompem-se as ligações entre C e H - compostos heterocíclicos --> compostos aromáticos - diminui a massa molecular média dos produtos, formando-se água, CO, H ₂ , CH ₄ e outros CH's
Obs: A primeira etapa acima é típica das queimas de sólidos porosos e dos folhelhos (os quais possuem estrutura cristalina em camadas)		

Assim, o tratamento térmico de resíduos, do ponto de vista de um sistema de gerenciamento integrado de resíduos, pode ser associado à implantação prévia de políticas de redução de geração e reciclagem de resíduos. A Tabela 6 inclui a classificação operacional dos processos de pirólise.

TABELA 6 - PROCESSOS DE CARBONIZAÇÃO (PIRÓLISE) OU COQUEIFICAÇÃO

(SHREVE e BRINK, Jr. ;1980 – citado por Zakon, 2001-2005)

- em temperaturas baixas	- 454 a 704 °C;	- forma-se pequena quantidade de produtos gasosos predominam os produtos líquidos.
- em temperaturas altas	- 900 a 1300 °C	(a CSN opera a 1300 °C) - aplicável a carvão betuminoso, com maior rendimento dos produtos gasosos, baixa produção de alcatrão, resfriamento com água

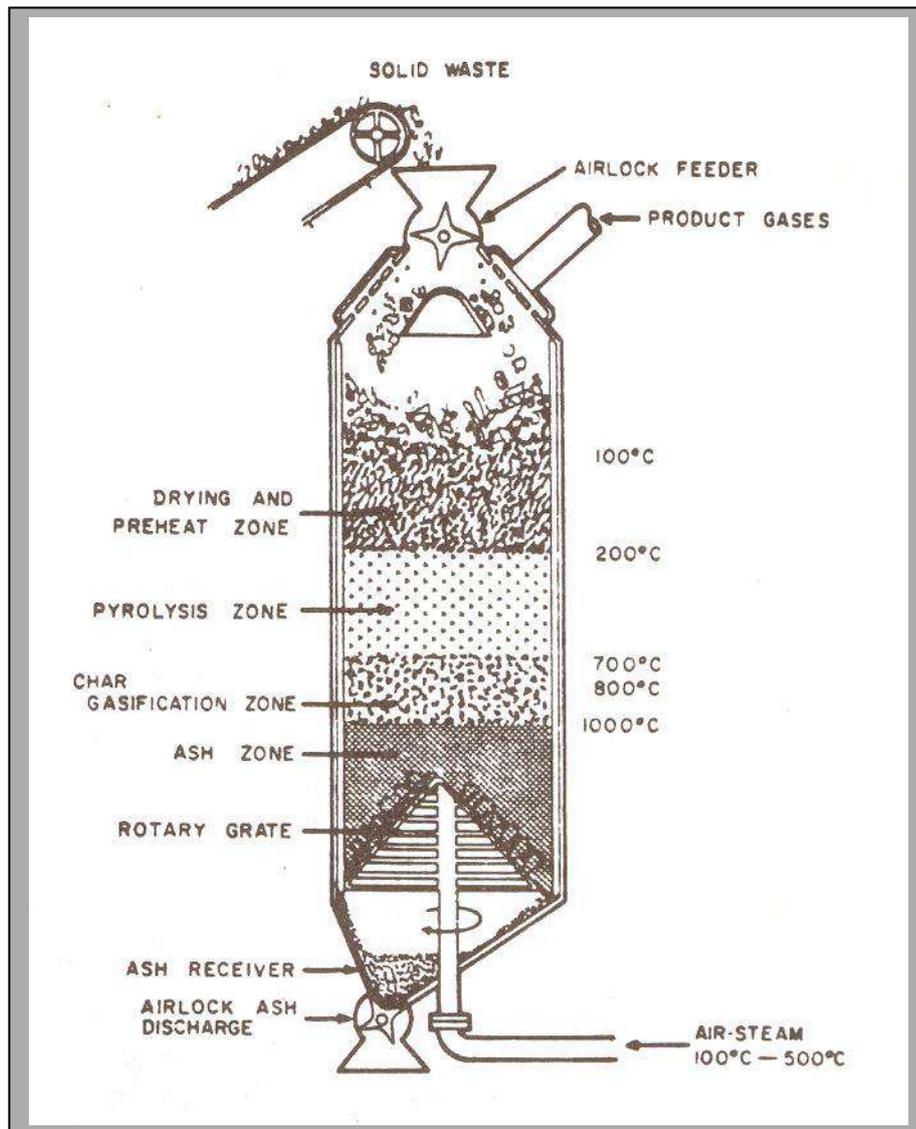
3.2 – ZONAS DE PIRÓLISE NUMA RETORTA OU GASIFICADOR OU ALTO-FORNO

Diferindo do processo de combustão realizado em condições exotérmicas, a **pirólise** é um processo de reação endotérmica. Essa condição operacional possibilita reduzir as perdas de calor e obter o fracionamento das substâncias sólidas presentes no lixo, que ocorre gradualmente à medida que estas passam pelas diversas zonas de calor da retorta. Os resíduos perdem inicialmente a umidade pela secagem e, à medida que entram na zona pirolítica, vão sendo decompostos em substâncias distintas : gases, líquidos e sólidos (dados extraídos de www.fe.up.pt/~jotace por Aires e colaboradores, 2003).

Em geral, na zona pirolítica do forno-reator a temperatura varia de 300 a 1600° C. O monitoramento da temperatura e o do ar necessários à combustão são fundamentais. O balanço energético do sistema de pirólise é sempre positivo, pois produz mais energia do que consome (dados extraídos de www.fe.up.pt/~jotace por Aires e colaboradores, 2003). Os dados citados de temperatura são mais amplos do que aqueles apresentados na Figura 5, o que é habitual de país para país.

FIGURA 4– REATOR VERTICAL (ALTO-FORNO) BATELLE

(Domino, 1979)



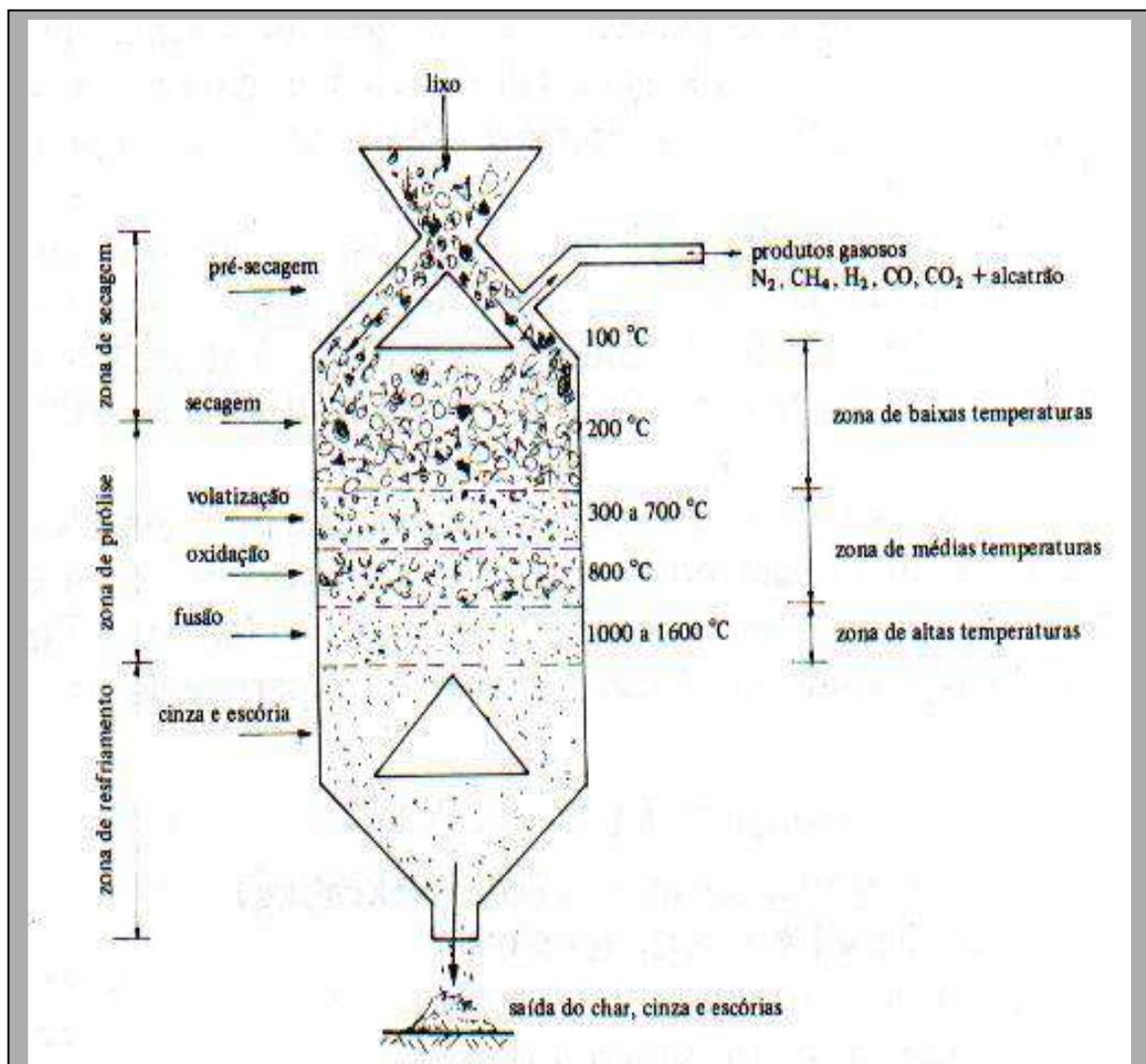
O forno-reator de pirólise é alimentado pelo topo, por gravidade, onde os resíduos penetram na **zona de secagem** e perdem água, aumentando seu poder de queima. A secagem é realizada pela passagem dos gases oriundos da zona pirolítica. Após a secagem os resíduos entram na **zona de pirólise** onde são submetidos a três processos: volatilização, oxidação e fusão. Com o aumento da temperatura os gases da combustão são liberados e a seguir coletados, podendo ser utilizados industrialmente. Alguns sistemas utilizam o calor dos gases para produzir vapor através de trocadores de calor e caldeiras. Outros processos aproveitam os gases diretamente, fazendo movimentar turbinas e máquinas térmicas que produzem potência (dados extraídos de www.fe.up.pt/~jotace por Aires e colaboradores, 2003).

Na **zona pirolítica** são controladas a temperatura e o oxigênio. O resultado deste controle possibilita a extração de gases combustíveis, substâncias alcoólicas, óleos combustíveis, alcatrão, sulfatos de amônio e carvão sintético. Na **zona de resfriamento** ou fase final do processo, os materiais sólidos fundidos juntamente com a escória (vidro, terra, pedras, metais etc.) são resfriados e removidos pela parte inferior do sistema. O rejeito da pirólise pode, ainda, ser classificado para separar vidros e metais (www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm).

Embora do ponto de vista energético e ecológico os sistemas de pirólise apresentem acentuadas vantagens sobre os demais sistemas de tratamento de resíduos, alguns inconvenientes têm limitado o emprego da pirólise em larga escala. G. M. Mallan & C. S. Finney citam três parâmetros críticos que para o uso da pirólise do lixo: as variações reais (estatisticamente comprovadas) dos teores de voláteis presentes, do poder calorífico superior e da umidade, que dificultam o controle do processo, reduzindo sobremaneira sua eficiência (Lima, 1995 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

FIGURA 5 – DETALHES ADICIONAIS DA OPERAÇÃO DE UMA RETORTA VERTICAL DE PIRÓLISE

(extraído de www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm)



3.3 – PROCESSOS DE PIRÓLISE APLICADOS AOS RESÍDUOS SÓLIDOS

As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos (retortas ou fornos de pirólise) foram desenvolvidas por F. Winkler em 1926, na Alemanha, e possibilitaram aos alemães obter do lixo alguns gases combustíveis como o metano e o isobutano e com eles moveram suas frotas. Nos E. U. A., por iniciativa do U.S. Bureau of Mines, iniciaram-se em 1929 as pesquisas com reatores pirolíticos para coqueificar carvão. Em seguida, os pesquisadores introduziram resíduos de pneus na retorta de pirólise, que constituiu o primeiro tipo de componente do lixo a ser pirolisado. Obteve-se um gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos (carbonosos), que conduziram a trabalhos similares com plásticos e resíduos de curtumes (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

Em 1967, E. R. Kaisers & S. B. Friedman publicaram os resultados de suas pesquisas com retortas de pirólise, nos quais utilizaram exclusivamente lixo urbano, apoiadas pela New York University. Eles demonstraram que a pirólise de lixo podia ser energeticamente auto-sustentável, não necessitando de aporte de fonte de energia externa. Eles constataram que: 1º - as frações combustíveis presentes no lixo eram suficientes para garantir o aquecimento no próprio sistema e produzir um excedente de energia significativo; 2º - o produto sólido da pirólise constituía-se basicamente de fuligem (negro de fumo ou carvão sintético), equivalente ao carvão mineral semi-antracitoso de baixo poder calorífico (2.500 a 3.500 Kcal/Kg) (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

W. S. Sanner desenvolveu em 1970 outra pesquisa em pirólise de lixo, estudando três variedades: 1ª) lixo doméstico selecionado e moído; 2ª) resíduos do processamento de plásticos; 3ª) lixo industrial selecionado e finamente moído. Os resultados iniciais desta pesquisa revelaram que: Uma tonelada de lixo produz: 10,88 Kg de sulfato de amônia, 131 Kg de fuligem ou carvão sintético, 12,3 l de alcatrão, 9,46 l de óleo combustível, 435 l de álcoois e 331 Nm³ de gases combustíveis. Sanner revelou também que o lixo doméstico dos Estados Unidos da América apresentava bom poder calorífico médio variando em torno de 3,27 milhões de Kcal/t de lixo *in natura*, o que fundamentava a viabilidade do processo ser autosustentável do ponto de vista energético. As pesquisas de W. S. Sanner e E. R. Kaisers permitiram o desenvolvimento de diversos protótipos de retortas ou reatores pirolíticos, a saber: Sistema Garrett, Monsanto-Landgard, Torrax, Purox, etc (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

É possível classificar a pirólise segundo as características dos processos atualmente existentes como: **sistemas de altas temperaturas** (Torrax e URDC - Urban Research and Development Corporation) e **sistemas convencionais**. Os **sistemas convencionais** podem ainda ser divididos em duas categorias: os destinados a produzir combustíveis gasosos e os de produção de combustíveis líquidos (Landgard- Monsanto, Austin, Garret, Lurgi e Koppers- Totzek). Existem ainda outros sistemas destinados a fins específicos, como para a produção de determinados elementos químicos na forma líquida sólida ou gasosa (Natali, 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

3.4 – RETORTAS, FORNOS OU SISTEMAS DE PIRÓLISE

Diversos tipos básicos de reatores tem sido usados para reações de pirólise. Os mais comuns podem ser classificados em: **alto-fornos ou reatores cilíndricos verticais** (“shaft”), **fornos rotativos** (“rotary kiln”) e **leito fluidizado** (“fluidized bed”) (Domino, 1979). Outros autores descrevem também aparatos laboratoriais, conforme descrições a seguir.

3.4.1 - Sistema U.S. Bureau of Mines para pesquisas laboratoriais

O U.S. Bureau of Mines iniciou uma *pesquisa* com reatores pirolíticos em 1929, utilizando carvão, borracha (pneu), couro e plásticos, visando à recuperação de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Anos depois, outros tipos de resíduos foram ensaiados com sucesso, inclusive, o lixo doméstico. Esse sistema consistia de um forno (reator) elétrico provido de resistências de níquel-cromo e um dispositivo de alimentação. Completado o carregamento do reator, este era devidamente selado para iniciar-se o processo. Os gases resultantes da pirólise eram arrastados pela pressão negativa para o interior do sistema, passando através de condensadores tubulares onde o alcatrão e os óleos combustíveis eram coletados. Daí, os gases remanescentes passavam através de precipitadores eletrostáticos para ocorrer a remoção de particulados e óleos pesados. Finalmente, empregavam-se dois lavadores especiais aplicando, respectivamente, uma solução ácida e uma correspondente alcalina (ou cáustica), onde gases como o CO₂, H₂S e NH₃ eram removidos. Os gases limpos, neutralizados e resfriados eram lançados na atmosfera. A partir dessa pesquisa (laboratorial), o U. S. Bureau of Mines estimou o custo do sistema por tonelada de lixo processada e revelou que os sistemas com capacidade nominal a partir de 1.500 t/dia poderiam competir economicamente com a incineração. A vantagem da pirólise sobre a incineração reside na possibilidade de produzir combustíveis líquidos e gasosos facilmente transportáveis e de fácil armazenamento. (Natali, 2001 – citado por Aires e colaboradores, 2003)

3.4.2- Unidade Piloto de Pirólise ou Sistema Garret

Uma unidade piloto de um “reator vertical alto forno” de 4 t/dia foi desenvolvida pela Garrett Research Development Company em La Verne, California para reciclar diversos subprodutos do lixo, como os combustíveis sólidos, líquidos, gasosos, metais ferrosos e vidro. Os dados da pesquisa serviram de base para a montagem dos sistemas em escala industrial, como a instalação de El Cajon, Califórnia, com capacidade nominal de 200 t/dia, operando pela Ocidental Research Corporation (Lima, 1995; Natali; 2001 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

A preparação dos componentes do lixo envolvia as seguintes etapas (Domino, 1979):

- 1) redução de tamanhos dos rejeitos brutos (em picador, moinho de facas) até tamanho de 5cm (2 in.);
- 2) classificação pneumática para remover a maior parte dos inorgânicos;
- 3) secagem até 3% de umidade
- 4) peneiração do material seco para diminuir depois o teor de inorgânicos (até um máximo de 4% p/p);
- 5) recuperação de metais magnéticos e vidros;
- 6) fragmentação em picador ou moedor das frações orgânicas até cerca de 2 mesh (8 mm).

A seleção inicial dos resíduos para separar frações destinadas à pirólise era executada para melhorar a qualidade dos produtos finais e o rendimento do sistema. Sabe-se que a matéria orgânica, por exemplo, pode ser convertida integralmente em óleos combustíveis com baixo teor de enxofre (BTE) e poder calorífico equivalente a 75% do óleo combustível extraído do petróleo. Os demais produtos da pirólise (materiais carbonosos e gases combustíveis) eram tratados e reintroduzidos (parcialmente) no sistema, cuja queima possibilitava a sua auto-sustentação energética. Os excessos de gases e águas servidas, após o tratamento, eram lançados na atmosfera e corpos receptores. O custo operacional do sistema Garret, segundo os estudos de G. M. Mallar & C. S. Finney, foi dimensionado para uma capacidade de 2.000 t/dia e resultava em torno de US\$ 5,40 por tonelada, podendo ser amortizado com a venda de frações recicláveis. O valor de venda equivalia a US\$ 5,72 por tonelada, resultando em balanço positivo em favor do sistema (citado por Aires e colaboradores, 2003).

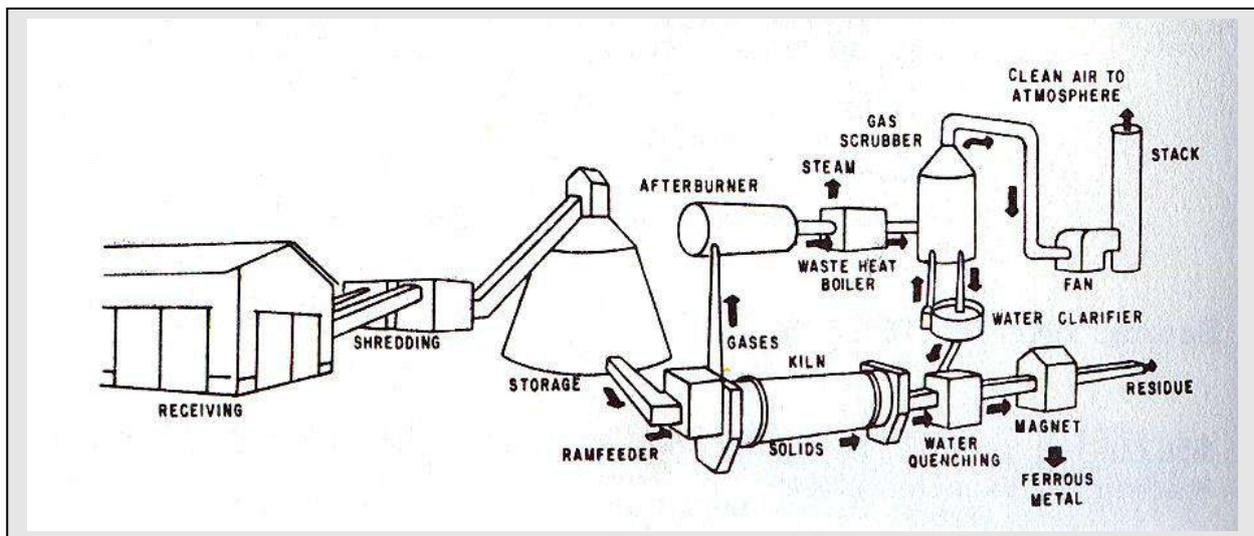
3.4.3– Forno Piloto ou Sistema Landgard da Monsanto

Diferia dos outros sistemas, porque foi projetado com o objetivo exclusivo de solucionar problemas da destinação final do lixo urbano, oferecendo, todavia, disponibilidade para a reciclagem dos componentes combustíveis presentes no lixo. Projetado e construído pelo Monsanto's Envirochem Systems, Inc., com capacidade nominal de 35 t/dia, esse protótipo (ou unidade piloto) serviu de elemento de estudos e pesquisas que possibilitou o desenvolvimento de instalações maiores como a planta de Baltimore, Maryland, com capacidade para processar 1.000 t/dia. (Lima, 1995 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

Os resíduos, no início do processo, eram dispostos na fossa de recepção que alimentava, gradualmente, duas linhas de trituradores, incluindo o transporte para o silo de estocagem. A ensilagem dos resíduos permitia operar o sistema de forma contínua, sem risco de interrupções por falta de lixo (as quais podem ocorrer em função de falhas no sistema de coleta). A reação de pirólise processava-se num **forno rotativo horizontal**, revestido internamente com material refratário. O processo iniciava-se com a injeção de óleo combustível ou de gás no interior da câmara, em contracorrente à alimentação dos resíduos triturados na extremidade cabeçote oposta. Após a queima numa temperatura máxima de 1000°C, os resíduos sólidos e escória eram resfriados e removidos. O material carbonáceo ou carbonoso, os metais e os vidros eram, posteriormente, separados por flotação, magnetismo e ciclonação respectivamente (Aires e colaboradores, 2003; Domino, 1979).

FIGURA 6 – SISTEMA LANDGARD-MONSANTO DE FORNO HORIZONTAL DE PIRÓLISE

(Domino, 1979)



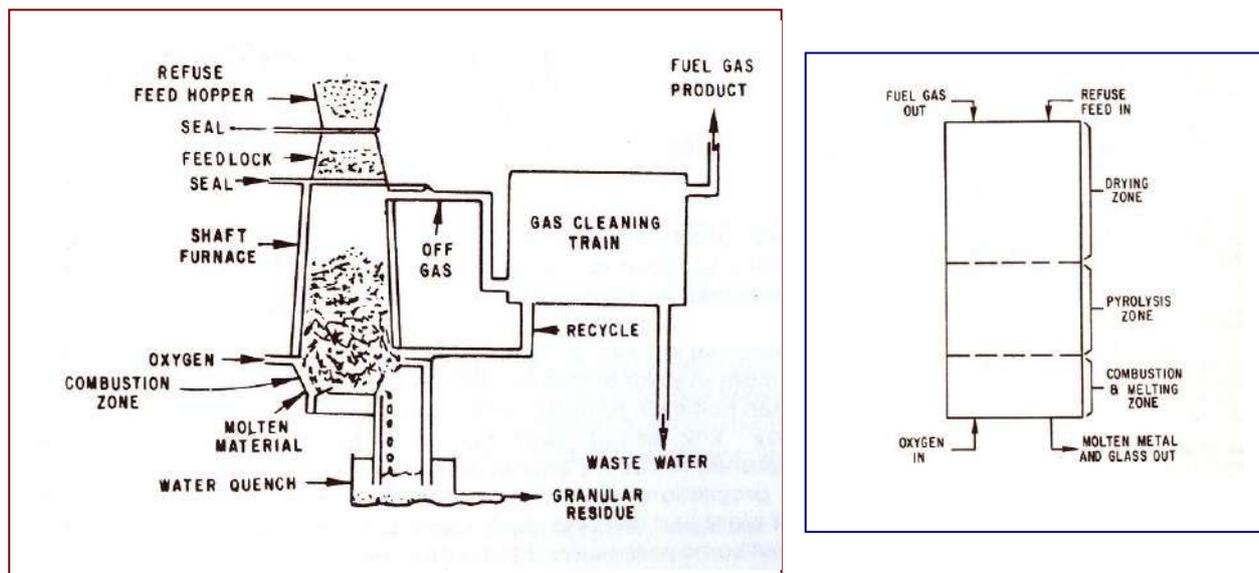
Os gases do processo eram conduzidos até um purificador, para serem misturados com ar atmosférico e sofrer nova queima. O "purificador" consistia de um nova câmara de combustão com a função de evitar o lançamento de substâncias prejudiciais ao meio ambiente e remetia os gases quentes para uma caldeira aquatubular, que produzia vapor de calefação ou resfriamento de ambientes, ou, ainda, para mover turbinas termoelétricas. Daí, os gases eram resfriados e lavados em torres ou colunas ("scrubbers"), para remoção de particulados ou cinzas volantes (e gases ácidos por precipitação pela reação com as águas alcalinas de lavagem). Antes do lançamento na atmosfera os gases eram desumidificados para evitar a formação de névoas densas prejudiciais ao meio ambiente, por contribuírem na formação de nevoeiros ("smog"). Toda água utilizada no processo era tratada numa unidade de clarificação e recirculada, sendo o volume excedente destinado à limpeza das instalações e dos ambientes internos. Os estudos da Monsanto's Envirochem Systems, Inc. revelaram que os custos de operação e manutenção deste sistema situavam-se em torno de US\$ 8/t de lixo tratado. Também revelaram que unidades compactas com capacidade nominal de 500 t/dia poderiam apresentar custos operacionais e de manutenção reduzidos a US\$ 5/t tendo em vista as vantagens já mencionadas no caso anterior (Domino, 1979; Lima, 1995 - citado por Aires e colaboradores, 2003).

3.4.4 - Sistema "Purox" de Pirólise da Union Carbide

A Union Carbide Co. projetou e construiu em 1971 um protótipo experimental de pirólise na temperatura de escorificação, consumindo oxigênio quase puro para queimar o próprio carvão sintético obtido ("char") com capacidade para processar 5 t/dia destinado a produzir gás combustível. O alto-forno empregado era operado de modo similar aos sistemas que consumidores de ar pré-aquecido, sem necessitar dessa operação unitária quando era alimentado com O₂ puro. A maior virtude desse processo era o fato das emissões gasosas serem virtualmente isentas de nitrogênio (evitando a formação de seus gases poluentes ou NO_x). O poder calorífico do gás combustível obtido na pirólise ainda era somente de cerca de $11 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, quando comparado ao valor de $37 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ para o gás natural. Os componentes combustíveis primários do gás da pirólise eram o hidrogênio e o monóxido de carbono. Se fosse desejável converter o gás produzido em metano com a qualidade do gás natural, o sistema poderia ser operado de acordo com a "reação de deslocamento de água", remoção de dióxido de carbono e metanação. Os projetistas estimavam consumir apenas um terço do gás produzido para seu próprio aquecimento. Isso possibilitaria a geração de eletricidade no local da usina ou compra da energia elétrica necessária se todo o gás produzido fosse vendido (Domino, 1979).

Os dados experimentais serviram para um projeto em escala industrial com capacidade de processamento de até 1.000 t/dia de lixo, instalado em South Charlton, Virgínia. Como o projeto não obteve apoio financeiro do governo, a Union Carbide reduziu sua capacidade e construiu uma planta de 200 t/dia com recursos próprios. Esse sistema entrou em operação em 1974 e foi desativado após um ano de funcionamento, por não ter, segundo J. D. Parkhurs, atendido às finalidades (Domino, 1979; NaTali, 2001- citado por Aires e colaboradores, 2003).

FIGURA 7 – ALTO-FORNO DE PIRÓLISE DO PROCESSO "PUROX" DA UNION CARBIDE
(Domino, 1979)



No processo Purox, os resíduos eram inicialmente cominuídos e removiam-se os componentes metálicos antes da entrada dos sólidos no forno. Os resíduos eram aquecidos com a adição de oxigênio puro nos queimadores, e obtinham-se temperaturas elevadas. As escórias e as cinzas cadentes eram continuamente removidas pela extremidade inferior do forno e depositados num tanque de resfriamento. As águas residuais oriundas do tanque de resfriamento e do condensador das emissões gasosas eram tratadas num clarificador e reaproveitadas (NaTali, 2001- citado por Aires e colaboradores, 2003).

Os gases obtidos na zona de pirólise eram resfriados por contato com nova alimentação de resíduos, saindo a 200°F, contendo vapor d'água, alguma névoa de óleo e cinzas volantes. Esses componentes do efluente gasoso eram encaminhados para um "trem de despoluição do gás", que consistia de um precipitador eletrostático, uma coluna de absorção de ácido e um condensador, que removia as partículas sólidas e líquidas (cinzas, fuligem e óleos pesados) que iriam ser injetadas na alimentação do forno como fonte de energia alternativa. As frações orgânicas, removidas do gás, podiam ser recicladas para o forno para posterior craqueamento (Domino, 1979). Posteriormente, a corrente gasosa sofria tratamento químico com agentes neutralizantes. Apesar dos resultados favoráveis e da possível viabilidade dessa produção de gás combustível, os custos de operação e manutenção não foram divulgados pela Union Carbide e soube-se que o capital investido nos dois projetos foi de US\$ 13 milhões (NaTali, 2001- citado por Aires e colaboradores, 2003).

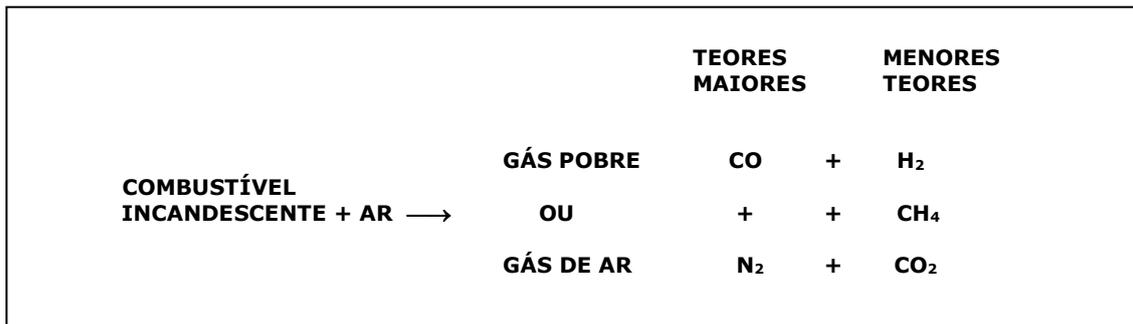
4 - GASIFICAÇÃO

Os processos de gasificação operam abaixo da temperatura de fusão das cinzas e escórias resultantes da decomposição térmica de materiais carbonáceos ou carbonosos. Produzem o "gás de gasogênio", ou "gás pobre" ou "gás de ar". O primeiro processo foi concebido em 1800 para carbonizar o carvão de pedra (hulha). Siemens patenteou em 1860 um processo para carvões não-coqueificáveis (De Paula, 1984).

Os gasificadores operam sobre o princípio da "oxi-vapo-gasificação autotérmica do carvão" (De Paula, 1984).

4.1 – AS REAÇÕES QUÍMICAS E AS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE UM GASIFICADOR

FIGURA 8 – PRINCÍPIO QUÍMICO OPERACIONAL DE UM GASIFICADOR
(De Paula, 1984)



O carbono queima com o oxigênio de forma completa ou incompleta, segundo as reações:



O CO₂ produzido na combustão completa, ao passar através do leito de carvão incandescente, é reduzido a CO (monóxido de carbono), segundo a reação endotérmica:



Assim, a técnica não é obter o CO diretamente pela combustão incompleta, e sim a de combinar as duas últimas reações. O ar injetado à base do leito espesso de combustível forma através do oxigênio e carbono o CO₂ com grande desprendimento calorífico, o qual, passando através das camadas superiores e incandescentes do leito, transforma-se em CO, ocorrendo, então, uma absorção de calor nessa reação endotérmica (De Paula, 1984).

Na gasificação de combustíveis naturais sólidos, como lenha, hulha (carvão mineral), etc, ocorre no gasogênio um verdadeiro processo de destilação, além dos fenômenos de combustão incompleta, de modo que o gás resultante contará sempre com alguma proporção de hidrocarbonetos voláteis. Quando o gás resfria, como acontece sempre que existe uma distância entre o gasogênio e o ponto de consumo, parte desses hidrocarbonetos condensa-se, reduzindo o poder calorífico, p.ex., de 1700 kcal/Nm³ para ~1200 kcal/Nm³ (De Paula, 1984).

Quando o gasificador pode ser instalado próximo aos queimadores – para evitar a condensação dos vapores e/ou a coalescência da névoa, os alcatrões de madeira, por exemplo, podem até ser interessantes dentro de certos limites (produzem chamas mais longas e mais luminosas). Se o gasogênio estiver localizado perto da fornalha, aproveita-se também o calor sensível dos gases (De Paula, 1984).

Lora (2003) apresentou as reações genéricas e específicas que podem ocorrer num processo industrial de gasificação, expostas na Tabela 7:

TABELA 7 – REAÇÕES CARACTERÍSTICAS DAS ETAPAS DE UMA GASIFICAÇÃO DE BIOMASSA
(Lora, 2003)

ETAPA	REAÇÃO TÍPICA
1. PIRÓLISE	BIOMASSA $\xrightarrow{\text{calor}}$ coque + gases + alcatrão + condensáveis
2. OXIDAÇÃO DO CARBONO	$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$ (reação reversível) $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ (reação reversível)
3. GASIFICAÇÃO	
Reações Heterogêneas	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$ (reação reversível de Boudouard) $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ (reação reversível do gás de água ou reação carbono-vapor) $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ (reação reversível de formação do metano)
Reações Homogêneas	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (reação reversível do "deslocamento" de água) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (reação reversível)
4. CRAQUEAMENTO DO ALCATRÃO	Alcatrão + vapor $\leftrightarrow CO + CO_2 + CH_2$ (reação reversível)
5. OXIDAÇÃO PARCIAL DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	$(CO + H_2 + CH_4) + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (reação reversível)

A **gasificação** consiste, fundamentalmente, na reação do combustível sólido (essencialmente, o seu carbono) com o oxigênio (ou vapor d'água) usado como agente gasificador. As reações exotérmicas fornecem energia na forma de calor, possibilitando a ocorrência das reações endotérmicas, abaixo delineadas (De Paula, 1984):

TABELA 8 – REAÇÕES TERMOQUÍMICAS COM O CARBONO NUM PROCESSO DE GASIFICAÇÃO
(De Paula, 1984)

REAÇÃO QUÍMICA	CALORES DE REAÇÃO
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	+ 97,0 kcal/mol (exotérmica)
$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$ (Boudouard)	- 38,2 kcal/mol (endotérmica)
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	- 28,4 kcal/mol (endotérmica)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	+ 9,9 kcal/mol (exotérmica)
$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	- 18,4 kcal/mol (endotérmica)
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	+ 20,6 kcal/mol (exotérmica)
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	+ 49,0 kcal/mol (exotérmica)

A principal reação de formação do gás pobre é a reversível de Boudouard e o equilíbrio correspondente é fortemente influenciado pela temperatura e pressão da operação, sendo possível destacar (De Paula, 1984).

Influências da temperatura:

1ª - a elevação da temperatura favorece a formação de CO (reação de Boudouard); desta forma, perto de 1000°C, a redução do CO₂ formando CO é praticamente completa.

2ª - por outro lado, numa temperatura de 400°C, a formação de CO₂ é favorecida.

3ª - nas temperaturas intermediárias, ocorrem teores variáveis de CO₂.

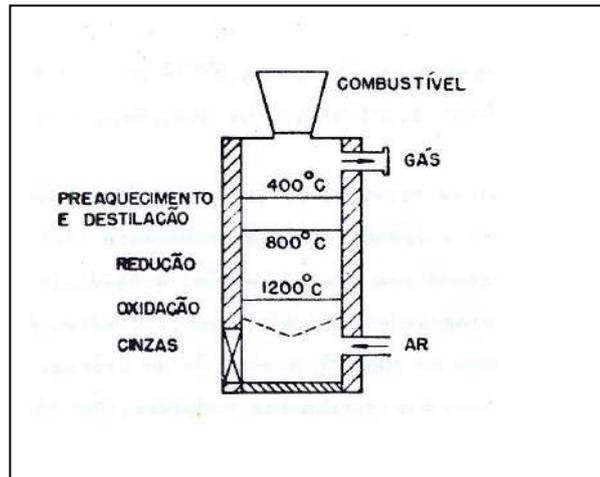
Influência da pressão: a reação de Boudouard expressa que um volume de CO₂ produz dois volumes de CO. Portanto, se a pressão operacional no gasogênio for maior, formará menos CO do que se for reduzida. Ou seja, a pressão influi na composição final dos gases, favorecendo as reações em que há redução do número de moléculas.

4.2 – ETAPAS DE UM PROCESSO DE GASIFICAÇÃO

Lora (2003) admite quatro etapas sequenciais: **secagem, pirólise, oxidação e redução**. A secagem remove umidade e produz vapor d'água. A pirólise produz sólidos (cinzas ou material particulado), gases (CO, H₂ e N₂) e líquidos (vapores condensados de alcatrão e ácidos). A oxidação ocorre no intervalo de 700°C a 2000°C e a redução é processada entre 800 °C e 1100 °C, caracterizando-se por ser endotérmica.

De Paula (1984) considera a seguinte configuração como referencial, onde o **pré-aquecimento corresponde à etapa de secagem, a destilação (sêca) é o mesmo que pirólise**, e as demais etapas são as mesmas citadas por Lora (2003).

FIGURA 9 – ETAPAS DA GASIFICAÇÃO
(De Paula, 1984)



Diversos sistemas de gasificação tem sido desenvolvidos visando o carvão (porque é mais fácil e econômico transportar um gás do que o minério), cada um visando maximizar as propriedades químicas e termodinâmicas do processo, de modo a obter-se o maior rendimento possível em termos recuperar as calorias no gás, e, ao mesmo tempo, obter um gás combustível de maior poder calorífico. Por outro lado, além da produção de gás combustível, também é possível gerar gás de síntese (Zilberman e colaboradores, 1980).

TABELA 9 - REAÇÕES CARACTERÍSTICAS DAS ZONAS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DOS GASIFICADORES

COMBUSTÃO DO CARBONO NA ZONA DE OXIDAÇÃO



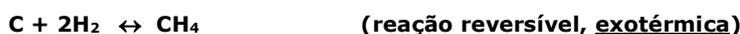
GASIFICAÇÃO DO CARBONO NA ZONA DE REDUÇÃO



REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE ÁGUA NA ZONA DE REDUÇÃO



METANAÇÃO NA ZONA DE REDUÇÃO



4.3 – TIPOS DE GASIFICADORES OU SISTEMAS DE GASIFICAÇÃO

São clássicos os processos da primeira geração de gasificadores industriais: **Lurgi em leito fixo** (ou leito móvel lento), **Winkler em leito fluidizado** e **Koppers-Totzek em leito de arraste**. Os processos da segunda geração de gasificadores industriais operam a pressão elevada para obter gás rico em metano. É o caso daqueles com as seguintes designações: **Bigas, Hygas, Syntane, CO₂-Acceptor, Atgás, Hydrans**, etc. O **gasogênio** é um equipamento de menor porte (equivalente a uma escala piloto) que foi muito empregado em automóveis e caminhões na primeira metade do Século XX (De Paula, 1984). Vários parâmetros podem permitir classificar os gasificadores de biomassa (Lora, 2003), aqui considerados válidos para os resíduos sólidos urbanos.

Existe uma certa confusão a respeito da classificação dos gasificadores pelo tipo de leito, pois vários autores consideram "fixos" aqueles que são "móveis" (e todos são) e outros referem-se à "zona de reação" como "leito fixo"... Alguns diferenciam "leito fluidizado" e "leito de arrastamento em suspensão". A Tabela 6 apresenta diversas nomenclaturas encontradas, tentando evitar as incoerências.

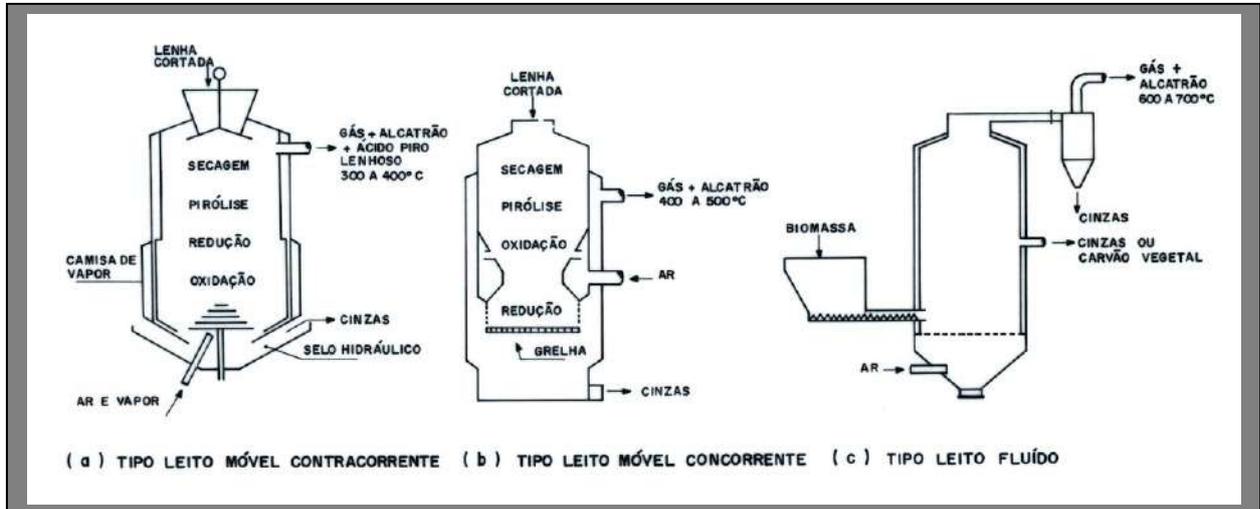
TABELA 10 – CLASSIFICAÇÃO DE GASIFICADORES

(Assumpção, 1980; Zilberman e colaboradores, 1980; HILST e KOSIN, 1981; De Paula, 1984; LORA, 2003)

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICAS
FONTE DE ENERGIA	
ALOTÉRMICA	- calor de fonte energética diferente
AUTOTÉRMICA	- o calor provém da combustão de parte do próprio produto combustível (em gasificadores)
PRESSÃO OPERACIONAL	
ATMOSFÉRICO	
BAIXA PRESSÃO	- próxima da atmosférica positiva – pouco acima da atmosférica negativa - pouco abaixo da atmosférica
SOB PRESSÃO ou ALTA PRESSÃO ou PRESSURIZADO	- acima da atmosférica
TIPO DE LEITO	
FIXO OU MÓVEL	VERTICAL DESCENDENTE VERTICAL ASCENDENTE CRUZADO
FLUIDIZADO	FORMADOR DE BOLHAS ("Bubbling") CIRCULANTE
TIPO DE ESCOAMENTO	CONCORRENTE OU COCORRENTE OU PARALELO CONTRACORRENTE MISTO (PARTE EM CC E OUTRA EM //)
DESCARGA DAS CINZAS	FUNDIDAS SÓLIDAS OU RESFRIADAS
MECANISMO DE DESCARGA DAS CINZAS	GRELHA FIXA GRELHA MÓVEL

Os fatores que influenciam a qualidade do gás obtido na gasificação de biomassa, são os seguintes (Lora, 2003): características do material da alimentação (análise elementar, poder calorífico, distribuição granulométrica e umidade); agente de gasificação (ar, oxigênio e vapor d'água) e pressão e temperatura de operação.

FIGURA 10 - ZONAS INTERNAS DE GASIFICADORES DE BIOMASSA
(ASSUMPÇÃO, 1980; HILST e KOSIN, 1981)



4.4 – A GASIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Um dos processos da gaseificação de resíduos sólidos urbanos baseia-se num forno de leito fluidizado operando a pressão atmosférica. O gás produzido na gasificação é resfriado e limpo em equipamentos convencionais, e por possuir poder calorífico elevado é queimado numa caldeira, sem necessitar de uma limpeza adicional (ou externa) como ocorre em incineradores convencionais de resíduos urbanos. O gás produzido possibilita atingir uma eficiência de conversão termoelétrica de até 30%. A eficiência termoelétrica das plantas de incineração é limitada por restrições técnicas, como a temperatura no superaquecedor (e também a temperatura do vapor) associada com a necessidade de evitar a corrosão causada pelos traços de HCl em temperaturas muito elevadas (adaptado de MORRIS, 1999- citado por Henriques, 2004).

O gás proveniente da gasificação é limpo antes de ser queimado, e possibilita atingir temperaturas maiores sem comprometer os materiais envolvidos sem que se tenha também o risco de corrosão e sua eficiência pode aumentar em até 30% em relação a incineração (adaptado de MORRIS, 1999- citado por Henriques, 2004).

A produção máxima de calor para um determinado combustível depende da eficiência de mistura com oxigênio ou ar durante a alimentação. Isto é perfeitamente concretizado com os combustíveis gasosos, daí a conversão de resíduos sólidos em gás combustível ser considerada uma das melhores opções. Os resíduos sólidos urbanos depois que sofrem o pré-tratamento (coleta ou separação de metais, vidros, cerâmicos e plásticos) são alimentados ao gasificador (adaptado de MORRIS, 1999- citado por Henriques, 2004).

Um processo de gaseificação com leito fluidizado possibilita purificar o gás combustível gerado dentro do gasificador e fora, ainda quente num filtro adequado (adaptado de MORRIS, 1999- citado por Henriques, 2004).

Para ser gasificada, a parte orgânica remanescente é triturada e é classificada segundo o tamanho, que deve ser menor que 5 cm. A umidade máxima de 20% deve ser mantida para otimizar a recuperação do calor. O adensamento da carga orgânica é desnecessário, gerando uma significativa economia de capital e de custos operacionais. A fração orgânica é introduzida no reator e misturada com um agitador e guiada hidráulicamente. A carga passa então pela câmara principal onde a temperatura varia entre 900°C e 1200°C promove a conversão da parte orgânica em gás. As cinzas resultantes deste processo são removidas na base do reator. Não há emissão fugitiva de gases do sistema de cinzas (adaptado de MORRIS, 1999- citado por Henriques, 2004).

O gás combustível produzido flui do topo do reator para um tanque (limpo) através de tubos dotados de dispositivos mecânicos internos de limpeza. O gás é, então, resfriado em trocadores de calor para a temperatura requerida pelas máquinas de combustão interna, turbinas ou caldeiras. Um precipitador eletrostático (de baixa amperagem e alta voltagem) completa a limpeza do gás e o processo de resfriamento. Um sistema de separação auto-suficiente de óleo/piche/água recebe o condensado do precipitador eletrostático. Óleos e piches, que foram separados, são injetados nos queimadores. O calor residual recuperado das emissões gasosas do gasificador é utilizado para pré-aquecer a carga e reduzir a umidade até o limite aceitável. A qualidade do gás é monitorada regularmente. O gás alimenta máquinas de combustão interna para gerar energia, cujas emissões gasosas são comumente reduzidas. Outra rota para obter energia é usar o gás em caldeiras para a geração de vapor superaquecido que aciona turbinas a gás (MORRIS 1999- citado por Henriques, 2004).

Muitas plantas gasificadoras de lixo operam prosperamente nos EUA e Canadá. A capacidade varia de 100 a 400 t/dia de RSU's e foram instaladas entre 1980 e 1992. Depois de uma década de experiência, muitas novas plantas comerciais devem estar a caminho (Henriques, 2004).

Se ocorre a combustão incompleta de frações orgânicas num processo de gasificação ou de pirólise, então, o consumo de O₂ é menor e a produção de emissões gasosas (poluentes) é menor.

Henriques (2004) relatou, ainda, que a gasificação tem como principal vantagem a redução da quantidade volumétrica de RSU destinadas ao aterro. A redução de peso atinge 75% e a redução de volume pode alcançar até 90%. Produz só 8%–12% de cinzas (no fundo do gasificador) enquanto a incineração produz entre 15%–20%. O gás produzido na gasificação possui 30% a menos de volume do que seria produzido com uma mesma massa de lixo incinerado. Dessa forma, o material necessário para a limpeza dos gases é menor e mais barato.

Outro mérito de gasificação é que a manipulação de gases é mais fácil que a de combustível líquidos ou sólidos. Além disso, a área requerida para a instalação industrial de gasificação é menor quando comparada com outras tecnologias contemporâneas.

5 – INCINERAÇÃO OU QUEIMA TOTAL DO LIXO

Considerada por vários gestores ambientais como forma de disposição final dos resíduos sólidos urbanos, a **incineração de lixo** é uma rota tecnológica química que se utiliza da decomposição térmica via oxidação, com objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, eliminar patogeneidade microbiana, frações combustíveis e garantir um tratamento sanitário. A incineração consiste na queima de um material a temperatura elevada (1.000°C, no mínimo), por um tempo conveniente e pré-determinado. Em termos de volume, seus principais produtos são: CO₂, H₂O e cinzas. Em termos de efeitos ambientais, os produtos preocupantes são: os compostos contendo S, N, F, Cl, Br, I e (alguns) metais pesados (Hg, As, Se, Pb, Cd). O CO₂ e as cinzas são passíveis de aproveitamento industrial (adaptado de Hitchcock, 1979, Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000 e Henriques, 2004).

A aplicabilidade clássica da incineração de rejeitos, resíduos e descartes abrange, em geral, apenas os rejeitos orgânicos, embora alguns inorgânicos possam ser térmicamente degradados. Alcatrões, borras de petróleo e rejeitos intermediários plásticos, lixos de bordo de aviões (aeroportuários) e descartes hospitalares são exemplos clássicos de materiais incinerados (Hitchcock, 1979).

FIGURA 11 - COMPOSIÇÃO GENÉRICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
(Zakon, 2001-2005)

$$\begin{aligned}
 \text{RSU'S} = \Sigma (& \text{ PLÁSTICOS + PAPÉIS + BORRACHAS + PANOS + COUROS +} \\
 & \text{ ALIMENTOS + ÓLEOS + GRAXAS +} \\
 & \text{ LÍQUIDOS EMBEBIDOS OU DISSOLVIDOS (ÁLCOOIS+} \\
 & \text{ QUEROSENE + GASOLINA + ÉTER + DETERGENTES +} \\
 & \text{ ÁGUA SANITÁRIA + REMOVEDORES + SAPONÁCEOS) +} \\
 & \text{ RESTOS ANIMAIS + RESTOS VEGETAIS +} \\
 & \text{ METÁLICOS (LATAS + TAMPAS + ARTEFATOS DIVERSOS)} \\
 & \text{ VIDROS (CLAROS E COLORIDOS) +} \\
 & \text{ CERÂMICOS EM PÓ OU CONFORMADOS +} \\
 & \text{ ENTULHOS DE OBRAS + LAMAS DOS TEMPORAIS +} \\
 & \text{ LAMAS DE DRAGAGEM DE CANAIS E RIOS)}
 \end{aligned}$$

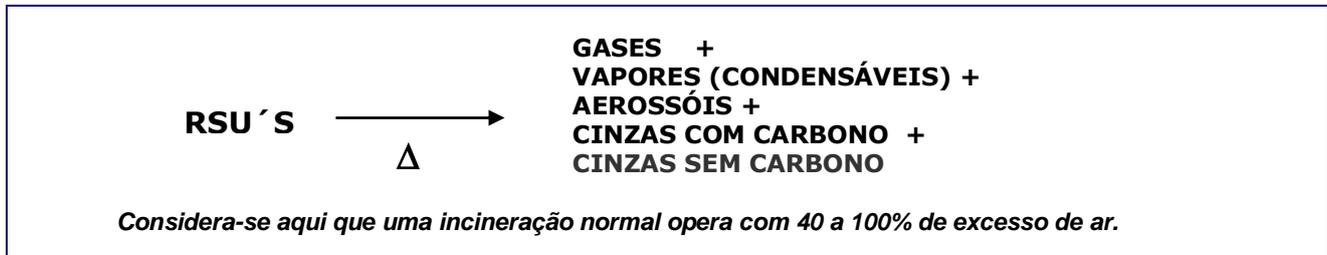
OU RESUMIDAMENTE:

$$\begin{aligned}
 \text{RSU'S} = \Sigma (& \text{ COMBUSTÍVEIS E/OU PIROLISÁVEIS +} \\
 & \text{ SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS +} \\
 & \text{ PRODUTOS METÁLICOS _+} \\
 & \text{ PRODUTOS VÍTREOS +} \\
 & \text{ PRODUTOS CERÂMICOS +} \\
 & \text{ ENTULHOS DE OBRAS +} \\
 & \text{ LAMAS DE ENXURRADAS +} \\
 & \text{ LAMAS DE DRAGAGEM DE CANAIS E RIOS)}
 \end{aligned}$$

5.1 – PRODUTOS DA INCINERAÇÃO DO LIXO

É difícil ou praticamente impossível estabelecer ou definir quais são as reações químicas que ocorrem a partir de uma mistura de vários reagentes químicos. Diante dessas dificuldades, em geral, os químicos geralmente correlacionam os produtos de saída aos reagentes ou matérias-primas que são alimentados a um reator químico ou forno. No caso da incineração de lixo, Zakon (2001) elaborou o seguinte modelo genérico para descrever os aspectos termoquímicos do termoprocessamento de resíduos sólidos urbanos (rsu's)

FIGURA 12 - BALANÇO GENÉRICO RESUMIDO



Em algumas usinas de incineração, o sistema de tratamento de gases coletará cinzas aéreas, produtos de remoção a seco e a úmido em colunas de lavagem ("scrubbers", para absorção e precipitação química) e produzirá uma corrente de resíduos que seria então tratado ou seria disposto de em aterro de lixo perigoso (Henriques, 2004).

O processo de incineração de lixo produz diversas substâncias, notadamente, emissões gasosas contendo o dióxido de carbono e cinzas, sendo o primeiro resultante da combustão completa do material orgânico presente em resíduos sólidos com o oxigênio do ar, e o último decorrente da presença de materiais não-combustíveis. Porém, devido à presença de alguns elementos nos resíduos sólidos, pode-se formar ou volatilizar compostos, como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, ácido clorídrico, cloretos metálicos, etc., que, se lançados diretamente para a atmosfera, causam a poluição atmosférica.

Uma incineração bem feita gera cinzas, em geral formadas por metais e óxidos metálicos, ou minerais sintéticos de composição cristaloquímica variada. Existe ainda a preocupação -- de administradores municipais, estaduais e federais, empresários e mesmo da população -- de que a queima do lixo polua a atmosfera pela emanção de gases (alguns com odor desagradável), pela formação de sólidos particulados e pela presença de material mal queimado. Em função desse receio, é preciso esclarecer melhor o processo e eliminar algumas dúvidas (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

A Figura 8 apresenta um detalhamento para a anterior.

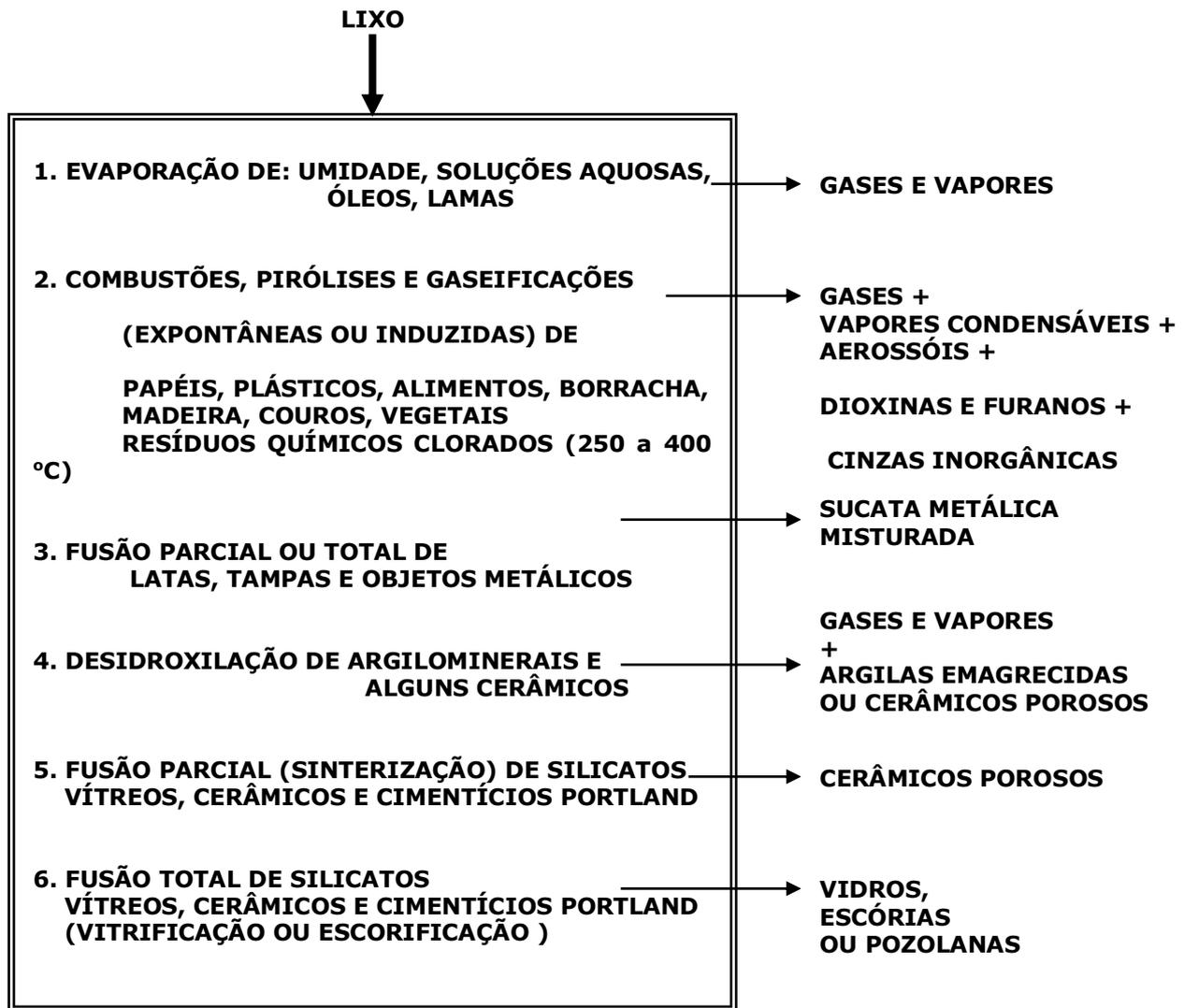
O processo da incineração de lixo, em geral, apresenta seis correntes de efluentes ou resíduos, ainda potencialmente poluentes:

- 1ª - as cinzas de fundo (ou cadentes);
- 2ª - a água da bacia de resfriamento das cinzas cadentes;
- 3ª - as cinzas volantes que são arrastadas junto com os gases;
- 4ª - a água da coluna de lavagem dos gases,
- 5ª - a lama do tratamento posterior das águas de lavagem;
- 6ª - as emissões gasosas depuradas no respectivo sistema de tratamento

Henriques, 2004 destacou que os teores de poluentes individuais variarão de acordo com a tecnologia individual e o fluxo específico de resíduos. Em geral, a maioria dos poluentes inorgânicos (metais pesados) estará presente nas cinzas cadentes ou de fundo, apresentando concentrações mais altas do que no resíduo cru (tipicamente 3 - 4 vezes o nível no resíduo original). As cinzas de fundo ainda são lançadas, geralmente, em aterro de lixo. Esse resíduo é, aparentemente, um material estável. Porém, pode ser emitido como poeira durante o seu transporte e aterramento, ou acidentalmente durante a descarga no local do aterro de lixo.

No caso de cargas usadas em filtros de carvão ativado, podem ocorrer contaminações residuais após a remoção de emissões orgânicas e algum vapor de mercúrio para atender aos rígidos limites de emissões. É provável que o carvão ativo, ao ser descarregado do equipamento, esteja contaminado com um pouco de vapor de metal e orgânicos, e também pode precisar de uma disposição especial ou um novo tratamento (Henriques, 2004).

FIGURA 13 – FENÔMENOS TERMOQUÍMICOS GENÉRICOS NUM INCINERADOR DE RSU'S



No caso do lixo, os materiais orgânicos são reduzidos a seus constituintes minerais, principalmente gás carbônico (CO₂), vapor d'água (H₂O) e sólidos inorgânicos inertes (cinzas). A fumaça gerada no processo pode conter partículas em suspensão, cuja coleta, através de filtros, ciclones ou colunas de lavagem, deve ser imperativa. Assim, incinerar o lixo é uma rota tecnológica que pode reduzir problemas ambientais, além de gerar energia térmica (de amplo uso) e matérias-primas (as cinzas e o material particulado coletado) para outros setores industriais (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Os efeitos da incineração sobre diversos componentes genéricos do lixo são descritos a seguir (D'Almeida, e Vilhena, 2000):

a) Compostos clorados

Os plásticos contendo cloro, ao serem incinerados liberam ácido clorídrico (HCl) e cloro (Cl₂), além de CO₂ e água. O Cl₂ e o HCl são extremamente corrosivos nas temperaturas em que são formados, e podem provocar ataques sérios aos refratários e superfícies metálicas no interior do incinerador. Estes compostos clorados são um dos principais fatores limitantes ao aumento de eficiência de geração elétrica em usinas de incineração de RSU's (D'almeida e Vilhena, 2000).

Estes compostos clorados, além disso, na região dos trocadores de calor (faixa de temperatura de 200 a 600° C), ao entrar em contato com compostos orgânicos não queimados e na presença de metais catalisadores como o cobre, podem levar a formação de dioxinas e furanos.

Na região de baixas temperaturas e de recuperação de calor, o HCl pode formar soluções aquosas ácidas, que se depositam na superfície de trocadores de calor, provocando corrosão intensa destes equipamentos (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

b) Metais pesados

Um outro efeito causado pela presença de compostos clorados em resíduos sólidos está na elevação do arraste de metais com os gases de combustão. Estes compostos formam sais metálicos clorados que são muito voláteis, e são transportados na fase vapor da região de combustão para as regiões mais frias, onde se condensam, formando material particulado na forma de cinza volante ou incrustações nas paredes mais frias do incinerador. Parcela dos metais como ferro, chumbo, zinco, cobre, etc., que deveria ficar retida nas cinzas de fundo da grelha, na forma de óxidos, sai com os gases na forma de sais clorados a partir deste mecanismo. A quantidade de material metálico arrastado aumenta com o teor de compostos clorados presente no resíduo sólido (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

Resíduos com presença de metais pesados voláteis, como o cádmio e o mercúrio, liberam estes metais na fase vapor, no interior do incinerador, independentemente da presença de componentes clorados. Estes elementos normalmente fazem parte de materiais como baterias e pilhas elétricas, pigmentos, tintas, lâmpadas fluorescentes, fungicidas, termômetros, etc (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

c) Gases sulfurosos

O enxofre contido no resíduo sólido, na forma orgânica, se converte a dióxido e trióxido de enxofre (SO_2 e SO_3) na câmara de combustão. Estes gases, em regiões de baixa temperatura, podem formar soluções ácidas com a água, de forma semelhante ao que ocorre com o HCl, e provocar corrosão em superfícies metálicas no interior do incinerador. Estes gases uma vez na atmosfera, contribuem para a formação da chuva ácida. O enxofre presente no resíduo sólido na forma inorgânica, por exemplo gesso, sai quase que integralmente com as cinzas de fundo (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

d) Monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) se forma a partir da combustão incompleta de compostos orgânicos. Isto ocorre quando há falta de ar de combustão ou a mistura dos produtos combustíveis com o ar da combustão na região sobre a grelha não é adequada (pouca turbulência) (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

O CO, uma vez formado e não convertido a CO_2 ao longo da caldeira, não pode ser removido da corrente gasosa pelos sistemas de limpeza de gases existentes, sendo emitido com os gases de combustão na chaminé. Daí a importância de se proceder as boas práticas de combustão que uma vez aplicadas, tendem a manter a emissão de CO dentro dos níveis estabelecido pelas legislações ambientais. Este gás também serve como indicativo do nível do nível de formação de outros poluentes no interior do incinerador, como material particulado, compostos orgânicos voláteis e dioxinas e furanos. Teores elevados desse gás na chaminé, é indicativo de má combustão de combustão de compostos orgânicos na região situada acima da grelha. Esta situação leva à formação de fuligem e compostos voláteis orgânicos não queimados que, como citado anteriormente, na presença de compostos clorados, podem levar à formação de dioxinas e furanos (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

e) Óxidos de nitrogênio

Estes óxidos que recebem a denominação geral de NO_x , são gases que têm participação significativa na poluição atmosférica, sendo um dos principais responsáveis pela formação de névoas escuras (*smog*) observada no período de inverno sobre as grandes metrópoles, durante as inversões térmicas, e pela formação de ozônio ao nível do solo (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

Os óxidos de nitrogênio são formados principalmente por processos de combustão e sua emissão aumenta quanto maior o teor de nitrogênio presente no combustível. Outro fator que interfere na formação destes gases é a temperatura de combustão. Temperaturas acima $1000^\circ C$, tendem a favorecer a sua formação (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

Os teores de nitrogênio presentes no resíduo sólido geralmente são baixos e a taxa de formação de NO_x , em incineradores, não tem sido maior que as observadas em equipamentos de combustão de combustíveis fósseis (D'Almeida, e Vilhena, 2000).

f) Dioxinas e furanos

Serão abordados adiante, em separado, devido à relevância dessa questão nos dias atuais.

5.2 - REAÇÕES DE COMBUSTÃO COMPLETAS E INCOMPLETAS

As reações químicas ocorrem entre diversas substâncias e resultam na liberação ou absorção de energia. A reação mais comum para a liberação de calor (energia térmica em trânsito) é a aquela entre um combustível e o oxigênio presente no ar atmosférico, sendo conhecida como um **processo de combustão ou oxidante**. Embora a energia liberada seja geralmente associada com um combustível, é a mudança no arranjo dos elétrons das ligações químicas do combustível e do oxigênio que constitui a fonte de energia. Dessa forma, é possível liberar energia térmica sem o uso do oxigênio, como no caso do hidrogênio, lítio, ou boro reagindo com flúor (Lichty, 1967).

A maioria dos combustíveis e dos agentes de oxidação ou reação não é misturada antes de entrar no aparato ou equipamento de queima (especificamente, a câmara de combustão) devido ao perigo de ocorrer a ignição espontânea ou acidental. A atmosfera (o ar atmosférico) contém oxigênio, nitrogênio e pequenos teores de sete outros gases, sendo que destes destacam-se o argônio e o dióxido de carbono. A atmosfera contém sempre vapor d'água, o que resulta na sua presença quando se estabelecem os produtos de uma reação de combustão. As reações de combustão podem ocorrer na presença de excesso de oxigênio ou ar e as reações químicas e o O₂ irá ser incluído em ambos os lados da equação de reação química (Lichty, 1967).

TABELA 11
REAÇÕES QUÍMICAS POSSÍVEIS NUMA COMBUSTÃO INDUSTRIAL:
ABORDAGEM CLÁSSICA
 (Ferreira, 1982)

Combustível = f(C, H, S) →		sólido ou líquido ou gasoso	
$C + O_2$	→	CO_2	combustão completa
$C + 1/2 O_2$	→	CO	combustão <i>incompleta</i>
$CO + 1/2 O_2$	→	CO_2	combustão completa
$H_2 + 1/2 O_2$	→	$H_2O (v)$	combustão completa (forma-se vapor d'água)
$S + O_2$	→	SO_2	combustão <i>incompleta</i>
$2S + 3O_2$	→	$2 SO_3$	combustão completa
$C_m H_n + ((4m + n)/4) O_2$	→	$m CO_2 + (n/2) H_2O$	combustão completa

Quando o oxigênio consumido é o necessário e suficiente para queimar completamente os elementos combustíveis, tem-se uma **reação estequiométrica**. Quando a quantidade de oxigênio é maior, existe **excesso de oxigênio** e a atmosfera é considerada **oxidante**. Na **falta de oxigênio**, não se realiza a combustão completa, a atmosfera é **reduzora**, podendo formar-se C, CO, CO₂, H₂, vapor d'água e CH₄ e até partículas de cadeia muito longa com alto teor de carbono. Isto é, ocorrem também produtos de combustão completa em condições sub-estequiométricas (Lichty, 1967; Ferreira, 1982).

O teor de **SO₃** formado, na maioria das vezes, é pequeno. O grande problema é que ao reagir com o vapor d'água, o SO₃ forma ácido sulfúrico gasoso (H₂SO₄), o qual pode condensar-se, dependendo das condições de temperatura dos gases, e provocar corrosão por ação ácida em partes metálicas do forno ou caldeira considerada (Ferreira, 1982).

Para se gerar uma atmosfera com certa falta de ar, não é obrigatória a redução drástica do ar de combustão, condição que origina grande quantidade de fuligem, visível em numerosas instalações ou situações. Exemplos: em umbrais de portas e visores dos fornos de ceramistas ou num queimador Bunsen aceso (produzindo uma chama amarela) ou sobre a superfície das peças cerâmicas.

5.3 – PROCESSOS PARA INCINERAÇÃO DE LIXO

O processo de incineração de rejeitos e descartes começa com um pré-tratamento do resíduo bruto coletado, para a separação, por catação manual ou mecânica, de componentes com valor comercial (papel, vidros, plásticos, alumínio, metais e outros). O material restante pode sofrer moagem, secagem, compostagem e enfardamento, para otimizar a queima. O incinerador, de alimentação manual ou mecânica (com esteiras e dosadores adequados), pode ser, por exemplo, de câmaras múltiplas (com grelhas móveis) ou rotativo, dependendo de sua capacidade (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Segundo Hitchcock (1979), os equipamentos aplicados aos processos clássicos de incineração de lixo e termodestruição de resíduos industriais são aquelas apresentados na Tabela 6.

A evolução tecnológica dos processos de incineração de lixo conduziu a duas etapas de queima:

1ª - queima inicial entre 500°C e 900°C numa câmara primária - que recebe o lixo - para converter algumas substâncias em gases e cinzas ou escórias. Em algumas configurações industriais, a alimentação de oxigênio nessa câmara é sub-estequiométrica, para evitar gradientes elevados de temperatura (ao contrário do que ocorre em outros fornos industriais e caldeiras, onde a combustão é estequiométrica ou com excesso de ar). Nessas condições controladas, evita-se a volatilização de grandes quantidades de metais presentes no lixo, como chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, entre outros e minimiza-se a formação de óxidos nitrosos, que surgem sob temperaturas maiores (IEA 1997; ARANDA 2001; TOLMASQUIM 2003 - adaptado da citação de HENRIQUES, 2004)).

2ª - queima das emissões gasosas iniciais numa câmara secundária - numa temperatura maior durante um intervalo de tempo suficiente para que haja a combustão completa. O tempo de residência representativo para resíduos sólidos é de 30 minutos para o primeiro estágio e de 2 a 3 segundos para a queima das emissões gasosas na segunda câmara de combustão. Nessa segunda etapa de termodestruição, a atmosfera é altamente oxidante (excesso de oxigênio) e a temperatura de projeto varia normalmente entre 750° C e 1250° C. Os diversos gases gerados na câmara anterior são oxidados até produzir CO₂ e H₂O (vapor). Nessas temperaturas, a probabilidade de ocorrer a existência de moléculas com grande número de átomos como dioxinas e furanos, compostos altamente nocivos aos seres humanos, é praticamente nula (IEA, 1997; Aranda, 2001; Tolmasquim, 2003 - citados por Henriques, 2004).

Ambas as câmaras necessitam de injeção de combustível auxiliar, que pode ser gás natural, GLP ou óleo diesel. Os parâmetros de projeto e construção do forno tais como: material refratário, isolante térmico, interface refratário-aço, queimadores, sopradores e a sincronia entre as câmaras são pontos fundamentais para minimizar a quantidade necessária de combustível auxiliar injetado, muitas vezes utilizado somente para a partida do incinerador. Dependendo do poder calorífico do lixo é possível que nenhum combustível seja adicionado (Henriques, 2004).

Os gases provenientes desta segunda etapa são tratados para reduzir sua carga poluidora, através de vários estágios (que incluem, por exemplo, um lavador de gases para a remoção de ácido, mais um precipitador eletrostático para a remoção de poeira e/ou filtros para reter partículas finas), antes de serem enviadas para a atmosfera através de uma chaminé. As regulamentações existentes para as emissões gasosas úmidas ou secas, requerem, algumas vezes, o uso de carvão ativo no sistema de abatimento, para que haja redução da emissão de mercúrio e dioxinas (adaptado de Henriques, 2004).

TABELA 12 - VARIEDADES E VERSATILIDADES OPERACIONAIS DOS PROCESSOS DE TERMODESTRUIÇÃO RESÍDUOS, REJEITOS

(Hitchcock, 1979)

EQUIPAMENTO ou PROCESSO	TEMPERATURA, (°C)	TEMPO DE RESIDÊNCIA
FORNO A SOLEIRA MÚLTIPLA	secagem: 300 a 540 incineração: 760 a 1000	15 min a 1,5 h
INCINERADOR DE LEITO FLUIDIZADO	760 a 1000	Fluidos: segundos Sólidos: mais tempo
INCINERADOR DE INJEÇÃO DE DESPEJOS LÍQUIDOS	650 a 1650	0,1 a 2 s
TOCHA ou FLARE ou CHAMINÉ DE CHAMA DIRETA	540 a 850	0,3 a 0,5 s
INCINERADOR CATALÍTICO	300 a 540 (máximo 900)	1 s
FORNO ROTATÓRIO	800 a 1650	Fluidos: segundos Sólidos: horas
REATOR DE OXIDAÇÃO EM AR ÚMIDO ou SEMI-AUTOCLAVE	150 a 300 (1500 psig)	10 a 30 min
INCINERADOR DE BANHO EM SAL FUNDIDO	800 a 1000	0,75 s
FORNO OU RETORTA DE CÂMARAS MÚLTIPLAS	800 a 1000	Gases – segundos Sólidos - minutos
PIRÓLISE	500 a 850	12 a 15 min

Observação: Os fornos a soleira múltipla e de leito fluidizado e os incineradores de despejos líquidos podem ser operados nos regimes de incineração normal e gasificação.

Após a incineração, a fração sólida é removida da grelha, resultando em 12 a 30% da massa (ou 4 a 10% em volume inicial) do material original e tem o aspecto (e cor) de cinzas, constituindo um material totalmente esterilizado e apto para ser aterrado ou mesmo aplicado à construção civil (tijolos, capeamento de estradas, etc.). Mas, freqüentemente, é lançado em aterros sanitários (embora possa ser utilizado em argamassas empregadas na construção de aterros). Assim que os materiais combustíveis orgânicos são removidos do lixo, seu resíduo pós-incineração não se degrada para formar gás de aterro. O lixo pode ser previamente tratado para que haja a recuperação de materiais ferrosos; não ferrosos, que podem também ser recuperados em certas circunstâncias, e os resíduos das queimas também podem sofrer tratamento similar. Uma pequena quantidade de partículas finas pode ser carregada para fora das câmaras de combustão arrastada pela corrente de exaustão dos gases (freqüentemente, cinzas leves aquecidas), sendo coletadas no precipitador ou no filtro (adaptado de Henriques, 2004).

As cinzas podem ser empregadas na fabricação de produtos cerâmicos. Os produtos cerâmicos são materiais não-metálicos (em geral óxidos e sais), obtidos pela combinação química (através de queimas adequadas) de um ou mais elementos metálicos com um ou mais elementos não-metálicos. São cerâmicos naturais os minerais (e minérios) com essa combinação, como argilas, feldspatos, quartzo, magnetita, cromita, grafita, talco e gipsita. Já os cerâmicos manufaturados são produtos não-metálicos obtidos por reação química a altas temperaturas, como refratários, tijolos, telhas, louça doméstica e sanitária, vidros, cimento Portland e abrasivos sintéticos (Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Os riscos de desequilíbrio ecológico oriundo de atividade microbiana são praticamente eliminados pelo processo da incineração de lixo, que destrói as células dos possíveis agentes patogênicos e degrada termicamente as moléculas orgânicas mais complexas, mineralizando-as.

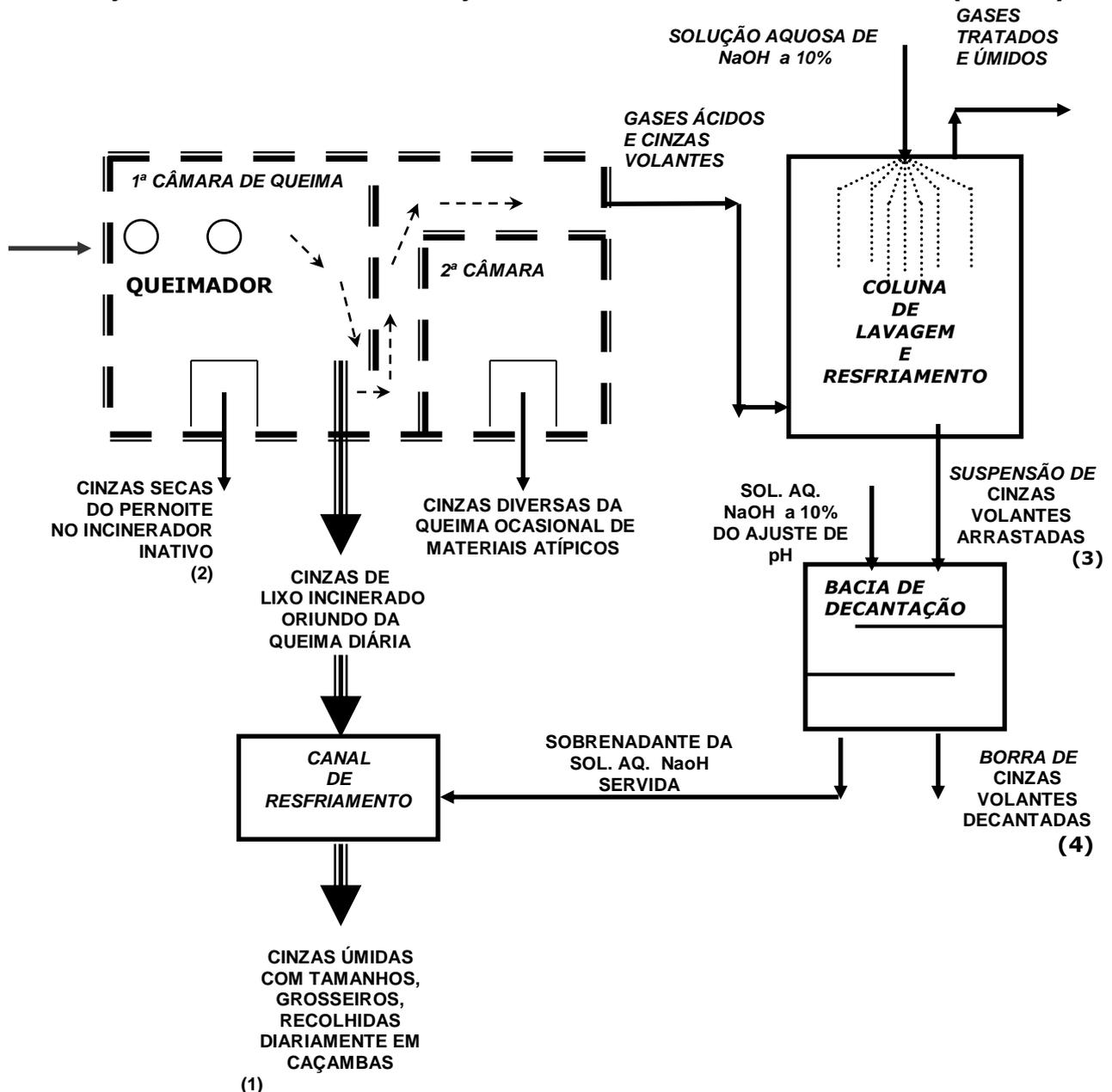
5.4 - EXEMPLOS DE INCINERADORES EM OPERAÇÃO NO RIO DE JANEIRO

5.4.1 - USINA DE INCINERAÇÃO NO AEROPORTO INTERNACIONAL DO RIO DE JANEIRO

Dois incineradores de câmaras múltiplas em linha são empregados, por revezamento operacional, para queimar o lixo de bordo das aeronaves que realizam vôos internacionais e nacionais, o que facilita os trabalhos de manutenção industrial dos mesmos. Apesar da origem do lixo aeroportuário ser a coleta efetuada a bordo dos aviões, existe uma variedade de componentes semelhante, por exemplo, aos resíduos coletados em restaurantes de classe média ou alta. A Figura 14 apresenta uma representação esquemática da produção de cinzas da incineração de lixos aeroportuário e diversos no AIRJ (Galeão), obtidas pela *INFRAERO* em 2001.

FIGURA 14

PRODUÇÃO DE CINZAS DA INCINERAÇÃO DE LIXOS AEROPORTUÁRIO NO AIRJ (GALEÃO)



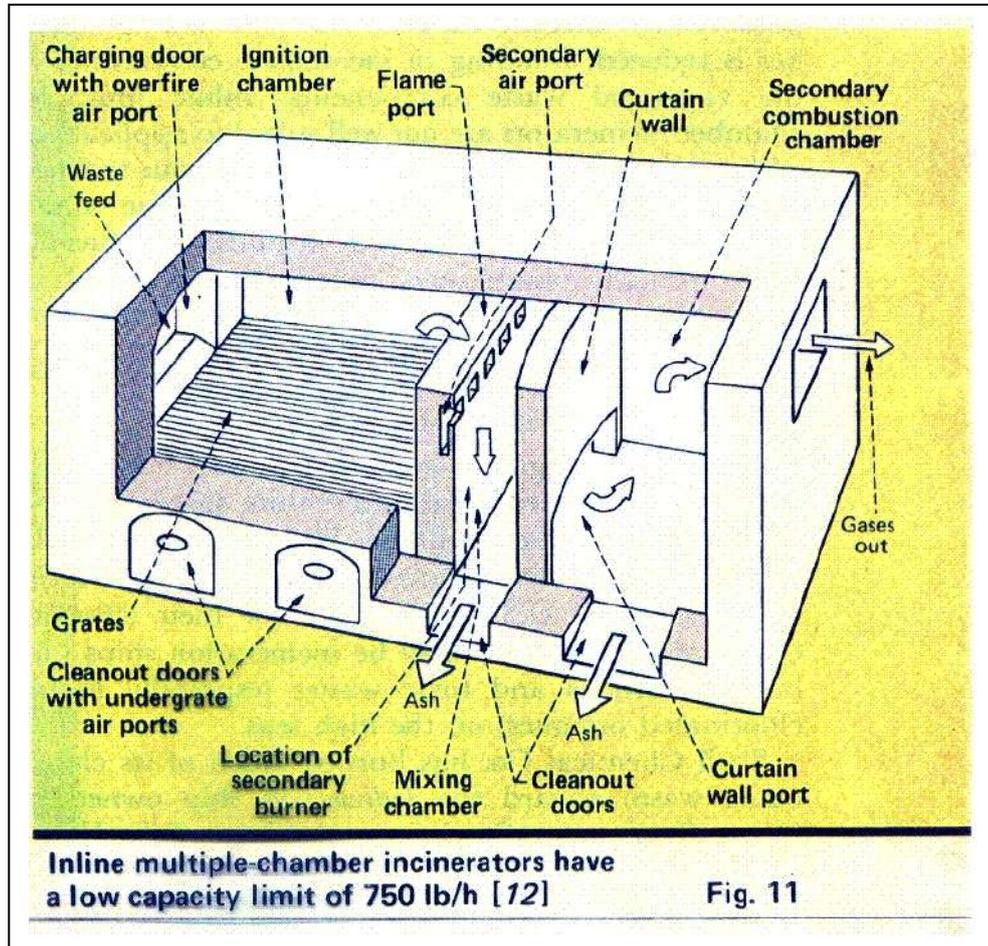
FREQUÊNCIA DE COLETA DE CINZAS:

- (1) - DIARIAMENTE;
- (2) - MATINAL, ANTES DA OPERAÇÃO DIÁRIA DO FORNO;
- (3) - DIARIAMENTE, APÓS ARRASTE NA COLUMNA (opcional).
- (4) - SEMANALMENTE, APÓS LIXIVIAÇÃO PROLONGADA;

A Figura 15 apresenta uma descrição do modelo de forno utilizado na usina de incineração do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro (Galeão), que possui duas unidades iguais que operam por revezamento, projetados para uma capacidade diária de 30 toneladas de lixo de bordo das aeronaves que lá aterrisam.

FIGURA 15 – INCINERADOR DE CÂMARAS MÚLTIPLAS EM LINHA

(HITCHCOCK, 1979)



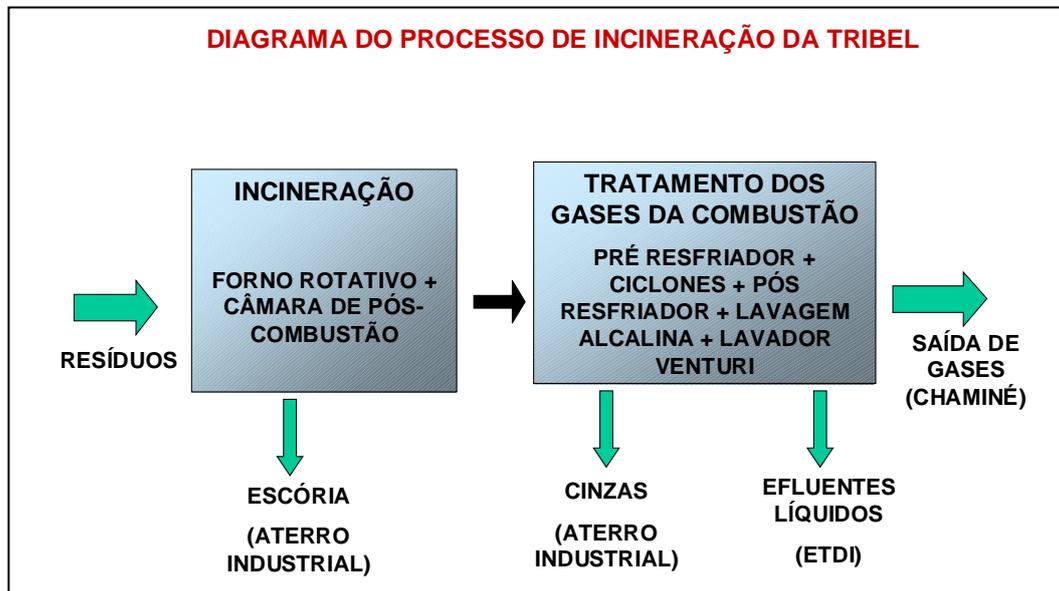
5.4.2 - INCINERADOR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA TRIBEL

Em operação desde julho de 1992, o Incinerador Rotativo de Resíduos Sólidos, Líquidos e Pastosos tem capacidade para incinerar c.a. de 4500 toneladas/ano. Os resíduos sólidos a serem incinerados são acondicionados em bombonas de polietileno de 50 litros ou em barricas de papelão de 40 litros e são introduzidos no forno rotativo, através de um sistema composto por um elevador e pistões hidráulicos. Os resíduos líquidos a serem incinerados são estocados em tanque fixo ou em contêineres móveis e são transferidos para os queimadores no forno e na câmara de pós combustão através de pressão de nitrogênio ou por bombas, sendo atomizados com ar comprimido proveniente dos compressores (Tribel, 2006).

A transferência dos resíduos líquidos de caminhão-tanque ou tambores para o tanque é feita através de uma bomba. O tanque fica situado no interior de um dique de contenção, possui uma serpentina para aquecimento com água quente, proveniente do tanque, em caso de resíduos com elevada viscosidade, e é mantido sob uma pressão de nitrogênio para sua completa inertização.

A queima de resíduos é feita mediante uma análise prévia dos mesmos no Laboratório de Meio Ambiente Tribel. O cardápio de queima é preparado de forma equilibrada, considerando o poder calorífico, teor de cinzas, teor de enxofre, teor de cloro, etc.

FIGURA 16 – DIAGRAMA DO PROCESSO DE INCINERAÇÃO DA TRIBEL



O sistema de incineração do incinerador de resíduos é composto por um forno rotativo e uma câmara de pós-combustão. O forno rotativo trabalha a uma temperatura de 800 a 1000°C a qual é mantida através de uma alimentação equilibrada de resíduos líquidos e sólidos e, também, utilizando gás natural como combustível auxiliar (Tribel, 2006).

O sistema de combustão possui 3 queimadores, sendo o primeiro situado no forno rotativo e os outros dois situados na câmara de pós combustão. Os queimadores operam com gás natural como combustível auxiliar, sendo que um deles não queima resíduos líquidos. O queimador do forno rotativo tem que estar sempre ligado e os demais queimadores tem a função de manter a temperatura de operação da câmara de pós-combustão no valor desejado, podendo ser apagado.

Quando se injeta oxigênio num queimador, obtém-se uma melhora no rendimento térmico do forno, isto é, para o mesmo consumo de combustível será produzida uma quantidade maior de calor. Isto se deve ao fato de que ao introduzir oxigênio, não se está fornecendo mais oxigênio do que o necessário para a combustão, mas sim diminuindo a quantidade de nitrogênio, que atua (aparentemente) como um gás inerte (Tribel, 2006). O oxigênio pode ser injetado no forno até por duas lanças injetoras localizadas na região do queimador do forno. A vazão de trabalho é no máximo de 250 Nm³/h. A injeção de oxigênio se dá de forma contínua, de modo a não permitir uma concentração excessiva dentro do forno, sendo monitorado pelo analisador de oxigênio instalado na saída do forno, com leituras na área e painel. Na câmara de pós-combustão, a injeção é feita através de seis lanças localizadas na parede lateral na região próxima dos queimadores. A injeção ocorre de forma descontínua, com adição temporizada e vazão máxima de 400 Nm³/h (Tribel, 2006).

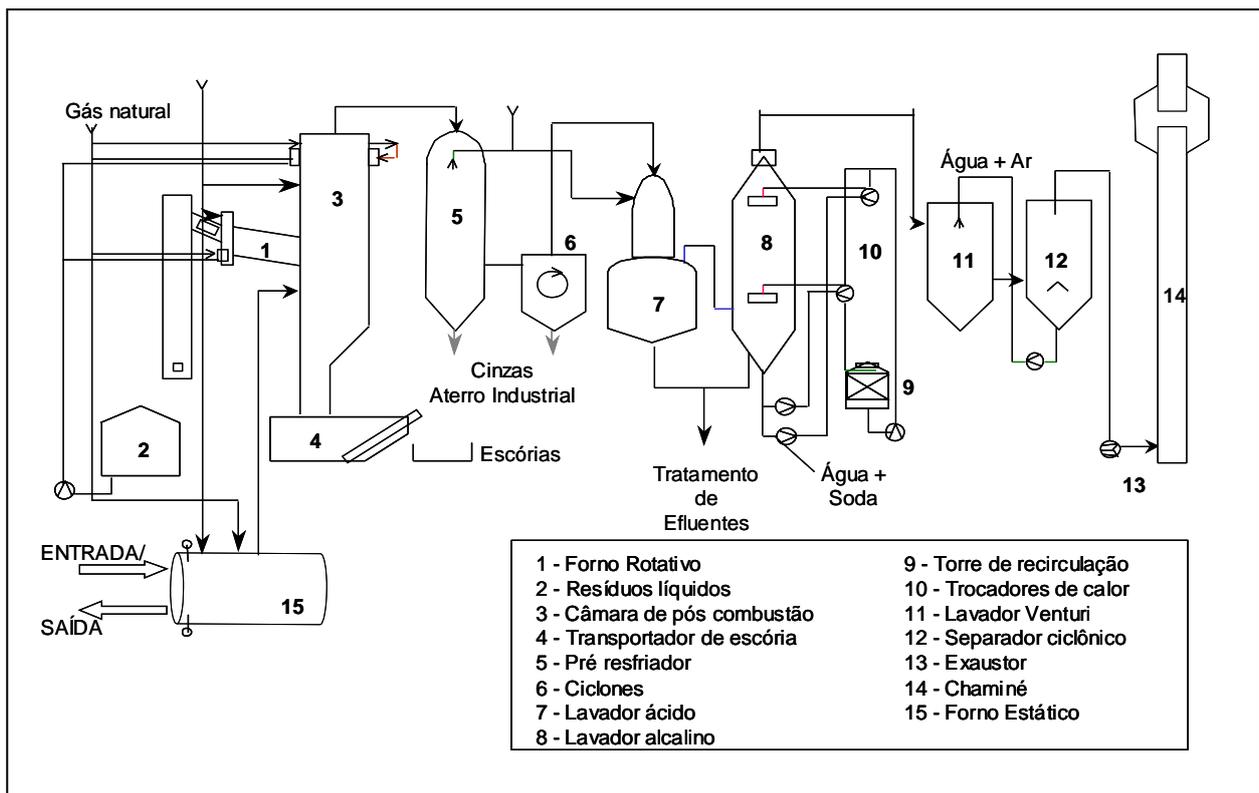
No final do forno rotativo, as escórias são transportadas por um sistema de arraste, passando por um banho de água, levemente alcalina com a função de promover a selagem do sistema de combustão e o resfriamento destas, antes de serem analisadas e enviadas ao aterro industrial (Tribel, 2006).

Os gases do forno e o resíduo líquido atomizado no queimador são incinerados a uma temperatura de 1000°C a 1200°C na câmara de pós-combustão promovendo a oxidação térmica completa dos gases gerados pela queima desses resíduos no forno. Cada queimador possui o seu ventilador de ar de combustão. Para fornecer o ar de combustão para a queima de resíduos sólidos, o sistema possui um ventilador apropriado.

A corrente gasosa de saída da câmara de pós-combustão passará pelo sistema de resfriamento e lavagem dos gases, que é composto por um resfriador, dois ciclones, um pós resfriador ou 1º lavador, um lavador disco rotativo ou 2º lavador, um "demister" ou separador de gotículas (ou névoas) e um lavador Venturi para retenção do material particulado (Tribel, 2006).

Os gases provenientes da câmara de pós-combustão são resfriados do nível de 1000°C -1200°C até 400°C - 450°C num pré resfriador dotado de 6 bicos que atomizam água de processo, sendo o ar, o fluido auxiliar de atomização. O pré resfriador é um trocador de calor de contato direto. Neste equipamento, há remoção de cinzas pelo fundo que são enviadas, após análise, para o Aterro Industrial. A corrente gasosa sai lateralmente pela parte inferior do equipamento e passa por dois ciclones onde ocorrerá remoção da maior parte do material particulado. As cinzas abatidas no ciclone são enviadas, após análise, para nosso aterro .

FIGURA 17 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DOS SISTEMAS DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS E DE TRATAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS DA TRIBEL



Os gases provenientes dos ciclones são resfriados dos níveis de 400 °C - 450°C até 75°C - 80 °C e lavados no pós-resfriador ou no primeiro lavador, que possui 4 anéis que contém 25 bicos pulverizadores de uma mistura de água mais efluente pré-tratado, o qual se encarrega de absorver gases como HCl, HF, etc. e resfriar a corrente gasosa. Além disso, nesse equipamento ocorre um abatimento adicional das partículas que passaram pelos ciclones. Esse primeiro lavador opera com um pH ácido e possui uma alimentação constituída por uma parte de água de processo e outra parte de efluente pré-tratado. Também, descarta, continuamente, todo o efluente gerado na lavagem, para manter o pH ácido dentro da faixa de operação (Tribel, 2006).

A corrente gasosa oriunda do primeiro lavador será novamente resfriada do nível de 75°C – 80°C para 40°C – 50°C e lavada no lavador de disco rotativo ou segundo lavador, que possui 2 rotores que são alimentados através de bombas, com adição controlada de uma solução alcalina de NaOH, o que visa absorver o SOx e o NOx presente nos gases. Esse segundo lavador também consegue reter partículas ainda remanescentes da corrente gasosa, e recebe uma alimentação mista de água de processo e de descarte de efluentes contínuos. A solução de lavagem ligeiramente alcalina (NaOH 50%) desse segundo lavador passa por trocadores de calor, sendo refrigerada com água de refrigeração proveniente das torres de resfriamento, o que possibilita aumentar a capacidade de absorção de SOx do lavador alcalino e operar uma condensação mais eficiente da corrente gasosa. A corrente gasosa deste lavador passará por um "demister" ou separador de gotículas ou névoas, o qual retém as gotículas condensadas no processo de resfriamento do lavador rotativo, retornando ao lavador.

O gases provenientes da lavagem alcalina passam no Lavador Venturi onde é lavado através de seis lanças atomizadas com ar .A água de lavagem sai pelo fundo e entra no separador ciclônico. Daí, os gases são movimentados por um exaustor, que mantém toda a unidade na condição operacional de pressão negativa, antes de serem lançados na atmosfera através da chaminé.

Os efluentes gerados nos lavadores ácido e alcalino são enviados para o tanque de efluentes, onde são neutralizados com NaOH, até atingirem um pH desejado, antes de serem bombeados para a estação de tratamento de despejos industriais.

Na chaminé existe uma medição de CO e O₂. Descontinuamente, coletam-se amostras para análise laboratorial dos parâmetros SOx, HF, HCl, material particulado, metais pesados, NOx, etc. A unidade possui também uma chaminé de emergência localizada no topo da câmara de pós-combustão, que tem o seu acionamento garantido por um sistema de segurança com N₂. Esta chaminé protege todo os equipamentos do sistema de resfriamento e lavagem dos gases contra excesso de temperatura, em caso de falha do sistema (Tribel, 2006).

A unidade industrial de incineração está cercada por um sistema de diques e muretas. A água do piso da unidade escoar através de canaletas para um tanque próprio para as águas do piso, de chuvas ou de combate a incêndio. O efluente desta caixa é direcionado para a Estação de Tratamento de Efluentes.

O Incinerador de Resíduos possui um sistema de intertravamento complexa, que garante o perfeito funcionamento da unidade, sem colocar em risco a segurança da equipe, dos equipamentos e do meio ambiente. Esse sistema possui um controlador lógico programável (CLP) , que opera através de um sistema de supervisão informatizado – FIX DEMACS, composto por 2 microcomputadores e respectivos monitores industriais e impressoras, sendo uma para registro de eventos e outra para a emissão de relatórios. Além disso, o controle da queima e do estoque é todo executado por um programa independente que trabalha com um dispositivo de leitura de código de barras para os lotes de resíduos. A alimentação e as condições de queima no forno rotativo são ainda monitoradas pela sala de controle através de uma câmera de televisão que se localiza no visor frontal da saída do forno (Tribel, 2006).

5.4.3 – INCINERADOR DE RSU ´S USINA VERDE

O processo de Incineração do Centro de Tecnologia da Usina Verde pode ser descrito em duas etapas que se seguem:

1ª ETAPA: PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS - PRODUÇÃO DO COMBUSTÍVEL DERIVADO DOS RESÍDUOS (CDR).

Os resíduos urbanos, após a pesagem, são lançados pelos caminhos de coleta num silo (1) de resíduos sólidos urbanos (RSU), da moega de alimentação (2) os objetos de maior porte (móveis, colchões, etc.) são retirados por pólipos, os materiais recicláveis são segregados manualmente em 2 esteiras (3) e são, também, retirados por detectores de metais localizados em vários pontos da linha, entre as duas esteiras de segregação de recicláveis há um tambor revolvedor (4) destinado a homogeneizar o lixo.

Após a 2ª esteira de segregação de recicláveis, os resíduos passam por um moinho triturador (5), o material orgânico fino é separado por meio de peneira rotativa (6) e passa por um secador (7) para redução de umidade, sendo, posteriormente, depositado no silo de orgânicos (8), o material restante é triturado num moinho fragmentador de facas (9) e é depositado no silo de CDR (10) resultando destas etapas o Combustível Derivado dos Resíduos (CDR) com poder calorífico adequado para a incineração com geração de energia.

Toda essa área é dotada de sistema de exaustão de odores, sendo o ar exaurido para remessa ao forno como "ar de combustão".

2ª ETAPA: INCINERAÇÃO, GERAÇÃO DE ENERGIA E LAVAGEM DOS GASES/VAPORES DA INCINERAÇÃO.

O combustível derivado dos resíduos (CDR) é conduzido por esteira ao forno de incineração que opera a cerca de 930°C. A utilização de combustíveis auxiliares no forno somente será necessária para o seu acionamento ou para a manutenção da curva térmica.

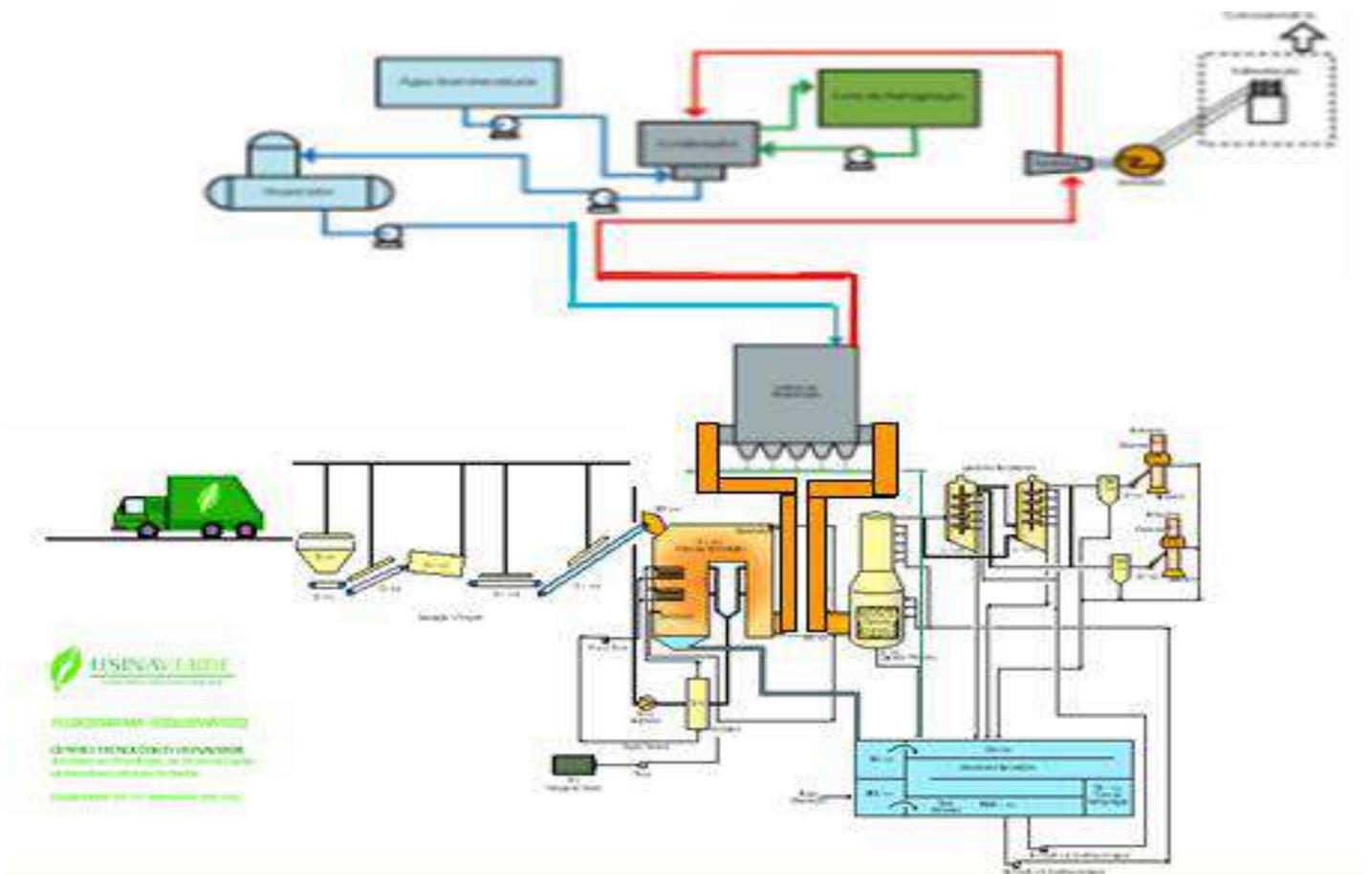
Os gases exauridos da câmara de pós-queima, a 1050°C, são aspirados através de um duto para a caldeira de recuperação que produz 18,3 ton/h de vapor a 31 bar de pressão e 380°C. O vapor acionará um turbo-gerador com 3 MW de potência nominal e geração efetiva de 2,6 MW.

Os gases exauridos da caldeira de recuperação são neutralizados num conjunto de lavadores - lavador primário e lavadores secundários. A solução de lavagem (água com pH corrigido pelas cinzas do próprio processo e soda cáustica), circula em regime fechado entre os lavadores e o decantador, sem que sejam gerados efluentes líquidos, os gases limpos são aspirados através de dois "demisters" e descarregados na atmosfera. Exaustores garantem a pressão negativa durante todo o processo de incineração, geração de vapor/energia e lavagem de gases.

A solução de lavagem é recolhida em tanques de decantação onde ocorre a sua neutralização e mineralização (precipitação dos sais minerais). O decantador é também o destino das cinzas do forno, do "fly ash" (ou cinzas volantes) da caldeira de recuperação e de todas as águas de processo, inclusive águas pluviais.

Ao final do processo, resta no tanque de decantação um precipitado salino e material inerte, cerca de 8% do volume tratado, que periodicamente são retirados para aplicação em construção civil (tijolos, pisos, etc). Os sais minerais formados, caso isentos de metais pesados, podem ser empregados na agricultura como corretivos de solos.

FIGURA 18 – FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO INCINERADOR RSU ´S COM GERAÇÃO DE ENERGIA - USINAVERDE



6 – TRATAMENTOS DAS EMISSÕES GASOSAS DOS INCINERADORES

6.1 – OBJETIVOS, DESAFIOS, IMPUREZAS E MÉTODOS

Nas tecnologias de incineração desatualizadas as **emissões gasosas** ou **fumos (ou gases de exaustão)** gerados nas câmaras de combustão são processadas em precipitadores, filtros, resfriados em trocadores de calor (que permitem também reaproveitar a energia térmica) e são neutralizados quimicamente em colunas de lavagem com suspensões aquosas, para serem purificadas e atender às exigências da legislação ambiental. Tais recursos são adotados em indústrias termoquímicas, como siderúrgicas, refinarias de petróleo, fábricas de cimento, cal e cerâmica, e são adequados aos incineradores (adaptado de Nascimento, Almeida Filho e Zakon, 2000).

Durante a realização do 1º Simpósio Brasileiro de Incineração em 2005, a grande preocupação externada por ambientalistas referiu-se à possibilidade de lançamento de dioxinas e furanos na atmosfera durante a operação dos incineradores queimando lixo. Esse problema é abordado no presente projeto.

Os tratamentos de gases impuros ou poluentes tem como objetivos: 1º - remover impurezas e obter gases puros e suas misturas; 2º- evitar a emissão de gases poluentes ou aquecidos para o ar ou reduzir sua carga poluidora; 3º - comprimir, liquefazer ou gelificar um gás para comercializar; 4º - converter as impurezas sólidas e fluidas em sub-produtos e evitar perdas econômicas da sua emissão pela chaminé. As **impurezas em correntes gasosas industriais** podem ser: 1º -gases e vapores; 2º - partículas líquidas ou sólidas. Os **poluentes das emissões gasosas em chaminés** podem ser: 1º - gases (SO_x e NO_x); 2º - aerossóis líquidos ou sólidos (Zakon, 2005). As principais **categorias de poluentes do ar atmosférico** são: 1º - sistemas particulados ou divididos; 2º - gases; 3º - odores (Sticksel e Engdahl, 1985).

TABELA 13 - ALGUNS MÉTODOS PARA REMOVER IMPUREZAS EM GASES

A - REMOÇÃO FÍSICA DE PARTÍCULAS:	
<ul style="list-style-type: none"> • EM ESCALAS MACROSCÓPICA E MICROSCÓPICA - decantação em câmara gravitacional; - despoejamento (por via seca ou úmida): <ul style="list-style-type: none"> - mecânico, - elétrico, - por aglomeração (ultrassônica ou a vapor); - desumidificação mecânica ou elétrica; - filtração do ar atmosférico; - compressão, resfriamento e condensação de vapores; - desumidificação; • EM ESCALA MOLECULAR: - separação do O₂ em membrana; - adsorção do N₂ em peneira molecular inorgânica (zeólita); - adsorção do O₂ em peneira molecular de carbono ("CMS"); 	
B – SEPARAÇÃO DE IMPUREZAS GASOSAS	
1º - ABSORÇÃO –	<ul style="list-style-type: none"> (a) -lavagem com água ou soluções aquosas para remover altos teores de poluentes, ou diluir gases altamente solúveis em água; (b) - usando líquidos não-aquosos para absorver os gases com baixa solubilidade em água;
2º - ADSORÇÃO –	em leitos de partículas de carbono para remoção quase total de compostos orgânicos em vazões volumétricas elevadas de gases.
3º - CONDENAÇÃO DE VAPORES;	
4º - REAÇÕES QUÍMICAS;	
5º - INCINERAÇÃO –	para substâncias combustíveis ou tóxicas;

6.2. AS EMISSÕES POLUENTES E SUAS TÉCNICAS DE TRATAMENTO

Os poluentes tóxicos do ar e as chuvas ácidas (provocadas pelas emissões de óxidos do enxofre (SO_x) e do nitrogênio (NO_x) constituíram as preocupações principais nos anos 90 (a década do ambiente). Diversas opções existem para controlar ou reduzir as emissões dos poluentes atmosféricos (Tabela 1) e compete ao engenheiro químico escolher o método mais eficiente e econômico para uma determinada situação industrial (Editores, Chemical Engineering, 1990).

À medida que aumentem as exigências legais sobre o monitoramento e controle das emissões atmosféricas de uma indústria química, os engenheiros das indústrias de processos químicos estarão mais envolvidos com os programas de controle ambiental das suas fábricas e instalações químicas. Terão de definir problemas, pesquisar alternativas de controle, estabelecer ou levantar seus custos e determinar outros impactos (ambientais, energéticos, geológicos, etc) e selecionar a melhor tecnologia (Editores, Chemical Engineering, 1990).

TABELA 14 – TÉCNICAS PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS
(Editores, Chemical Engineering, 1990).

TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA:	VAPORES ORGÂNICOS	VAPORES INORGÂNICOS	MATÉRIAL PARTICULADO	SO_x e NO_x
INCINERAÇÃO	■			
ADSORÇÃO	■			
CONDENSAÇÃO	■			
ABSORÇÃO	■	■		
FILTRAÇÃO EM MANGAS ("Baghouses")			■	■
PRECIPITAÇÃO ELETROSTÁTICA			■	■
LAVAGEM DE GASES ("Wet scrubbing")		■	■	■
MODIFICAÇÕES NA COMBUSTÃO				■
REDUÇÃO QUÍMICA				■

A seleção de um dispositivo de controle se inicia com a coleta de dados relevantes das emissões atmosféricas e dos principais parâmetros de processo fabril. que incluem concentrações de poluentes, propriedades químicas e físicas, a presença de outros poluentes que exijam controle simultâneo, e o volume e a temperatura do gás emitido a ser tratado. Tais informações podem ser obtidas por ensaios de ventilação ("vent testing"), balanço material, cálculos de engenharia ou simples estimativas de engenharia. Embora os ensaios e determinações experimentais das emissões gasosas sejam custosos, fornecem os dados da representação mais exata e precisa do que está sendo lançado e esta é a abordagem recomendada (Editores, Chemical Engineering, 1990).

As exigências ou tolerâncias ou níveis de controle das agências reguladoras devem ser conhecidas e respeitadas. Isso irá permitir o estabelecimento de uma eficiência no sistema controlador. Outras emissões locais que interfiram na seleção de um dispositivo de controle devem ser quantificadas, e incluem a disponibilidade de: (a) utilidades, (b) restrições espaciais, (c) as habilidades da equipe de operação e manutenção do equipamento disponível, (d) opções de destinação dos despejos e seus custos para os resíduos gerados pelo sistema de controle da emissão (isto é, águas servidas e resíduos sólidos) (Editores, Chemical Engineering, 1990).

FIGURA 19 - TRATAMENTO GERAIS PARA GASES
(Zakon, 1992, 2000)

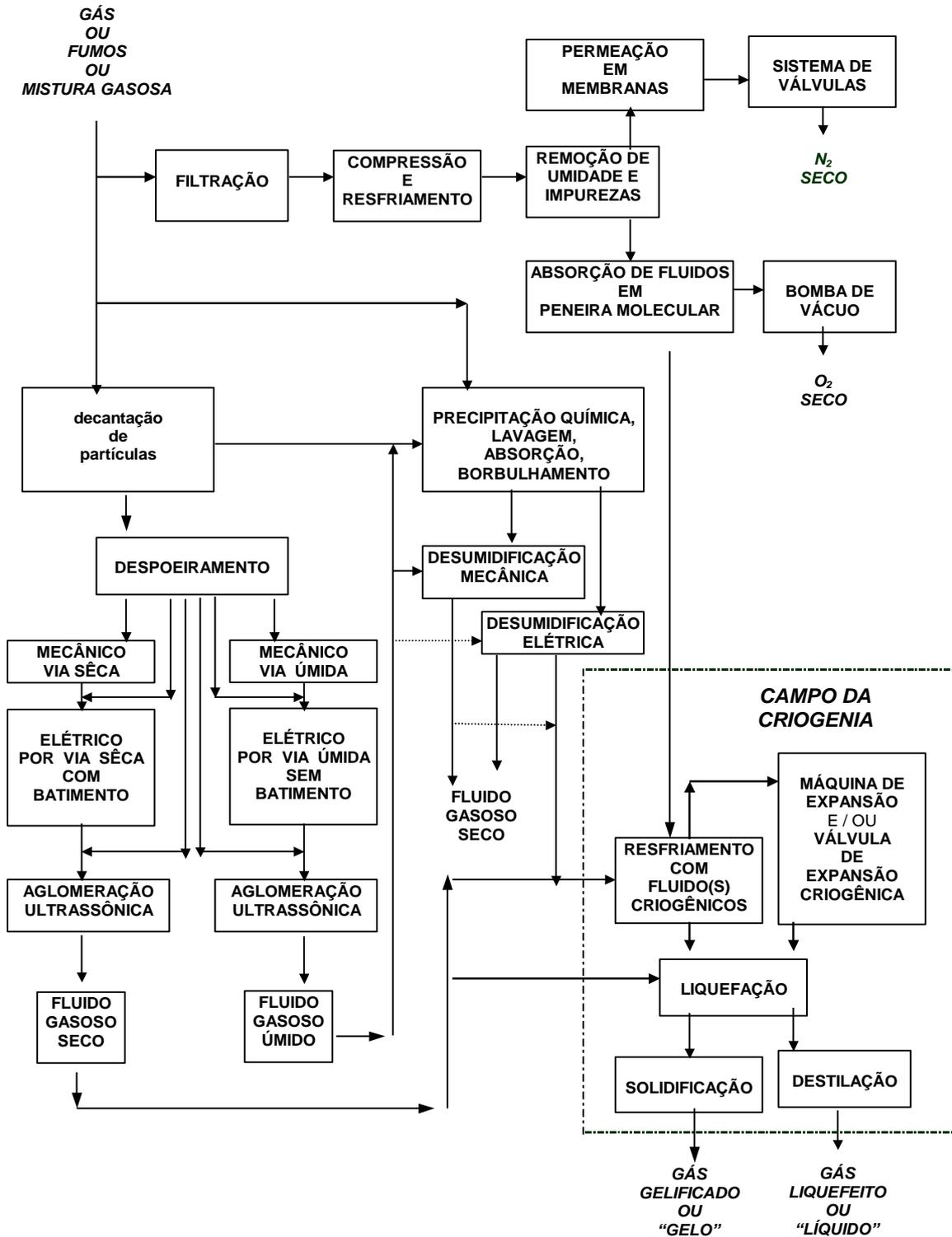


TABELA 15
- PROPRIEDADES DAS CORRENTES GASOSAS DE EXAUSTÃO E DE CADA POLUENTE PRESENTE
 (Editores, Chemical Engineering, 1990)

CORRENTE DE EMISSÃO GASOSA	AGENTE POLUENTE PRESENTE
Concentração do poluente Vazões de emissão Temperatura Pressão Teor de umidade Teor de O₂ Conteúdo térmico Corrosividade Explosividade	Distribuição de tamanho de partícula Peso molecular Pressão de vapor Propriedades de adsorção Limite inferior de explosividade Reatividade

O custo é o critério mais importante de julgamento do sistema ou da técnica de controle das emissões, podendo ser expresso em termos de custo inicial do capital e "cost effectiveness" (relação custo-benefício?). O "cost effectiveness" é definido como a despesa anual de operação necessária para controlar cada tonelada de emissões. Se cálculo para cada alternativa permite ao engenheiro reduzir as emissões de controle num denominador comum e favorece a comparação entre as opções que podem prover níveis diferenciados de redução das emissões. Esse cálculo da "cost effectiveness" fornece um intervalo para estabelecer várias combinações de controle dentro de um aparato de modo a selecionar a maior redução de emissão para o menor custo (Editores, Chemical Engineering, 1990).

Além da questão dos aspectos econômicos, a avaliação dos impactos de energia e ambientais secundários associados com as alternativas de tratamento das emissões gasosas também deve ser conduzida. Os **impactos energéticos** ultrapassam o âmbito do seu custo e referem-se ao uso de recursos naturais escassos. Os **impactos secundários** podem ser importantes se os despejos sólidos ou líquidos são gerados pelo sistema de controle adotado ou se acrescentarem emissões gasosas, tais como num incinerador (Editores, Chemical Engineering, 1990).

Deve-se considerar o potencial de minimização de despejos exercido pelo aparato controlador da emissão, o que poderá eventualmente reduzir a necessidade de equipamentos de controle. A **minimização de despejos** está recebendo muitas atenções, porque permitem ao engenheiro examinar o conjunto de processos disponíveis para a solução, ao invés de contemplar um método rápido e dispendioso para o problema da emissão gasosa em (Editores, Chemical Engineering, 1990).

6.3- TRATAMENTOS PARA O BIOGÁS DE ATERRO E DE DIGESTÃO ANAERÓBICA

A composição do biogás oriundo dos processos de digestão anaeróbica acelerada e da decomposição anaeróbica em aterros é similar. O biogás pode ser convertido em energia útil de vários modos, pelo seu uso como combustível para motor de combustão interna ou para turbinas para geração de energia elétrica, e por queima em fogões ou caldeiras. Cada uma destas opções compreende três componentes básicos: (1) um sistema de coleta; (2) um sistema de tratamento; e, (3) um sistema de geração ou recuperação energética (Henriques, 2004)

6.3.1 - PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Algumas plantas purificam o biogás para que ele tenha a qualidade equivalente à de gás natural, constituído basicamente de metano. Conseqüentemente, o biogás pode ser distribuído através da rede de distribuição de gás natural. Neste sentido, quando o aterro sanitário possui uma rede de distribuição instalada, esta fica sobressalente (Henriques, 2004). O primeiro procedimento para envio do biogás pela rede de gás natural é certificar-se que está isento de partículas e líquidos. Ademais, o gás deve ser odorizado.

O passo principal para o processo de purificação é separar o metano do gás carbônico. Para este processo três técnicas são aplicáveis:

- 1ª - absorção química;
- 2ª - *pressure swing adsorption* (adsorção por diferença de pressão) (PSA), e,
- 3ª - separação por membrana.

6.3.2 - PRODUÇÃO DE ENERGIA

O uso mais conhecido do biogás é o de seu consumo em motor a combustão interna, acoplado a um gerador produzindo energia elétrica. Uma planta típica para disponibilizar energia com motor a gás pode ser projetada para disponibilizar potências entre 350 e 1200 kW por unidade motriz. Em alguns países da Europa é também normal usar o "resto" de calor das torres de resfriamento, sistema de resfriamento e óleo exausto do motor. Isto é, no entanto, pouco usual nos Estados Unidos, embora mais de 50% da energia disponível seja por isso perdida. (WILLUMSEN 2001- citado por Henriques, 2004).

A obtenção de energia elétrica é vantajosa porque esta produz valor agregado para o biogás. A co-geração de eletricidade e energia térmica (vapor) a partir do biogás pode ser uma alternativa ainda melhor. A eficiência da geração elétrica isolada varia de 20 a 50% e com o uso da co-geração, obtém-se eficiências mais altas pela disponibilização do vapor resultante do processo de geração. Este pode ser usado localmente para aquecimento, refrigeração, para outras necessidades de processo, ou ainda transportado por tubo para uma indústria ou comércio próximo, obtendo um segundo rendimento para o projeto (Henriques, 2004).

A geração de energia a partir do biogás tem a vantagem de prover energia elétrica e de resolver o problema das emissões de metano decorrente da decomposição natural do lixo em biogás. O metano tem um potencial de aquecimento global 21 vezes maior que o do dióxido de carbono, gás a ser emitido como resultado da queima do lixo. Em outras palavras: quanto ao potencial de aquecimento global, queimar o lixo (emissão de CO₂) é melhor do que deixá-lo em decomposição (emissão de CH₄). (IPCC 2000 - citado por Henriques, 2004)

De forma análoga pode ser feito o mesmo cálculo para a tecnologia de Digestão Anaeróbica Acelerada, considerando que haverá uma tecnologia com produção de 150m³ de biogás por tonelada de resíduos orgânicos (menor rendimento) e outra com 250m³ de biogás por tonelada de resíduos orgânicos (melhor rendimento).

6.4 - TRATAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS DE COMBUSTÃO DE UM INCINERADOR ATUAL

A primeira etapa consiste em resfriar os gases que saem entre 1000°C e 1200°C da câmara secundária de um incinerador. Nessa etapa, além de resfriarem-se os gases de combustão gera-se vapor d'água que pode ser utilizado na conversão em energia elétrica, sistema de aquecimento ou mesmo sistema de refrigeração.

Na segunda etapa, os gases são neutralizados com a injeção de hidróxido de cálcio (processo de via seca ou "*dry scrubber*"), altamente eficiente na neutralização e captura de SO_x e HCl. Os gases já resfriados e neutralizados passam então por um sistema de filtros (filtros-manga) que retiram o material particulado (fuligem, sais e hidróxido de cálcio) de dimensão de até 0,3 µm. Em algumas conformações utilizam-se outros sistemas, como precipitadores eletrostáticos, lavadores venturi, ciclones, etc.

Finalmente, na terceira etapa, os gases passam por um leito adsorvente, à base de carvão ativado (leito fixo ou fluidizado), de alta área superficial que possui tripla ação tríplice (?):

1ª - **Retenção de óxidos nitrosos:** evitam-se picos de geração de NO_x, eventualmente formados por distúrbios na câmara secundária, inibindo ? que sejam emitidos abruptamente para a atmosfera;

2ª - **Retenção de organoclorados:** ação preventiva quanto à emissão de dioxinas por algum problema na câmara secundária;

3ª - **Retenção de metais voláteis:** O material adsorvente atua como uma "peneira molecular" retendo metais voláteis. Tanto por injeção para escoamento fluidizado?, como através de um leito fixo, o material adsorvente possui comprovadamente altíssima eficiência na retenção de metais.

Tanto os filtros mangas como os leitos de carvão funcionam tipicamente entre 150 e 200°C. A perda de calor ao longo do próprio tratamento de purificação de gases faz com que a temperatura na saída da chaminé seja inferior a 120°C.

6.5 - CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS

A caracterização de gases é utilizada como um método de controle de algumas variáveis e parâmetros de operação de fornalhas e caldeiras , tais como: excesso de ar de ar, vazão de gases , etc.

Os vários instrumentos utilizados para determinar a composição de gases possuem diferentes princípios de operação e necessitam de cuidados especiais quando de sua utilização.

Os instrumentos para a determinação da composição de gases mais utilizados são descritos a seguir.

6.5.1 – APARELHO DE ORSAT:

O aparelho é constituído basicamente de uma estrutura que sustenta uma bateria de recipientes e tubulações de vidro. O método de análise de gases desenvolvido por Orsat , baseia-se na determinação dos constituintes gasosos mediante técnicas de absorção e combustão.

Uma fração dos componentes da amostra analisada é quantificada através de sucessivas absorções , de cada um dos componentes , em reagentes adequados, medindo-se o volume residual após cada absorção. Outra fração , que engloba os constituintes capazes de queimar em presença de excesso de oxigênio ou ar , é determinada fazendo-se a combustão da amostra e medindo-se os efeitos da combustão (volume de ar ou de oxigênio consumido , contração de volume e volume de dióxido de carbono formado). Os resultados da análise são dados em percentuais volumétricos (base seca), sendo os volumes dos gases medidos à temperatura e pressão ambiente.

O aparelho de Orsat se presta à análise por absorção de CO_2 , O_2 , CO na faixa de 0,2 a 100% com precisão de mais ou menos 0,2% , independentemente do valor lido.

Os componentes cuja análise é feita por combustão (H_2 e CH_4), são determinados na faixa de 0,2% a 100% com precisão de 0,2% a 2 % independente do valor lido e dependendo dos seguintes fatores :

- Relação oxigênio/combustível utilizada na ampola de combustão
- Ritmo de transferência da mistura para a ampola de combustão.

Para a interpretação correta dos resultados da análise deve-se considerar o local exato em que foi a coleta. Exemplificando, a análise de gases de combustão coletados em um forno tipo túnel certamente indicará teores de CO_2 , O_2 e CO diferentes para duas amostras recolhidas, uma junto ao queimador , região de alta temperatura em que as reações de combustão existira ar , proveniente de infiltrações , normais neste tipo de forno.

6.5.2 - ANALISADORES DE GÁS POR ABSORÇÃO PORTÁTEIS :

Os termos "FYRITE" e "BACHARACH", apesar de serem apenas nomes comerciais , são comumente usados no Brasil para designar estes analisadores de gás.

A amostra de gás é introduzida neste tipo de analisador , por meio de um bulbo de sucção , entrando em um reservatório que contém uma solução que absorve apenas um de seus componentes. É promovido um contato íntimo entre a solução e a amostra. Parte do volume gasosos é absorvido , ocasionando uma depressão dentro do instrumento. Essa redução de pressão provoca o deslocamento da solução para uma coluna graduada. A leitura é feita diretamente em percentagem volumétrica (base seca).

Este tipo de analisador é encontrado comercialmente apenas para análises de CO_2 e O_2 em faixas de 0 a 7,6 ; 0 a 20 ou 21% e 0 a 60% , com precisão de mais ou menos 0,5% , independentemente do valor lido. Um conjunto completo contém dois analisadores (CO_2 e O_2), uma carga de solução e uma bomba manual de sucção de amostra. Como solução absorvedora são utilizadas o hidróxido de potássio a 33% e uma solução à base de cromo , para CO_2 e O_2 , respectivamente.

Deve-se ressaltar que este tipo de analisador , devido a sua pouca precisão , deve ser usado principalmente na monitoração de sistemas ou equipamentos , devendo ser utilizado com reservas na obtenção de dados para balanços de massa e energia.

6.5.3 - ANALISADORES CONTÍNUOS :

Existem analisadores contínuos para a quase totalidade dos constituintes possíveis de serem encontrados em uma mistura gasosa. Alguns analisam mais de um composto em um mesmo módulo. A indicação é analógica ou digital ; opcionalmente pode-se acoplar registrador , sistema de controle , alarme , etc.

São encontrados analisadores contínuos com diferentes princípios de detecção. O sistema de detecção é função, basicamente, do constituinte que se quer analisar , como mostra a tabela abaixo :

**Princípios de detecção e componentes analisados
por diversos sistemas de medição contínua**

PRINCÍPIO DE DETECÇÃO	Principais constituintes gasosos comumente analisados
Absorção da radiação no infravermelho	CO ₂ , CO, CH ₄ , SO ₂ , NO
Absorção da radiação no ultravioleta e visível	NO ₂ , SO ₂
Condutividade térmica	CO ₂ , O ₂ , SO ₂ , H ₂ , N ₂
Susceptibilidade magnética	O ₂
Quimiluminescência	NO/NO ₂ , SO ₃ /H ₂ SO ₄
Eletroquímico	CO, O ₂ , SO ₂ , NO/NO ₂ , NO ₂

Os analisadores contínuos , independentemente do tipo de detector , possuem uma precisão que é função da sua resolução e da calibração feita periodicamente pelo usuário. Um analisador calibrado corretamente possui uma precisão dada por sua resolução. A resolução , por sua vez , é função do fundo de escala do aparelho , que é especificado pelo usuário quando compra um analisador.

Um conjunto completo para a análise contínua de gases compreende : sonda (inserida no ponto de amostragem), tubo coletor (ligação sonda-analisador), periféricos eventualmente necessários para secagem , limpeza e resfriamento da amostra e finalmente o analisador.

6.5.4 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FULIGEM:

O índice de fuligem ("Smoke Spot Number") pode ser determinado pelo método ASTM O método consiste basicamente em reter todo o produto sólido presente numa amostra de gás proveniente da queima de um combustível destilado do petróleo.

Pode-se citar , como aplicação típica do método , a regulagem do excesso de ar de tal modo a maximizar o teor de CO₂ nos gases de combustão sem , no entanto , aumentar o índice de fuligem. Esta determinação se restringe a uma análise qualitativa teor de fuligem nos gases, sendo útil apenas para a monitoração de sistemas ou equipamentos de combustão , não podendo auxiliar na aquisição de dados para balanços de massa e energia.

6.6 - A CO-GERAÇÃO DE VAPOR E ENERGIA ELÉTRICA.

As concepções mais difundidas de termogeração de energia elétrica a partir do lixo ancoram-se na produção de biogás extraído de vazadouros (aterros sanitários ou controlados) para queima em caldeiras, ou na combustão total do material coletado nos domicílios, indústrias, empreendimentos comerciais, etc, cujas emissões gasosas aquecem a água de um gerador de vapor d'água superaquecido, que iria acionar uma turbina num conjunto produtor de energia elétrica.

A conversão em energia elétrica pode começar assim que a rede coletora de biogás esteja conectada ao motor ou turbina. Este deve ser adequado para o uso com gás de qualidade pobre baixo teor de metano (biogás). Com cuidado de manutenção, e não muita experiência, é possível assegurar que se produza eletricidade a uma confiabilidade de 95%. Um programa detalhado de manutenção do aparelho de geração, em conjunto com um plano de manutenção extensivo no sistema de coleta, assegurarão uma produção de eletricidade otimizada.

O uso mais conhecido do biogás é o de seu consumo em motor a combustão interna, acoplado a um gerador produzindo energia elétrica. Uma planta típica para disponibilizar energia com motor a gás pode ser projetada para disponibilizar potências entre 350 e 1200 kW por unidade motriz. Em alguns países da Europa é também normal usar o "resto" de calor das torres de resfriamento, sistema de resfriamento e óleo exausto do motor. Isto é, no entanto, pouco usual no Estados Unidos, embora mais de 50% da energia disponível seja por isso perdida (WILLUMSEN, 2001 - citado por Henriques, 2004)).

A obtenção de energia elétrica é vantajosa porque esta produz valor agregado para o biogás. A co-geração de eletricidade e energia térmica (vapor) a partir do biogás pode ser uma alternativa ainda melhor. A eficiência da geração elétrica isolada varia de 20 a 50% e com o uso da cogeração, obtém-se eficiências mais altas pela disponibilização do vapor resultante do processo de geração. Este pode ser usado localmente para aquecimento, refrigeração, para outras necessidades de processo, ou ainda transportado por tubo para uma indústria ou comércio próximo, obtendo um segundo rendimento para o projeto (Henriques, 2004).

A geração de energia a partir do biogás tem a vantagem de prover energia elétrica e de resolver o problema das emissões de metano decorrente da decomposição natural do lixo em biogás. O metano tem um potencial de aquecimento global 21 vezes maior que o do dióxido de carbono, gás a ser emitido como resultado da queima do lixo. Em outras palavras: quanto ao potencial de aquecimento global, queimar o lixo (emissão de CO₂) é melhor do que deixá-lo em decomposição (emissão de CH₄) (IPCC 2000).

A incineração é o aproveitamento do poder calorífico do material combustível presente no lixo através da sua queima para geração de vapor. É aconselhável o uso de resíduos de maior poder calorífico como plásticos, papéis, etc (HENRIQUES, 2004).

7 – DIOXINAS E FURANOS

7.1 – O PERIGO DAS DIOXINAS E FURANOS

A incineração recebe críticas constantes de defensores de outras tecnologias com o argumento de que “produz dioxinas”, para assustar os desavisados, levando administradores governamentais e privados a decisões equivocadas ou menos eficazes na gestão de resíduos (Luftech, 2003, 2006).

O mundo foi alertado para o perigo das dioxinas no desastre de Seveso em 1976, na Itália, onde a indústria química ICMESA liberou uma quantidade significativa de dioxina para a atmosfera, causando uma mortalidade de 4% nos animais da vizinhança, e a contaminação de cerca de 200 pessoas. Para remediar a contaminação, foram mortos mais de 70.000 animais, casas foram arrancadas e solos tratados, resultando em alto custo (Luftech, 2003, 2006).

Após essa ocorrência, as primeiras pesquisas sobre as fontes de dioxinas e furanos indicaram a incineração de resíduos domésticos como uma das principais origens destes compostos. Diante dessas evidências, os governos europeus sancionaram leis limitando a emissão de dioxinas, e as empresas de incineração adaptaram seus equipamentos aos níveis permitidos de emissões. Neste período, as emissões dos incineradores de resíduos foram reduzidas de 313 g TEQ/ano para 5 g TEQ/ano, ficando bem abaixo da quantidade emitida por fontes domésticas como fogão a lenha e lareira (Luftech, 2003, 2006).

As pesquisas continuaram, e foram descobertas outras fontes de dioxinas. Descobriu-se que as dioxinas e furanos formam-se livremente na natureza e, também, dentro de organismos vivos, inclusive o humano, em incêndios florestais, erupções vulcânicas e na decomposição de matéria orgânica. Constatou-se, também, que são formadas como consequência das atividades humanas, nos processos de reciclagem dos metais (como o cobre de fiação), na siderurgia, na fabricação de agrotóxicos, automóveis, nas queimas caseiras (em churrasqueiras e lareiras), nos tratamentos de efluentes industriais e na compostagem de frações orgânicas do lixo (Luftech, 2003, 2006).

TABELA 16 – ESTIMATIVAS DE APORTE DE PCDD/F DE DIFERENTES FONTES NA ALEMANHA

(Luftech, 2003, 2006)

FONTES PRIMÁRIAS	APORTE (g TEQ/ano)
Incineração de resíduo sólido urbano	5
Incineração de resíduos especiais	14
Incineração de resíduos de serviços da saúde	5
Recuperação de metais	400
Produção de aço e fundição de metais não-ferrosos	39
Queimas caseiras	4 a 20
Queima de combustível (Gasolina, Diesel)	11
Adubagem com lodo de ETE	30
Compostagem	32 a 163

7.2 – DESCRIÇÃO DAS DIOXINAS E FURANOS

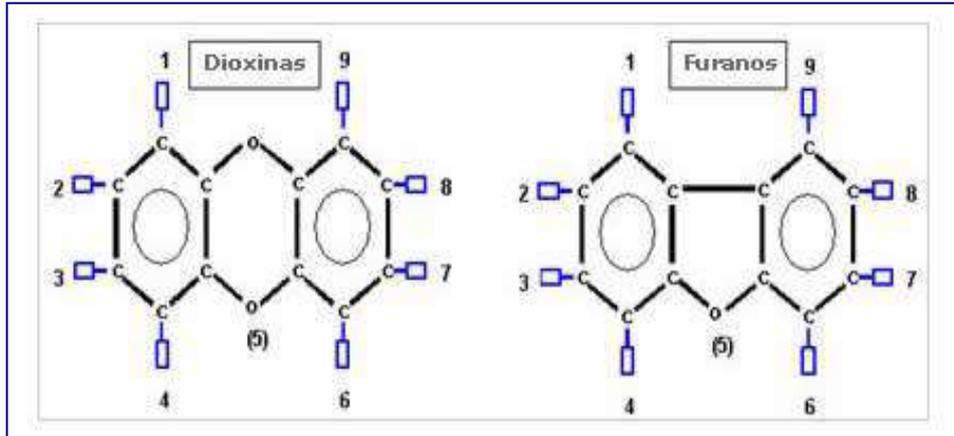
A expressão “**dioxinas e furanos**” tornou-se a nomenclatura usual para descrever uma família de 210 compostos aromáticos clorados, constituídos por dois anéis benzênicos unidos por átomos de oxigênio, dos quais, 75 substâncias constituem a preocupação dominante entre os estudiosos e gestores das questões ambientais visando à sua eliminação da Biosfera

Muniz (2004) esclarece que as dibenzo-para-dioxinas policloradas (**PCDD**) e os dibenzofuranos policlorados (**PCDF**), ou simplesmente **dioxinas e furanos**, constituem duas séries de compostos com ligações tricíclicas aromáticas, involuntariamente sintetizadas de forma plana, com características físicas, biológicas, químicas e ultratóxicas semelhantes. Os átomos de cloro se ligam nesses compostos criando possibilidades de um grande número de isômeros – que são 75 para as dioxinas e 135 para os furanos. Esses isômeros, também denominados congêneres, são compostos de uma mesma classe química, possuindo fórmula química igual, mas átomos em posições diferentes.

Assim, existe na Natureza uma grande diversidade de **dioxinas**, que são moléculas formadas por dois anéis benzênicos (molécula orgânica formada de carbono e hidrogênio) que são ligados por dois átomos de oxigênio. As dioxinas em questão possuem átomos de Cloro, que podem estar ligados em oito posições diferentes, conforme numeração na figura. Existem, ao todo, 75 dioxinas cloradas, sendo que cada uma possui um nível de toxidez diferente. **A mais tóxica é a 2,3,7,8-TCDD, com quatro átomos de cloro ligados nas posições 2, 3, 7 e 8.** A sigla **TCDD** significa Tetra-Cloro-Dibenzo-Dioxina: Tetra para quatro, Cloro devido às moléculas desta substância, Dibenzo devido aos dois anéis benzênicos e Dioxina devido aos dois oxigênios. Os **furanos** são moléculas semelhantes às dioxinas e se diferenciam por possuírem um oxigênio a menos. Ao todo existem 135 moléculas de furanos (Luftech, 2003, 2006).

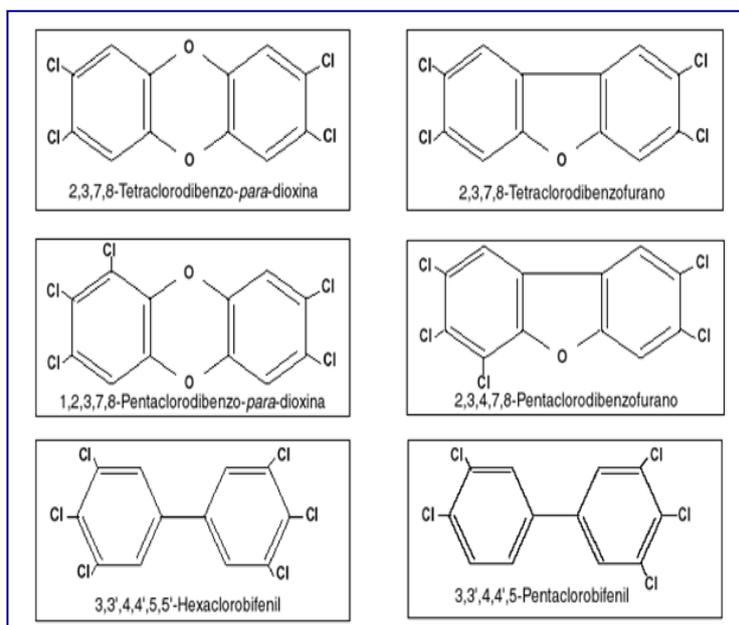
A **diferença entre dioxinas e furanos** reside no fato das primeiras possuírem dois oxigênios contra um só das demais, tornando-as mais fixas (estáveis) (Muniz, 2004).

Figura 20 - Descrição das moléculas e da nomenclatura das dioxinas e furanos.



Dos 210 tipos de dioxinas e furanos (PCDD/F) existentes, apenas 17 são tóxicos ou carcinogênicos. Como esta toxidez é diferente para cada tipo, desenvolveu-se um sistema de medição único. Conferiu-se à dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-TCDD, o valor de toxidez 1. Para as outras, foi desenvolvido um Fator de Toxidez Equivalente (FTEQ), que compara sua toxidez à 2,3,7,8-TCDD. Então, uma dioxina com FTEQ de 0,01 é 100 vezes menos tóxica do que a 2,3,7,8-TCDD. Como exemplo, 250ng de OCDD (Octa-Cloro-Dibenzo-Dioxina), que possui um FTEQ de 0,001, são equivalentes a 0,25ng de TEQ (0,001 x 0,25) (Luftech, 2003, 2006).

Figura 21 – Exemplos de algumas estruturas químicas de dioxinas e furanos



7.3 – FORMAÇÃO E DEGRADAÇÃO DAS DIOXINAS E FURANOS

Basicamente, **existem três mecanismos** pelas quais as dioxinas e furanos podem ser formados durante o processo de incineração, sendo eles

1º - As dioxinas e furanos já estão presentes no resíduo e no processo de incineração, por problemas operacionais, como temperaturas menores que 800° C que não os destroem.

2º - Eles são formados durante o processo de incineração devido à presença, em resíduos sólidos, de compostos que são precursores de dioxinas e furanos, tais como ascarel, PVC, etc.

3º - Eles podem ser formados a partir de reações entre compostos contendo cloro, carbono e oxigênio no interior do incinerador. Estas reações são favorecidas pela presença de alguns metais e, normalmente, ocorrem em temperaturas entre 200 e 600° C.

Para que se formem dioxinas é necessária a disponibilidade de matéria orgânica, oxigênio e cloro. Para catalisar a reação de formação de dioxinas ou furanos com esses elementos são necessários catalisadores, que podem ser produtos químicos ou enzimas (Luftech, 2003, 2006).

Para Muniz (2004) **os principais precursores na formação de dioxinas e furanos são os cloretos**, devendo-se inibir sua presença nos processos termoquímicos de destruição de lixo. As dioxinas derivam de reações com moléculas de cloro expostas à grande pressão e temperaturas em ambientes fartos de matéria orgânica. Em se tratando de processos pirolíticos o problema apareceria na queima do óleo combustível. **O mecanismo de formação dioxinas e furanos poderia ser subdividido em:**

a) - a combustão incompleta da matéria orgânica forma fragmentos orgânicos que serviriam como precursores das moléculas de dioxinas e furanos;

b) - a existência de cloro (liberado do resíduo durante a pirólise) e metais é um fator imprescindível para a formação das dioxinas e furanos.

c) - o precursor orgânico adsorve na superfície metálica e seguindo uma sequência complexa de reações forma os componentes indesejáveis.

As temperaturas de 200°C a 400°C são condições operacionais (de aquecimento ou resfriamento) que favorecem a formação das dioxinas. Porém, as dioxinas podem ser destruídas no intervalo de temperaturas entre 850°C a 1200°C. Para evitar sua regeneração é necessário um sistema de resfriamento rápido que traga os gases de 800 °C para menos de 100°C em menos de cinco segundos (adaptado de Luftech, 2003, 2006).

As investigações de formação de dioxinas e furanos foram intensificadas na segunda metade dos anos 80 quando se soube da formação dessas substâncias através dos incineradores. Verificou-se que (Düwel, 2003):

1º - A oxicloração pode ocorrer num incinerador de lixo sob influência do oxigênio sobre um cloreto, formando-se cloro elementar em pequenos teores. Na presença de compostos aromáticos precursores, que se encontram em cinzas dos incineradores, é possível ocorrer a formação de dioxinas e furanos.

2º - a maior parte das dioxinas e furanos está relacionadas à presença das cinzas.

3º - as dioxinas e furanos – porventura, pré-existentes ou formadas durante o processo de aquecimento - são destruídas na câmara de combustão dos incineradores acima de 500 °C, mas são formadas novamente na área da caldeira (ou de co-geração de vapor d'água).

4º - o teor das dioxinas e furanos nas cinzas (volantes) dos incineradores torna-se elevado quando estas são expostas a uma temperatura de 300° C durante cerca de 2 horas.

5º - a filtração das cinzas volantes em carvão ativado ou ativo é um método eficiente adotado pelas centrais modernas de incineração, que deixaram de emitir dioxinas e furanos.

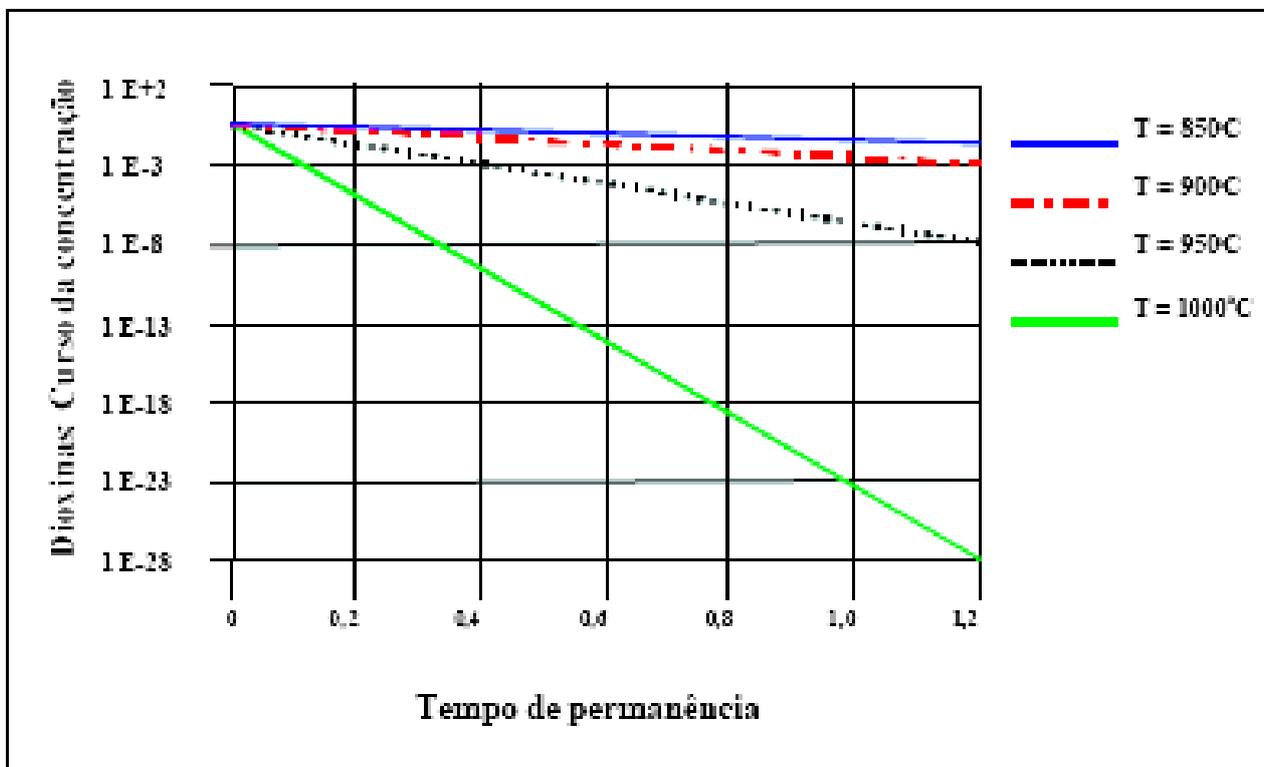
Segundo Düwel (2003), a formação de dioxinas e furanos não esta apenas ligada à presença das cinzas de origem dos incineradores. Também ocorrem quando se mistura silicato de alumínio, carbono, cloretos, um catalisador (p.ex. cobre) de baixo teor. Quando se deixar essa mistura numa temperatura por volta de 300° C numa atmosfera com vapor de água e com oxigênio, também se formam dioxinas e furanos em quantidade relevantes (de novo síntese). Essa constatação revelou a necessidade de ser examinados outros processos térmicos, que possivelmente formam dioxinas e furanos.

Além dos incineradores de lixo foram identificados vários processos formadores de dioxinas e furanos, caracterizados por altas concentrações e grandes vazões de lançamento das emissões gasosas (Düwel, 2003):

- 1º - o processo de sinterização para condicionar os minerais ferrosos;
- 2º - a fundição secundária do alumínio ou cobre;
- 3º - co-incineração ou co-processamento em indústrias de cimento;
- 4º - centrais ou usinas termoeletricas, aquecidas a carvão

No âmbito da Engenharia de Combustão sabe-se, há muito tempo, que os parâmetros temperatura, turbulência e tempo de permanência são mais importantes para uma boa combustão que destrói os compostos orgânicos e evita uma nova formação. A alta temperatura, o tempo longo de permanência (ou residência) e uma boa mistura entre o combustível e o oxigênio do ar são importantes para uma reação quase total para os produtos de reação como água, dióxido de carbono etc. Neste sentido a abreviação **TTT** (temperatura, tempo, turbulência) é bem conhecida. Esta compreensão continua também válida para as dioxinas/ furanos. O diagrama apresentado na Figura apresenta uma visão geral como os parâmetros temperatura e tempo de permanência influenciam a degradação das dioxinas/furanos.

FIGURA 22 – TEOR DE DIOXINAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DA PERMANÊNCIA
(Düwel, 2003)



Consegue-se uma redução eficiente de emissão de dioxinas e furanos apenas com o uso de um filtro equipado com carvão ativado antes da chaminé. Também foram desenvolvidos catalisadores que podem destruir as dioxinas e furanos em processos oxidativos, que possuem a vantagem de destruí-las definitivamente. Na prática, porém utiliza-se a tecnologia de carvão ativado visto que com este filtro pode-se separar simultaneamente o elemento mercúrio dos gases de escape (Düwel, 2003).

7.4 - REATORES DE RESFRIAMENTO INSTANTÂNEO

Estão consagrados na literatura técnica da Química Industrial ou Tecnológica e da Engenharia Química os processos de lavagem de gases para reter material particulado e remover os óxidos de enxofre (SO_x). Algumas concepções de equipamentos mais recentes de pré-lavagem que incluem o resfriamento instantâneo ou rápido de emissões gasosas quentes possibilitam promover reações químicas de neutralização e precipitação de compostos sintetizados a partir dos gases ou vapores poluentes. Dessa forma, as colunas de lavagem que promoviam absorção de gases e nem sempre eram tratados como reatores químicos passaram a ser vistos como tal (adaptado de Grande Moravia, 2006).

A despoluição de emissões gasosas quentes que saem de incineradores e outros equipamentos termoquímicos com temperaturas entre 600°C a 2000°C pode ser realizado se houver um resfriamento ultrarrápido ou instantâneo até níveis entre 120°C e 200°C . Esse recurso acrescido do uso de reagentes químicos adequados possibilita minimizar a formação de compostos clorados tóxicos, como as dioxinas e furanos, na presença de metais pesados e de um catalisador acrescentado em pequenas quantidades. O resfriamento dos gases desde a temperatura inicial até a final prevista, é proporcionado pela evaporação da água contida na solução aquosa de injetada dentro da corrente de saída, que consome o conteúdo térmico para converter o fluido do estado líquido para o estado vapor. Isso acarreta o aumento do grau de umidade da corrente resultante (adaptado de Grande Moravia, 2006).

“Quencher” é um “resfriador instantâneo de gases” ou sistema de resfriamento instantâneo, que pode ser constituído por um tanque de imersão rápida para peças e artefatos sólidos ou um reator de jateamento de fluido sobre outra corrente de fluido que percorre o seu interior, e possibilita através de uma reação química entre ambos, que ocorra uma precipitação de sólidos envolvendo um agente poluente (Britannica, 2006). O termo técnico em português mais próximo da tradução aqui apresentada é simplesmente “resfriador”, conforme se pode verificar em buscadores internauticos, inclusive no DATAMAQ, que é o banco de dados localizador dos fabricantes de equipamentos para indústrias em geral disponível em (www.abimaq.org.br).

Os reatores de resfriamento instantâneo estequiométrico (“quencher”) possibilitam evitar a formação dos compostos clorados (“PCDD/F”) pela supressão dos precursores de cloro através de reações químicas de precipitação denominadas de “pré-lavagem” (ou primeira lavagem). Esses equipamentos empregam “água de resfriamento” constituída por uma solução aquosa de um reagente químico específico e de um catalisador, introduzidos na água de resfriamento através de um sistema de dosagem de bicos pulverizadores, os quais possibilitam destruir as dioxinas e furanos caso persistam na corrente gasosa (adaptado de Grande Moravia, 2006).

Os reatores de resfriamento instantâneo estequiométrico possibilitam, também, evaporar a água servida e descartada no processo de lavagem, de modo que atuem como secadores pulverizadores (“spray driers”) e precipitem os produtos da reação – por exemplo, CaCl_2 – em forma de pó, para reduzir ou eliminar a geração de efluentes líquidos e lamas e o seu lançamento no meio-ambiente. Por essa atuação, o equipamento tem sido denominado de “quencher seco” (adaptado de Grande Moravia, 2006) (adaptado de Grande Moravia, 2006).

Os resfriadores instantâneos para emissões gasosas são classificados em secos e úmidos. Os resfriadores instantâneos estequiométricos são aqueles que, além de resfriar rapidamente a corrente gasosa, promovem reações químicas que vem a precipitar partículas e, com isso, removem as impurezas indesejáveis, sendo por isso, também, denominados de “Quench reactors” ou “reatores de resfriamento instantâneo” (adaptado de Grande Moravia, 2006).

7.4.1 – RESFRIADOR INSTANTÂNEO A SECO

O modo de utilização do sistema resfriador instantâneo a seco depende das condições específicas em cada caso. A princípio, as seguintes características podem ser destacadas (adaptado de Grande Moravia, 2006):

1ª - um ciclone separa, inicialmente, os materiais particulados, e remete através de sua saída superior uma corrente com menor teor de sólidos em suspensão que permitirá que as etapas seguintes de lavagem das emissões quentes sejam mais eficientes.

2ª - O resfriador instantâneo executa uma pré-lavagem das emissões gasosas, e sua pressão interna depende da sucção do exaustor principal acoplado com a sua saída na base da coluna.

3ª - O lavador ácido seguinte opera conectado com a saída do exaustor principal e com uma solução aquosa ajusta com um pH adequado à separação de poluentes ácidos.

4ª - O duto de saída do exaustor principal opera, também, com injeção de água e dirige os gases a um aglomerador, onde inicia-se a remoção das partículas finas, até então não-retidas.

5ª - As gotículas grossas geradas no aglomerador serão separadas num "demister", que é instalado na entrada do lavador de aerossóis.

O "sistema supersônico com bicos CSL" possibilita pulverizar o líquido (água de resfriamento) e fornecer gotas com diâmetros extremamente pequenos. As menores, em função de sua pressão superficial maior que a pressão parcial do vapor d'água, desintegram-se em moléculas, formando "ilhas" de vapor superaquecido, o qual – quando condensa – utiliza os aerossóis como núcleos, aumentando o tamanho dos mesmos e a facilitando o seu processamento (Grande Morávia, 2006).

O aglomerador possibilita aumentar o diâmetro típico dos aerossóis, coalescendo-os até quase 6 μm , o que facilita sua posterior separação. As gotículas maiores geradas pela pulverização supersônica (no lavador de aerossóis) permitem operar a separação por contato com excelente resultado, porque a área específica para um diâmetro Sauter de quase 25 μm é de 240 m^2/ml ., enquanto os bicos comuns fornecem alguns m^2/l . Portanto, um litro de solução aquosa resfriadora pulverizada no lavador de aerossóis substitui até 100 litros pulverizados nos sistemas comuns (adaptado de Grande Moravia, 2006).

A Figura 23 apresenta um processo químico industrial para despoluir gases efluentes das caldeiras, fornos, secadores, etc. A Figura 24 apresenta uma instalação mais evoluída e completa para despoluir emissões gasosas contaminadas com metais pesados, dioxinas e furanos, materiais particulados e gases tóxicos ácidos, como, p. ex., aquelas oriundas de incineradores de resíduos perigosos (adaptado de Grande Moravia, 2006).

O uso de um ciclone ou um filtro de mangas para pré-separar os materiais particulados possibilita aumentar a eficiência despoluidora dos reatores de resfriamento instantâneo estequiométrico, conforme o Fluxograma 23. O ciclone também pode ser instalado após o resfriador instantâneo estequiométrico seco, conforme descrito na Figura 24 (adaptado de Grande Moravia, 2006).

Um lavador ácido ligado à saída do reator de resfriamento instantâneo, opera num pH adequado à separação de poluentes através da neutralização promovida por uma solução aquosa conveniente, alimentada através de bicos injetores-pulverizadores. Entre o reator e o lavador foi instalado um exaustor principal dotado de um sistema próprio de injeção de água, que serve para coalescer (ou aglomerar) e remover partículas finas, porventura, ainda em suspensão. As partículas grossas geradas no duto aglomerador podem ser separadas num "demister" (ou eliminador de névoas) que foi instalado na entrada do lavador de aerossóis, conforme sugerido na Figura 23 (adaptado de Grande Moravia, 2006).

7.4.2 – RESFRIADOR INSTANTÂNEO A ÚMIDO OU DE SATURAÇÃO

Em alguns casos, é necessário resfriar os gases quentes poluentes ou contendo impurezas até a sua temperatura de saturação. Para se atingir a umidade relativa de 100% (saturação) é necessário aumentar o grau de umidade nos gases quentes. O processo de resfriamento emprega a energia disponível para modificar o estado líquido da água para o gasoso, produzindo vapor.

O sistema de resfriamento instantâneo a úmido opera sempre com excesso de líquido utilizado, para que possa gerar maiores turbulências e, conseqüentemente, maior velocidade de resfriamento, através da transferência de massa da água para os gases (adaptado de Grande Moravia, 2006).

Concluído o resfriamento (saturação), inicia-se, em função do excesso de líquido reciclado, a lavagem propriamente dita. Todos os processos de solubilização dos gases no líquido e/ou sua neutralização química são favorecidos pela menor temperatura e a maior pressão parcial do vapor d'água. Através do mecanismo da colisão das partículas sólidas (persistentes ou recém-geradas numa reação química de precipitação) com as gotículas, é possível formar introduzir as primeiras nestas. Uma das aplicações típicas dessa concepção é a remoção de particulados nas emissões gasosas de um forno de níquel (adaptado de Grande Moravia, 2006).

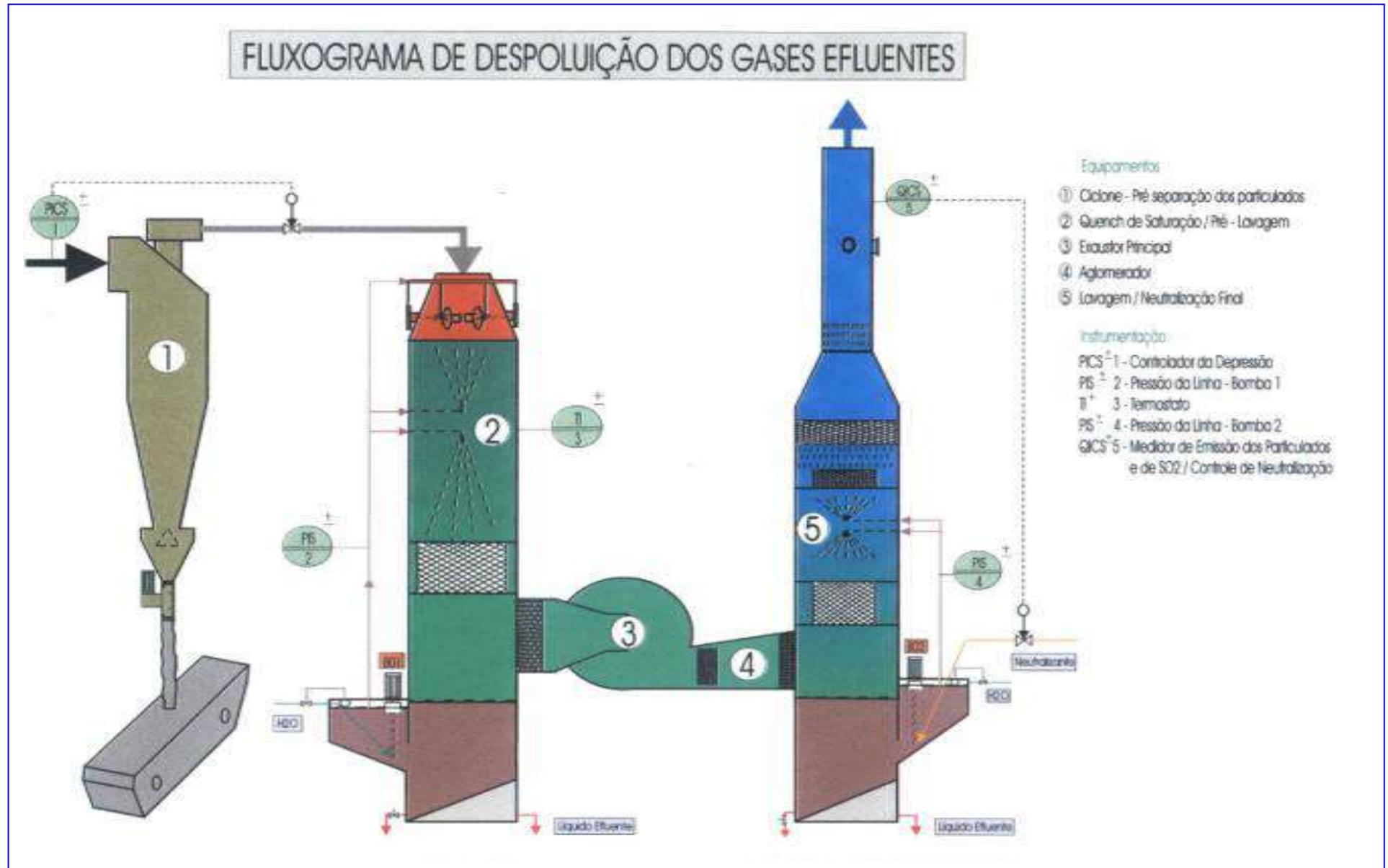


Figura 23: Sistema de despoluição dos gases efluentes das Caldeiras, Fornos, Secadores, etc.

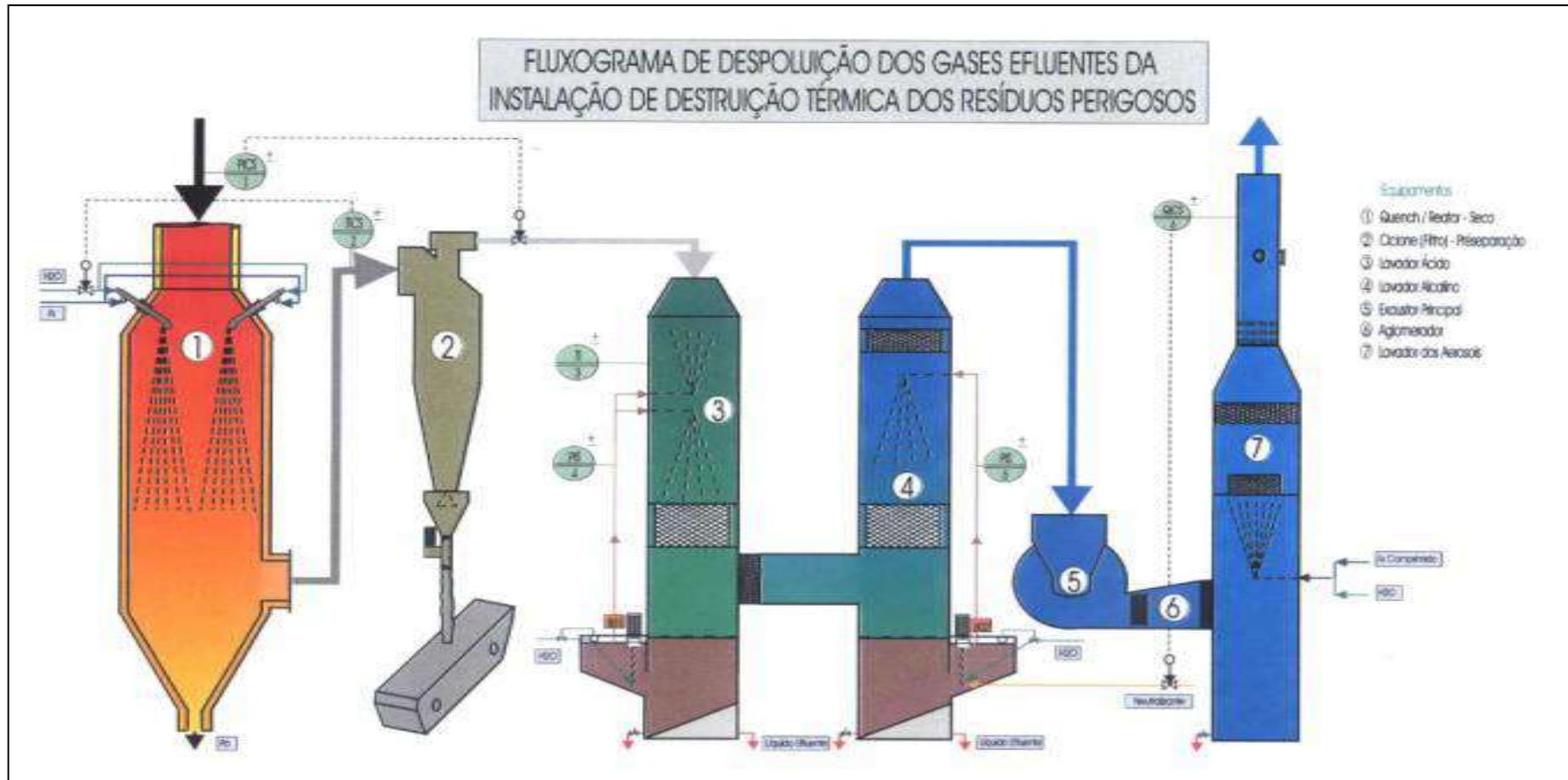


Figura 24 - Instalação complexa para despoluição dos gases contaminados com Metais pesados, Dioxinas e Furanos, material particulado e gases tóxicos ácidos.

8- CAPTAÇÃO REMOÇÃO E DESTINAÇÃO DE CO₂

8.1 – OS GASES DO EFEITO ESTUFA (GEE)

As emissões de dióxido de carbono, óxido nitroso, metano e outros gases provenientes de motores de veículos, plantas industriais, plantas termelétricas e outras fontes, acumulam-se entre a superfície terrestre e a atmosfera mais elevada e Muitos cientistas relacionam essas emissões ao aquecimento da temperatura no planeta (Compagás, 2003).

Existe um crescente consenso internacional de que o aumento de CO₂ e outros gases de efeito estufa na atmosfera podem acarretar mudanças ambientais, tais como (Henriques, 2004):

- (a) aumento do nível dos mares que pode inundar cidades costeiras e ribeirinhas;
- (b) diminuição das geleiras e redução das coberturas de neve no topo das montanhas que pode diminuir as fontes de água natural;
- (c) o alastramento de doenças infecto contagiosas e aumento de mortalidade ligada ao calor;
- (d) possíveis perdas nos ecossistemas e;
- (e) mudanças na agricultura tais como impactos na produção da colheita e produtividade.

A gestão de descartes, resíduos e rejeitos direcionada para reduzir as emissões dos gases do efeito estufa depende das seguintes atividades de origem humana (Henriques, 2004):

- 1ª - consumo de energia** - especificamente, a queima de combustíveis fósseis associada com a manufatura; transporte; uso; e disposição dos produtos ou materiais que serão convertidos em resíduos;
- 2ª - emissões gasosas de processos de fabricação não relacionados à energia** - como as saídas de CO₂ quando pedras de cal são convertidas em cal (necessárias à fabricação de aço e alumínio);
- 3ª - emissões de CH₄** - de aterros onde o resíduo é disposto;
- 4ª - seqüestro de carbono** - que se refere a processos naturais ou antropogênicos.

As três primeiras atividades de origem humana adicionam GEE na atmosfera e contribuem para o aquecimento global.

A **quarta atividade de origem humana** – seqüestro de carbono – reduz as concentrações desses gases por remover CO₂ da atmosfera. O crescimento de florestas é um dos mecanismos para o seqüestro de carbono; caso ocorra um crescimento de biomassa maior do que a sua remoção (através de colheita ou diminuição). A quantidade de carbono armazenado nas árvores e demais plantas vegetais está relacionada ao seqüestro natural e espontâneo do carbono pela vegetação.

O conceito de "**seqüestro de carbono**" foi consagrado pela Conferência de Kyoto, em 1997, com a finalidade de conter e reverter o acúmulo de CO₂ na atmosfera, visando a diminuição do efeito estufa. A conservação de estoques de carbono nos solos, florestas e outros tipos de vegetação, a preservação de florestas nativas, a implantação de florestas e sistemas agroflorestais e a recuperação de áreas degradadas são algumas ações que contribuem para a redução da concentração do CO₂ na atmosfera (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

Os resultados do efeito "seqüestro de carbono" podem ser quantificados através da estimativa da biomassa da planta acima e abaixo do solo, do cálculo de carbono estocado nos produtos madeireiros e pela quantidade de CO₂ absorvido no processo de fotossíntese. Para se proceder à avaliação dos teores de carbono dos diferentes componentes da vegetação (parte aérea, raízes, camadas decompostas sobre o solo, entre outros) e, por conseqüência, contribuir para estudos de balanço energético e do ciclo de carbono na atmosfera, é necessário, inicialmente, quantificar a biomassa vegetal de cada componente da vegetação (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

8.2 - MECANISMO DE DESENVOLVIMENTO LIMPO - MDL

O propósito do MDL é prestar assistência aos países em desenvolvimento para que viabilizem o desenvolvimento sustentável através da implementação da respectiva atividade de projeto e contribuam para o objetivo final da Convenção e, por outro lado, prestar assistência aos países desenvolvidos para que cumpram seus compromissos quantificados de limitação e redução de emissões de gases de efeito estufa (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

O objetivo final de mitigação de gases de efeito estufa é atingido através da implementação de atividades de projeto nos países em desenvolvimento que resultem na redução da emissão de gases de efeito estufa ou no aumento da remoção de CO₂, mediante investimentos em tecnologias mais eficientes, substituição de fontes de energia fósseis por renováveis, racionalização do uso da energia, florestamento e reflorestamento, entre outras. Para efeitos do MDL, entende-se por "atividades de projeto" aquelas

integrantes de um empreendimento que tenha por objeto a redução de emissões de gases de efeito estufa e/ou a remoção de CO₂. As atividades de projeto devem estar exclusivamente relacionadas a determinados tipos de gases de efeito estufa e aos setores/fontes de atividades responsáveis pela maior parte das emissões (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

Para que sejam consideradas elegíveis no âmbito do MDL, as atividades de projeto devem contribuir para o objetivo primordial da Convenção e observar alguns critérios fundamentais, entre os quais o da adicionalidade, pelo qual uma atividade de projeto deve, comprovadamente, resultar na redução de emissões de gases de efeito estufa e/ou remoção de CO₂, adicional ao que ocorreria na ausência da atividade de projeto do MDL (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

Outro requisito do MDL é que a atividade de projeto contribua para o desenvolvimento sustentável do país no qual venha a ser implementada. Deve, ainda, ser capaz de demonstrar benefícios reais, mensuráveis e de longo prazo relacionados com a mitigação da mudança do clima.

As quantidades relativas a reduções de emissão de gases de efeito estufa e/ou remoções de CO₂ atribuídas a uma atividade de projeto resultam em Reduções Certificadas de Emissões (RCEs), medidas em tonelada métrica de dióxido de carbono equivalente (www.ambientebrasil.com.br, 2005).

8.3 - O CICLO DE CARBONO E AS FLORESTAS

O Ciclo do Carbono consiste na transferência do carbono na natureza, através das várias reservas naturais existentes, sob a forma de dióxido de carbono. Para equilibrar o processo de respiração, o carbono é transformado em dióxido de carbono. Outras formas de produção de dióxido de carbono são através das queimadas e da decomposição de material orgânico no solo. Os processos envolvendo fotossíntese nas plantas e árvores funcionam de forma contrária .

Na presença da luz, elas retiram o dióxido de carbono, usam o carbono para crescer e retornam o oxigênio para atmosfera. Durante a noite, na transpiração, este processo inverte, e a planta libera CO₂ excedente do processo de fotossíntese. Os reservatórios de CO₂ na terra e nos oceanos são maiores que o total de CO₂ na atmosfera. Pequenas mudanças nestes reservatórios podem causar grandes efeitos na concentração atmosférica. O carbono emitido para atmosfera não é destruído, mas sim redistribuído entre diversos reservatórios de carbono, ao contrário de outros gases causadores do efeito estufa, que normalmente são destruídos por ações químicas na atmosfera.

A escala de tempo de troca de reservas de carbono pode variar de menos de um ano a décadas, ou até mesmo milênios. Este fato indica que a perturbação atmosférica causada pela concentração do CO₂ para que possa voltar ao equilíbrio não pode ser definido ou descrito através de uma simples escala de tempo constante. Para ter-se alguns parâmetros científicos, a estimativa de vida para o dióxido de carbono atmosférico é definida em aproximadamente cem anos. A utilização de uma escala simples pode criar interpretações errôneas. A redução do desmatamento poderá contribuir muito consideravelmente para a redução do ritmo de aumento dos gases causadores do efeito estufa, possibilitando outros benefícios, como a conservação dos solos e da biodiversidade. Esta redução do desmatamento deve estar associada a alternativas econômicas, para garantir a qualidade de vida das populações das regiões florestais (www.ambientebrasil.com.br).

Nas últimas décadas, a elevação nos níveis de CO₂ na atmosfera ocorreu, sobretudo, a mudanças no uso do solo (derrubada e queima de florestas) e ao incremento da atividade industrial, principalmente em razão da combustão acelerada de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gases). A diminuição das taxas de emissão de poluentes, devido às legislações ambientais vigentes, e a preocupação cada vez maior com o meio ambiente são de extrema importância para a humanidade. Com isso, utilizar o CO₂, proveniente de atividades industriais (como p. ex. a incineração de resíduos sólidos urbanos), para aumentar a produção de biomassa e acelerar o crescimento das árvores, tem grande relevância no cenário atual (www.ambientebrasil.com.br).

8.4 –A PRODUÇÃO DE BIOMASSA A PARTIR DE CO2

Transformar as florestas tropicais em aspiradores de dióxido de carbono (CO₂) e, assim, livrar a atmosfera de grandes quantidades do principal gás responsável pelo aumento do efeito estufa na Terra é, por ora, uma idéia - tão polêmica quanto inatingível (para alguns analistas). Se um dia esse feito for possível, um grupo de especialistas em fisiologia vegetal do Instituto de Botânica (IB) de São Paulo acredita que o jatobá, uma árvore extremamente adaptada aos ecossistemas brasileiros e presente em praticamente todas as latitudes do território nacional, pode ser um bom candidato a desempenhar o papel de faxineiro do ar - ou, no mínimo, mostrar como essa tarefa pode ser desempenhada por outras plantas. Esse sonho, um devaneio ainda longínquo, é baseado nos resultados de uma série de

experimentos realizados com mudas de uma espécie de jatobá, a *Hymenaea courbaril*, cujo crescimento parece se acelerar em ambientes ricos em gás carbônico, o nome popular do CO₂ (Agência Brasil, 2006).

Entre as propostas alternativas ou complementares à redução na emissão de CO₂, a manutenção das matas tropicais (e o eventual reflorestamento de novas áreas) é freqüentemente apontada como capaz de atenuar as mudanças climáticas, sobretudo devido ao potencial de seqüestro de carbono exibido pelas árvores. Um potencial que, aliás, ainda está longe de ser bem conhecido e pode variar muito em função de vários fatores, como a idade e o tipo de árvore analisada. Normalmente, costuma-se dizer que as florestas tropicais têm uma grande capacidade de retirar CO₂ do ar. Mas cálculos recentes feitos no âmbito do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA), um megaprojeto internacional liderado pelo Brasil, apontam que o potencial de seqüestro de carbono desse ecossistema pode ser mais modesto do que se imaginava (Agência Brasil, 2006).

Estudos realizados pela Biota-Fapesp (programa de mapeamento da biodiversidade paulista) indicam que, quando cultivadas por três meses num local com 720 ppm (partes por milhão) de CO₂ no ar, o dobro da atual concentração atmosférica, as mudas de *Hymenaea courbaril* (uma espécie de Jatobá) duplicam a absorção de gás carbônico e a produção de açúcares (carboidratos) aumentam em até 50% a sua biomassa, sobretudo na área foliar e nas raízes, visto que, com essa idade, as plantas ainda não produzem caule (madeira). Este estudo sugere que o jatobá pode continuar seqüestrando carbono enquanto cresce num ambiente com altas taxas de dióxido de carbono (Agência Brasil, 2006).

Outra metodologia usada pelos pesquisadores da Biota-Fapesp foi bombear diferentes concentrações de CO₂ apenas nas folhas de jatobá - e não na muda inteira. Com essa abordagem mais direcionada, concentrada na parte da planta que absorve e emite gases, descobriu-se que as folhas do jatobá só atingem o ponto de saturação na absorção do gás quando a concentração ultrapassa as 1.000 ppm. Trata-se de um ponto de saturação altíssimo, comparado com o de outras plantas tropicais. A bromélia (*Alcantarea imperialis*), por exemplo, não consegue mais aumentar sua velocidade de assimilação de CO₂ se colocada num ambiente com 600 ppm. Com o pau-brasil (*Caesalpinia echinata*), o mesmo acontece quando a taxa de CO₂ bate em 700 ppm (Agência Brasil, 2006).

8.5 – A REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO

Um processo de incineração não pode existir sem estar interconectado a um sistema tecnologicamente avançado de depuração de gases e tratamento com recirculação dos líquidos de processo. Os gases efluentes de um incinerador carregam grandes quantidades de substâncias em concentrações muito acima dos limites das emissões legalmente permitidas e necessitam de tratamento físico/químico para remover e neutralizar poluentes provenientes do processo térmico (MENEZES, 2000).

Em média, cada pessoa, nos países industrializados, é responsável pela liberação de 5 mil kg de CO₂ oriundos de combustíveis fósseis a cada ano. Existe uma variação considerável na liberação *per capita* entre os diferentes países industrializados. Uma parte desta produção *per capita* é direta, por exemplo, aquela liberada nos gases de exaustão quando os veículos estão em funcionamento, e as casas são aquecidas pela queima de combustível fóssil. O restante é indireto e tem origem quando a energia é usada para produzir e transportar bens, aquecer e esfriar fábricas, salas de aula e escritórios, produzir e refinar petróleo – ou, de fato, para realizar qualquer atividade econômica construtiva em uma sociedade industrializada. (BAIRD 2002)

Segundo Bird, a emissão *per capita* de dióxido de carbono nos países em desenvolvimento é cerca de um décimo daquela observada nos países desenvolvidos, mas está crescendo. Uma quantidade significativa de dióxido de carbono é adicionada à atmosfera quando as florestas são devastadas e a madeira é queimada para preparar a terra para uso agrícola. Este tipo de atividade ocorreu em grande escala em zonas de clima temperado nos últimos séculos, mas neste momento tem se deslocado fortemente para as regiões tropicais. O desmatamento contribui com cerca de um quarto das emissões anuais de CO₂ de origem antropogênica. Os outros três quartos originam-se principalmente da queima de combustíveis fósseis. Apesar das operações de cultivo silvícola, a quantidade total de carbono contida nas florestas do Hemisfério Norte (incluindo seu solo) está aumentando, e nos anos 80 o incremento anual quase igualou-se ao decréscimo citado anteriormente na Ásia, América do Sul e América Central.

9 – DEPURAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS E SEPARAÇÃO DO CO₂

A tecnologia da limpeza dos produtos gasosos nos diversos equipamentos e processos termoquímicos de pirólise, gasificação e incineração constitui a questão-chave da sua utilidade e da segurança ambiental que oferece. Essa postura foi claramente revelada por Lars Waldheim, ao apresentar no Seminário "Alternativas Energéticas a partir da Cana-de-Açúcar" o tema "Gasificação – Estado da Arte no Mundo" promovido pelo Centro de Tecnologia Canavieira em 31 de agosto e 02 de setembro de 2005.

A literatura técnica impressa ou digitalizada revela que existe uma grande diversidade de soluções tecnológicas para a depuração das emissões gasosas dos fornos, retortas e reatores pirolíticos, gasificadores e incineradores. Porém, o grande público – que inclui a maioria leiga e muitos gestores públicos – desconhece as possibilidades tecnologicamente seguras e corretas para evitar o lançamento de poluentes nas emissões gasosas daqueles equipamentos termoquímicos. E no caso particular da incineração de lixo, os gestores públicos e empresários preferem manter (de modo muito arriscado) os aterros sanitários com suas emissões contínuas de metano e outros gases nocivos e as lixívias que percolam o solo, ao invés de incinerar com segurança.

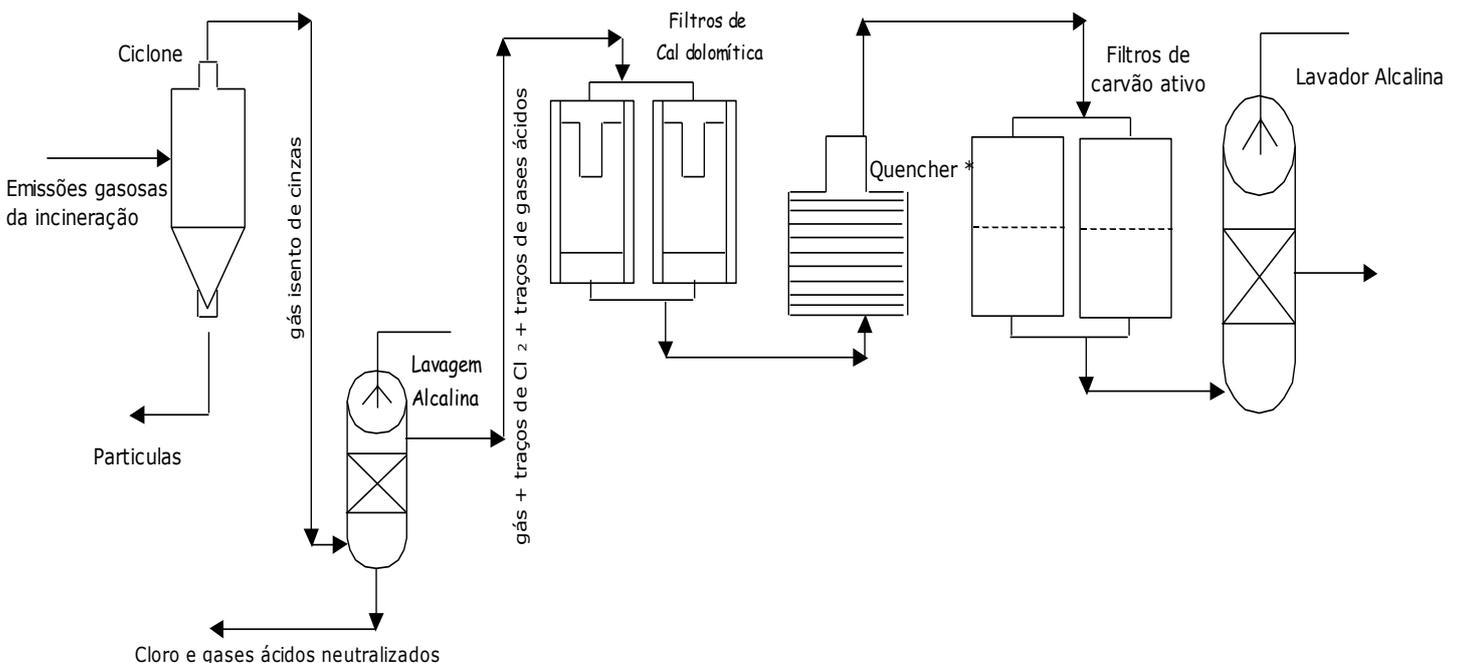
Diante de todas as considerações anteriores, apresenta-se um fluxograma de processo para remover poluentes em emissões gasosas, incluindo as cinzas volantes, as dioxinas e furanos e SO_x e NO_x.

9.1 – A LIMPEZA DAS EMISSÕES GASOSAS DE INCINERAÇÃO

A Figura 25 fundamenta-se nos seguintes critérios referentes à remoção das dioxinas e furanos e seus precursores, além da remoção de cinzas volantes e gases ácidos:

- 1º - A formação da dioxinas e furanos depende de cloro livre ou ionizado oriundos da combustão do lixo, que deve ser removido antes do processo de resfriamento global das emissões gasosas da incineração.
- 2º - Caso as dioxinas tenham sido formadas em algum recanto do incinerado, devido à alguma falha operacional, devem ser removidas para evitar seu lançamento na atmosfera.
- 3º - A remoção de cloro pode ocorrer na corrente desprovida de cinzas volantes, após uma pré-lavagem alcalina, seguida de uma filtração em leito de cal dolomítica mais um resfriador instantâneo estequiométrico operando com a pulverização de uma solução alcalina, seguida de um filtro de carvão ativo e outro lavador alcalino.

FIGURA 25 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS DE INCINERAÇÃO



* Resfriador instantâneo estequiométrico

9.2 – FLUXOGRAMA PARA PROCESSO DE SEQUESTRO INDUSTRIAL DE CARBONO

A eficiência do consumo ou da destinação do dióxido de carbono sequestrado industrialmente depende do seu processo de extração e concentração. Baseia-se, predominantemente, em etapas físico-químicas podendo, incluir, também, algum processamento químico específico.

Existem diversos métodos de recuperação de CO₂ provenientes de emissões gasosas industriais e gás natural. Os processos purificadores que empregam o carbonato de potássio e a etanolamina são os mais comuns. Em todos esses a corrente contendo o CO₂ escoava em contracorrente ao fluxo de uma solução que o remove por absorção e o retém até seu posterior aquecimento num separador apropriado. Todos os processos são viáveis comercialmente e sua escolha depende das condições específicas de cada corrente de emissão gasosa. É possível empregar água gelada como agente absorvedor de desempenho médio, porém isso é incomum devido à reduzida solubilidade do CO₂ em água nas CNTP. A alta solubilidade num carbonato alcalino e na etanolamina é devida à combinação química do CO₂ com o meio absorvente. Os métodos de recuperação do CO₂ incluem carbonato de sódio, carbonato de potássio, gírbotoil-amina, sulfinol, Rectisol, Purisol e flúor (Ballou, 1985).

Embora produzido e recuperado pelos métodos acima, e apesar de possuir alta pureza, o CO₂ pode conter traços de H₂S e SO₂ que podem resultar em odor e sabor característicos. Os processos fermentativos para recuperar o CO₂ incluem um estágio de purificação, porém, o gás recuperado por outros métodos deve ser posteriormente purificado, antes de ser aceito em bebidas gaseificadas, gelo seco e outros usos. Os métodos mais comuns para purificação referem-se ao tratamento com permanganato de potássio, dicromato de potássio e carvão ativo (Ballou, 1985).

Embora o CO₂ seja um componente da respiração animal, se estiver presente em concentrações elevadas, pode ser tóxico ou perigoso. Acima de 5% v/v podem provocar inconsciência e até a morte das pessoas ou animais. Uma ventilação preventiva deve ser mantida nos ambientes operacionais para evitar teores elevados de CO₂ quando é liberado no ambiente, inclusive quando se emprega gelo seco para resfriamento (Ballou, 1985).

Os autores da presente abordagem efetuaram extensas buscas de referências bibliográficas de trabalhos anteriores envolvendo a recuperação de CO₂ a partir das emissões gasosas dos incineradores, e, por extensão, retortas ou reatores de pirólise e gasificadores e não foi possível, até o momento, encontrar algo específico ao desafio aqui enfrentado.

Assim, admitindo-se que a rota tecnológica descrita no fluxograma anterior produza uma emissão gasosa com características próximas às produzidas na queima de um gás natural ou de um óleo com baixo teor de enxofre, ou mesmo sem a presença deste poluente, é possível adotar como método de recuperação algum processo descrito na literatura aberta.

Existem tecnologias químicas de recuperação de CO₂ a partir de correntes gasosas com teores elevados desse componentes e outras aplicáveis a gases da combustão efetuadas com ar atmosférico onde a presença de nitrogênio ou seus óxidos produza uma redução do teor para baixas concentrações. Por exemplo, a Union Engineering (2006, <http://union.netlag.dk>) apresenta diversas propostas de processos, sendo que um deles é específico para recuperação de CO₂ de processo fermentativos.

Há várias décadas, a Liquid Carbonic utilizava um processo baseado na queima de combustíveis homogêneos. Tal processo clássico de recuperação do CO₂ consistia em: as emissões gasosas contendo 10 a 19% de CO₂ sofria uma primeira lavagem num separador de água. A corrente gasosa passava, então, numa série de lavadores com solução aquosa de NaOH e em colunas de absorvedores químicos, nos quais o CO₂ era separado dos demais gases residuais. A solução contendo o CO₂ era bombeada dos absorvedores, através de trocadores de calor, onde ela se aquecia. Daí, a solução era bombeada para uma torre de destilação, onde o gás se desprendia e na condição de CO₂ livre era resfriado, purificado e comprimido, para ser descarregado num condensador onde se liquefazia.

Entende-se que a incineração é um processo de queima de materiais (e fluidos) combustíveis heterogêneos. Assim, a queima pode produzir teores baixos de CO₂, o qual pode ser extraído das emissões gasosas de incineração empregando-se algumas das etapas do processo clássico (acima descrito), acrescidas de algumas inovações na rota proposta no fluxograma apresentado pela AGA (1985) para a produção de CO₂ líquido a partir de misturas gasosas residuais

A Figura 26 abaixo revela que:

1ª – As emissões gasosas do fluxograma anterior passam por um separador de água (1), seguido da sua compressão (2) e do seu resfriamento (3).

2ª – Dois vasos filtrantes (4) contendo leitos de peneira molecular e carvão ativo removem água, odores e sabores, operando por revezamento, cujas emissões filtradas passam a um condensador (5) (trocador de calor), antes de serem conduzidos a um separador de gases (6), que remove O₂, N₂ e Ar.

3ª – A corrente gasosa depurada em (6) entra numa coluna de destilação (7) para ser purificada.

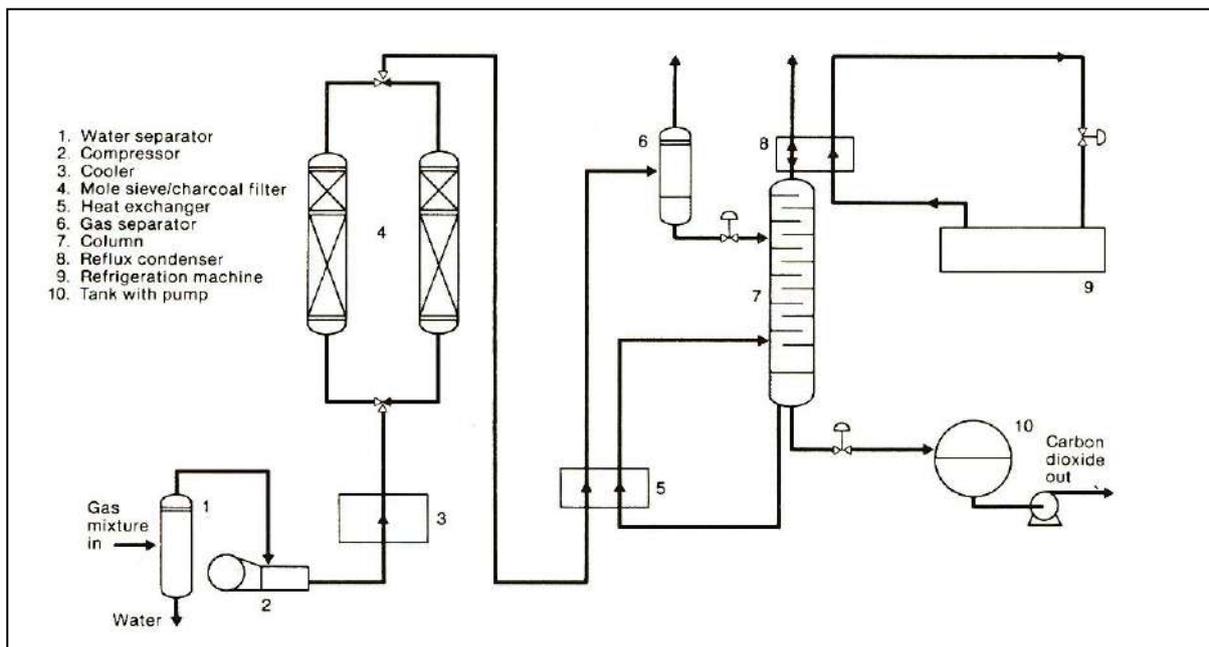
4ª – A corrente de gás condensada que sai pelo topo da coluna de destilação entra num condensador de refluxo (8), sendo refluxada para a torre de destilação, onde desce percorrendo o seu interior e se concentra com maior pureza no seu fundo.

5ª – O condensador de refluxo é resfriado por uma unidade auxiliar de refrigeração (9).

6ª – O CO₂ condensado e puro é removido pelo fundo da coluna de destilação é encaminhado para um tanque de estocagem (10) de onde sai para ser envasado.

FIGURA 26 - FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E LIQUEFAÇÃO DE CO₂

(Ahlberg, Patrick, e Murphy, 1985)



10 – CONCLUSÕES

1ª – Constatou-se que o grande obstáculo à adoção da incineração como um processo sustentável para resolver os problemas ambientais da destinação final de resíduos sólidos urbanos ou lixo ainda reside na indefinição ou ausência de informações tecnológicas sobre a depuração, limpeza e despoluição das suas emissões gasosas.

2ª – Uma incineração incompleta ou mal operada pode tender a ser conduzida como um processo de pirólise ou de gasificação, o que justifica a abordagem desses três tipos de processos termoquímicos em termos de fundamentação conceitual e operacional.

3ª – Os equipamentos de processamento termoquímico para a incineração, pirólise e gasificação são praticamente os mesmos, envolvendo câmaras e sistemas de combustão (completa ou incompleta), revestidos de refratários e dotados de sistemas de alimentação de resíduos ou descartes e de saída de produtos sólidos, líquidos (se for o caso) e gasosos.

4ª – A remoção de dioxinas e furanos, que representa a maior preocupação dos gestores públicos e dos ambientalistas mal informados, é aqui descrita como uma questão superada para os Químicos Industriais e Engenheiros Químicos. Além disso, em termos da situação brasileira, constatou-se, nas diversas buscas de informações tecnológicas, que existem várias empresas disponibilizando equipamentos e processos tecnologicamente corretos para evitar a formação de dioxinas e furanos, bem como evitar a emissão de gases ácidos ou nocivos para a atmosfera.

5ª – A literatura técnica revela uma variedade de processos de recuperação de CO₂ em altos teores, oriundos de processos fermentativos, particularmente, os de fabricação de cervejas, considerados como emissores de altos teores de dióxido de carbono.

6ª – Foram apresentados dois fluxogramas de processo, complementares entre si, para recuperar dióxido de carbono com elevado grau de pureza, para atender a diversos usos ou aplicações industriais. O primeiro refere-se à depuração das emissões gasosas para remover cinzas volantes, gases ácidos, NO_x, umidade residual, dioxinas e furanos. O segundo refere-se à captação do CO₂ para concentrá-lo.

7ª – A captação de CO₂ para fins de reflorestamento não depende da sua liquefação após os processos de depuração das emissões gasosas dos incineradores e equipamentos semelhantes. Isso significa que no caso de se adotar essa finalidade, os custos operacionais podem diminuir aumentando a sustentabilidade dos processos de incineração.

REFERÊNCIAS:

- AGÊNCIA BRASIL – ABR - **O jatobá é um bom sequestrador de carbono** – extraído de www.radiobras.gov.br/ct/2002/materia_111002_4.htm em 13 de fevereiro de 2006.
- AHLBERG, K.; PATRICK, D.; MURPHY, P. – **AGA Gas Handbook** – AGA AB, Lindigö, Sweden, 1985.
- ANÔNIMO - **Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL** – extraído de www.ambientebrasil.com.br em dezembro de 2005.
- ANÔNIMO – **O ciclo do carbono e as florestas** - extraído de www.ambientebrasil.com.br em 15 de fevereiro de 2006.
- ANÔNIMO – **Pirólise** – extraído de www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm em 06 de 2006.
- AIRES, R. D. ; LOPES, T.A.; BARROS, R. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; DRAGONI SOBRINHO, G.; TONSO, S. e PELEGRINI, R. – **Pirólise** - III Fórum de Estudos contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP, 2003.
- ASSUMPÇÃO, R.M.V. - **Gaseificação Direta de Madeiras** - Revista Brasileira de Engenharia Química, **4**, (3/4):41, set/dez (1980).
- BALLOU, W.R – **Carbon Dioxide** – in: Grayson, M.; Eckroth, D.; Graber, E.; Klingsberg, A. e Siegel, P.M. (editors) – **Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology**, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- Britannica – **Quenching** – www.britannica.com extraído em 15 de fevereiro de 2006.
- CANTANHEDE, A.L.G.; SILVA, E.M.R.; PENIDO MONTEIRO, J.H.R.; MOURA, Z.C. - **Recuperação de gases do aterro sanitário de Caju e sua utilização em veículos da Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro – Comlurb**, CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, MACEIÓ, AL,1985.
- COMLURB – **Definição do Lixo** – Extraído de www.rio.rj.gov.br/comlurb em 10 de fevereiro de 2006
- COMLURB – **Potencial Energético do Biogás de Aterros** – Extraído de www.rio.rj.gov.br/comlurb em 10 de fevereiro de 2006
- COMPAGÁS – **Glossário de Termos Técnicos** – Companhia Paranaense de Gás, extraído de www.compagas.com.br em agosto de 2003, atualizado em 06 de fevereiro de 2006.
- D’ALMEIDA, M.L.O. e VILHENA (Coordenadores)– A. - **Lixo Municipal: Gerenciamento integrado, 2ª Edição** - IPT/CEMPRE, São Paulo, 2000.
- DE PAULA, A.M. - **Combustíveis Sólidos, Gasosos e Conceitos Básicos de Combustão** - p. 212, in: Machado, A.C. e Oliveira, G.F. (Coordenação) - **Sistema de Energia na Siderurgia** - Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1984.
- DOMINO, F. A. (Editor) – **Energy from Solid Waste, Recent Developments, Energy Technology Review No. 42, Pollution Technology Review No. 56** – Noyes Data Corporation, New Jersey, 1979.
- DPM – Emissões Gasosas, Decreto-Lei nº 352/90 e Decreto-Lei nº 78/2004 – Extraído de <http://dpm.seara.com/gca/?id=97> em 14 de fevereiro de 2006.
- DÜWEL, U. – **Dioxinas e furanos: formação e degradação em processos térmicos** – 1º Encontro Nacional de Dioxinas e Compostos Similares, RFML 2003, Série III; 8 (4): 261 – 267.
- ECOLTEC - **A gestão de resíduos sólidos orgânicos – Compostagem** - Publicações Técnicas, Artigo 1 - Extraído de www.ecoltec.com.br em 24 de janeiro de 2006
- EDITOR(S) - **Cover story – Wiping out air pollution** - *Chemical Engineering*, 97 (9): 106-107, september 1990.
- EPA - **Quench Tank** – in: “**Terms of Environment: Glossary, Abbreviations and Acronyms**” - U.S. Environmental Protection Agency, extraído de www.epa.gov/OCEPAterms/qterms.html em 15 de fevereiro de 2006.

GREENPRO - **Bioenergia-Manual sobre Tecnologia, Projecto e Instalação** - Comissão Européia, Programa Altener, Projeto Green Pro, Extraído de www.greenpro.de/po/bioenergia.pdf em 10 de fevereiro de 2006.

HENRIQUES, R. M. - **Aproveitamento energético dos resíduos sólidos urbanos: uma abordagem tecnológica** - Tese de Mestrado, Orientadores: Prof. Luiz Pinguelli Rosa e Maria Silvia Muylaert de Araújo, Programa de Planejamento Energético, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março de 2004.

HITCHCOCK, D.A. - **Solid-waste disposal: Incineration** - *Chemical Engineering*, p. 185-194, may 21, 1979

HILST, A.G.P. & KOSIN, F. - **Gaseificadores para pequenos e médios consumidores** - *Energia*, 3 (14); 19 (1981)

LICHTY, L.C. - **Combustion Engine Processes** - McGraw-Hill Book Company e Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1967.

LIMA, L. M. Q. - **Lixo: Tratamento e Biorremediação** - Hemus Editora Ltda. 3ª edição, 1995.

LIMA, M.R.S - **Projeto e montagem de um aparato Experimental para pirólise** - Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção da aprovação na disciplina de Estágio Supervisionado em Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, RS, 1998.

LORA, E.S. - **Gaseificação da Biomassa** - Núcleo de Estudos em Sistemas Térmicos, DME-IEM-UNIFEI, Universidade Federal de Itajubá, Extraído da Internet em 2003 (www.nest.unifei.edu.br).

LUFTECH - **Tratamento de Emissões Atmosféricas** - extraído de www.luftech.com.br em 10 de fevereiro de 2006 - texto original publicado na revista **Saneamento Ambiental**, setembro de 2003.

MORRIS, M. W., L. - Energy Recovery from solid waste fuel using advanced gasification technology. - International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, Orlando, Florida/EUA, University of California. (1999).

MUNIZ, L. A. R. - **Controle preditivo adaptativo aplicado a um reator de pirólise operando em regime de semi-batelada** - Tese de Doutorado, Orientador: Prof. Ariovaldo Bolzan, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

NASCIMENTO, L. C. A; ALMEIDA FILHO, N.B.; ZAKON, A. - **Cinzas da incineração de lixo: matéria-prima para cerâmicas** - *Ciência Hoje*, 27 (160):63-67, maio (2000).

NATALI, J. R. - **Ética Ambiental** - Editora Millennium Ltda, 2001.

SCS ENGINEERS - **Estudo de Pré-Viabilidade para Recuperação de Biogás no Aterro de Muribeca, Pernambuco, Brasil** - Arquivo No. 02204055.01 - The World Bank, Junho de 2005.

SHREVE, R.N. e BRINK Jr., J.A. - **Indústrias de Processos Químicos - 4a Edição**, Trad. Horácio Macedo, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

STICKSEL, P.R.; ENGDAHL, R.B. - **Air Pollution** - in: GRAYSON, M. e ECKROTH, D. (editores) - **Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology** - Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1985.

TRIBEL - **Folheto Informativo Ilustrado** - TRIBEL Tratamento de Resíduos Industriais de Belford Roxo S.A., fevereiro de 2006;

Union Engineering - **CO₂ Recovery Plants (RBU) based on recovery from CO₂-rich sources** - Extraído de <http://union.netlag.dk> em 18 de janeiro de 2006.

WALDHEIM, L. - **Gasificação - Estado da Arte no Mundo** - Seminário "Alternativas Energéticas a partir da Cana-de-Açúcar", Centro de Tecnologia Canavieira, Piracicaba, 31 de agosto e 02 de setembro de 2005.

ZAKON, A. - **Analogias em tratamentos gerais de minérios para a produção de materiais cerâmicos e metalúrgicos: Parte I - Panorama das Tecnologias Inorgânicas** - *Revista de Química Industrial*, 60 (687): 17-20, Jan./Mar. 1992

ZAKON, A. - **Analogias em tratamentos gerais de minérios para a produção de materiais cerâmicos e metalúrgicos: Parte II - Analogias em Processos e Equipamentos** - *Revista de Química Industrial*, 60 (688): 15-20, Abr./Junho. 1992

ZAKON, A. - **A Sustentabilidade Integrada dos Processos de Co-Processamento, Ceramização e Incineração de Resíduos Sólidos perante a Legislação Ambiental** - *2ª Conferência Anual Atendendo os Requisitos Legais na Gestão Ambiental Adequando-se a Legislação Ambiental, Minimizando Responsabilidades, Estabelecendo Critérios Preventivos e Reduzindo Riscos, International Business Communications, São Paulo, 19 e 20 de setembro de 2001.*

ZAKON, A. - **"Aspectos Positivos da Termodestruição de Descartes, Detritos, Despejos e Emissões via Incineração, Coprocessamento e Ceramização"** - *1º Simpósio Brasileiro de Incineração*, União Protetora do Ambiente Natural – UPAN, Porto Alegre, 5 de dezembro de 2005, www.simposiodeincineracao.com.br

ZAKON, A. – Engenharia de Processos Inorgânicos – DPI-EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

ZILBERMAN, I.; SCHÜLER NETTO, A.; FARIAS, G. K.; NEVES, G.R.; GOSS, J.E.; VILLANOVA, R.A.; SILVA, Z.C.C. - **Subsídios para uma política carboquímica estadual** - CONSELHO DE IMPLANTAÇÃO DO COMPLEXO CARBOQUÍMICO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL- CONCARBO, Porto Alegre, FEE, 1980.

ZYGER, I. C. – **Um estudo sobre a participação e o conhecimento da comunidade no manejo dos resíduos sólidos no Município de Santa Helena-PR** - Dissertação Mestrado, Orientador, Prof. Carlos Ricardo Rossetto – Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.