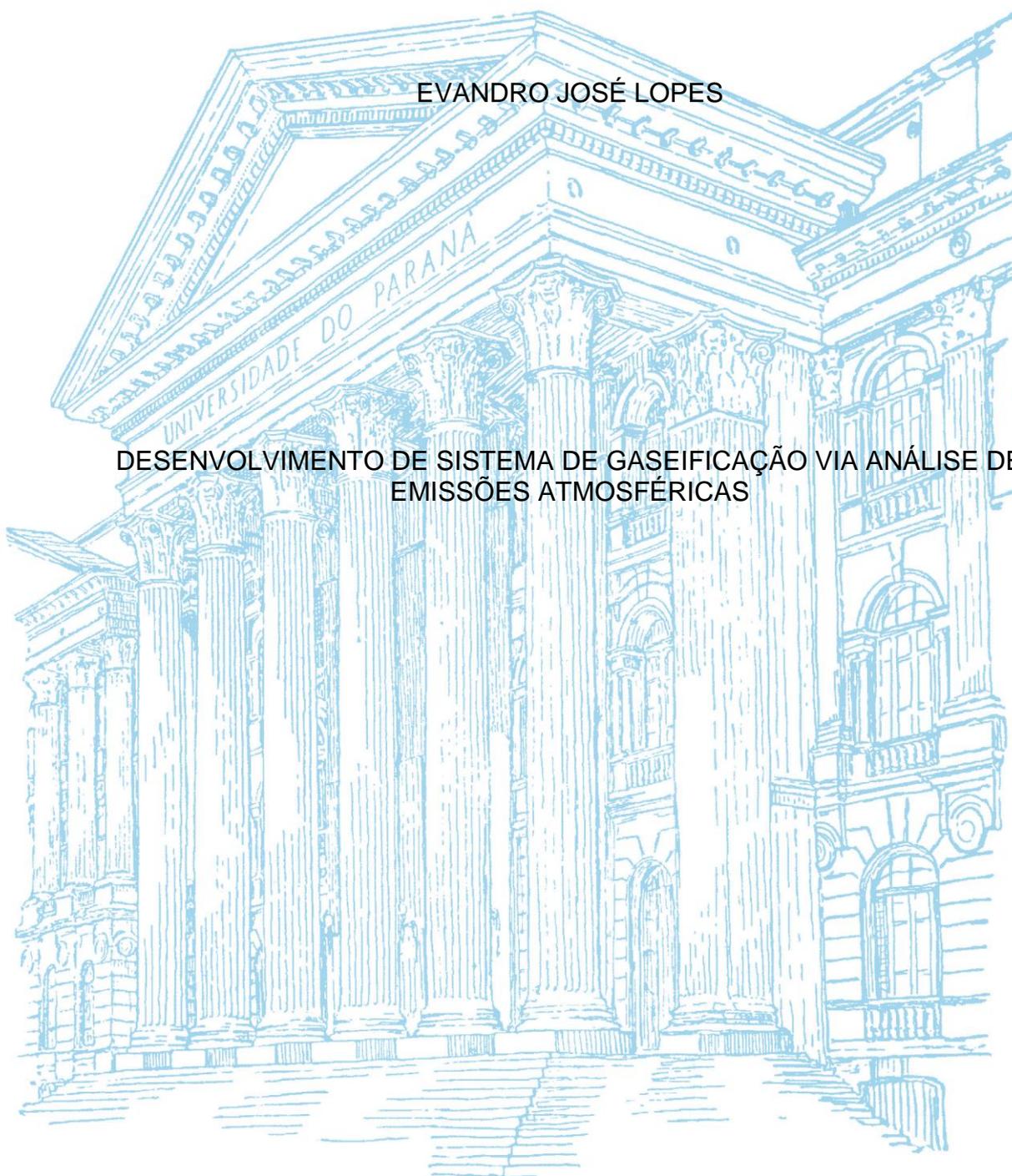


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EVANDRO JOSÉ LOPES

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO VIA ANÁLISE DE
EMISSÕES ATMOSFÉRICAS**



**CURITIBA
2014**

EVANDRO JOSÉ LOPES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO VIA ANÁLISE DE
EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Exame de tese de doutorado apresentado como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2014

L864d

Lopes, Evandro José

Desenvolvimento de sistema de gaseificação via análise de emissões atmosféricas. / Evandro José Lopes. – Curitiba, 2014. 145f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

Bibliografia: p. 135-145.

1. Resíduos sólidos. 2. Energia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Título.

CDD: 628.44



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

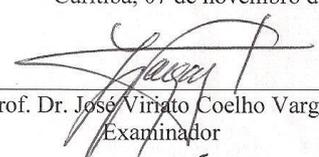
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos sete dias do mês de novembro de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a sexagésima sexta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), José Viriato Coelho Vargas (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Nito Angelo Debacher (UFSC), Pedro Ramos da Costa Neto (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **EVANDRO JOSÉ LOPES** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO VIA ANÁLISE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

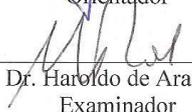
Curitiba, 07 de novembro de 2014.



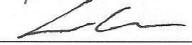
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Orientador



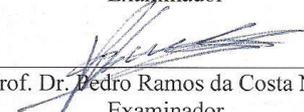
Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas
Examinador



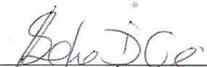
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Examinador



Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto
Examinador



Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico este trabalho a minha mãe Joana pela confiança depositada, ao meu pai Pedro pelo exemplo de perseverança, a minha esposa Juliane pelo apoio, aos meus filhos Raul e João, que passaram a ser a grande motivação para novas conquistas e aos amigos sempre presentes.

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso Pai.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

À empresa Energia Limpa do Brasil nas pessoas de seus sócios Odair José Mannrich, Edir José Bernardi, José Lopes Filho e João Luis Costa dos Santos.

A empresa Solo Vivo na pessoa de Vilmar Girardi.

À Layssa Aline Okamura.

RESUMO

A recuperação de energia das quantidades crescentes de resíduos sólidos será muito vantajosa como fonte de energia sustentável. Atentos às necessidades atuais de novas tecnologias, foi desenvolvido um sistema alternativo de conversão térmica de resíduos sólidos urbanos em um gás energético capaz de ser autossuficiente em sistema de combustão adequado para este tipo de gás. Este estudo teve como finalidade avaliar, em todas as etapas, as possíveis variáveis capazes de influenciar nos resultados de produção de gás combustível derivado de resíduos e em seu sistema de combustão, de acordo com as emissões atmosféricas. O sistema avaliado é composto por um leito de grelhas móveis em câmara horizontal para a gaseificação, acoplada a um sistema de combustão torcional, com capacidade de processar 300 kg/h de RSU. Foi realizado um mapeamento de todas as etapas do processo e foram identificadas quais as melhores condições de formação de gás sintético a partir de RSU sem nenhum tipo de pré tratamento e PCI médio de 7.948 kJ/kg. Neste processo contínuo foi possível produzir um gás com PCI médio de 3.327 kJ/kg à 650 °C. O presente estudo também avaliou o processo quanto às emissões de dioxinas e furanos nos gases que foram coletados diretamente na saída da câmara de combustão, sem nenhum tipo de tratamento, pela técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Alta Resolução, pelo método EPA 023, bem como comparou os resultados obtidos com os encontrados em literatura para o processo de incineração. A média das emissões de dioxinas e furanos obtida pelo processo de gaseificação com reator grelha móvel foi de 0,28 ng/Nm³ expressos em TEQ (Total de Toxicidade Equivalente). Os valores para as emissões destes poluentes obtidos pelo processo de gaseificação estudado, sem ser submetido a nenhum tratamento de gases, foram menores do que os valores máximos permitidos pela legislação brasileira que é de 0,5 ng TEQ/m³. A menor quantidade de emissões de PCDD/Fs em relação à incineração, ocorre devido às diferentes condições de controle de operação, principalmente relacionadas à temperatura, tempo, presença de oxigênio e carbono fixo.

Palavras-chave: Gaseificação, Resíduos, Energia, Gás de síntese

ABSTRACT

Energy recovery of increasing amounts of solid waste will be very advantageous as a source of sustainable energy. Aware of the current needs of new technologies, it was developed an alternative system of thermal conversion of municipal solid waste into a gas capable of being energy self-sufficient in a combustion system suitable for this type of gas. This study aimed to evaluate at all stages, the possible variables that could influence the results of the production of fuel gas derived from waste and its combustion system, according to atmospheric emissions. The system evaluated comprises a bed of moving grates in a horizontal chamber for the gasification, coupled to a swirl burner combustion system, capable of processing 300 kg/h of MSW. A mapping of all stages of the process was done and it was identified which were the best conditions for the formation of synthetic gas from MSW without any type of pretreatment and an average LHV of 7.948 kJ/kg. On this continuous process it was possible to produce a gas with an average LHV of 3.327 kJ/kg at 650 ° C. This study also evaluated the emissions of dioxins and furans in the gases that were collected directly at the exit of the combustion chamber without any treatment, using the technique of Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry High resolution by EPA 023 method and comparing the results with those reported in literature for the incineration process. The average emission of dioxins and furans obtained by the gasification process with the moving grate reactor was 0,28 ng/Nm³ expressed in TEQ (Total Toxicity Equivalent). The values of emissions of these pollutants obtained by the gasification process, without being subjected to any gas treatment were lower than the maximum values allowed by the Brazilian legislation of 0,5 ng TEQ/m³. The smallest amount of PCDD/F in relation to incineration is due to the different conditions of operation control, mainly related to temperature, time, presence of oxygen and fixed carbon.

Keywords: Gasification, Waste, Energy, Synthesis Gas

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. DESTINAÇÃO DOS RSU EMPREGADOS PELOS MUNICÍPIOS DO ESTADO DO PARANÁ.....	20
FIGURA 2. GRÁFICO REPRESENTANDO A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA (2011)..	24
FIGURA 3. ÍNDICES DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) EM TONELADAS NO BRASIL NOS ANOS DE 2012 E 2013.....	27
FIGURA 4. REATORES DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA.....	33
FIGURA 5. REATORES DE LEITO TRANSPORTADOR UTILIZADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA.....	33
FIGURA 6. ESQUEMA DAS APLICAÇÕES COMERCIAIS DO GÁS DE SÍNTESE..	34
FIGURA 7. COMPARATIVO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DE DETERMINADOS AGENTES DE GASEIFICAÇÃO.....	35
FIGURA 8. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FIXO CONTRACORRENTE.....	42
FIGURA 9. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO REATOR DE LEITO FIXO CONCORRENTE.....	43
FIGURA 10. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FIXO DE FLUXO CRUZADO.....	44
FIGURA 11. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE.....	46
FIGURA 12. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE.....	47
FIGURA 13.ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR HORIZONTAL DE GRELHAS MÓVEIS.....	48
FIGURA 14.QUADRO COM A COMPOSIÇÃO MÉDIA, PODER CALORÍFICO E QUALIDADE DO GÁS DE SÍNTESE PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA EM DIFERENTES TIPOS DE REATORES.....	49
FIGURA 15. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DA FORMAÇÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SUBSTÂNCIAS INFLAMÁVEIS SÓLIDAS..	50

FIGURA 16. ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DO MATERIAL PARTICULADO.....	52
FIGURA 17. ESQUEMA DAS ROTAS DE FORMAÇÃO DE FULIGEM E COMPOSTOS VOLÁTEIS NÃO QUEIMADOS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA MADEIRA.....	55
FIGURA 18. ESQUEMA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR DE CARVÃO.....	59
FIGURA 19. ESQUEMA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO A VAPOR DE CARVÃO CATALISADAS POR FERRO..	60
FIGURA 20. ESTRUTURA DOS 16 HPAS DE MAIOR IMPORTÂNCIA.	72
FIGURA 21. FOTO DO EQUIPAMENTO GASEIFICADOR UTILIZADO NOS TESTES.	79
FIGURA 22. FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS DO TRABALHO	81
FIGURA 23. FOTOS DAS SACOLAS CONTENDO OS RESÍDUOS TRITURADOS QUE FORAM UTILIZADOS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	82
FIGURA 24. FOTOS DO ESQUEMA MONTADO PARA COLETA DO GÁS DE SÍNTESE.....	85
FIGURA 25. FOTO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO COM A SAÍDA DOS GASES DE EXAUSTÃO.....	87
FIGURA 26. FOTO DO ANALISADOR PORTÁTIL GREENLINE 6000.	87
FIGURA 27. ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM UTILIZADO PARA A COLETA E ANÁLISE DE METAIS.	89
FIGURA 28. ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM UTILIZADO PARA ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS.	92
FIGURA 29. ESQUEMA DAS ANÁLISES FEITAS NOS RESÍDUOS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE RSU.	97
FIGURA 30. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS UTILIZADOS <i>IN NATURA</i> NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE GRELHAS MÓVEIS.	100
FIGURA 31. FOTOS DO GASEIFICADOR, COM A LOCALIZAÇÃO DA SONDA DE AMOSTRAGEM, E DAS ETAPAS DA AMOSTRAGEM DE DIOXINAS E FURANOS. 1) SONDA DE AMOSTRAGEM; 2) FILTRO, CONDENSADOR, TRAP E BORBULHADORES; 3) MANÔMETRO DUPLO.....	112
FIGURA 32 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS.	118

FIGURA 33. VARIAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DO CDR E DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.....	122
FIGURA 34. VARIAÇÃO DA MASSA DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.	122
FIGURA 35. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CALOR DISPONÍVEL NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.....	123
FIGURA 36. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CALOR DISPONÍVEL NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.....	124
FIGURA 37. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MOLAR DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.....	124
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MOLAR DAS MOLÉCULAS COMBUSTÍVEIS NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.	125
FIGURA 39. VARIAÇÃO QUANTIDADE DE MASSA COMBUSTA NA SAÍDA DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.	126
FIGURA 40. VARIAÇÃO COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MASSA DOS GASES COMBUSTOS NA SAÍDA DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.....	126
FIGURA 41. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS CALCULADOS POR FÓRMULAS DE MENDELEEV E PELOS RESULTADOS DO SOFTWARE VULCANO 2.5 DA DYNAMIS.	127
FIGURA 42. FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE CALOR NOS PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO.....	130
FIGURA 43. FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE ENERGIA NA CALDEIRA.	130
FIGURA 44 FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE ENERGIA NA TURBINA.....	131
FIGURA 45. GRÁFICO DE ESTIMATIVA DE GERAÇÃO ELÉTRICA COM O AUMENTO DE SEGREGAÇÃO DE ORGÂNICOS DO RSU.....	132

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS RSU DO BRASIL	28
TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DAS TECNOLOGIAS DE PIRÓLISE.	33
TABELA 3. CONTEÚDO DE ENXOFRE EM DIFERENTES COMBUSTÍVEIS	61
TABELA 4. CLASSE E VMP DOS METAIS DE ACORDO COM RESOLUÇÃO CONAMA 316/02.....	70
TABELA 5. TOXICIDADE RELATIVA DAS SUBSTÂNCIAS MAIS TÓXICAS DO MUNDO.....	73
TABELA 6. VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA MATERIAL PARTICULADO, NO _x , CO, SO ₂	88
TABELA 7. COMPRIMENTOS DE ONDA EMPREGADOS NA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA DE ARGÔNIO ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICAP)	90
TABELA 8. COMPRIMENTOS DE ONDA EMPREGADOS NA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	90
TABELA 9. VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS (VMP) PARA OS METAIS DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO DO CONAMA Nº 316.....	91
TABELA 10. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE RECUPERAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS.	93
TABELA 11. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DURANTE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E ESPECTROMÉTRICA.....	94
TABELA 12. FATORES DE EQUIVALÊNCIA DE TOXICIDADE.....	95
TABELA 13. COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DO RSU UTILIZADO NA GASEIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE GRELHAS MÓVEIS.	101
TABELA 14. BASE PARA CÁLCULOS DE PCS E PCI COM OS VALORES ESTIMADOS	102
TABELA 15. COMPOSIÇÃO NA BASE SECA PARA CÁLCULOS DA EQUAÇÃO DE MENDELEEV	102
TABELA 16. VALORES CALCULADOS PARA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE RESÍDUOS (GCDR), PCI BASE ÚMIDA = 3.327 KJ/KG OU 3.584 KJ/NM ³	103

TABELA 17. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DE RSU BRUTO.....	104
TABELA 18. PORCENTAGENS ENCONTRADAS DE O ₂ , CO ₂ E C _x H _y DOS GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO.....	106
TABELA 19. CONCENTRAÇÕES EM PPMV DE CO, NO, NO ₂ , NO _x E SO ₂ GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO.....	107
TABELA 20. CONDIÇÕES DAS AMOSTRAGENS DE METAIS.....	108
TABELA 21. EMISSÃO DE METAIS CORRIGIDA A 7% DE OXIGÊNIO	109
TABELA 22. RESULTADO DA ANÁLISE DE METAIS COM CORREÇÃO A 7% DE O ₂ COM SEUS RESPECTIVOS VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS POR LEI. ..	110
TABELA 23. PARÂMETROS UTILIZADOS DURANTE A AMOSTRAGENS DE DIOXINAS E FURANOS.....	112
TABELA 24. MASSA DE DIOXINAS E FURANOS OBTIDA PELAS AMOSTRAGENS 1, 2 E 3	113
TABELA 25. EMISSÃO DE DIOXINAS E FURANOS OBTIDO PELAS AMOSTRAGENS 1, 2 E 3 CORRIGIDO COM 7% DE O ₂	115
TABELA 26. RESULTADO DAS ANÁLISES FEITAS NO EXTRATO SOLUBILIZADO DAS CINZAS.	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CDR	Combustível Derivado de Resíduos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FID	<i>"Flame Ionization Detector"</i> (Detector de Chama Ionizante)
GC	<i>"Gas Chromatography"</i> (Cromatografia a Gás)
GCDR	Gás Combustível Derivado de Resíduos
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de petróleo
GNP	Gás Natural Liquefeito
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP	Material Particulado
MS	<i>"Mass spectrometry"</i> (Espectrometria de Massa)
NBR	Norma Brasileira
PAHs	<i>"Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"</i> (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PCB	Bifenilos Policlorados
PCN	Naftalenos Policlorados
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de etileno
PCDD	<i>"Polychlorinated dibenzo-p-dioxins"</i> (Dioxinas)
PCDF	<i>"Polychlorinated dibenzofurans"</i> (Furanos)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno

PVC	Policloreto de Vinila
RS	Resíduo(s) Sólido(s)
RSU	Resíduo(s) Sólido(s) Urbano(s)
TCD	<i>“Thermal Conductivity Detector”</i> (Detector de Condutividade Térmica)
VOCs	<i>“Volatile Organic Compounds”</i> (Compostos Orgânicos Voláteis)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Energia	23
2.2	Resíduos Sólidos Urbanos	25
2.3	Tecnologias “ <i>Waste To Energy</i> ”	29
2.3.1	Incineração	29
2.3.2	Pirólise	32
2.3.3	Gaseificação	34
2.4	Tipos De Gaseificadores.....	40
2.4.1	Gaseificador leito fixo.....	41
2.4.2	Gaseificador leito fluidizado	44
2.4.3	Gaseificador Horizontal de Grelhas Móveis.....	47
2.5	Emissões Atmosféricas - Poluentes	49
2.5.1	Material Particulado	51
2.5.2	Monóxido de carbono	57
2.5.3	Óxido de enxofre	60
2.5.4	Óxidos de Nitrogênio	63
2.5.5	Metais Tóxicos.....	68
2.5.6	Hidrocarbonetos	70
2.5.7	Dioxinas e furanos	73
3	JUSTIFICATIVA.....	77
4	OBJETIVOS.....	78
4.1	Objetivo Geral	78
4.1.1	Objetivos específicos	78
5	Materiais e métodos.....	79
5.1	Caracterização dos resíduos Sólidos Urbanos	82

5.1.1	Caracterização Gravimétrica.....	82
5.1.2	Determinação do poder calorífico.....	83
5.2	caracterização do gás de síntese.....	85
5.3	Caracterização das emissões após a combustão do gás de síntese	86
5.3.1	Determinação de gases de combustão	87
5.3.2	Determinação de Metais	88
5.3.3	Determinação de dioxinas e furanos.....	91
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
6.1	Processo De Gaseificação De Resíduos Sólidos Urbanos	98
6.1.1	Descrição detalhada da planta piloto	98
6.2	Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	100
6.3	Poder Calorífico Dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	101
6.4	Composição Do Gás De Síntese	103
6.5	Análise Dos Gases De Combustão	105
6.6	Análise de metais	108
6.7	Análise De Dioxinas E Furanos.....	111
6.8	Análise de resíduos do processo	117
7	ESTUDO DE CASO	120
7.1	Segregação Dos Materiais Orgânicos.....	120
7.1.1	Sistema Gerador de Vapor (Caldeira) e tratamento de gases	127
7.1.2	Sistema de Geração de Energia Elétrica	129
7.1.3	Estimativa de Disponibilidade térmica.....	129
8	CONCLUSÕES	133
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
10	VIABILIDADE E CONTRIBUIÇÃO A ÁREA DE PESQUISAS.....	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

1 INTRODUÇÃO

As questões ambientais constituem uma das principais preocupações da humanidade, é talvez a pedra-fundamental da discussão hoje em prática sobre o direcionamento do processo produtivo para a gestão responsável dos recursos, e não apenas para a geração de riqueza e consumo. Compatibilizar o crescimento econômico com a proteção do ambiente, gerir os recursos numa perspectiva sustentável de longo prazo, melhorar o ambiente no sentido de proporcionar uma melhor qualidade de vida, têm sido as principais linhas de atuação dos países desenvolvidos e agora nos em desenvolvimento.

As degradações do meio ambiente e as ameaças da técnica e da indústria nos fazem tomar consciência de que o meio ambiente é constituído por elementos, coisas, espécies vegetais e animais, manipuláveis e subjugados impunemente pelo gênero humano. Visto isto, percebe-se que o conceito de sustentabilidade ou desenvolvimento sustentável liga-se indelevelmente ao meio ambiente e à sua preservação.

A devastação dos recursos naturais e a urbanização poluidora que se seguiu à Revolução Industrial a partir do século XVIII, aliado ao desenvolvimento tecnológico, deram origem a diversos resíduos com as novas atividades do homem, que passou a utilizar os mais variados materiais em seus hábitos de consumo.

O crescente processo de industrialização e a incorporação de novos hábitos alimentares, neste contexto passaram a gerar cada vez mais embalagens, com diferentes tipos de materiais, principalmente plásticos, metais e alumínio. A mudança de hábitos culturais das sociedades modernas trouxe um aumento na quantidade de resíduos sólidos, a maioria dos quais não biodegradáveis ou de degradação extremamente lenta.

No Brasil, grande parte dos municípios apresenta problemas relacionados à correta destinação e disposição de resíduos sólidos urbanos. Poucas são as cidades que apresentam aterros sanitários e a segregação dos resíduos ainda é ineficiente, somado ao fato que grande parte dos materiais são biodegradáveis ou com degradação lenta, e incorretamente destinada.

De acordo com o relatório da situação da disposição final de resíduos sólidos urbanos no estado do Paraná para o ano de 2012, dos 399 municípios

que compõem o estado, 185 dispõem os RSU (resíduos sólidos urbanos) em áreas de aterro sanitário devidamente licenciadas pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná), 121 dispõem em áreas de aterro controlado e 93 dispõem em áreas de lixão. A FIGURA 1 apresenta as disposições finais dos resíduos sólidos urbanos produzidos no Estado do Paraná.

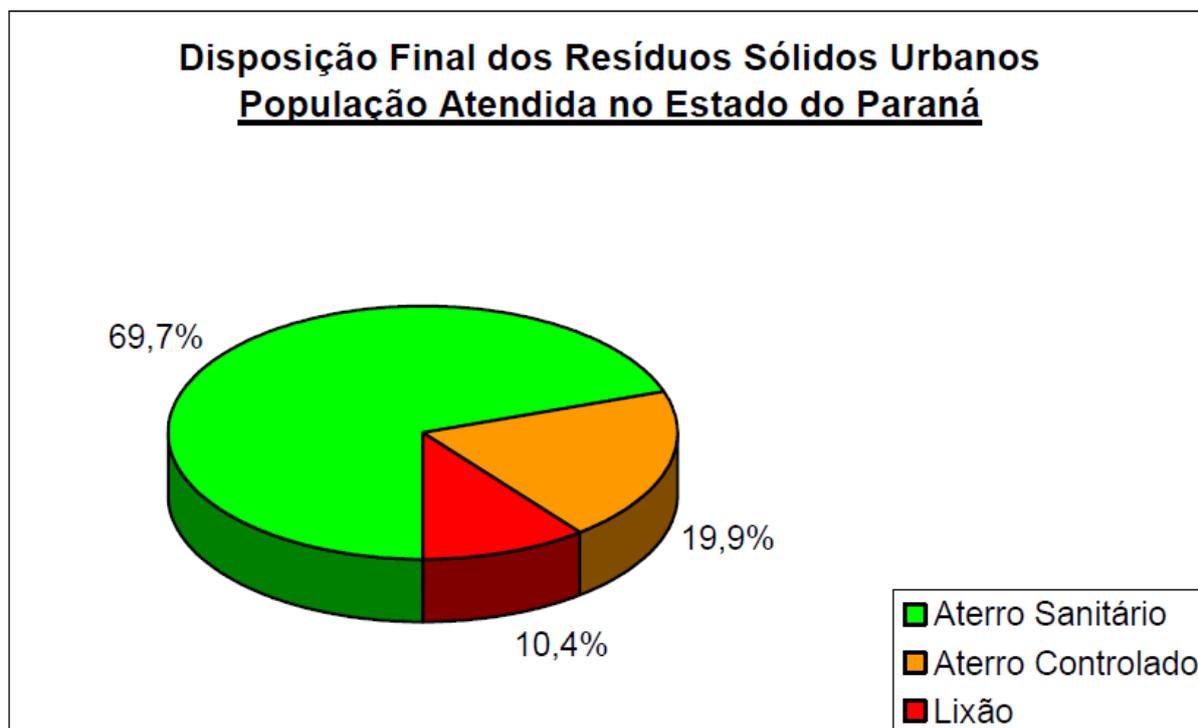


FIGURA 1. DESTINAÇÃO DOS RSU EMPREGADOS PELOS MUNICÍPIOS DO ESTADO DO PARANÁ (IAP -2012).

A FIGURA 1 mostra que apesar da legislação ser bem clara quanto à correta disposição final dos resíduos, grande parte dos RSU produzidos ainda é aterrada de maneira incorreta, acarretando sérios prejuízos à saúde e ao meio ambiente.

Não é esperado grandes mudanças na matriz energética mundial, em termos de dependência de combustíveis fósseis a curto e médio prazo, a sua disponibilidade limitada, o aumento significativo da demanda por energia, a flutuação nos preços dos combustíveis convencionais e os impactos ambientais negativos gerados pelo uso dos mesmos, como as radicais mudanças climáticas e a crescente degradação ambiental, fará com que as energias sustentáveis se tornem muito atrativas nos próximos anos.

A produção de energia a partir das quantidades crescentes de RSU será muito vantajosa como fonte de energia sustentável. A mais recente tendência é a utilização de sistema combinado de incineração e recuperação de energia, também conhecida como “*waste-to-energy*” (resíduo-para-energia).

Uma opção para converter RSU em produtos úteis é a produção de gás de síntese para produção de energia elétrica ou matéria-prima para a produção de produtos químicos. Esta estratégia é viável com as novas e emergentes tecnologias baseadas na pirólise e gaseificação, separadas ou em processos combinados.

Atentos às necessidades atuais de novas tecnologias capazes de dar uma destinação adequada no ponto de vista energético, econômico e principalmente ambiental aos resíduos sólidos urbanos, a empresa Energia Limpa do Brasil LTDA desenvolveu um sistema alternativo de gaseificação através da conversão térmica de RSU em um gás energético capaz de ser autossuficiente em sistema de combustão adequado para produção energia.

Aproveitando a falta de conhecimento científico específico para este processo, foi proposto este estudo em forma de tese para avaliar, em todas as etapas, as possíveis variáveis capazes de influenciar nos resultados de produção de gás combustível derivado de resíduos e em seu sistema de combustão. Foram avaliadas as operações unitárias de geração de gás em processo controlado de combustão incompleta, utilizando como agente gaseificante o ar atmosférico, em sistema de leito de grelhas móveis em câmara horizontal acoplado a um sistema de combustão torcional, específico para este tipo de gás pobre. A partir de um mapeamento serão identificadas quais as melhores condições de formação de gás sintético com eficiência energética, compatibilizando a mesma com a não emissão de possíveis poluentes. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estabelece que: “Poderão ser utilizadas tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com a implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado pelo Órgão Ambiental”.

A partir dos resultados deste estudo, poderão ser realizadas adequações e modificações no equipamento assim como nas condições de operação, de forma a garantir a eficiência de conversão do resíduo sólido urbano em um gás

combustível, de forma que este processo possa ser disponibilizado à sociedade, melhorando a saúde pública e meio ambiente, e dando opções para que a prefeituras de todo o país, com menores condições financeiras, possam atender a PNRS.

Os objetivos deste trabalho é dar uma opção de destinação adequada aos resíduos sólidos urbanos, resolvendo um grave problema de saúde pública e degradação ao meio ambiente em seus meios bióticos e atmosféricos, tendo assim como benefício adicional à produção de energia, o que pode dar viabilidade à iniciativa privada para investir neste segmento em detrimento aos simples processos de amontoamento de lixo em aterros sanitários.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIA

A energia elétrica é um dos principais insumos da indústria assim como da maioria das atividades humanas, sendo que o crescimento populacional e econômico acarreta no aumento significativo da demanda energética (SUGANTHI e SAMUEL, 2012; Bp, 2013). O consumo de eletricidade é um indicador importante que revela as fases de desenvolvimento de um país e os padrões de vida da sociedade. Frequentemente a maior parcela de consumo de energia em países desenvolvidos é feito pelo setor industrial (POTTMAIER *et al.*, 2013).

A gestão dos recursos energéticos de maneira eficiente tornou-se indispensável entre os gestores privados e públicos (SUGANTHI e SAMUEL, 2012). Durante a última década, novos conceitos de planejamento energético e de gestão têm surgido, como o planejamento descentralizado, a conservação de energia através de tecnologias melhoradas, a eficiência energética, a reciclagem de resíduos, o planejamento energético integrado e a introdução de fontes de energia renováveis (JEBARAJ e INIYAN, 2006).

A matriz global energética está sendo redesenhada através do recuo moderado da energia nuclear em alguns países, do crescimento vertiginoso do uso de tecnologias eólicas e solares, e pela disseminação global da produção não convencional de gás. Entretanto, apesar do crescimento de fontes de energia com baixa emissão de carbono, os combustíveis fósseis continuam a ser dominantes na matriz global de energia, apoiado por subsídios generosos, substancialmente maiores do que os subsídios destinados às energias renováveis (OECD; IEA, 2012).

As fontes renováveis e sustentáveis de energia tornaram-se uma parte indispensável da matriz global energética. Estas fontes estão ganhando cada vez mais espaço entre as demais devido à intensa busca por independência energética dos países, bem como as características ambientalmente favoráveis que elas apresentam.

O rápido crescimento das energias alternativas é sustentado pela queda nos custos da tecnologia, pela elevação dos preços dos combustíveis fósseis e os preços do carbono, mas principalmente por subsídios contínuos. Subvenções para apoiar novos projetos de energia renovável e sustentável precisam ser ajustadas ao

longo do tempo com o aumento de capacidade e com a queda dos custos de tecnologias, evitando encargos excessivos para os governos e consumidores.

De acordo com a cartilha publicada pela EPE, “Brasil: Renováveis para o desenvolvimento”, a matriz energética brasileira (FIGURA 2) é um exemplo mundial de desenvolvimento com baixa emissão de carbono, sendo a sexta economia do mundo e apenas o 18º no ranking das nações quanto às emissões de gases de efeito estufa devidas à produção e ao uso da energia (EPE, 2012).

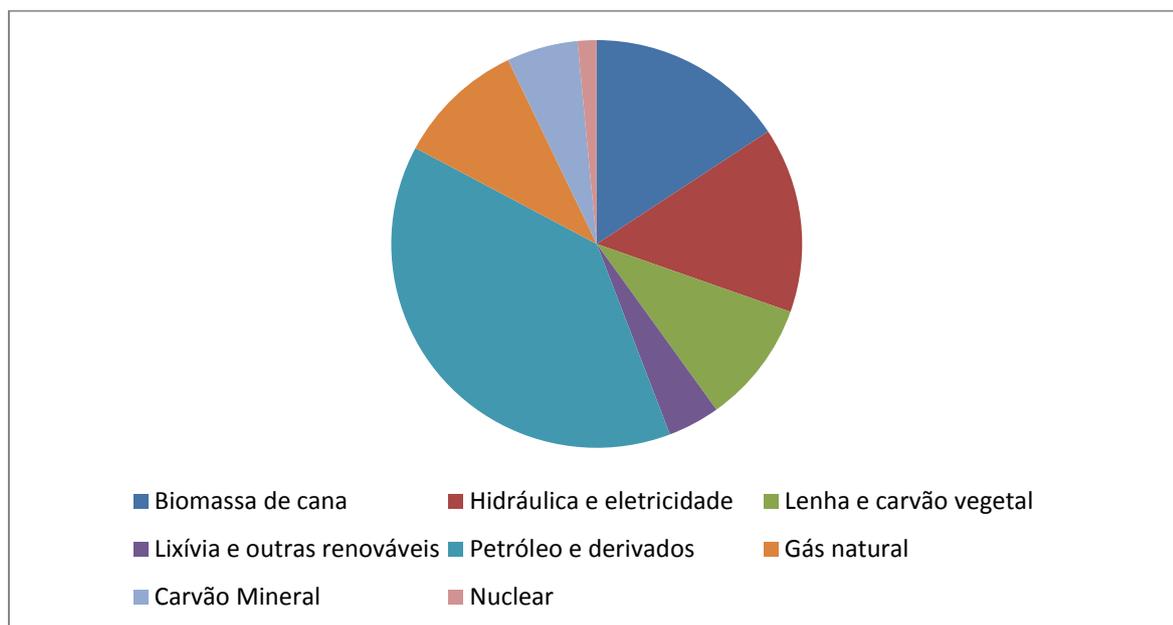


FIGURA 2. GRÁFICO REPRESENTANDO A MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA (2011). FONTE: AUTOR BASEADO EM BRASIL E EPE, 2012.

Em 2011, cerca de 44% da energia ofertada (272,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo) aos mais de 193 milhões de habitantes do país foram provenientes de origem renovável, sendo a energia hidráulica e a biomassa as principais fontes renováveis (EPE, 2012).

O total de emissões antrópicas associadas, ou seja, emitidas por atividades humanas, no Brasil foi de (395,8 MtCO₂-eq¹) no ano de 2011, sendo a maior parte desse total 192,0 MtCO₂-eq gerado no setor de transportes (Brasil e EPE, 2012).

Para os próximos anos estima-se que os derivados de petróleo terão sua participação ainda mais diminuída no consumo final energético nacional, de 38,1%, em 2010, para 31,9%, em 2020. A principal causa para esta diminuição é a

¹milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) equivalente

utilização de combustíveis renováveis, em substituição total ou parcial dos combustíveis convencionais, como o uso do etanol, em detrimento da gasolina; a substituição do GLP pelo gás natural; e o incremento de biodiesel no óleo diesel com a sua conseqüente substituição (BRASIL, 2011).

Além do uso intenso de energias renováveis, que contribui para uma economia de baixo carbono, no Brasil houve um aumento na eficiência energética, pois a oferta interna de energia (total da energia demandada no país) cresceu 1,3% em 2011 em relação a 2010, evolução menor que a do PIB (soma de todas as riquezas produzidas no Brasil), que de acordo com o IBGE, expandiu 2,7%. O menor crescimento da demanda de energia significa que a economia brasileira gastou menos energia para produzir a mesma quantidade de bens e serviços (BRASIL e EPE, 2012).

Eficiência energética é um dos mais importantes instrumentos da estratégia brasileira para reduzir o consumo de energia e as emissões dos gases de efeito estufa. Dentre as iniciativas nacionais nesta área destacam-se o Programa Brasileiro de Etiquetagem (PBE) e os programas voltados a promover o uso eficiente da eletricidade (PROCEL) e do gás e dos combustíveis (CONPET). Outro aspecto relevante é a lei de eficiência energética, em que os níveis mínimos compulsórios de eficiência energética, para uma gama de produtos comercializados no país, como motores e outros equipamentos, são estabelecidos.

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

De acordo com a NBR 10004: 2004, os resíduos sólidos podem ser definidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades 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 esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

Os Resíduos Sólidos Urbanos englobam principalmente os seguintes tipos de resíduos: resíduos domiciliares; resíduos de limpeza urbana (varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana); e resíduo comercial. Ainda alguns resíduos podem ser compatíveis aos RSU, como por exemplo (FEAM, 2012):

- Resíduos industriais e comerciais que tenham natureza e composição similares aos resíduos sólidos urbanos, excluídos os resíduos perigosos e os rejeitos radioativos;
- Resíduos de serviços de saúde (RSS) do Grupo D - Resolução CONAMA n. 358/2005;
- Lodos gerados em estações de tratamento biológico de efluentes líquidos compatíveis com os esgotos sanitários.

De acordo com a NBR 10.004 os RSU podem ser classificados como Classe II-A, ou seja, resíduo não perigoso e não inerte, portanto apesar de não ser perigo, a princípio, o resíduo deve ser destinado e disposto adequadamente para se evitar riscos à saúde e ao meio ambiente devido ao seu caráter não inerte.

No Brasil, de acordo com a PNRS, instituída pela Lei 12.305 de agosto de 2010, as definições para destinação e disposição finais ambientalmente adequadas são:

“VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do SISNAMA, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos;

VIII – disposição final ambientalmente adequada: distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos;”(BRASIL, 2012)

A princípio prioriza-se a segregação dos resíduos para posterior reciclagem e compostagem, porém o gerenciamento ineficiente e a falta de conscientização impedem que estes tipos de destinos sejam os mais empregados. A forma mais utilizada de destinação final de resíduos ainda é o aterramento, e apesar da legislação ser clara quanto às especificações a serem seguidas, sabe-se que na realidade a maior parte dos RSU ainda é disposta em aterros controlados ou lixões, ou seja, de forma inadequada.

A disposição inadequada de RSU pode gerar diversos riscos à saúde do homem e ao meio ambiente, através da proliferação de vetores e da contaminação de água, solo e ar, devido à produção de chorume (líquido oriundo da degradação dos RSU, possui grande potencial poluidor devido à sua elevada carga orgânica) e gases de decomposição, principalmente anaeróbia (FERREIRA e DOS ANJOS, 2001).

Segundo dados da Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos – ABETRE, os números relacionados à destinação final dos resíduos coletados, cuja pesquisa revelou que 58,3% seguiram para aterros sanitários em 2013, praticamente sem alteração do cenário registrado no ano anterior. Nesse sentido, é importante ressaltar que os 41,7% restantes correspondem a 79 mil toneladas diárias, que são encaminhadas para lixões ou aterros controlados, os quais pouco se diferenciam dos lixões, uma vez que ambos não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações, como mostra a FIGURA 3 (ABRELPE, 2013).

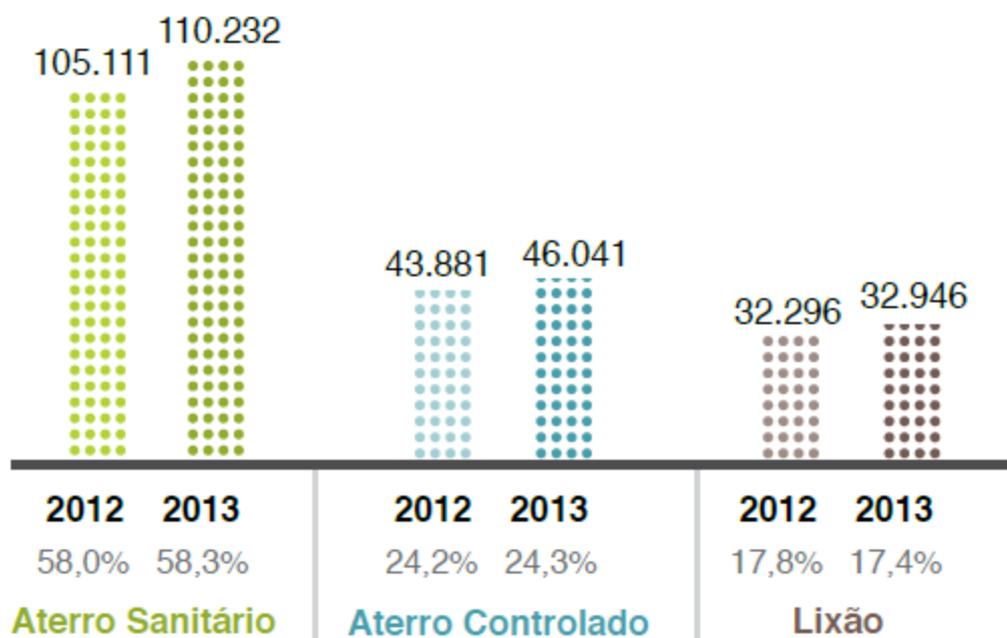


FIGURA 3. ÍNDICES DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) EM TONELADAS NO BRASIL NOS ANOS DE 2012 E 2013.
FONTE: ABRELPE, 2013.

Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, relativo ao ano de 2008, a composição gravimétrica média do RSU (TABELA 1) do Brasil apresenta o maior

percentual de matéria orgânica seguida por materiais recicláveis e outros tipos de resíduos (BRASIL e MMA, 2011). A grande quantidade de plástico encontrada atualmente nos RSU pode ser considerada um grande problema, pois é um material de difícil degradabilidade, permanecendo na natureza por longos períodos (Dos SANTOS, 2011).

A heterogeneidade dos resíduos produzidos dificulta o seu correto gerenciamento, (Dos SANTOS, 2011) e apesar do conhecimento dos riscos e danos à saúde humana e ao meio ambiente e das formas corretas de disposição e destinação de RSU, o seu gerenciamento ainda se mostra ineficiente para que tais riscos sejam diminuídos.

TABELA 1. ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS RSU DO BRASIL

RSU	Percentual (%)	Quantidade (t/dia)
<i>Material Reciclável</i>	31,9	58.527,40
Metals	2,9	5.293,50
Papel, papelão e tetrapak	13,1	23.997,40
Plástico	13,5	24.847,90
Vidro	2,4	4.388,60
<i>Matéria orgânica</i>	51,4	94.335,10
<i>Outros</i>	16,7	30.618,90
Total	100	183.481,50

FONTE: BRASIL e MMA, 2011.

No âmbito de gerenciamento e busca de novas soluções menos agressivas ao meio ambiente, muitos pesquisadores estudam maneiras de melhorar ou viabilizar a reciclagem, inertização, reutilização, disposição ou até mesmo desenvolvimento de novos materiais a partir de resíduos. Esta preocupação também rege as diretrizes, que orientam a comunidade europeia, a respeito do gerenciamento do resíduo sólido, dando maior importância ao desenvolvimento de tecnologias dirigidas para a reciclagem e ao reuso.

Alta prioridade também é dada à recuperação de matérias primas e energia dos resíduos, visto que grande parte do RSU apresenta-se de forma bastante heterogênea sendo composta por diversos tipos de resíduo, de fácil e difícil degradação, e de difícil segregação para posterior reciclagem. Portanto, a sua utilização para fins energéticos é favorecida, pois a segregação não é necessária podendo esta ser feita apenas para metais e vidro. Porém tais prioridades nem sempre podem ser satisfeitas devido aos elevados custos das tecnologias apropriadas e disponíveis.

Dentre os processos de destruição (redução de volume) e de aproveitamento energético de RSU estão a incineração (combustão), a pirólise e a gaseificação. Esta última, foco deste projeto. A gaseificação e a pirólise são fundamentalmente diferentes da incineração, pois são tecnologias de conversão térmica. Ambos os processos utilizam temperaturas elevadas (650 – 1540 °C), combinado com pouco ou nada de oxigênio para decompor os resíduos. A falta de oxigênio na decomposição dos resíduos evita a combustão e claramente separa essas tecnologias da incineração. O processo de gaseificação é concebido para atingir a máxima produção de gases, para posterior utilização como combustível para geração de calor ou eletricidade, enquanto a pirólise é aplicada para a obtenção de uma grande variedade de gases, líquidos, e produtos sólidos, incluindo combustíveis, metais e insumos químicos (DOVETAIL PARTNERS, 2010).

2.3 TECNOLOGIAS “WASTE TO ENERGY”

As tecnologias “*waste to energy*” visam o tratamento de resíduos por processos que utilizam o calor como forma de recuperar, separar ou neutralizar substâncias presentes nos mesmos; reduzir massa e volume; e produzir energia térmica, elétrica ou mecânica.

2.3.1 Incineração

A incineração é uma das formas mais frequentes para o processamento térmico de resíduos que pode ser aplicada a uma grande variedade de tipos de materiais. Ela ocorre quando há um excedente de oxigênio para completa oxidação. Durante a incineração de resíduos sólidos urbanos é possível reduzir até 90% do volume e 75% do peso inicial dos resíduos (TABASOVÁ *et al.*, 2012).

A incineração consiste em um processo de oxidação térmica à alta temperatura, normalmente variando de 800 °C a 1300 °C, utilizado para a destruição de resíduos e para a redução de volume e toxicidade (LINS *et al.*, 2008). As instalações requerem equipamentos adicionais de controle de poluição do ar e a energia liberada pela combustão dos resíduos pode ou não ser reaproveitada.

O desempenho de um incinerador está relacionado com vários fatores. Dentre eles a variação na composição dos resíduos a serem incinerados, a temperatura, o tempo de residência dos gases na câmara secundária e o turbilhonamento ou excesso de ar. Portanto, a operação de um incinerador baseia-se no tripé temperatura \leftrightarrow tempo de retenção \leftrightarrow quantidade de ar, necessário para a queima completa dos resíduos, resultando em um desempenho satisfatório do equipamento com grande redução na emissão de gases poluentes (LINS *et al.*, 2008).

Os incineradores modernos procuram atingir a combustão completa empregando temperaturas na faixa de 540 a 1090 °C, para captar o calor gerado, e para gerenciar as emissões por meio de controles de poluição. As cinzas produzidas são normalmente depositadas em aterros, e muitas vezes são tratadas como resíduos perigosos (DOVETAIL PARTNERS, 2010).

Os incineradores de RSU têm sido alvo de pesquisas envolvendo a formação de poluentes atmosféricos denominados Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) e Polychlorinated dibenzofurans (PCDF), conhecidos comumente como dioxinas e furanos, visto que as concentrações destes encontradas tanto nas cinzas volantes quanto no fluxo de gás destes processos, apresentam valores acima do permitido pelas legislações ambientais (HUANG e BUEKENS, 1996). A maior parte dos incineradores de RSU reduziu as suas emissões de PCDD/F através da utilização de agentes químicos inibidores de formação, que podem ser inorgânicos (compostos de enxofre, compostos básicos e amoníaco) ou orgânicos (monoetanolamina, trietanolamina, uréia e etileno-glicol); de lavadores úmidos combinados com filtros manga ou precipitadores eletrostáticos; e da adsorção com carvão ativado, coque e lignita, ou através da destruição catalítica (CHENG e HU, 2010).

Além disso, há um grande empenho para redução de formação de dioxinas e furanos evitando as condições que possibilitam a síntese “*de novo*”, formação de PCDD/F durante o resfriamento dos gases de combustão (EVERAERT e BAEYENS, 2001). Apesar da exigência de sistemas de tratamento de gases, bem como de controle rígido dos parâmetros de operação dos incineradores, a eficiência de destruição e remoção de compostos orgânicos, dentre eles hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dioxinas, furanos, bifenilas policloradas, além de metais pesados, ainda não chega a ser 100% (MARTENS *et al.*, 1998).

O processo de incineração realiza-se em forno, composto basicamente de câmara de combustão – onde os resíduos são inseridos a uma taxa de alimentação pré-definida e ocorre o processo de queima controlada – e câmara de pós-combustão – onde se completa a queima controlada de CO e substâncias orgânicas contidas nos gases procedentes da câmara de combustão. Os fornos de incineração podem ter as seguintes configurações (FEAM, 2012):

- **Combustão em grelha:** é a mais empregada para RSU no estado bruto permitindo operar com materiais com diversas granulometrias. Durante o deslocamento dos resíduos na grelha, o material vai sendo aquecido e passa por uma secagem, ocorrendo a perda de compostos orgânicos voláteis e a combustão do resíduo carbonáceo; cerca de 60% do ar de combustão pré-aquecido é introduzido por baixo da grelha, sendo o restante do ar introduzido sobre a grelha a alta velocidade para criação de uma região de elevada turbulência e promoção de sua mistura com os gases e vapores gerados durante a combustão.
- **Leitos fluidizados tipos circulante ou borbulhante:** são mais utilizados para lodo de esgoto; os resíduos, que devem estar triturados a diâmetro igual ou inferior a 2,5 cm, são incinerados em suspensão em leito de partículas inertes como areia e cinzas, insuflado com ar primário de combustão; exige maior complexidade operativa e ainda não alcançou seu pleno desenvolvimento comercial.
- **Câmaras múltiplas:** são adotadas geralmente para capacidades pequenas (0,2 a 200 t/dia), aplicável, por exemplo, a determinados grupos de resíduos de serviços de saúde; os resíduos são incinerados na grelha fixa da câmara primária e a pós-queima dos gases ocorre na câmara secundária; ocorre a geração de baixas pressões de vapor, não sendo recomendado para a geração de energia elétrica.
- **Forno rotativo:** é mais utilizado para resíduos industriais e quantidades de resíduos superiores a 24 t/dia.

Interessa à incineração com aproveitamento energético as frações de RSU que apresentem elevado poder calorífico, como plásticos, papel/papelão e borrachas. Entretanto, os RSU no Brasil, possuem uma elevada fração de matéria orgânica a qual, devido à sua elevada umidade, apresenta baixo poder calorífico em

relação a outros materiais; isto pode resultar em resíduos misturados com carga térmica² baixa, implicando numa baixa produção energética e consequente aumento do consumo de combustível auxiliar (FEAM, 2012).

2.3.2 Pirólise

Todo o processo de queima de combustíveis é antecedido pelo processo de pirólise. A pirólise, também conhecida como destilação destrutiva, é um processo de quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor. Neste processo, podem ser produzidos gases, líquidos e ceras, dependendo do material pirolisado e da temperatura que o mesmo é submetido (GONÇALVES, 2007).

Diferentemente da gaseificação e incineração, a pirólise é um processo endotérmico, que requer uma fonte externa de calor. Consiste na degradação térmica de resíduos na ausência parcial ou total de um agente oxidante (oxigênio) e com temperaturas do processo que variam, desde os 400 °C, até o início do regime de gaseificação (LINS *et al.*, 2008).

Nesse processo térmico, são gerados produtos com valores agregados, tais como, óleo, gases e carvão que podem ser utilizados como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria. Enquanto o processo de pirólise de carbonização (pirólise lenta) é dirigido, especificamente para a produção de carvão, a pirólise rápida é considerada um processo avançado, no qual, controlando-se os parâmetros de processo, podem ser obtidas quantidades consideráveis de bio-óleo (VIEIRA *et al.*, 2011).

A pirólise rápida é um processo relativamente novo e ainda está em estágio de desenvolvimento e estudo. Neste processo, as pequenas partículas (< 6 cm) do material de alimentação são rapidamente aquecidas até temperaturas em torno de 650 °C e pressões ligeiramente superiores à atmosférica (LORA e VENTURINI, 2012). A pirólise rápida pode ocorrer em reatores de leito fluidizado ou de leitos transportadores, FIGURAS 4 e 5.

² Carga térmica dos RSU = Quantidade de material x Poder Calorífico Inferior Médio

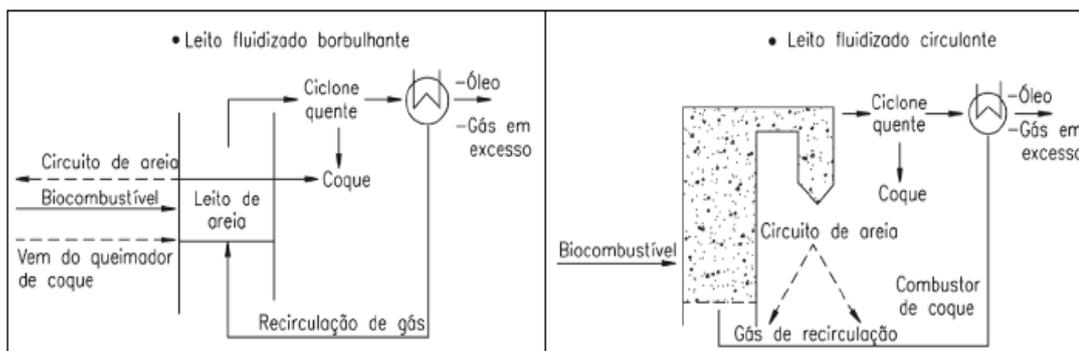


FIGURA 4. REATORES DE LEITO FLUIDIZADO UTILIZADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA. FONTE: (LORA E VENTURINI, 2012).

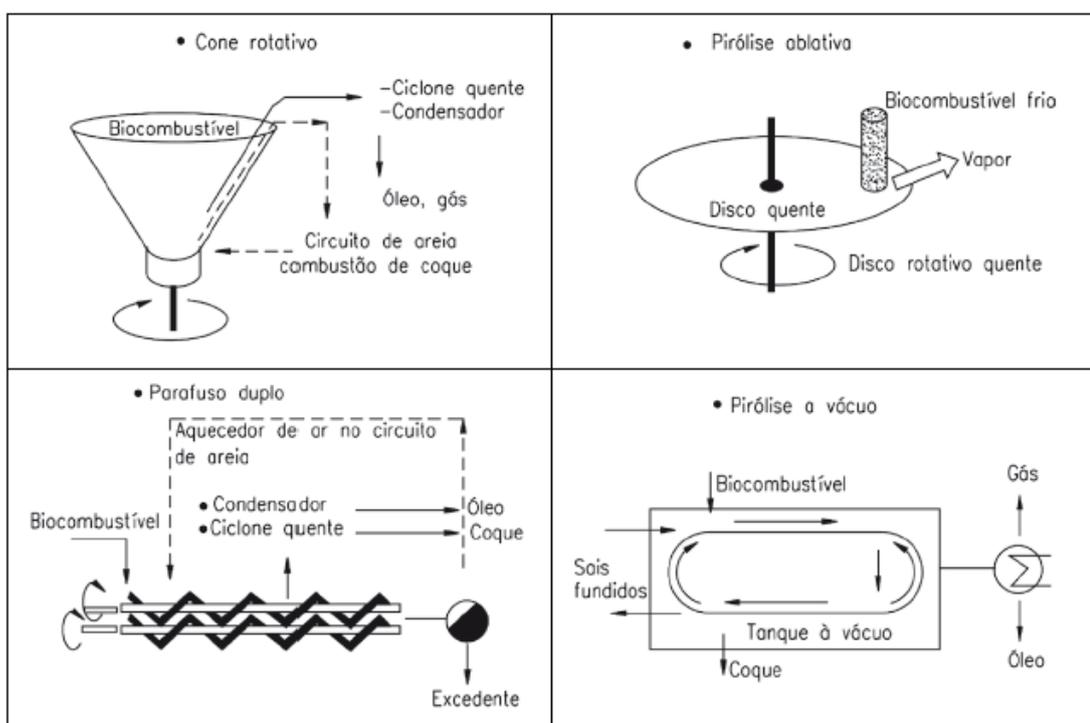


FIGURA 5. REATORES DE LEITO TRANSPORTADOR UTILIZADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA. FONTE: LORA E VENTURINI, 2012.

De acordo com algumas especificações e características do processo a pirólise recebe diferentes denominações, como demonstradas na TABELA 2.

Denominação da Tecnologia	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produto principal
Carbonização Convencional	Horas a dias	Muito pequena	400	Carvão
Rápida	5 a 30 min.	Pequena	600	Gás e líquido
Flash	0,5 a 5 s	Intermediária	650	Gás e líquido
Ultrarrápida	< 1s	Alta	< 650	Gás e líquido
A vácuo	< 0,5s	Muito alta	1000	Gás e líquido
	2 – 30 s	intermediária	400	Gás e líquido

TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DAS TECNOLOGIAS DE PIRÓLISE. FONTE: (NOGUEIRA E LORA, 2003)

2.3.3 Gaseificação

A gaseificação é uma tecnologia que tem sido amplamente aplicada por mais de 50 anos na produção de combustíveis e produtos químicos. As tendências atuais na fabricação de produtos químicos e nas indústrias de petróleo indicam crescimento no uso da gaseificação para a produção de gás de síntese (composto principalmente por CO e H₂), devido, principalmente, à produção de um gás consistente e de alta qualidade e a possibilidade de utilização de uma grande variedade de materiais como alimentação para o sistema (ORR e MAXWELL, 2000). O principal produto da gaseificação é o gás de síntese e este pode ser empregado de diversas maneiras, como descritos na FIGURA 6.

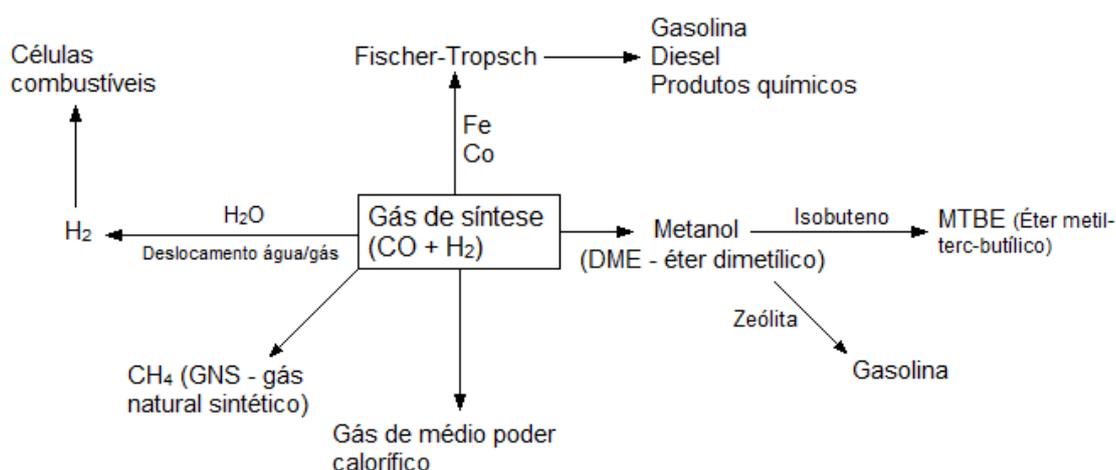


FIGURA 6. ESQUEMA DAS APLICAÇÕES COMERCIAIS DO GÁS DE SÍNTESE. FONTE: (WENDER, 1996).

A gaseificação pode ser definida como oxidação parcial, à elevada temperatura 500 °C – 1400 °C e pressão variável (atmosférica a 33 bar), de material carbonáceo sólido ou semissólido (biomassa/madeira, resíduos, carvão, etc.), em um gás combustível (gás de síntese, principalmente H₂ e CO) (MORRIN *et al.*, 2011; HERNÁNDEZ, BALLESTEROS e ARANDA, 2013).

Durante a gaseificação, a maior parte do material de alimentação é termicamente decomposto na forma de gás, porém alguns subprodutos são também formados, incluindo alcatrão, carvão e cinzas (COHCE, DINCER e ROSEN, 2011). Dependendo do projeto e condições operacionais do reator, o processo também pode gerar metano e hidrocarbonetos (SINGH *et al.*, 2011).

Existem dois tipos de gaseificação, uma indireta e outra direta. Na gaseificação direta ou autotérmica, o processo acontece em um único reator, onde a oxidação exotérmica do carbono também ocorre. Gaseificadores diretos operam normalmente usando ar ou oxigênio como agentes oxidantes. Neste caso todo o calor necessário ao processo é produzido internamente dentro do reator (VITASARI, JURASCIK e PTASINSKI, 2011), pois as reações de oxidação fornecem energia para manter a elevada temperatura do processo (Belgiorno *et al.*, 2003). Entretanto o uso de ar como agente oxidante, ao invés de oxigênio, pode reduzir o poder calorífico do produto gasoso devido à presença de dióxido de carbono e nitrogênio (AHMED e GUPTA, 2012).

Na gaseificação indireta ou alotérmica, o processo ocorre com a ajuda de uma fonte de energia externa. Vapor d'água é o agente de gaseificação mais comumente utilizado na gaseificação indireta, pois é facilmente produzido e aumenta a quantidade de hidrogênio no gás combustível produzido (SINGH *et al.*, 2011), através da reforma à vapor. As vantagens e desvantagens da utilização dos agentes de gaseificação no processo estão descritas na FIGURA 7.

Agentes de gaseificação	Vantagens	Desvantagens
Ar	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo - Combustão parcial do material para fornecimento de energia necessária ao processo (Gaseificação direta). - Teor de particulados e de alcatrão moderados 	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de gás com baixo poder calorífico
Vapor	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de gás com alto poder calorífico - Alto teor de H₂ no gás 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer fornecimento de calor externo (gerador de vapor) - Acréscimo no teor de alcatrão no gás produzido e necessidade de limpeza catalítica
Oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> - O gás de síntese não é diluído por N₂ - Ausência de alcatrão no gás produzido como consequência das altas temperaturas de operação - Permite a gaseificação de resíduos no estado líquido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de planta de separação de ar - Altas temperaturas de gaseificação - Geralmente o uso de oxigênio puro é considerado apenas em gaseificadores de leito arrastado
Dióxido de carbono	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de gás com altos valores de poder calorífico - Elevada concentração de H₂ e CO no gás 	<ul style="list-style-type: none"> - Requer aquecimento indireto - Requer limpeza catalítica do gás - Requer altas temperaturas para que o CO₂ possa ter reatividade
Água supercrítica	<ul style="list-style-type: none"> - Limpeza do gás <i>in situ</i>. A maior parte do CO₂ e de outros poluentes como H₂S, NH₃ e HCl ficam retidos na fase líquida - Alto teor de H₂ no gás (> 50%) 	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnologia recente, ainda sendo estudada e pesquisada.

FIGURA 7. COMPARATIVO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DE DETERMINADOS AGENTES DE GASEIFICAÇÃO. FONTE: (LORA E VENTURINI, 2012)

O processo de gaseificação é composto por reações complexas, ainda não inteiramente conhecidas (BLASI, 2000; CENBIO, 2002; DE OLIVEIRA, 2008; FONSECA, 2009; MORRIN *et al.*, 2011), porém pode ser simplificado em três etapas principais: a etapa de secagem, a etapa de pirólise e a etapa de gaseificação, em que ocorre a oxidação parcial dos resíduos e gases voláteis produzidos na etapa de pirólise (ANIS e ZAINAL, 2011).

Atualmente existem diversos estudos sendo feitos com a utilização de diferentes tipos de resíduos, em diferentes reatores, para a produção do gás de síntese via gaseificação.

A gaseificação de α -celulose e resíduos de agricultura, para produção de hidrogênio e gás de síntese em um gaseificador de leito fluidizado (CHANG *et al.*, 2011). O mesmo tipo de gaseificador foi utilizado por para avaliar a co-gaseificação de resíduos de animais e carvão betuminoso (CASCAROSA *et al.*, 2011).

Nimit Nipattumakul *et al.*, 2010 utilizaram lodo de tratamento de esgoto para verificar a produção de gás de síntese em um reator de leito fixo (NIPATTUMMAKUL *et al.*, 2010). Os mesmos autores também investigaram o uso de resíduos de tronco de palmeiras como material de alimentação no mesmo tipo de reator com alimentação em batelada com e sem a utilização de agente gaseificante (vapor d'água) (NIPATTUMMAKUL *et al.*, 2010).

A utilização de resíduos sólidos, sejam eles provenientes de qualquer processo produtivo, torna a gaseificação econômica e ambientalmente favorável, tornando o processo sustentável. Resíduos compostos principalmente de biomassa, são os resíduos utilizados na gaseificação que se encontram prontamente disponíveis para o processo, como por exemplo, resíduos de madeira (BHATTACHARYA, MIZANUR RAHMAN SIDDIQUE e PHAM, 1999; SUN *et al.*, 2009; SHETH e BABU, 2010), resíduos sólidos urbanos (HE *et al.*, 2009; LUO *et al.*, 2010; ANTONOPOULOS *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011; RAMZAN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012), resíduos agrícolas e resíduos de alimentação (AHMED e GUPTA, 2010; RAMZAN *et al.*, 2011).

2.3.3.1 Etapas do processo de gaseificação

a. Secagem no Processo de Gaseificação

O processo de gaseificação inicia-se com a secagem do material de alimentação (RSU, madeira, resíduos agrícolas, etc.). A taxa de evaporação da umidade do material (m_M) pode ser calculada pela seguinte EQUAÇÃO 1 (DI BLASI, 1998; 2000):

$$m_M = v_p k_m (\rho_v - \rho_{H_2O}) \quad (1)$$

Onde v_p é a densidade da partícula; k_m é o coeficiente de transferência de massa; ρ_v e ρ_{H_2O} são a densidade do vapor e a densidade do vapor d'água, respectivamente.

A pressão de vapor pode ser expressa empiricamente por:

$$\frac{p_v}{p_{vs}} = \exp \left[\left(17,884 - 0,1423T_s + 23,63 \times 10^{-5} T_s^2 \right) \times \left(1,0327 - 67,41 \times 10^{-5} T_s \right)^{92U} \right] \quad (2)$$

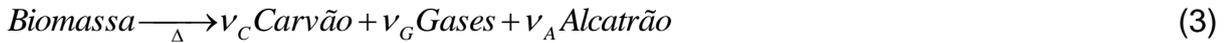
A EQUAÇÃO 2 indica que, para teores de umidade acima de 30%, $p_v = p_{vs}$ e a equação de Clausius-Clapeyron³ é válida. Para teores menores de umidade, depressões significativas de pressão de vapor são previstas, principalmente nas temperaturas mais baixas. Em outras palavras, a umidade capilar (encontra-se presa nos microporos do material úmido por capilaridade) evapora primeiro, seguido depois pela umidade ligada por diferença de cargas entre o material e a água (DI BLASI, 1998).

b. Pirólise no Processo de Gaseificação

É um processo bastante complexo que envolve reações, incluindo transferências de calor e massa, resultando na liberação de mistura de gases orgânicos e inorgânicos da partícula de biomassa para a atmosfera circundante (RODRIGUES, 2008). Na etapa de pirólise ocorre a decomposição térmica da

³Caracteriza uma transição de fase descontínua entre a fase líquida e gasosa de um composto. Estabelece a relação de dependência entre a pressão de vapor e a temperatura (Gerola *et al.*, 2010).

matéria-prima (biomassa, carvão mineral ou resíduo) em temperaturas próximas a 600 °C (Eq.3). O vapor d'água, líquidos orgânicos/pirolíticos (alcatrão) e gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄ e quantidades menores de H₂) são separados da parte sólida, carbono residual (carvão e cinzas) (RODRIGUES, 2008).



A taxa de conversão (R_{p1} , da constante de velocidade de reação); pode ser expressa por:

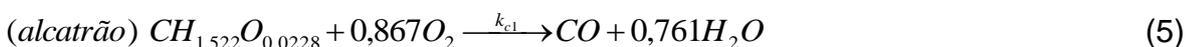
$$R_{p1} = A_{p1} \exp\left(-\frac{E_{p1}}{\mathfrak{R}T_s}\right) \quad (4)$$

Onde: A_{p1} é o fator pré-exponencial; E_{p1} é a energia de ativação; \mathfrak{R} é a constante universal dos gases e o T_s é a temperatura do processo em Kelvin da biomassa.

A pirólise de partículas grandes de biomassa (ou qualquer outro combustível) é um processo controlado pelo calor e transferência de massa. Os tempos de conversão são em grande parte determinados pela taxa de condução de calor, ao passo que a distribuição do produto é altamente dependente do tempo de residência dos elementos voláteis e, assim, sobre a extensão secundária do craqueamento.

c. Combustão - Oxidação no Processo de Gaseificação

A zona de oxidação fica estabelecida pela entrada de oxigênio no reator. O oxigênio queima os produtos da pirólise, liberando energia térmica (reação exotérmica), que fornece calor às demais etapas do processo e produz principalmente CO₂ e H₂O (DE OLIVEIRA, 2008). As principais reações que ocorrem na zona de combustão estão descritas a seguir (Reações 5, 6, 7 e 8):





As constantes de velocidades das reações acima podem ser calculadas a partir das EQUAÇÕES 9, 10 e 11.

$$R_x = A_x \exp\left(-\frac{E_x}{\mathfrak{R}T_g}\right) T_g C_x^{0,5} C_{O_2} \quad (9)$$

$$R_{C3} = A_{c3} \exp\left(-\frac{E_{c3}}{\mathfrak{R}T_g}\right) C_{CO} C_{O_2}^{0,25} C_{H_2O} \quad (10)$$

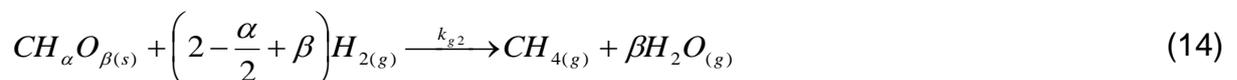
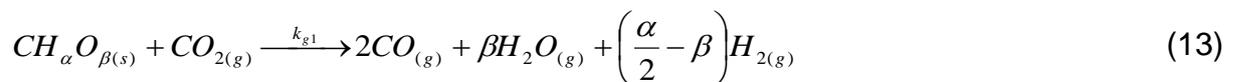
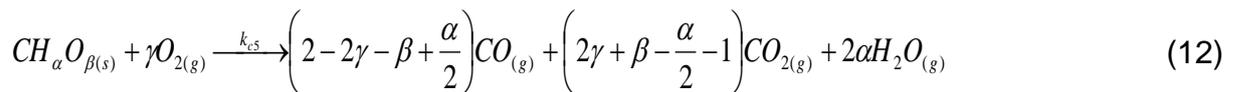
$$R_{c4} = A_{c4} \exp\left(-\frac{E_{c4}}{\mathfrak{R}T_g}\right) C_{H_2} C_{O_2} \quad (11)$$

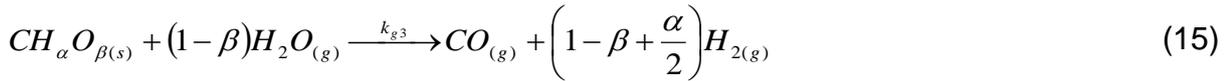
A EQUAÇÃO 9 serve para o cálculo da velocidade de reação das reações representadas pelas Eq. 5 e 6, enquanto as EQUAÇÕES 10 e 11 são para as reações representadas pelas Eq. 7 e 8, respectivamente.

d. Gaseificação– Redução

É a fase da gaseificação propriamente dita, incluindo reações heterogêneas (Eq.12, 13, 14 e 15) entre os gases e o coque, e reações homogêneas (Eq.16, 17, 18 e 19) entre os produtos gasosos já formados. Dentre as reações heterogêneas e homogêneas que ocorrem durante esta etapa estão:

Reações heterogêneas do coque com os gases (DI BLASI, 2000):





Reações homogêneas na fase gasosa (DI BLASI, 2000):



A reação de deslocamento gás-água (Reação 19) é uma reação homogênea exotérmica e é descrita por uma taxa de reação cinética finita, expressa pela EQUAÇÃO 20 (DI BLASI, 2000).

$$R_{wg} = k_{wg} \left(C_{co} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K_E} \right) \quad (20)$$

Onde C_{co} , C_{H_2O} , C_{CO_2} e C_{H_2} são as respectivas concentrações molares de CO, H₂O, CO₂ e H₂; k_{wg} e K_E são os coeficientes de transferência de massa para a água-gás e no equilíbrio respectivamente, expressos pelas EQUAÇÕES 21 e 22 (DI BLASI, 2000).

$$k_{wg} = A_{wg} \exp\left(-\frac{E_{wg}}{\mathfrak{R}T_g}\right) \quad (21)$$

$$K_E = A_E \exp\left(\frac{E_E}{\mathfrak{R}T_g}\right) \quad (22)$$

2.4 TIPOS DE GASEIFICADORES

O reator no qual o processo de gaseificação ocorre é conhecido como gaseificador. Os gaseificadores podem ser classificados de acordo com os seguintes fatores (MOURA, 2012):

- a. Poder calorífico do gás produzido (baixo - até 5 MJ/Nm³; médio – de 5 a 10 MJ/Nm³ ou alto – 10 a 40 MJ/Nm³).
- b. Tipo de agente gaseificador (ar; vapor; oxigênio ou hidrogênio, na hidrogaseificação).
- c. Direção do movimento do material a ser gaseificado e do agente de gaseificação (contracorrente; concorrente; fluxo cruzado ou leito fluidizado).
- d. Pressão de operação (pressão atmosférica ou pressurizado – até 6 MP)
- e. Tipo de material de alimentação (resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos, biomassa/madeira, etc.)

Normalmente os gaseificadores são feitos internamente por materiais refratários, recobrando a zona de combustão ou até mesmo toda a câmara de gaseificação, para proteger as partes metálicas e evitando perdas por troca de calor.

O processo de gaseificação pode ser realizado em diferentes tipos de reatores, entre os mais conhecidos e estudados o de leito fluidizado e o de leito fixo.

2.4.1 Gaseificador leito fixo

Uma característica marcante nos gaseificadores de leito fixo é o fato do movimento do combustível ocorrer somente por ação da gravidade. Gaseificadores de leito fixo representam a maior parte dos equipamentos em operação ou em construção no mundo, representando cerca 77,5% dos projetos de gaseificadores (HENRIQUES, 2009).

Em gaseificadores de leito fixo o combustível sólido é gasificado em camadas, de modo que diferentes zonas de reação estão presentes: secagem, pirólise, redução e oxidação (RODRIGUES, 2008). Os gaseificadores de leito fixo podem ser subdivididos em gaseificadores concorrentes, contracorrentes e de fluxo cruzado.

2.4.1.1 Gaseificador de Leito Fixo com Fluxo Contracorrente

Nos reatores contracorrentes, FIGURA 8, a entrada dos agentes gaseificantes (ar, vapor e oxigênio) se localiza na parte de baixo do reator com o fluxo ascendente, contrário ao fluxo do combustível (material de alimentação) que é introduzido na

parte superior do gaseificador e descende através da gravidade conforme é consumido (DE OLIVEIRA, 2008).

O gaseificador contracorrente apresenta, a partir da grelha, uma camada coberta pelo combustível, onde ocorre a combustão intensa, produzindo CO_2 e H_2O a temperaturas elevadas, que podem atingir $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Em um segundo momento, esses gases são reduzidos a CO e H_2 de acordo com sua passagem pela camada de combustível, resfriando-se a uma temperatura da ordem de $750\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo desta temperatura as taxas de reações de gaseificação caem significativamente, praticamente cessando. No entanto, os gases ao subirem continuam trocando calor com a corrente de sólidos, promovendo a sua pirólise, com liberação e incorporação da matéria volátil do combustível à corrente gasosa, aquecimento e secagem (HENRIQUES, 2009).

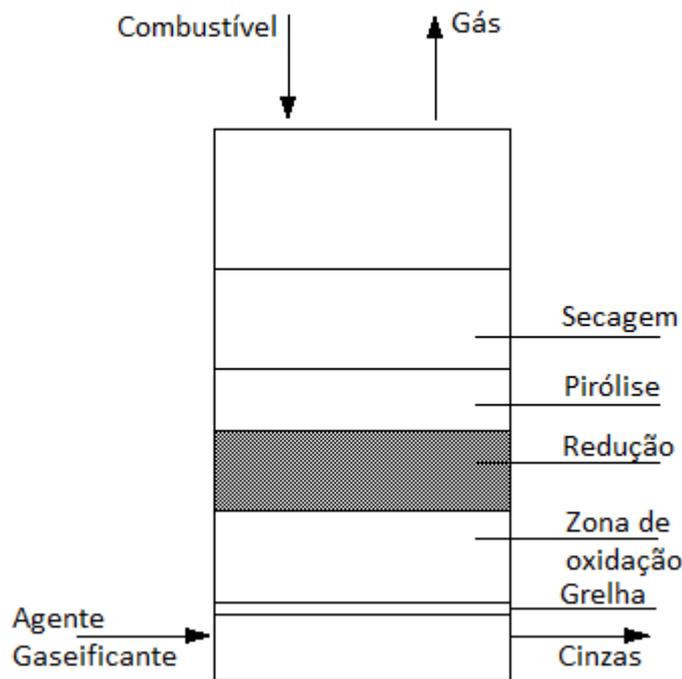


FIGURA 8. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FIXO CONTRACORRENTE. FONTE: (RIBEIRO, 2007; MOURA, 2012)

2.4.1.2 Gaseificador de Leito Fixo com Fluxo Concorrente

Os reatores de leito fixo concorrentes são os mais difundidos e foram muito utilizados em veículos para geração de potência mecânica. Neste tipo de reator, FIGURA 9, a alimentação com o material a ser gaseificado ocorre no topo do

equipamento, enquanto os agentes de gaseificação são inseridos no sistema no mesmo fluxo (descendente).

A característica mais importante deste tipo de gaseificador é o modo que os alcatrões e os voláteis provenientes da zona de pirólise são direcionados a passar pela zona de combustão, onde são craqueados, o que permite que o gás produzido (gás de síntese) possua teores bem menores destes compostos (DE OLIVEIRA, 2008). De acordo com Henriques, (2009) neste tipo de gaseificador, o ar injetado pode queimar até 99,9% do alcatrão liberado pelo combustível, e por isso o nome alternativo de gaseificador “queima de alcatrão” (HENRIQUES, 2009).

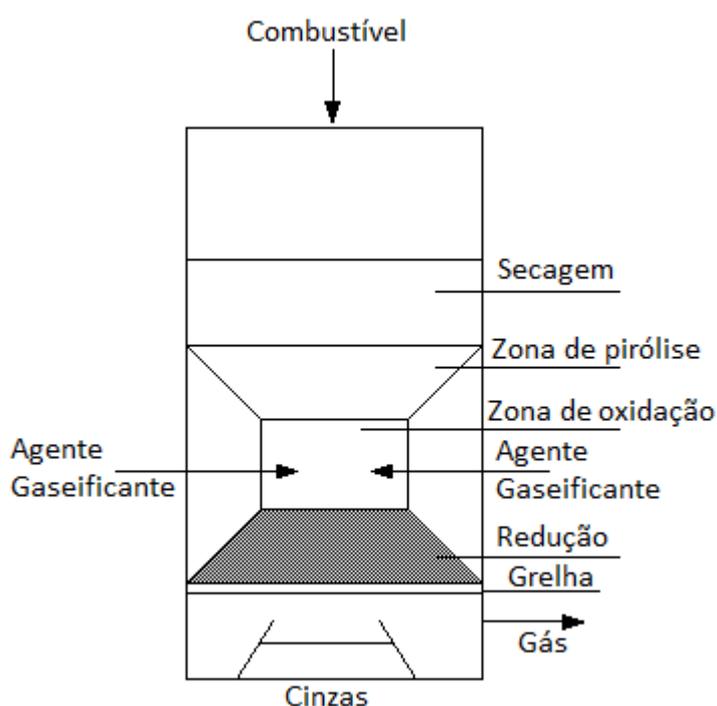


FIGURA 9. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO REATOR DE LEITO FIXO CONCORRENTE. FONTE: (MOURA, 2012)

A temperatura máxima do processo, num reator concorrente, ocorre na fase gasosa, na região de pirólise. O material sólido localizado logo acima desta região sofre pré-aquecimento e secagem, por troca de calor com a região de pirólise. Os produtos da pirólise passam forçadamente através da zona de combustão e encontram o combustível incandescente, destruindo termicamente o alcatrão formado e obtendo-se um gás limpo, porém de menor poder calorífico que o gás produzido no gaseificador contracorrente (HENRIQUES, 2009).

2.4.1.3 Gaseificador de Leito Fixo com Fluxo Cruzado

Nos gaseificadores de fluxo cruzado o gás produzido é retirado lateralmente da câmara de gaseificação, na mesma altura onde os agentes gaseificantes são injetados (FIGURA 10). A taxa de fornecimento de agente gaseificante neste tipo de reator é maior que em outros tipos de gaseificadores, devido a isto é criado uma zona de combustão com temperatura extremamente alta, com rápida liberação de gases.

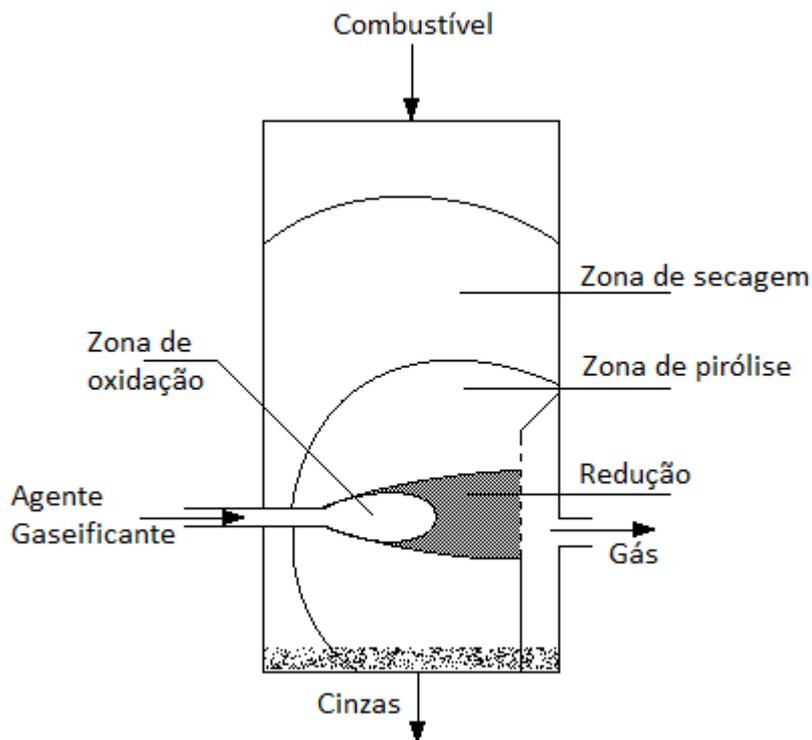


FIGURA 10. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FIXO DE FLUXO CRUZADO. FONTE: (RIBEIRO, 2007)

2.4.2 Gaseificador leito fluidizado

Nos reatores de leito fluidizado não há zonas distintas de reação. Possuem um leito isotérmico operando geralmente a 700-900 °C, abaixo das máximas temperaturas dos gaseificadores de leito fixo (RODRIGUES, 2008).

O objetivo principal dos gaseificadores de leito fluidizado é a conversão de biomassa ou qualquer outro material orgânico em um produto gasoso livre de alcatrão, com alta conversão de carvão e alta eficiência térmica. Estes reatores

estão sendo intensamente estudados, e apesar dos excelentes resultados ainda não são comercialmente aplicados devido ao elevado custo desta tecnologia.

Neste tipo de reatores as partículas dos combustíveis são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo de ar injetado, criando melhores condições de transferência de calor e homogeneidade de temperatura na câmara de reação. Nestas condições os voláteis estarão em contato com o leito aquecido contribuindo para uma gaseificação mais eficiente (CENBIO, 2002). O combustível sólido empregado deve ser alimentado em dimensões reduzidas para permitir a fluidização (HENRIQUES, 2009). Os reatores deste tipo possuem alta taxa de produção e troca de calor, porém são mais complicados de operar que os reatores fixos e por esta razão são normalmente utilizados em grande instalações (CENBIO, 2002).

Os gaseificadores de leito fluidizado possuem duas configurações básicas o de leito borbulhante e o de leito circulante. A diferença básica entre ambos é a velocidade com que o material atravessa o leito (CENBIO, 2002).

2.4.2.1 Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante

A velocidade de ascensão do fluxo de ar em um reator circulante é aproximadamente 5-10 m/s, permitindo melhor mistura do ar com o combustível (CENBIO, 2002), e a expansão do leito ocupa inteiramente o reator, conseqüentemente uma fração dos sólidos particulados é carregado junto com a corrente de gases para fora do reator. Esta fração é então capturada, através de um ciclone (FIGURA 11), e retorna ao reator (RODRIGUES, 2008).

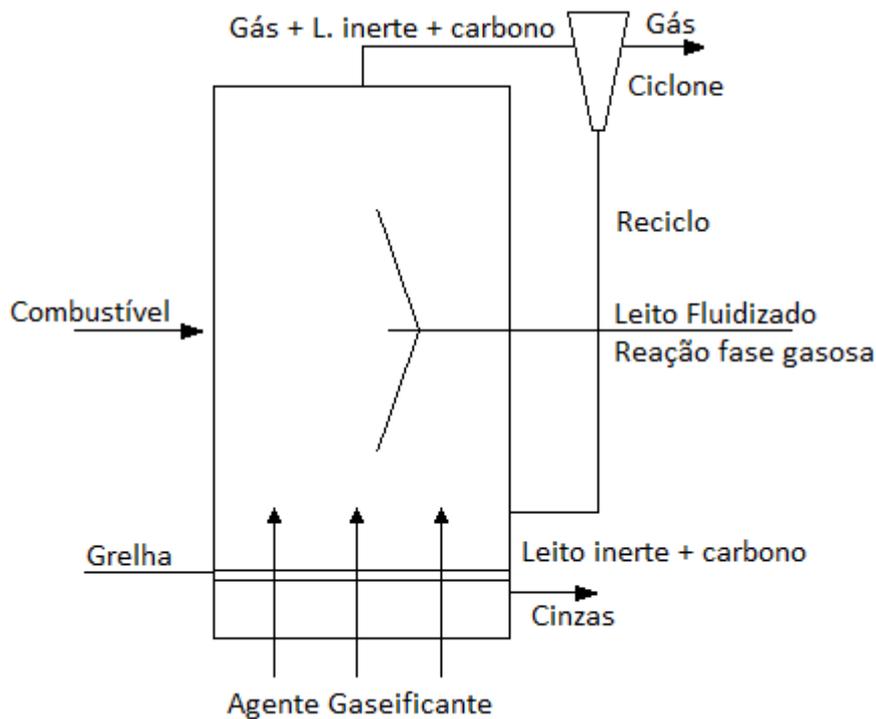


FIGURA 11. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE. FONTE: (MOURA, 2012)

2.4.2.2 Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante (BFG)

O gaseificador de leito borbulhante foi o primeiro gaseificador de leito fluidizado a ser projetado, com velocidade de fluidização de 1 m/s (CENBIO, 2002). Em um reator de leito borbulhante, a velocidade de ascensão do fluxo de ar é cerca de 2-3 m/s e a expansão do leito de partículas chega apenas à parte inferior do gaseificador. Partículas sólidas não são impulsionadas para fora do reator devido à baixa velocidade.

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante (BFG) é capaz de trabalhar com uma grande variedade de combustíveis, sendo o principal condicionante para o uso de determinado material é o seu tamanho (LIM e ALIMUDDIN, 2008). A capacidade de aplicação de combustíveis diferentes se deve à presença do leito inerte, que borbulha e mistura em regime turbulento sob a velocidade de injeção do agente de fluidização/gaseificante (FIGURA. 12). Sob tais condições de leito as partículas do combustível são capazes de reagir completamente devido à alta taxa de contato.

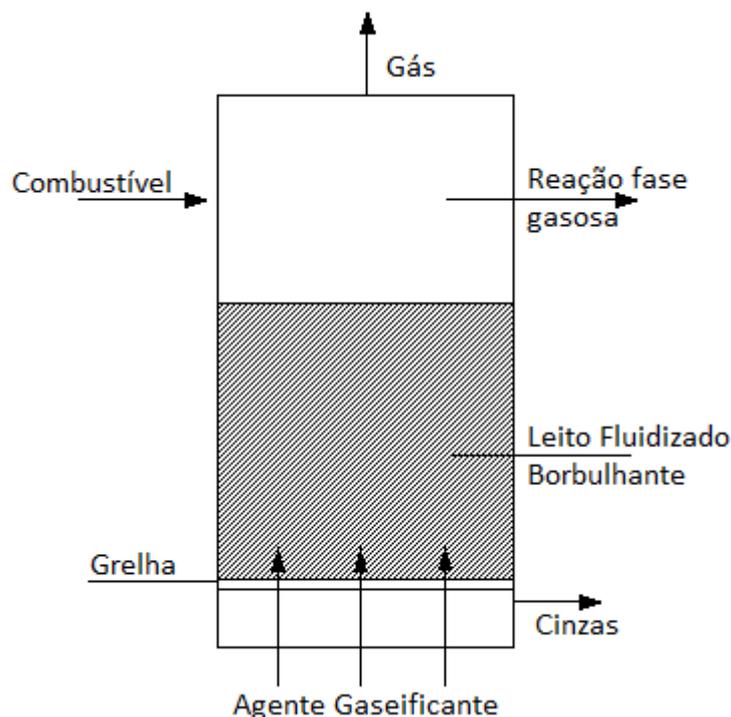


FIGURA 12. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE. FONTE: (MOURA, 2012)

De acordo com Lim e Alimuddin (2008) os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (BFG) possuem grande potencial para projetos de eletrificação rural, especialmente em países em desenvolvimento com economia baseada em agricultura, onde o abastecimento de biomassa (resíduos de agricultura e madeira) é abundante e o fornecimento de eletricidade de rede ainda não está disponível (LIM e ALIMUDDIN, 2008).

2.4.3 Gaseificador Horizontal de Grelhas Móveis

É um tipo de gaseificador que permite proporcionar condições específicas para cada processo, caracterizado pelo fato de que a movimentação homogênea dos resíduos no reator provocam num primeiro estágio, a baixas temperaturas e pressão, a secagem, pirólise e gaseificação, gerando gases combustíveis de uso industrial que, num segundo estágio, a altíssimas temperaturas, são queimados completamente em câmara de combustão especialmente projetada para gases pobres, fornecendo grande quantidade de calor.

A retirada dos gases da câmara de gaseificação é efetuada pela depressão provocada pelo efeito Venturi, ou seja, de sucção, gerado pela alta pressão de

insuflação de ar na câmara torcional, em um ângulo adequado em relação à linha de centro da câmara, a qual é alongada e de pequeno diâmetro numa razão comprimento/diâmetro maior do que 2.

Para realização do processo, o gaseificador (FIGURA 13) deve possuir a correia transportadora, o alimentador, a boca de alimentação, a câmara de gaseificação, o soprador, o conjunto de grelhas com grelhas fixas e móveis projetadas para essa finalidade, os transportadores inferiores com coletor de resíduos imersos em água, o tanque de água para resfriamento e vedação, as centrais hidráulicas, a central pneumática, o conjunto de registros com atuadores pneumáticos e posicionadores, os dutos de ar com aberturas, os dutos de recirculação de gases de alta temperatura, os dutos de recirculação de gases de média temperatura, os dutos de admissão de ar, duto de gás, a chaminé, gaveta e seus pistões de acionamento, conjunto catalisador com suas placas, gaveta e seus pistões, a câmara de combustão torcional e o controlador, e toda a instrumentação básica composta de: transmissor de pressão, transmissor de temperatura, chave de nível, sensores de chama, termômetro, transmissor de temperatura, analisador e transmissor de O_2 e CO , transmissor do sistema que está sendo servido pelos gases gerados, conversores de frequência, chaves fim de curso, válvulas solenoides e malhas de controle.

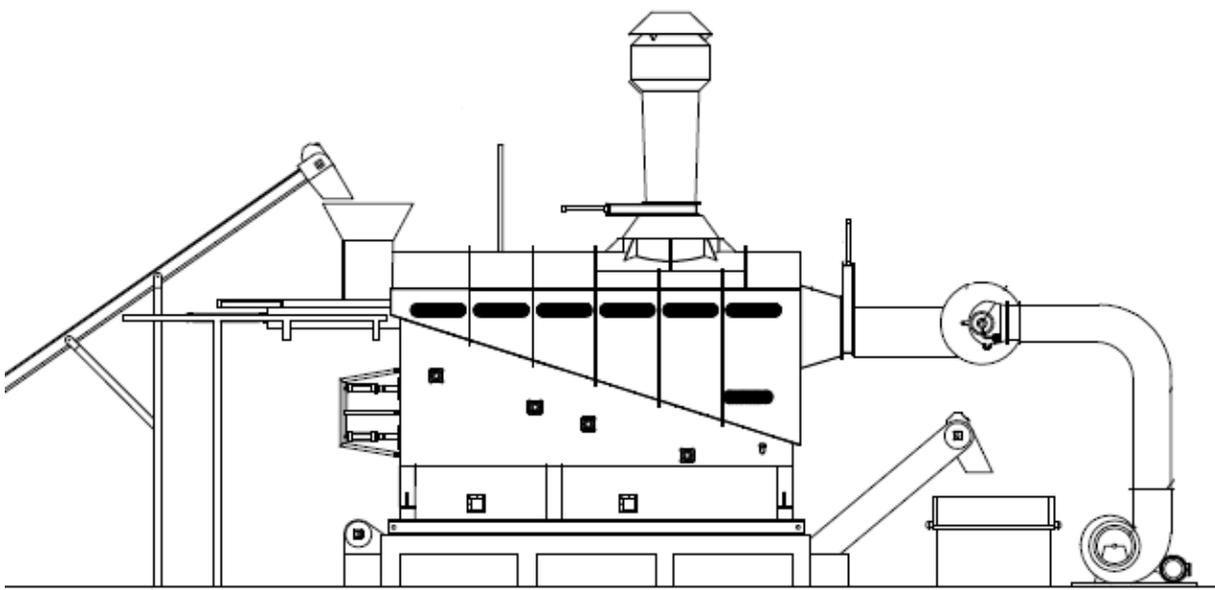


FIGURA 13. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO GASEIFICADOR HORIZONTAL DE GRELHAS MÓVEIS. FONTE: (LOPES, 2012)

Neste sistema podem ser utilizados os resíduos sólidos urbanos ou blendas de resíduos das mais variadas composições e proporções, incluindo pneus inservíveis, gerando gases combustíveis, com a finalidade de obtenção de energia térmica, que pode ser injetada na zona de combustão do queimador original de fornos industriais, ou em pré-calcinador para fabricação de clínquer.

Na FIGURA 14 apresenta-se a composição típica de gás de síntese de acordo com os tipos de gaseificadores empregados utilizando como combustível a biomassa (madeira).

Tipo de gaseificador		Agente gaseificante	Composição média do gás de síntese (%)					Poder calorífico (MJ/Nm ³)	Qualidade do gás	
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		Alcatrão	Particulados
Leito fixo	Co-corrente	Ar	17	21	13	1	48	5,7	Boa	Mediana
	Co-corrente	O ₂	32	48	15	2	3	10,4	Boa	Boa
	Contracorrente	Ar	11	24	9	3	53	5,5	Baixa	Boa
Leito fluidizado		Ar	9	14	20	7	50	5,4	Mediana	Baixa

FIGURA 14. QUADRO COM A COMPOSIÇÃO MÉDIA, PODER CALORÍFICO E QUALIDADE DO GÁS DE SÍNTESE PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA EM DIFERENTES TIPOS DE REATORES. FONTE: (FONSECA, 2009)

2.5 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS - POLUENTES

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos. Os poluentes lançados diretamente na atmosfera pela fonte que os produziu são chamados de poluentes primários; aqueles formados na atmosfera por reações químicas que ocorrem entre os poluentes primários e os constituintes naturais do ar são chamados de poluentes secundários (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

De acordo com MAGALHÃES “os poluentes atmosféricos são principalmente gases, formados por substâncias gasosas e vapores, e material particulado, formado por substâncias sólidas e líquidas em suspensão, e têm sido alvo de inúmeras pesquisas científicas e de regulamentações legais para o controle do mesmo, devido aos impactos que causam sobre a atmosfera, vegetação, saúde humana, animais e materiais” (MAGALHÃES, 2005).

A emissão de poluentes atmosféricos durante a combustão de determinado combustível ocorre essencialmente através de: a) compostos que não foram queimados, cujos índices de emissão dependem do sistema de queima (equipamento e processo); b) poluentes cuja formação e emissão dependem da quantidade dos respectivos elementos precursores presente no combustível utilizado (ARAÚJO, 2008). A FIGURA 15 demonstra um diagrama simplificado com alternativas de produtos diferentes a partir dos mesmos reagentes.

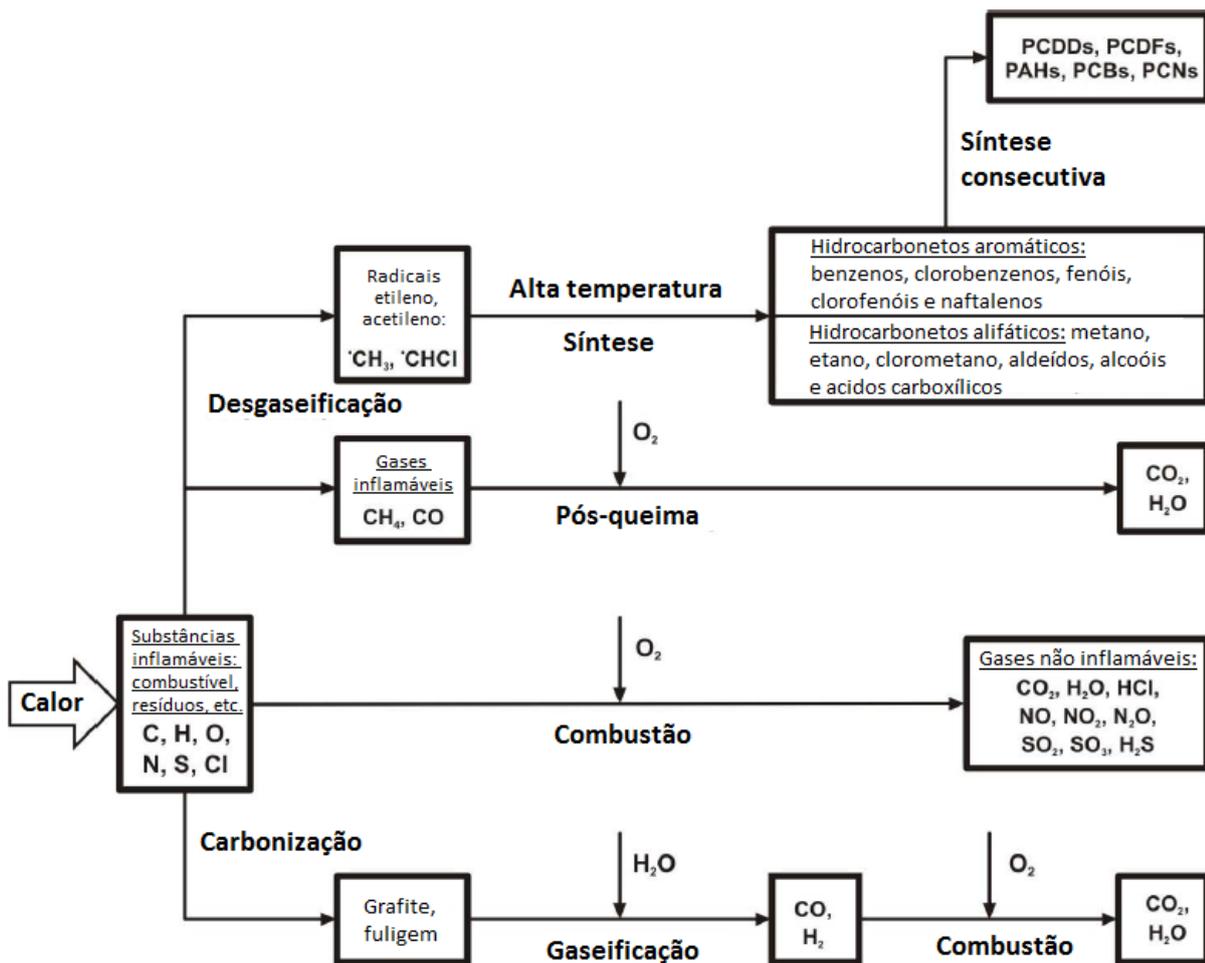


FIGURA 15. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DA FORMAÇÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SUBSTÂNCIAS INFLAMÁVEIS SÓLIDAS. FONTE: (WIELGOSINSKI, 2012).

Durante um processo de combustão completa teoricamente todo carbono do combustível deve ser transformado em CO_2 , todo hidrogênio em H_2O , e todo enxofre, quando existir, em SO_2 (BENSON, 1981). Entretanto quando a combustão não é completa os produtos formados podem conter parte do combustível não oxidado, como carbono, fuligem e gases, entre estes hidrocarbonetos policíclicos

(como dioxinas e furanos), hidrocarboneto leves (como C_xH_y), H_2 e CO . (GONÇALVES, 2007).

Durante a destruição térmica de RSU podem ser gerados diversos compostos, pois além da combustão não ser totalmente completa, a composição dos RSU é bastante diversificada. Durante o tratamento térmico de resíduos podem ser gerados além de vapor d'água, CO_2 e SO_x , o HCl , o HF , o CO , o NO_x , o material particulado (partículas finas quase sempre com sílica), os metais — em particular Cd , Hg , As , V , Cr , Co , Cu , Pb , Mn , Ni e Tl , entre outros — e as substâncias orgânicas (como dioxinas) na forma gasosa ou aderidas também ao material particulado. Também são gerados rejeitos (cinzas volantes e escórias⁴) de materiais inorgânicos nos RSU que não participam das reações de combustão (FEAM, 2012).

2.5.1 Material Particulado

O material particulado (MP), também conhecido como aerossol atmosférico é uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, que variam de tamanho (de nanômetros a micrômetros), composição e origem, constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera (MAGALHÃES, 2005; YAO *et al.*, 2009; ALBUQUERQUE, 2010). Elas são originadas tanto como partículas primárias, através da emissão direta de uma fonte ou como partículas secundárias, através da formação *in situ* na fase gasosa (ALBUQUERQUE, 2010).

Devido à elevada complexidade e aos diversos tamanhos das partículas na determinação dos efeitos adversos sobre a saúde humana e ao meio ambiente, diversos termos podem ser utilizados para designar o material particulado: poeira e fuligem referem-se a sólidos enquanto os termos névoa e neblina referem-se a líquidos (MAGALHÃES, 2005).

O tamanho das partículas caracterizado por meio da análise do diâmetro é um importante parâmetro físico na determinação das propriedades, efeitos e destino dessas partículas (MAIOLI, 2011). O material particulado pode ser dividido,

⁴ As cinzas volantes são as partículas sólidas de pequena dimensão arrastadas pelos gases e são normalmente retidas em sistemas de filtragem; as escórias são os materiais que ficam retidos no forno (Feam, 2012).

basicamente, em duas modas (FIGURA 16) definidas por intervalos de tamanho onde se tem maior concentração de partículas: a moda das partículas finas, menores que 2,5 μm de diâmetro aerodinâmico e a moda de partículas grossas, maiores que 2,5 μm (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

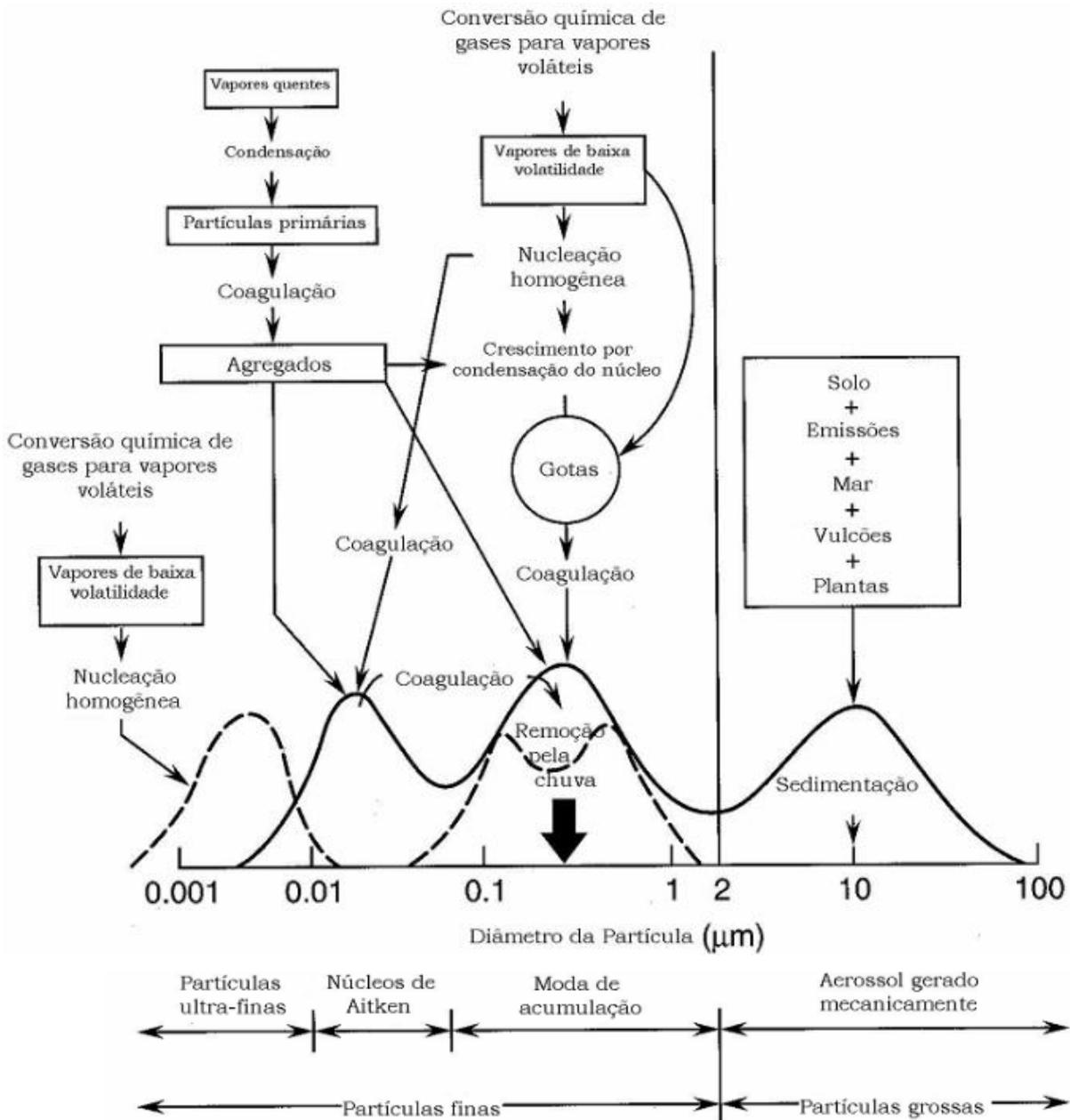


FIGURA 16. ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DO MATERIAL PARTICULADO. (ALBUQUERQUE, 2010)

As partículas finas formam-se principalmente por meio de reações químicas ou a partir da coagulação de partículas ainda menores. O conteúdo orgânico destas partículas normalmente é maior que em partículas grossas (MAGALHÃES, 2005). A moda fina contém partículas primárias geradas principalmente por processos de

combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases, como por exemplo, a formação de sulfatos a partir de SO_2 (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007; MAIOLI, 2011).

Os materiais particulados pertencentes à moda de partículas finas podem ser classificadas como moda das partículas ultra-finas, moda dos núcleos de Aitken e moda de acumulação. As Partículas ultrafinas, que representam o material particulado de diâmetro aerodinâmico menor que 10 nm estão recentemente atraindo atenção de cientistas visto as evidências dos efeitos toxicológicos destas partículas na saúde humana. (MAIOLI, 2011).

As partículas dos núcleos de Aitken tem curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física. A maioria dos núcleos de Aitken começa seu tempo de vida na atmosfera como partículas primárias e materiais secundários condensam sobre elas quando as mesmas são transportadas pela atmosfera. Os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação. Os processos combustivos são as principais fontes dos núcleos de Aitken (ALBUQUERQUE, 2010; MAIOLI, 2011).

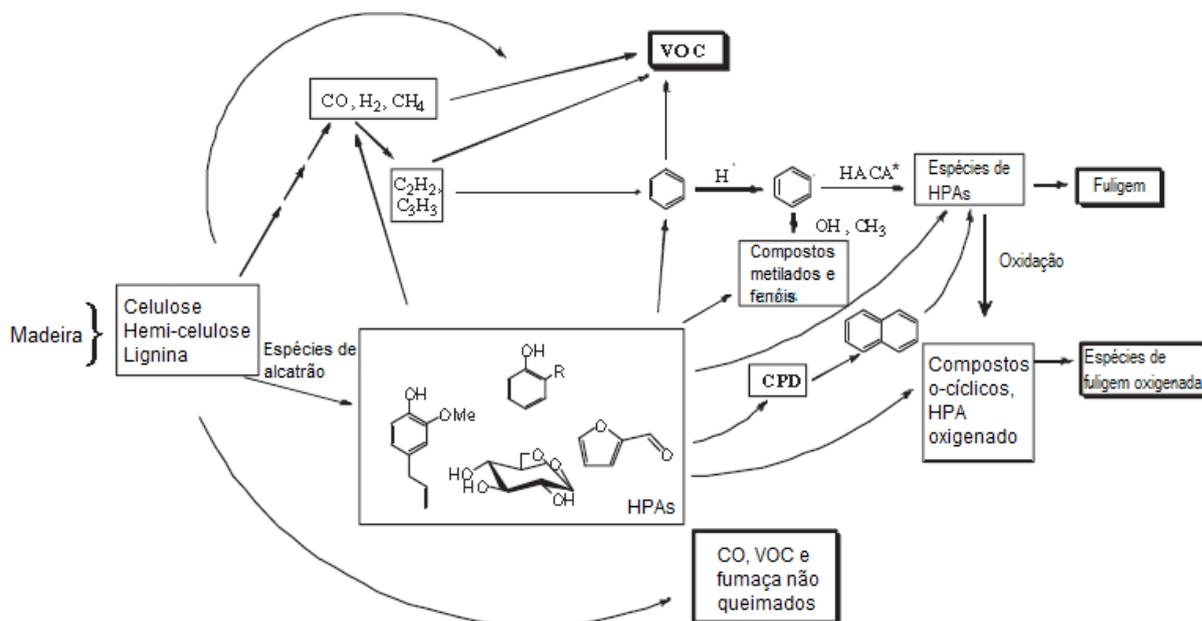
Partículas da moda de acumulação (0,08 a 1-2 μm) são normalmente geradas pela condensação heterogênea de vapores de baixa volatilidade em partículas já existentes e pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação ou, mais provavelmente, pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação e a moda de acumulação (ALBUQUERQUE, 2010). Chama-se nucleação o processo que ocorre quando as moléculas gasosas se agregam formando aglomerados. Se o raio deste aglomerado atingir um raio crítico, este se torna estável, originando uma partícula. A coagulação ocorre quando duas partículas colidem devido a movimentos relativos entre as duas e se juntam formando partículas maiores, fazendo com que haja uma redução na concentração em número, porém uma conservação na concentração em massa das partículas da atmosfera (MAIOLI, 2011).

A moda grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007). As partículas pertencentes à moda grossa possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies

podem se misturar a elas por meio de troca de massa com fase gasosa. Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente removidas pelo processo de lavagem atmosférica através da precipitação. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos como poeira e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grossa (MAIOLI, 2011). A composição das partículas grossas é similar às encontradas na crosta terrestre, visto que grande parte das mesmas pode ser gerada naturalmente (erupções e ressuspensões), com elevada concentração de alumínio, ferro, cálcio, silício e oxigênio, na forma de óxidos e silicatos (MAGALHÃES, 2005).

As emissões de material particulado praticamente ocorrem apenas na combustão de combustíveis sólidos, ela pode ocorrer também durante a queima de combustíveis líquidos, porém em um grau bem pequeno. Já na combustão de gases praticamente não ocorre a emissão de particulados (WIELGOSINSKI, 2012).

Como demonstrado na FIGURA 17, a emissão de partículas durante um processo de combustão encontra-se, em parte, associada à emissão de compostos não queimados (WILLIAMS, 2012). Como tal, pode ser resultado de uma temperatura de combustão insuficiente, de uma mistura ar/combustível deficiente ou de um tempo de residência do combustível, na zona de queima, demasiadamente curto (ARAÚJO, 2008). A emissão de particulados pode ocorrer pelo arraste de cinzas produzidas pelos elementos não inflamáveis inorgânicos presentes no combustível. A emissão de MP é maior quanto melhor é a oxigenação da zona de combustão e quanto maior é a velocidade do ar observada neste local. O principal componente das partículas sólidas arrastadas pelo fluxo de ar é o dióxido de sílica (SiO_2), que carregam diversos elementos como metais, carbono elementar (fuligem), assim com produtos adsorvidos da combustão incompleta e da síntese secundária fora da zona de chama (WIELGOSINSKI, 2012).



*HACA (hydrogen abstraction/carbon addition) - abstração de hidrogênio e adição de espécies com carbono, para formar fuligem

FIGURA 17. ESQUEMA DAS ROTAS DE FORMAÇÃO DE FULIGEM E COMPOSTOS VOLÁTEIS NÃO QUEIMADOS A PARTIR DA COMBUSTÃO DA MADEIRA. (WILLIAMS *et al.*, 2012)

Os vapores orgânicos e inorgânicos também podem formar MP através de nucleação e condensação como o resfriamento do gás após a exaustão (GUSTAFSSON, LIN e STRAND, 2011).

De acordo com Maioli, (2011), o negro de fumo (*black carbon*) consiste de partículas emitidas predominantemente por queima de biomassa e combustíveis fósseis, cujos diâmetros variam entre 5 nm a 20 nm. Ao serem formadas, elas coagulam rapidamente, formando estruturas mais compactas e atingindo diâmetros de dezenas de nanômetros. Por ter uma estrutura muito complexa, há ainda incerteza se existe apenas o carbono elementar em sua composição, ou talvez contenha também o carbono orgânico (MAIOLI, 2011).

GUSTAFSSON *et al.*, (2011), analisaram a emissão de MP presente no gás produzido (gás de síntese) durante a gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado. Os gaseificadores exibiram a emissão de MP fino (<0,5 μm) e grosso (>0,5 μm). Comparando a concentração em massa das partículas da moda grossa a concentração em massa das partículas da moda fina verificou-se que a última apresentou-se mais baixa em todos os gaseificadores. As amostras de particulado possuíam uma composição inorgânica semelhante, indicando a origem das cinzas e do material do leito de magnesita usado nos gaseificadores (GUSTAFSSON, LIN e STRAND, 2011). YOSHIIE *et al.*, 2013, também verificou a presenças das duas

modas de partículas na gaseificação de resíduos sólidos urbanos. Partículas maiores consistiam basicamente de cinzas com carbono não queimado, enquanto as partículas menores consistiam de fuligem com depósitos minerais. A presença de particulados no gás de síntese pode gerar problemas na utilização do gás para fins mais nobres, como é o caso de células a combustível, pois o MP pode resultar na corrosão e degradação dos materiais eletródicos das células de combustível (YOSHII *et al.*, 2013).

O primeiro efeito visível da emissão de MP é a deposição de partículas, principalmente fuligem (formada em altas temperaturas e baixas concentrações de O_2), que podem provocar descoloração, corrosão e decomposição dos materiais sobre os quais estão depositadas. Além disso, as partículas de fuligem podem aquecer a atmosfera diretamente pela absorção de luz e indiretamente pela formação de nuvens. Em razão deste aquecimento, alguns pesquisadores argumentam que diminuir a emissão de fuligem é uma estratégia melhor para conter o aquecimento global do que reduzir as emissões de CO_2 (GONÇALVES, 2007).

O MP pode afetar a saúde humana de diversas maneiras através irritação dos olhos e das vias respiratórias, agravamento de doenças crônicas do aparelho respiratório, redução da capacidade pulmonar, entre outros (MAGALHÃES, 2005). Enquanto a dimensão e a densidade influenciam no grau de profundidade com que as mesmas penetram no sistema respiratório, ou seja, a sua capacidade em alcançar os pulmões, a sua composição química determina a extensão dos impactos que estas terão nos tecidos destes órgãos (ARAÚJO, 2008).

De acordo com a sua dimensão os materiais particulados podem ser classificados como partículas totais em suspensão (conhecido como PTS – d_a^5 com menos de $30 \mu m$ ou $100 \mu m$), partículas inaláveis (PI_{10} ou seja, com $d_a < 10 \mu m$), e as partículas inaláveis finas ($PI_{2.5}$ nomeadamente com $d_a < 2,5 \mu m$) e fumaça (CETESB, 2012).

O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores que $10 \mu m$) é constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros) e água (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

⁵Diâmetro aerodinâmico

As partículas inaláveis finas, possuem superfície específica maior que as demais partículas, o que aumenta a sua capacidade de adsorver e transportar poluentes tóxicos e carcinogênicos, como os ácidos, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (MAGALHÃES, 2005). Diversos estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde mostram que a exposição ao particulado mais fino pode causar mortes prematuras e problemas respiratórios, pois é esta a fração que atinge as vias respiratórias inferiores (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

Os governos estaduais e suas respectivas agências ambientais vêm regulamentando as emissões de uma variedade de fontes de degradação. As legislações nacional e estadual estabelecem critérios de qualidade do ar considerando apenas a concentração e a granulometria do material particulado sem, no entanto, considerar a sua composição química (QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

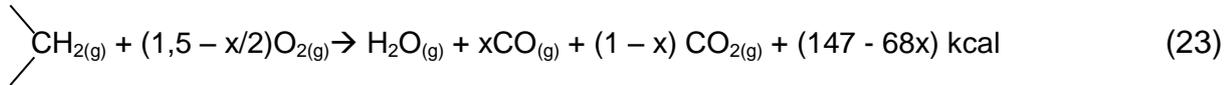
2.5.2 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) é normalmente formado durante a combustão incompleta de combustíveis. Seus efeitos tóxicos estão normalmente relacionados à sua ligação com a hemoglobina (Carboxi-hemoglobina), o que impede sua ligação com as moléculas de oxigênio, causando hipóxia tecidual (PINA e FURLAN, 2007).

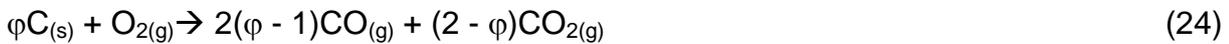
Assim como a emissão de MP e a emissão de outros poluentes, a variação dos níveis de carbono não queimado num processo de combustão, traduzível nas respectivas emissões de CO e compostos orgânicos voláteis (VOC), encontra-se fortemente dependente dos parâmetros operacionais (tempo de residência do combustível a temperaturas elevadas, granulometria dos combustíveis utilizados, distribuição de ar no reator, etc.) (ARAÚJO, 2008).

O monóxido de carbono é o composto orgânico de queima mais lenta, ou seja, a taxa de formação do monóxido de carbono no processo de combustão é maior que a taxa de sua oxidação a CO₂, e, portanto, é considerado um subproduto da oxidação de hidrocarbonetos (EQUAÇÃO 23), mesmo em temperaturas muito elevadas. Apesar disso, a reação de ignição é bastante rápida, com um tempo de

vida da ordem de alguns décimos de segundo. Visto que a reação é exotérmica, a mistura de reação é intensamente autoaquecida (BENSON, 1981).



Durante a combustão de combustíveis sólidos, o CO pode ser emitido como um composto orgânico volátil, formado como produto intermediário nas reações heterogêneas (Eq. 24, 25 e 26), ou nas reações homogêneas em fase gasosa (Eq. 27 e 28) (SEDDIGHI K *et al.*, 2013).



Em condições de combustão convencionais, a liberação de compostos voláteis e oxidação do combustível são os principais fatores para a formação de CO. No entanto, as reações de gaseificação (Eq.25 e 26), a reação de deslocamento de água (Eq. 27), e a dissociação de CO₂ (Eq. 28) podem afetar a formação de CO (SEDDIGHI K *et al.*, 2013).

Considerando que a reação de deslocamento de água-gás (Eq. 27) em misturas contendo hidrogênio é equilibrada, a proporção de CO para o CO₂ pode ser dada pela EQUAÇÃO 29 (CARETTO, 1973).

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = K^{-1} \frac{[\text{H}]}{[\text{OH}]} \quad (29)$$

As concentrações dos elementos dados na EQUAÇÃO 29 não são as concentrações finais de equilíbrio para o sistema. Equilíbrio parcial significa que algumas das reações que ocorrem em um sistema são tão rápidas que as suas taxas de consumo e formação de reagentes são essencialmente iguais, e as relações de equilíbrio podem ser utilizadas para essas reações. Tais equações não

emitirão menores quantidades de SO₂. Na TABELA 3 apresentam-se os combustíveis mais comuns e seus respectivos conteúdos de enxofre.

TABELA 3. CONTEÚDO DE ENXOFRE EM DIFERENTES COMBUSTÍVEIS

Tipo de combustível	Conteúdo de enxofre
Combustíveis gasosos (GLP e GNL)	Abaixo de 0,01%
Óleo diesel	Abaixo de 0,05%
Gasolina	Abaixo de 0,005%
Óleo combustível	0,2 - 0,3%
Madeira	0,02 – 0,04%
Carvão	0,1 – 4,5%
Linhita	0,4 – 6,5%
Coque	0,2 – 1,0%
Resíduos sólidos urbanos	0,2 – 0,6%

FONTE: (WIELGOSIŃSKI, 2012)

Durante o processo de combustão o enxofre pode ser facilmente oxidado para o dióxido de enxofre, de acordo com a EQUAÇÃO 31.



De acordo com WIELGOSIŃSKI (2012), a conversão para SO₂ pode chegar a 95% do enxofre presente no combustível. A presença da fração não combustível contendo algum metal no material queimado poderá resultar na oxidação catalítica parcial do SO₂ formando trióxido de enxofre (Eq.32).



Em altas temperaturas, em condições de baixas concentrações de oxigênio e na presença de hidrogênio (como é o caso das reações de gaseificação), o enxofre contido no combustível pode ser reduzido a sulfeto de hidrogênio de acordo com a EQUAÇÃO 33 (WIELGOSIŃSKI, 2012).



Entretanto, o H₂S, também conhecido como gás sulfídrico, é um gás bastante inflamável e em estágios posteriores pode ser facilmente oxidado a dióxido de enxofre e água (Eq. 34).



Apesar da formação de SO_3 e H_2S durante os processos combustivos, durante o monitoramento dos gases de exaustão, estes elementos poderão ser encontrados apenas em quantidades traços (bem abaixo de 1% do total de emissões de compostos de enxofre), sendo o SO_2 o principal poluente emitido (WIELGOSIŃSKI, 2012).

A emissão de SO_2 durante a combustão está diretamente relacionada ao teor de cálcio (Ca) presente nas cinzas e à temperatura de operação. O cálcio das cinzas atua como adsorvente de SO_2 através de 3 rotas de reações (EQUAÇÕES 35 a 43) (COLLAR, 2001), através de reações envolvendo a calcinação do CaCO_3 a CaO e a sua posterior sulfatação a CaSO_4 , e a temperatura ótima para a retenção do enxofre é de aproximadamente $830\text{ }^\circ\text{C}$ (ARAÚJO, 2008). Espera-se, portanto, que na gaseificação (incineração ou pirólise) de resíduos com altos teores de cálcio, como os de origem animal, emitam menores concentrações SO_2 .

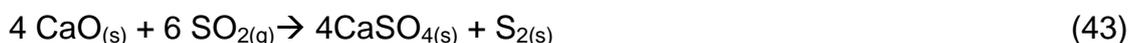
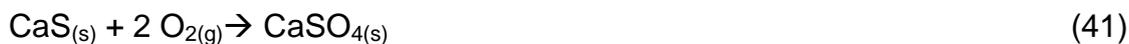
1ª. Rota: Oxidação do SO_2 a SO_3



2ª. Rota: Formação do CaSO_3



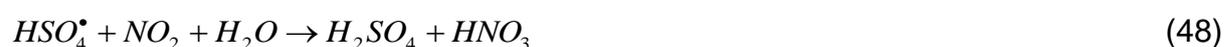
3ª. Rota: Formação de misturas CaS/CaSO_4



A adsorção de SO_2 via rota 1 é mais rápida que via rota 2. As reações da 3ª. rota inicia-se pela formação de sulfito de cálcio a partir da captura do SO_2 pelo CaO em $300\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Esta reação torna-se mais rápida acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ parte do sulfito de cálcio se decompõe formando sulfeto (CaS) e sulfato de cálcio (CaSO_4), na proporção de 1:3. Essa estequiometria de reação mantém-se até aproximadamente $900\text{ }^\circ\text{C}$. Para temperaturas maiores, o sulfeto de

cálcio, gerado pela decomposição do sulfito de cálcio, e o óxido de cálcio disponível, reagem com o SO₂ havendo deposição de enxofre (COLLAR, 2001).

A liberação deste poluente (SO₂) na atmosfera pode provocar a formação de chuva ácida, juntamente com os óxidos de nitrogênio, através da hidratação do dióxido de enxofre. A oxidação do SO₂ pode ocorrer segundo as EQUAÇÕES 46, 47, 48, 49 e 50 (GODINHO, 2006).



2.5.4 Óxidos de Nitrogênio

São sete os óxidos de nitrogênio que podem ser encontrados nas emissões gasosas de um processo de combustão (NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ e NO₃). Para fins de análise de emissões atmosféricas de equipamentos de combustão apenas o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) possuem relevância, pois os demais ocorrem em concentrações de equilíbrio extremamente baixas (GODINHO, 2006). As rotas de formação dos óxidos de azoto (nitrogênio) resumem-se a 3 vias essenciais (ARAÚJO, 2008).

Mecanismo térmico: A Formação de NO_x térmico, ocorre através da combinação do nitrogênio molecular com o oxigênio do ar de combustão (mecanismo de Zeldovich proposto em 1943) (EQUAÇÕES 52 e 53), regiões de maior temperatura no equipamento de combustão, acima de 1300 -1400 °C (ARAÚJO, 2008; WIELGOSIŃSKI, 2012). Em um primeiro estágio (EQUAÇÃO 51) ocorre a decomposição do oxigênio molecular para duas moléculas de oxigênio atômico ativos, resultados do contato com uma molécula inerte de alta energia ("M", ex.: molécula da parede metálica quente da câmara de combustão), que atua como catalisador (WIELGOSIŃSKI, 2012).



As moléculas atômicas de oxigênio atacam as moléculas de nitrogênio e o NO é formado.



Paralelamente os átomos de nitrogênio ativos atacam as moléculas de oxigênio (O_2), e também formam NO e átomos de oxigênio ativos.



Em misturas combustíveis ricas onde a concentração de radicais hidroxila é significativa, maior que a concentração de átomos de hidrogênio e oxigênio ($\text{OH} \gg \text{H} > \text{O}$) pode ser considerada também a formação de NO pela EQUAÇÃO 54 (WIELGOSIŃSKI, 2012).



A velocidade de reação de oxidação do N_2 aumenta sensivelmente a temperaturas superiores a 1540 °C, sendo este o fator dominante da reação, mais do que a presença de oxigênio (GODINHO, 2006). A forte dependência da formação de NO térmico da temperatura sugere, como estratégia para controlar sua formação em sistemas de queima, a manutenção de temperaturas mais baixas (MARTINS e FERREIRA, 2010).

Mecanismo combustível: A Formação de NO_x combustível, ocorre a partir do nitrogênio presente nos combustíveis utilizados. Durante a desvolatilização e pirólise, o nitrogênio do combustível, ligado aos compostos orgânicos, é fracionado em nitrogênio associado ao resíduo carbonáceo e nitrogênio volátil, libertado sob a forma de HCN ou NH_3 , os quais, a altas temperaturas, reagem originando NO_x ou N_2O (ARAÚJO, 2008).

Essa via é a principal no processo de gaseificação em que ocorre a formação de precursores a partir do combustível, durante a etapa de pirólise, estes quando passam por um processo de combustão podem acarretar na formação dos NO_x (SCHÄFER e BONN, 2000).

A tendência de formação de amônia (NH₃) e ácido cianídrico (HCN) depende dos parâmetros de funcionamento dos processos térmicos (MARTINS e FERREIRA, 2010).

A partir do NH₃ segue-se a rota da EQUAÇÃO 55 (favorecida em temperaturas entre 650 °C e 750 °C).



O HCN é a espécie intermediária formada em maior concentração, entretanto a rota seguida depende do ambiente reacional.

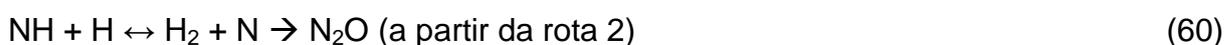
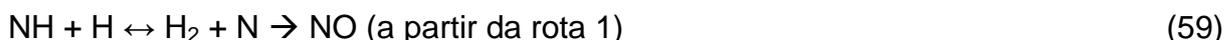
Rota 1: Chamas pobres em combustível, EQUAÇÕES 56 e 57.



Rota 2: Chamas ricas em combustível, EQUAÇÕES 58, 59 e 60.



As espécies aminas formadas podem seguir duas vias de reação (EQUAÇÕES 61 e 62), dependendo da disponibilidade de agente oxidante no ambiente de combustão (MARTINS e FERREIRA, 2010).



O hidrogênio é um elemento importante na conversão do azoto (nitrogênio do combustível) em NH₃ e HCN, no entanto os mecanismos de reação para a formação destes compostos ainda permanecem desconhecidos (CHANG, XIE e XIE, 2006).

Mecanismo imediato (*prompt*): A formação de NO_x imediato, ocorre através da reação de nitrogênio atmosférico com radicais de hidrocarbonetos e da consequente formação de compostos nitrogenados intermediários (como HCN), que posteriormente são oxidados a NO (ARAÚJO, 2008).

O mecanismo de Fenimore (1971) foi o primeiro a descrever a formação de NO imediato. De acordo com o mecanismo é os radicais CH_i ($i = 0,1,2$) são atacados por N_2 , formando espécies cianidas (EQUAÇÕES 63, 64, 65 e 66). Visto que a concentração de CH_i decresce em condições de excesso de ar, o NO imediato é muito importante sob condições estequiométricas e condições ricas em combustível (MARTINS e FERREIRA, 2010).



A taxa de formação do óxido nítrico neste mecanismo é bastante elevada, entretanto a quantidade de NO formado é relativamente pequena (WIELGOSIŃSKI, 2012).

A EQUAÇÃO 63 representa a reação mais importante de iniciação do mecanismo de Fenimore. A formação do NO imediato pode ser a fonte dominante de NO sob condições caracterizadas por temperatura comparativamente baixa e tempo de residência curto (MARTINS e FERREIRA, 2010).

Geralmente durante a combustão de combustíveis, especialmente os sólidos, a grande quantidade de óxido de nitrogênio produzido é através do mecanismo combustível (contribuição de 80-90%). O mecanismo térmico só começa a contribuir para a formação de NO_x após a temperatura exceder $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, normalmente não excede 10-20%. Entretanto com a elevação da temperatura há também o aumento da contribuição. Já o mecanismo imediato contribui com apenas 1-5% de formação do NO_x (WIELGOSIŃSKI, 2012).

Nos anos mais recentes, um 4º mecanismo tem sido proposto, o mecanismo de formação de NO a partir de óxido nitroso (N_2O). Durante a combustão em baixas temperaturas de misturas combustíveis pobres com baixo excesso de ar, há a formação de N_2O . A síntese de óxido nitroso ocorre de acordo com vários possíveis rotas, uma delas requer, assim como no mecanismo térmico, o contato com uma molécula inerte de alta energia " M ", EQUAÇÃO 67 (WIELGOSIŃSKI, 2012).





As reações 68, 69 e 70 mostram que a síntese do N_2O pode ocorrer fora da zona de combustão com a participação de NO previamente formado na presença de inúmeros radicais.

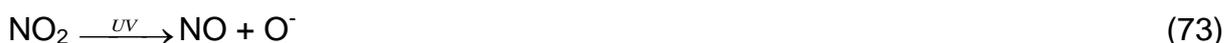
As reações de formação do NO_x ocorrem com a participação de espécies ativas como hidrogênio, oxigênio ou monóxido de carbono de acordo com as EQUAÇÕES (71, 72 e 73).



As reações de formação do NO_x a partir do N_2O acontecem relativamente rápidas em temperaturas abaixo de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma área de boa oxigenação da zona de combustão (WIELGOSIŃSKI, 2012).

Cammarota *et al.* (2013), estudaram as emissões da combustão de lodo de esgoto semi-seco e verificaram que as emissões de NO_x podem ser amplamente relacionadas com a acumulação de cinzas no leito que promovem a catálise da formação de NO_x (CAMMAROTA *et al.*, 2013).

Assim como os óxidos de enxofre, os óxidos de nitrogênio contribuem para a formação da chuva ácida (EQUAÇÕES 49 e 50). Outro efeito da influência dos óxidos de nitrogênio é na produção do *smog* fotoquímico (poluição do ar em áreas urbanas), que ocorre quando os NO_x e compostos orgânicos voláteis reagem na presença de luz solar (EQUAÇÕES 74 a 77). Seu principal produto é o ozônio troposférico que é perigoso para saúde humana, com efeitos como tosse, desconforto e diminuição da capacidade pulmonar, diferente do que forma a camada protetora da Terra, o ozônio estratosférico (VIEIRA, 2009).



2.5.5 Metais Tóxicos

Metais pesados aparecem nos efluentes de diversos processos de combustão, e sua liberação no meio ambiente é regulamentada por lei. Eles são assim denominados por possuírem altas densidades em comparação com os demais materiais. Apesar de normalmente estarem associados a matrizes sólidas (cinzas e carvão) os metais pesados podem ser levados à atmosfera na forma gasosa ou então associados à emissão de particulados (adsorvidos sobre a superfície do material) (MAGALHÃES, 2005).

O resíduo sólido urbano contém diversos metais pesados, como o Pb, Cd, Hg, Zn, etc. Entretanto, durante a incineração/gaseificação do RSU uma atenção especial é dada aos metais cádmio, cromo, chumbo e mercúrio devido à sua elevada toxicidade (LIMA e BACHMANN, 2002).

Durante a incineração os metais pesados reagem com oxigênio ou cloro formando óxidos metálicos ou cloretos metálicos. Algumas espécies com baixa volatilidade permanecem no leito e nas cinzas. Por outro lado, os vapores metálicos de elevada volatilidade, que são carregados juntamente com os gases de exaustão, e geram condensados durante o arrefecimento das emissões. Este processo de condensação do vapor inclui a nucleação homogênea e a condensação heterogênea. A reatividade dos metais pesados resultado do aquecimento durante o processo de combustão, aumenta as interações químicas, a vaporização, a condensação, a coagulação e a deposição destes elementos (WEY *et al.*, 2001).

Algumas experiências mostraram que a umidade afeta a distribuição, o particionamento e especiação de alguns metais pesados, especialmente os semi-voláteis, tais como o chumbo (Pb), o zinco (Zn) e cobre (Cu), nos mais voláteis, tais como o mercúrio (Hg) e, nos menos voláteis tais como cromo (Cr) e níquel (Ni) o impacto foi menor (MENG *et al.*, 2012).

A presença de enxofre estabiliza diversos metais como sulfatos em baixas temperaturas, entretanto esta influência torna-se insignificante em temperaturas acima de 800 °C (VERHULST *et al.*, 1995).

Verhulst *et al.*(1995) verificaram que em condições comuns de incineração, o mercúrio volatiliza completamente acima de 100 °C como $\text{HgCl}_{2(g)}$ ou $\text{Hg}_{(g)}$. O Cádmio e chumbo são facilmente volatilizados como cloretos (CdCl_2 , PbCl_2) até mesmo em condições oxidantes. O zinco é parcialmente volatilizado como $\text{ZnCl}_{2(g)}$,

pois necessita de um excesso de Cl e um ambiente mais redutor para que seja completamente volatilizado nesta forma. A maior parte do Zn volatilizado é encontrado como óxido, forma mais estável. A provável formação de espinélios estáveis ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e também de silicatos ou alumino-silicatos pode diminuir a volatilização de Zn. O estanho só volatiliza em ambientes redutores. O grau de volatilização dependerá da quantidade de carbono e enxofre disponível no sítio de reação. Volatilização termodinâmica total de cobre como $\text{CuCl}_{(g)}$ e $\text{Cu}_3\text{Cl}_{3(g)}$ ocorre em condições oxidantes quando não há a formação de complexos óxidos. Na prática a quantidade vaporizada é bem menor. A formação estável de cobre metálico em circunstâncias locais redutoras, de óxidos duplos ($\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), ou silicatos, pode explicar o porquê que a volatilização de Cu permanece limitada.

Enquanto o experimento de Verhulst *et al* (1995) verificou que o chumbo pode ser facilmente volatilizado na forma de cloretos, Yoshiie *et al.*(2013) verificaram que durante a combustão do carvão grande parte do chumbo contido no material permaneceu nas partículas de cinzas volantes na forma de óxido (PbO). Entretanto durante a gaseificação do carvão observou-se que o chumbo age como elemento traço volátil. O Pb é vaporizado no reator e depositado sobre as partículas de fuligem, na gama sub-micron, durante o processo de arrefecimento do gás. As espécies dominantes neste caso são previstas para serem as formas gasosas de Pb e PbS (YOSHIIE *et al.*, 2013).

Os metais pesados mais importantes, em termos de preocupação ambiental e de saúde pública são os que, por sua toxicidade, causam enfermidades carcinogênicas e danos a diversos órgãos (SIGNORETTI, 2008). Os metais pesados são elementos que possuem características bioacumulativas, ou seja, uma vez assimilado por um organismo ele passa a ser acumulado neste.

Os metais pesados, de acordo com a Resolução do CONAMA nº 316/02, podem ser divididos em 3 classes (TABELA 4) com diferentes valores máximos permitidos de emissão.

TABELA 4. CLASSE E VMP DOS METAIS DE ACORDO COM RESOLUÇÃO CONAMA 316/02

Classe	VMP*
I (Cd, Hg, Tl)	0,28
II (As, Co, Ni, Te, Se)	1,4
III (Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Sn, Mn, Pt, Pd, Rh, V)	7,0

*Valor Máximo Permitido (mg/Nm³)

Os metais da classe I são considerados os mais tóxicos e prejudiciais à saúde humana, enquanto os da classe III possuem toxicidade menor.

Os metais pesados, na forma livre condensada, normalmente não apresentam toxicidade relevante, entretanto são extremamente perigosos quando estão nas suas formas iônicas (cátions) ou quando ligadas a cadeias orgânicas curtas. Os íons podem formar complexos com uma série de ligantes e podem exercer influência sobre as funções biológicas (MAGALHÃES, 2005).

Outro problema relacionado à presença de metais pesados durante os processo de combustão é o efeito catalítico sobre as reações de formação de precursores que desencadeiam a geração de PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) e dioxinas e furanos (VERHULST *et al.*, 1995). Wey *et al.* (2001) averiguaram que cádmio, cromo e chumbo quando introduzidos em um sistema de incineração de RSU, influenciavam a formação de PAHs (WEY *et al.*, 2001).

Existe uma ampla variedade de métodos disponíveis para a remoção de metais pesados da corrente de gás de combustão. No entanto, a fim de cumprir com a legislação vigente, o método mais comumente utilizado é a combinação do processo de injeção de cal seca e filtros de tecido.

2.5.6 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, também conhecidos como compostos orgânicos voláteis (VOCs) possuem grande importância do ponto de vista ambiental e de saúde pública, sobretudo em áreas urbanas e industriais, devido à sua contribuição, juntamente com os óxidos de nitrogênio (NOx), como precursor na formação do Ozônio (O₃) (MATOS e PIO, 1999).

Esses hidrocarbonetos resultam da combustão incompleta de combustíveis. Enquanto a emissão total de hidrocarbonetos é uma medida útil da ineficiência da

combustão, não é necessariamente um índice significativo das emissões poluentes. Alguns hidrocarbonetos são praticamente inertes fisiologicamente e não reativos do ponto de vista da poluição fotoquímica (*smog*), como os alcanos de 1 a 4 carbonos alifáticos e cíclicos. Entretanto, outros hidrocarbonetos são produtos químicos altamente reativos, como os alcenos com substituições na ligação dupla e cicloolefinas (GONÇALVES, 2007).

Dentre os hidrocarbonetos lançados na atmosfera por processos combustivos os de maior importância ambiental e de saúde pública são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs ou HPAs), devido à ação mutagênica e carcinogênica de diversos compostos pertencentes a esta classe (NÓBREGA, 2007). Os PAHs são compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis aromáticos condensados, formados por átomos de carbono e hidrogênio. Os PHAs são compostos semivoláteis que são encontrados tanto na fase gasosa como na forma particulada. Os mais danosos à saúde são encontrados na forma particulada (GUARIEIRO, VASCONCELLOS e SOLCI, 2011). Entre os diversos PAHs existentes, 16 são os mais importantes devido ao caráter tóxico (FIGURA 20).

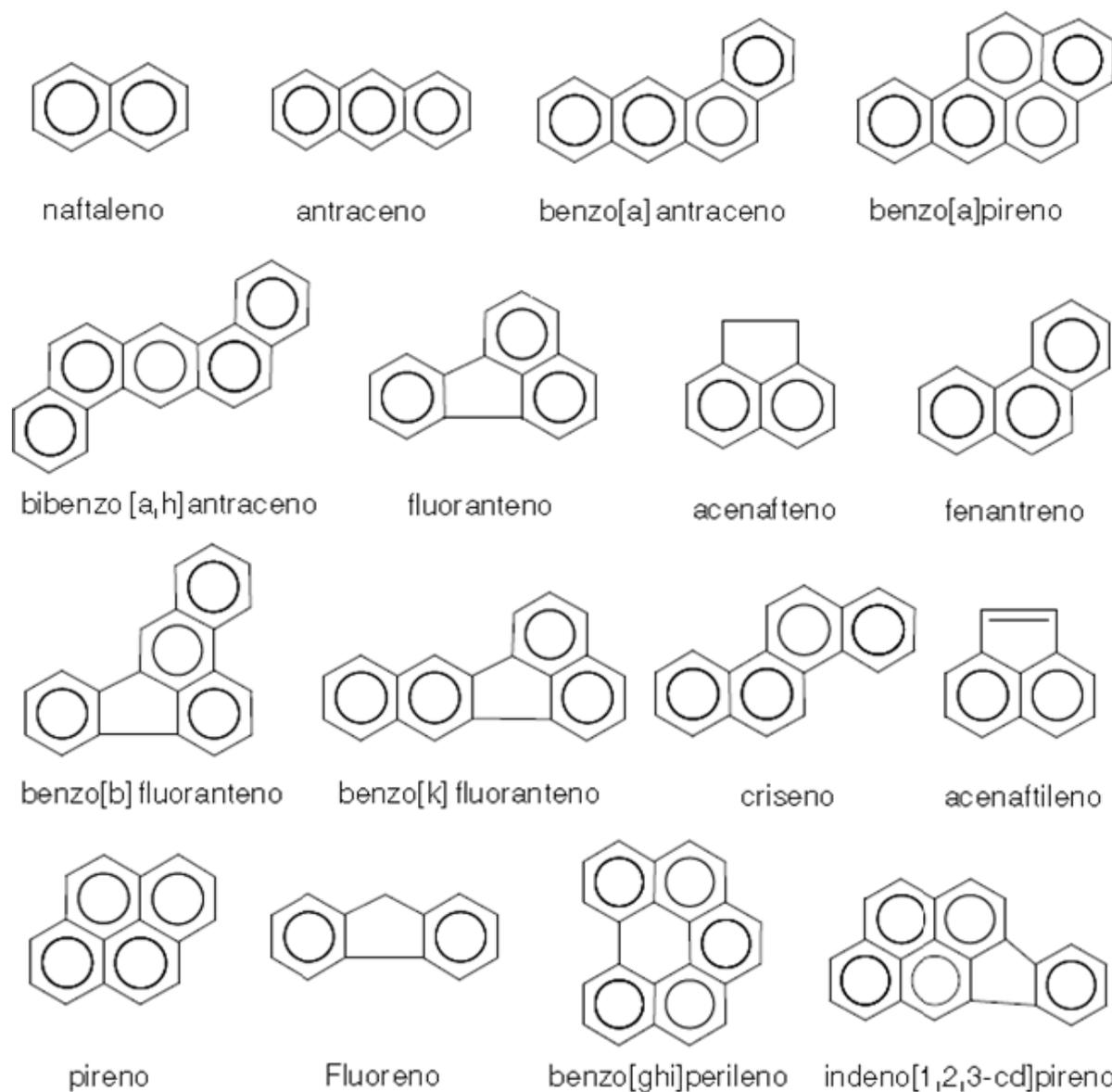


FIGURA 20. ESTRUTURA DOS 16 HPAS DE MAIOR IMPORTÂNCIA. FONTE: (NÓBREGA, 2007)

No Brasil ainda não há uma legislação específica para controle destes compostos, entretanto países como Estados Unidos e Japão e o continente europeu já possuem programas de controle de emissão de PHAs implantados e com resultados positivos na redução destas substâncias (VASCONCELOS, 2009).

Para diminuir a emissão de hidrocarbonetos tóxicos normalmente é necessário o controle do processo combustivo, além de métodos de tratamento de gases como lavadores de gás a seco e filtro de gases (LIMA e BACHMANN, 2002).

2.5.7 Dioxinas e furanos

As dibenzo-p-dioxinas policloradas e os dibenzofuranos policlorados denominados também doravante neste trabalho como PCDD e PCDF respectivamente, não são produtos comerciais e nem são produzidas deliberadamente para finalidades que não a investigação científica (BAIRD *et al.*, 2011), constituem um grupo de poluentes orgânicos persistentes que se formam quase inexoravelmente em todas as operações térmicas e de combustão (ALTARAWNEH *et al.*, 2009).

As propriedades químicas, físicas e toxicológicas destes compostos dependem primeiramente do número e posição dos átomos de cloro ligados aos dois anéis aromáticos. Os congêneres, compostos pertencentes ao grupo das dioxinas e furanos (75 dioxinas e 135 furanos), com maior número de átomos de cloro se encontra em estado sólido enquanto que os com menor número de cloros apresenta-se na fase gasosa, em temperatura ambiente (ALTARAWNEH *et al.*, 2009). Determinados isômeros das dioxinas e furanos são conhecidos pela sua característica toxicológica, causando efeitos carcinogênicos e mutagênicos, como é o caso dos isômeros com substituições de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8, principalmente o 2,3,4,8-PCDD que está entre as substâncias mais tóxicas do mundo, como mostra a TABELA 5 (HUANG e BUEKENS, 1996; DE ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999).

TABELA 5. TOXICIDADE RELATIVA DAS SUBSTÂNCIAS MAIS TÓXICAS DO MUNDO

Substância	Massa Molecular	Dose Letal ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Botulinustoxina A	900.000	0,00003
Tetanustoxina	150.000	0,0001
Ricina	66.000	0,02
Crotoxina	30.000	0,2
Difteriotoxina	72.000	0,3
2,3,4,8-TCDD	320	1
Tetradoxina	319	10
Aflatoxina B1	312	10
Curanina	696	500
Estriquinina	334	500

Fonte: (De Assunção e Pesquero, 1999)

As emissões de PCDD/Fs pelos processos de incineração foram inicialmente observados em 1977 (OLIE, VERMEULEN e HUTZINGER, 1977). Desde então inúmeras medições têm sido realizadas em uma variedade de processos térmicos, e

quantidades traço de dioxinas têm sido encontradas na maior parte dos processos combustivos como a incineração de resíduos, queima de biomassa, exaustão de veículos a motor e em plantas termoelétricas (HUANG e BUEKENS, 1996). As emissões de dioxinas e furanos e outros poluentes durante o processo de incineração de resíduos é a principal responsável por este processo estar frequentemente associado a uma imagem ambientalmente negativa (CUNLIFFE e WILLIAMS, 2009). Uma vez que tais poluentes são liberados na atmosfera, estão sujeitos a vários processos químicos, físicos e biológicos, contaminando solos, corpos d'água e sedimentos (MARTENS *et al.*, 1998).

Incêndios de muitos tipos, incluindo queima de florestas ou em incineradores, liberam vários congêneres da família das dioxinas e furanos dentro do ambiente; estes compostos químicos são produzidos como subprodutos minoritários de matéria orgânica e cloro no combustível. A produção destes compostos é vista como inevitável sempre que a combustão de matéria orgânica acontece na presença de cloro, a menos alguns procedimentos sejam considerados para assegurar a completa combustão usando chamas de alta temperatura (BAIRD *et al.*, 2011).

Nos recentes anos, inúmeros experimentos de escala laboratorial e modelagem de processos têm sido feitos para entender os mecanismos de formação das dioxinas e furanos. Dentre os fatores que podem contribuir com a sua formação estão as seguintes:

- a. Fonte de carbono: obrigatoriamente uma fonte de carbono se faz necessária para a formação de dioxinas e furanos, podendo esta ser originada de uma matriz carbônica sólida das cinzas volantes, mais especificamente estruturas de gráficas deformadas (como fuligem, carvão vegetal, carvão de açúcar) ou nos produtos de pirólise e gaseificação. No primeiro caso, estas apresentam camadas carbônicas aleatória e desorientadamente empilhadas, com espaço maior entre camadas, o que facilita as reações químicas. Portanto assume-se que a fonte de carbono no caso da síntese “De novo” são camadas gráficas degeneradas presentes em carbonos microcristalinos (HUANG e BUEKENS, 1996).
- b. Atmosfera oxidante: oxigênio molecular presente no fluxo de gás é essencial para que ocorra a síntese. Entretanto não é claro se o O₂ é realmente incorporado nas estruturas das dioxinas e furanos. Carbono sólido pode conter até 20% de oxigênio em massa o que poderia servir

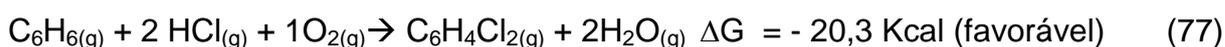
também como fonte de oxigênio para a síntese (HUANG e BUEKENS, 1996). Suzuki, K et al. (2004) sugerem que a concentração de oxigênio deve estar em torno de 10 – 15% para favorecer a síntese.

- c. Fonte de hidrogênio e cloro: As fontes de hidrogênio e cloro para a formação dos poluentes são possivelmente provenientes de compostos orgânicos e inorgânicos contidos no carbono sólido ou cinzas volantes no caso da síntese “De novo” (HUANG e BUEKENS, 1996).
- d. Temperatura mais baixas que as das zonas de combustão: Eles normalmente se formam em condições de combustão incompleta, condições estas que favorecem as reações complexas que ocorrem na matriz de cinzas volantes na presença de compostos clorados, catalisadores e de uma fonte de carbono numa gama de temperatura variável entre 200 e 500 °C (HUANG e BUEKENS, 1996; CABRITA *et al.*, 2003).

Apesar do grande número de pesquisas e estudos a respeito dos mecanismos de formação dos PCDD/Fs durante os processos de combustão, estes ainda não foram completamente esclarecidos, principalmente devido às baixas concentrações envolvidas e a conseqüente dificuldade e complexidade dos instrumentos e sistemas analíticos de análise requeridos para a quantificação dos intermediários dos mecanismos de reação a falta de um método de análise contínua e que forneça resultados em “tempo-real” (CUNLIFFE e WILLIAMS, 2009).

Atualmente o que é aceito à respeito da formação das dioxinas e furanos, é que podem ser produzidas através de vias homogêneas e heterogêneas, ainda não completamente compreendidas. A via homogênea envolve reações de precursores na fase gasosa em temperaturas entre 400 e 800 °C.

De acordo com Griffin (1986), termodinamicamente pode-se prever que sistemas com a presença de determinadas concentrações de oxigênio, como ocorrem em sistemas de combustão, podem favorecer a formação de precursores a partir de benzeno (C₆H₆) e compostos clorados como o ácido clorídrico (HCl), EQUAÇÕES 78 e 79.



Esta última reação pode ser favorecida pelo fato de que há inicialmente a formação de cloro gasoso que posteriormente reage com as moléculas de benzeno, como demonstram as reações 80 e 81:



As vias heterogêneas envolvem duas rotas de reações que ocorrem em temperaturas mais baixas, entre 200 e 500 °C. A primeira é a síntese “De novo”, que ocorre através da queima de uma matriz carbonácea com a oxidação e cloração simultânea. A segunda acontece através acoplamento catalítico assistido de precursores. Acredita-se que espécies de metais de transição, especialmente cobre e ferro, têm um efeito catalítico forte na formação de PCDD/F nas duas rotas heterogêneas (ALTARAWNEH *et al.*, 2009; CUNLIFFE e WILLIAMS, 2009). As vias heterogêneas são consideradas as mais importantes durante o processo de incineração de resíduos (CUNLIFFE e WILLIAMS, 2009).

Os incineradores atualmente são as maiores fontes antropogênicas de dioxinas e furanos no ambiente. Estes compostos são formados na zona de pós-combustão dos incineradores, na qual a temperatura é muito baixa (250-500 °C) que na própria chama. Elas são formadas durante a degradação oxidativa das estruturas do tipo grafite das partículas de fuligem que são produzidas pela combustão incompleta do resíduo. Traços de íons metálicos contidos no resíduo original provavelmente catalisam o processo. As pequenas quantidades de cloro no resíduo são mais que suficientes para clorar as dioxinas e furanos (BAIRD *et al.*, 2011).

Através da revisão bibliográfica foi verificado que ainda existem lacunas no que se refere a formação de gases tóxicos em sistemas de tratamentos térmicos em RSU, em especial em processos de gaseificação, já que estes ainda se encontram em fase de desenvolvimento e não apresentam ainda consolidadas as tecnologias.

3 JUSTIFICATIVA

A necessidade de entender as composições de gases gerados no processo de gaseificação de resíduos sólidos urbanos, no sistema de leito de grelhas móveis em câmara horizontal, foi a principal justificativa deste estudo. O sistema de gaseificação avaliado pode contemplar diferentes características de RSU, onde variações nas frações deste material e as variáveis de controle de processo podem mudar consideravelmente o combustível gerado. A qualidade do combustível gerado nas etapas de secagem, pirólise, gaseificação e reforma, pode proporcionar uma perfeita combustão no final do processo, evitando a formação e emissão de poluentes atmosféricos.

Com um controle refinado de processo, pode-se esperar a produção de um gás de síntese de boa qualidade quanto à eficiência energética, capaz de propiciar uma combustão limpa, completa e ser aproveitado como fonte sustentável na produção de eletricidade.

Este gás combustível pode ser utilizado em plantas industriais para produzir energia térmica para as mais variadas aplicações, tendo como benefícios adicionais a redução do volume do RSU em aterros e a conseqüente produção de chorume.

O conhecimento das condições de síntese de gases tóxicos é suma importância para reduzir ao máximo as condições para suas formações, produzindo misturas de gases com menor toxicidade e de tratamentos mais simples, o que pode credenciar o uso desta técnica junto aos órgãos ambientais oficiais.

Considerando o processo de gaseificação com combustão combinados, como promissor quanto ao atendimento ao PNRS e de acordo com a realidade econômica brasileira, é relevante um estudo com resultados práticos no ponto de vista ambiental, de forma a dar mais segurança aos organismos licenciadores, assim como subsídios à iniciativa pública e privada, que buscam alternativas aos sistemas de destinações inadequadas de RSU estabelecidas no Brasil.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Estudar os fenômenos físicos e químicos nas diversas etapas da gaseificação de RSU, em sistema de leito de grelhas móveis em câmara horizontal, e caracterizar os gases produzidos, de forma desenvolver sistemas de controle e definir medidas necessárias para adequá-lo, obtendo maior eficiência na geração energética, e com qualidade nas emissões atmosféricas.

4.1.1 Objetivos específicos

- a. Caracterizar as espécies químicas que compõem os gases gerados no processo de gaseificação de RSU, que uma vez condicionados, podem incrementar seu conteúdo energético, a partir de controle de processo, podendo ser então aplicados em diversos segmentos industriais onde exista demanda de consumo de energia.
- b. Avaliar o efeito das variações no processo de gaseificação e de combustão dos gases gerados, quanto às emissões atmosféricas.
- c. Pesquisar as possíveis variações das propriedades físicas e químicas dos RSU, podendo prever os resultados de sua utilização, e adequar os processos de gaseificação e combustão de acordo com a matéria prima.
- d. Disponibilizar subsídios teóricos e práticos, de um processo de tratamento de resíduos alternativo aos convencionais, com efetivo processo de controle das condições de formação de emissões atmosféricas, principalmente dioxinas e furanos, e com viabilidade econômica compatível com a realidade do país, através da publicação de tese e artigos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as amostras de gases de síntese e atmosféricas, tiveram origem em um equipamento piloto gaseificador, do tipo de grelhas móveis e com fluxo de material horizontal, acoplado a uma câmara de combustão do tipo torcional.

A planta piloto (FIGURA 21) pertence à empresa Energia Limpa do Brasil Ltda, que cedeu toda a estrutura, assim como a mão de obra operacional para a realização dos testes. O equipamento se encontrava montado e em etapa final de desenvolvimento na cidade de Araucária - Estado do Paraná, onde contava com licença para testes emitida pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP).



FIGURA 21. FOTO DO EQUIPAMENTO GASEIFICADOR UTILIZADO NOS TESTES.

A fonte de matéria prima para os ensaios, no caso os resíduos sólidos urbanos, vieram do aterro sanitário de Mafra – Santa Catarina, cedidos pela empresa Serrana Engenharia LTDA, que é proprietária do aterro, e está

devidamente licenciada para fins de transporte e destinação final, pela Fundação de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (FATMA).

Todas as etapas do processo de gaseificação passaram por EQUAÇÕES durante o período de testes, de acordo com os resultados das medições on-line dos gases de síntese e do de combustão. Foram inseridos no processo, para melhor controle, novos pontos de termopares e pressostatos, também foram feitos ajustes de velocidade de grelha, rotação de ventiladores e esteira alimentadora, todas de acordo com as variações de fluxo de material. A FIGURA 22 apresenta um fluxograma com a descrição das etapas do trabalho.

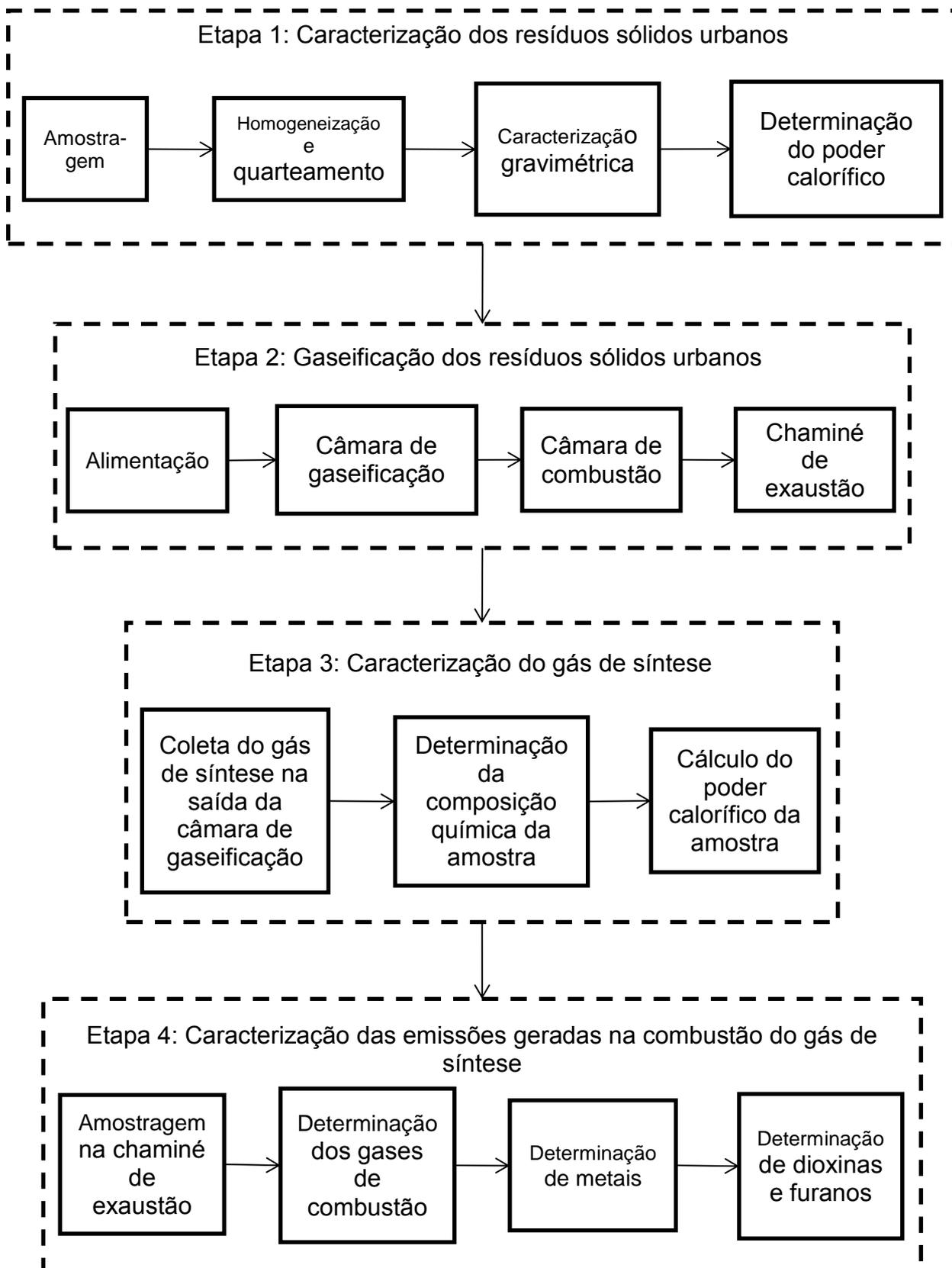


FIGURA 22. FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS DO TRABALHO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos utilizados na gaseificação foram fornecidos por um aterro sanitário que recebe os resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados de 14 municípios de pequeno porte dos estados de Santa Catarina e Paraná. Estes foram transportados pela empresa Serrana Engenharia, que conta com licença de operação junto aos órgãos ambientais FATMA e IAP.

Foram feitas as caracterizações gravimétricas e a determinações do poder calorífico dos RSU gaseificados.

5.1.1 Caracterização Gravimétrica

Para avaliar a composição gravimétrica dos RSU que foram gaseificados, as amostras de resíduos foram obtidas da seguinte forma:

- A empresa responsável pelo aterro enviou **25** lotes de **12** sacolas (FIGURA 23), contendo resíduos sólidos urbanos triturados grosseiramente, durante um período de 2 anos, em datas aleatórias.
- A cada lote de resíduos, dos **12** sacolas que foram entregues para a gaseificação, um foi separado para a análise gravimétrica.
- No total foram utilizados **25** sacolas de RSU com volume de aproximadamente **1 m³** cada um.



FIGURA 23. FOTOS DAS SACOLAS CONTENDO OS RESÍDUOS TRITURADOS QUE FORAM UTILIZADOS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Os resíduos armazenados em *sacolas* foram despejados em um local limpo, nivelado e de fácil acesso, na mesma área onde os RSU estavam sendo gaseificados, facilitando a realização do trabalho. Manualmente os resíduos foram revolvidos e homogeneizados, cuidando para não haver a compactação do material. Em seguida foi realizado o quarteamento do material, de acordo com a NBR 10007 de 2004. Os resíduos foram divididos em quatro quadrantes e em seguida escolheu-se, aleatoriamente, dois quadrantes representativos, desprezando-se as outras duas partes.

A seguir os resíduos dos quadrantes escolhidos foram retirados, manualmente, e colocados sobre uma lona plástica preta (dimensão 4x4 m). A caracterização física foi feita por 2 pessoas, ambas usando EPI's - Equipamentos de Proteção Individual (luva, máscara e bota). Essas pessoas foram as responsáveis pela triagem e pesagem dos resíduos, separando os resíduos inorgânicos dos orgânicos, e acondicionado-os em diferentes recipientes (previamente numerados e com taras conhecidas).

Após a pesagem de cada um desses componentes, os dados foram tabulados em planilha específica, determinando-se porcentagem sobre o peso a que corresponde cada uma dessas frações constituintes da massa de lixo.

Os resíduos segregados foram divididos nas seguintes frações: matéria orgânica (resto de frutas, comida, verduras, folhas, gramas, aparas de poda), papéis e papelão, embalagens cartonadas, plástico (PET, PEAD E PEBD e outros), fraldas e absorventes, couro e madeira, borracha e pneus, inorgânicos (ossos, pedras, cerâmica e materiais de difícil classificação, metais ferrosos e metais não ferrosos).

Cada material segregado, foi pesado em uma balança de bancada Toledo modelo 2090, com capacidade máxima de 150 kg +/- 20g, e em seguida os valores das pesagens foram somados, obtendo-se a participação de cada fração presente na massa de resíduo, posteriormente fez-se a porcentagem em peso (base úmida), sendo este dado importante para futuras comparações.

5.1.2 Determinação do poder calorífico

Para a determinação do poder calorífico geralmente é utilizado uma bomba calorimétrica, que tem capacidade de amostragem de no máximo 1 grama de material, o que é uma quantidade muito pequena quando comparada ao elevado

volume e variedade dos RSU. Diante disto, optou-se por calcular o poder calorífico superior e inferior dos RSU a partir da composição elementar dos mesmos.

A composição elementar do RSU (umidade, carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre) foi feita através de cálculos utilizando os valores teóricos encontrados na literatura para cada material, e em conjunto com os valores obtidos na composição gravimétrica, foi possível se estimar os valores utilizados como base de cálculo.

A Equação que determina o poder calorífico inferior e superior de combustíveis a partir da composição elementar do combustível é a de Mendeleev (EQUAÇÃO 80 e 81). Entretanto, poder calorífico dos combustíveis não depende somente da composição elementar do combustível, mas também da natureza de sua constituição molecular. Por isso, para que um átomo seja queimado é necessário que se realize inicialmente uma etapa de desintegração molecular, o qual influencia no poder calorífico do conjunto (José, 2004). Desse modo, a determinação do poder calorífico pela fórmula de Mendeleev proporciona apenas resultados aproximados.

Com a composição elementar realizada em unidade de massa, em base seca e úmida, e com a fórmula de Mendeleev calculou-se o PCI (base úmida) e o PCS (base seca) (ZANATTA, 2011).

$$PCS = 399C + 1030 H - 109 (O-S) \quad (80)$$

Onde:

C = porcentagem da fração de carbono no RSU

H = porcentagem da fração de hidrogênio no RSU

O = porcentagem da fração de oxigênio no RSU

S = porcentagem da fração de enxofre no RSU

$$PCI = 399C + 1030 H - 109 (O-S) - 25W \quad (81)$$

Onde:

C = porcentagem da fração de carbono no RSU

H = porcentagem da fração de hidrogênio no RSU

O = porcentagem da fração de oxigênio no RSU

S = porcentagem da fração de enxofre no RSU

W = porcentagem da fração de umidade no RSU

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

O poder calorífico do gás de síntese foi calculado segundo a norma da ABNT, NBR 15213 - Cálculo do poder calorífico de combustíveis gasosos a partir da composição. A composição molar do gás de síntese foi determinada neste trabalho através da cromatografia gasosa, e também a partir dos cálculos estequiométricos, baseados nas análises parciais nos medidores on-line.

A coleta (FIGURA 24) do gás de síntese foi feita através de um compressor de ar, um tubo espiral de cobre ligado à saída do gaseificador por um orifício e um cilindro de aço inox para alta pressão.

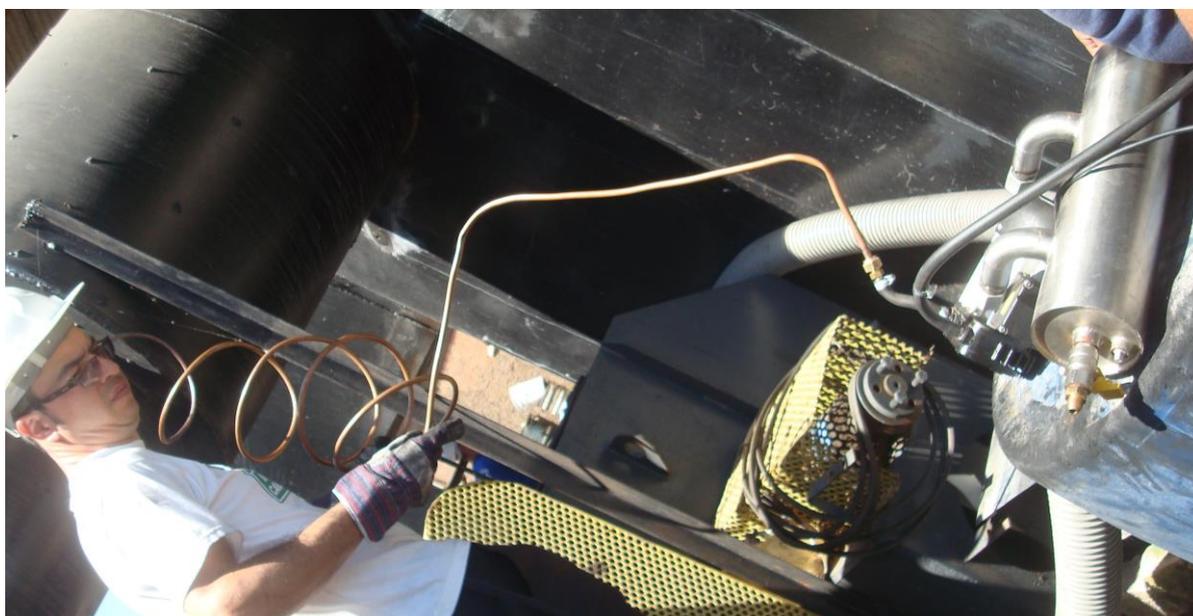


FIGURA 24. FOTOS DO ESQUEMA MONTADO PARA COLETA DO GÁS DE SÍNTESE

A análise cromatográfica do gás foi realizada em um Cromatógrafo Thermo Finnigan modelo Trace GC com detector FID/TCD (detectores de chama ionizante/condutividade térmica) conectados em série. A mistura de padrão primário utilizada é da White Martins de composição molar: H₂ (10%), N₂ (15%), CH₄ (20%), CO (30%), CO₂ (15%), C₂H₄ (5%) e C₂H₆ (5%).

Inicialmente foi realizado o ensaio de cromatografia gasosa na mistura de padrão primário, com a injeção do gás realizada com a utilização do *Sample Bag*. Em seguida, foi realizado o mesmo ensaio para a amostra coletada, contido dentro do cilindro pressurizado. Após a identificação e determinação das áreas dos compostos em questão, foram calculadas as porcentagens molares por meio da utilização de um padrão externo.

O poder calorífico foi calculado de acordo com a NBR 15213, relacionando teor molar dos elementos que compõem a mistura gasosa e os valores de poder calorífico para os componentes dos gases combustíveis a diferentes condições de referência de combustão para gás ideal em base molar (Anexo B da norma).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES APÓS A COMBUSTÃO DO GÁS DE SÍNTESE

As medidas dos gases de combustão foram realizadas através analisadores on-line, para determinação de NO_x , SO_2 , CO_2 , CO , O_2 e C_xH_y . Foi também utilizado o equipamento Orsat para a determinação de O_2 , CO_2 e N_2 . Para a determinação da emissão de dioxinas e furanos foi utilizada a técnica analítica de espectrometria de massa de alta resolução e para a determinação de metais foram utilizados os métodos de ICP-OES e AAS.

Os ensaios de dioxinas, furanos e metais pesados foram realizados por empresa terceira, devido ao fato de que a UFPR ainda não contempla estes tipos de equipamentos de alta precisão em conjunto com laboratórios acreditados para estes tipos de análises. A coleta e relatórios foram executados pela empresa Japh Serviços Analíticos LTDA, conforme Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025/2005, seguido de sua acreditação Japh CRL 0398.

Os gases foram coletados na saída da câmara de combustão, sem nenhum tipo de tratamento químico ou físico, como mostra a FIGURA 25.



FIGURA 25. FOTO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO COM A SAÍDA DOS GASES DE EXAUSTÃO. (A) SAÍDA DOS GASES DE COMBUSTÃO, (B) AMOSTRAGEM, (C) DETALHE DA AMOSTRAGEM (D) DETALHE DO AMOSTRADOR UTILIZADO

5.3.1 Determinação de gases de combustão

As medidas dos gases de combustão foram realizadas através de um analisador portátil Greenline 6000 utilizando células eletroquímicas (FIGURA 26), para determinação de NO_x , SO_2 , CO_2 , CO , O_2 e C_xH_y .



FIGURA 26. FOTO DO ANALISADOR PORTÁTIL GREENLINE 6000.

Os gases CO₂ e O₂ foram também determinados também através do aparelho Orsat, utilizando a norma da CETESB L9.210 – Análise dos Gases de Combustão Através do Aparelho Orsat. As coletas foram efetuadas nos sacos de tedlar. Os teores de Oxigênio e Dióxido de Carbono nos gases foram obtidos por meio de dosagem volumétrica pela técnica de Orsat.

Para a análise do CO₂ foi empregada uma solução aquosa de hidróxido de potássio com concentração de 400 g/L. O poder de absorção desta solução de hidróxido de potássio é da ordem de 40 mL de dióxido de carbono por mililitro de solução. Na análise do O₂ foram utilizadas uma solução aquosa de pirogalol com concentração de 400 g/L e uma solução aquosa de hidróxido de potássio com concentração de aproximadamente 360 g/L. A solução de absorção do oxigênio é obtida misturando 75 mL da primeira solução com 125 mL da segunda, na proporção de 3:5. Para as análises pela técnica Orsat foi também empregada uma solução confinante, composta por uma solução de ácido sulfúrico (2 N aproximadamente) contendo algumas gotas de alaranjado de metila.

Para a determinação de umidade no efluente gasoso, utilizou-se a norma da CETESB L9.224 – Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias – Determinação da Umidade dos Gases.

A Resolução do CONAMA nº 316, estabelece valores máximos permitidos para gases de combustão (TABELA 6).

TABELA 6. VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS PARA MATERIAL PARTICULADO, NO_x, CO, SO₂.

Gases de combustão	VMP
MP	70 mg/Nm ³
NO _x	570 mg/Nm ³
CO	100 ppm/Nm ³
SO ₂	280 mg/Nm ³

5.3.2 Determinação de Metais

Para amostragem e determinação de metais foi utilizado o método EPA-029. As amostras de gases de combustão para a análise de metais foram coletadas na chaminé de exaustão dos gases provenientes da câmara de combustão do gás de síntese. Para a coleta de amostras foram utilizados seis frascos borbulhadores. Ao

primeiro e segundo frascos foram adicionados 100 mL de solução $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, o terceiro foi mantido vazio, ao quarto e quinto foram adicionados 100 mL de solução absorvedora de mercúrio (solução ácida KMnO_4) e o sexto foi preenchido com sílica gel. A sonda e o ciclone foram lavados com solução de acetona 1:1 e solução de ácido nítrico 0,1 N. A solução de lavagem água destilada/acetona 1:1 foi utilizada para a quantificação de material particulado. O filtro foi retirado, guardado em placa de Petri, dessecado sob sílica gel para posterior pesagem. O trem de amostragem está esquematizado na FIGURA 27.

A partir dos frascos borbulhadores (Traps), foram geradas as seguintes soluções:

- Amostra 1: Solução de lavagem água destilada/acetona 1:1 (determinação de particulados);
- Amostra 2: Solução de lavagem ácido Nítrico 0,1 N;
- Amostra 3: Placa de Petri com filtro;
- Amostra 4: Primeiro, segundo e terceiro frascos borbulhadores (contendo $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$);
- Amostra 5: Quarto e quinto frascos borbulhadores (Contendo Solução ácida KMnO_4).

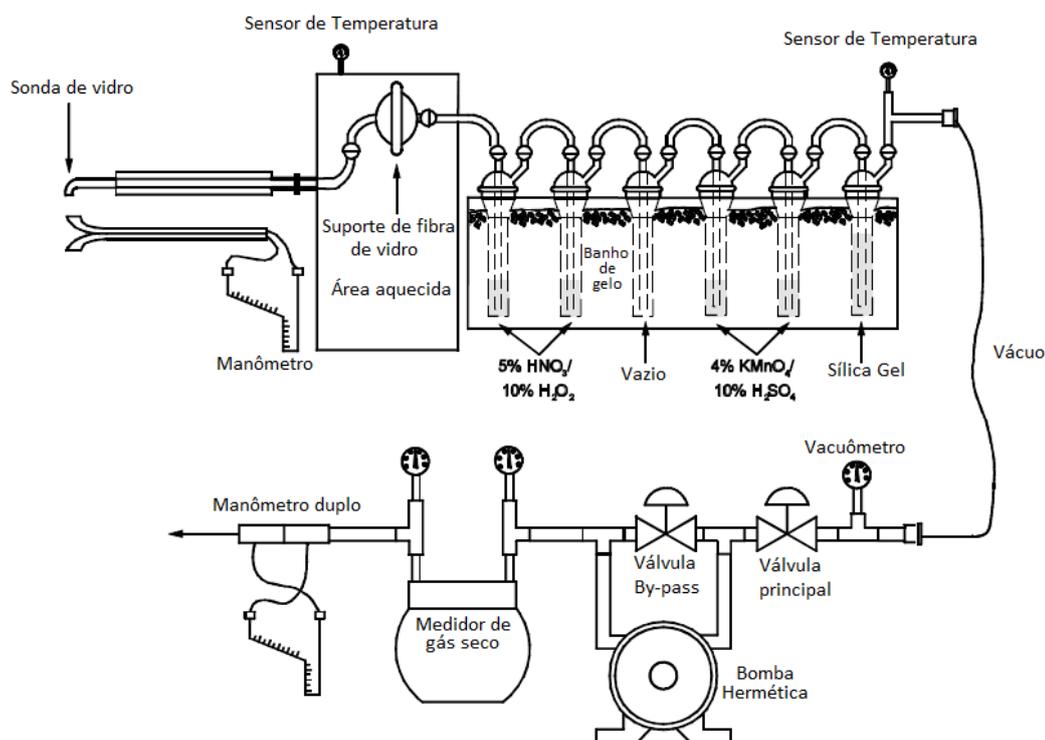


FIGURA 27. ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM UTILIZADO PARA A COLETA E ANÁLISE DE METAIS.

As emissões de partículas foram recolhidas na sonda e no filtro aquecido, e as emissões gasosas foram recolhidas numa solução aquosa ácida de peróxido de hidrogênio (analisada para todos os metais, incluindo Hg) e uma solução aquosa ácida de permanganato de potássio (analisada apenas para Hg). As amostras recuperadas foram digeridas, e as frações apropriadas foram analisadas em espectroscopia de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS) para determinação de mercúrio (Hg) e nas técnicas de espectroscopia de emissão atômica por plasma de argônio acoplado indutivamente (ICAP) e na técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS) para a determinação de Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, P, Se, Ag, Tl e Zn.

Para a determinação por ICAP foram utilizados os comprimentos de onda dados na TABELA 7 e para análise na técnica AAS foram utilizados os comprimentos de onda da TABELA 8.

TABELA 7. COMPRIMENTOS DE ONDA EMPREGADOS NA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA DE ARGÔNIO ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICAP)

Analito	Comprimento de onda (nm)
Antimônio (Sb)	206,83
Arsênio (As)	193,70
Cádmio (Cd)	226,50
Cromo (Cr)	267,72
Cobalto (Co)	228,62
Cobre (Cu)	328,75
Ferro (Fe)	259,94
Chumbo (Pb)	220,35
Manganês (Mn)	257,61
Níquel (Ni)	231,60
Selênio (Se)	196,03
Tálio (Tl)	190,86

FONTE: EPA-029

TABELA 8. COMPRIMENTOS DE ONDA EMPREGADOS NA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

Analito	Comprimento de onda (nm)
Antimônio (Sb)	217,6
Arsênio (As)	193,7
Cádmio (Cd)	228,8
Cromo (Cr)	357,9
Cobalto (Co)	240,7
Cobre (Cu)	324,7
Chumbo (Pb)	283,3
Manganês (Mn)	279,5
Níquel (Ni)	232,0
Selênio (Se)	196,0
Tálio (Tl)	276,8

Para calcular a quantidade de cada metal coletado na amostra, com exceção do mercúrio, utilizou-se a EQUAÇÃO 84.

$$M = C \cdot F \cdot V \quad (82)$$

Onde M é a massa do metal; C é a concentração do metal na fração analisada; F é o fator da alíquota, ou da diluição quando empregada; e V é o volume da alíquota analisada.

Para calcular a quantidade de mercúrio nas amostras utilizou-se a Equação 83.

$$Hg = \frac{Q}{V} \quad (83)$$

Onde Hg é a massa do mercúrio na amostra; Q é a quantidade de mercúrio encontrada na alíquota analisada; e V é o volume da alíquota analisada.

Os valores máximos permitidos para emissões de metais, de acordo com a Resolução do CONAMA nº 316, estão dispostos na TABELA 9.

TABELA 9. VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS (VMP) PARA OS METAIS DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO DO CONAMA Nº 316.

Metal	VMP (mg/Nm³)
Cádmio	0,28
Mercúrio	
Tálio	
Arsênio	1,4
Cobalto	
Níquel	
Telúrio	
Selênio	
Antimônio	7,0
Chumbo	
Cromo	
Cobre	
Estanho	
Manganês	
Platina	
Paládio	
Ródio	
Vanádio	

5.3.3 Determinação de dioxinas e furanos

Para a coleta e análise das amostras foi utilizado o método – 023 da Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) para a determinação de dibenzo-p-dioxinas

policloradas e dibenzofuranos policlorados de combustores de resíduos municipais (USEPA, 1991).

Assim como na amostragem para a análise de metais as amostras de gases de combustão para a análise de dioxinas e furanos foram coletadas na chaminé de exaustão dos gases provenientes da câmara de combustão do gás de síntese, sem passagem por nenhum tipo de tratamento de gases. Foram feitas três amostragens no total, com 9 horas aproximadamente de borbulhamento. Foram utilizados um filtro de fibra de vidro, um condensador, um trap e quatro borbulhadores para cada amostragem, dois contendo água destilada (primeiro e segundo), terceiro vazio, e o último com sílica gel, de acordo com esquema apresentado na FIGURA 28. Os borbulhadores foram pesados antes e após a amostragem para obter a massa de água condensada (umidade dos gases de combustão).

Para amostragem de dioxinas e furanos utilizou-se um cartucho com adsorvente, no caso a resina XAD-2. Um filtro de fibra de vidro também foi utilizado no começo do trem de amostragem para retenção de particulados. O trem de amostragem para dioxinas e furanos está esquematizado na FIGURA 28. As amostragens foram feitas utilizando um sistema de amostragem isocinética com medidor de gás seco, placa de orifício e tubo de Pitot tipo “s” calibrado.

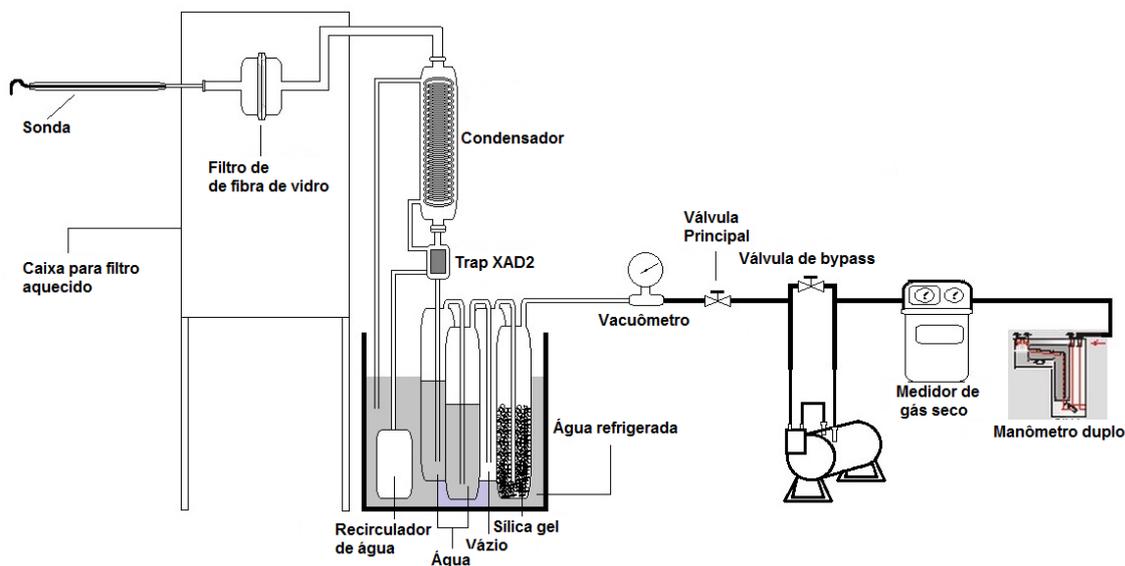


FIGURA 28. ESQUEMA DO TREM DE AMOSTRAGEM UTILIZADO PARA ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS.

A extração das amostras contendo dioxinas e furanos foram feitas de acordo com o método 23 da EPA. A TABELA 10 apresenta as etapas para recuperação e extração das amostras.

TABELA 10. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE RECUPERAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS.

Recipientes	Parte do trem de amostragem	Recuperação de amostra	de Extração de amostra
Recipiente 1	Filtro	O filtro, o material particulado e as fibras do filtro que ficaram aderidas ao suporte do filtro foram cuidadosamente transferidas para um extrator soxhlet juntamente com a resina.	Foi adicionado 100:l de solução de padrão interno (uma solução padrão estoque contendo o PCDD e PCDF isotopicamente rotulado – concentração de acordo com a TABELA 23-1 do método USEPA 23) no sistema de extração contendo o cartucho do adsorvente, o conteúdo do recipiente 1, e o concentrado obtido a partir do recipiente 2. Cobriu-se o conteúdo do cartucho de extração com a rolha de lã de vidro limpo para impedir que a resina XAD-2 flutuasse para o reservatório do solvente extrator. A extração durou 16 horas. A temperatura foi ajustada para o circular 3 vezes por hora. Depois de arrefecer o sistema, o extrato de tolueno e as três lavagens de 10 mL foram concentradas (até 10 ml) em um evaporador rotativo. A solução restante foi usada para realizar a análise de cromatografia.
Módulo adsorvente	Resina XAD-2	O módulo com a resina foi removido do trem de amostragem, hermeticamente fechado em ambas as extremidades e posteriormente transferido para o aparelho de soxhlet.	
Recipiente 2	Sonda e ciclone	A sonda e o ciclone foram lavados com uma solução de metanol e cloreto de metileno e a solução foi armazenada em um recipiente (2). A solução foi posteriormente concentrada em uma temperatura inferior a 310,15 K, depois foi colocada no extrator soxhlet junto com o filtro e a resina.	
Recipiente 3	Sonda e ciclone	Ambos (sonda e ciclone) foram lavados também com tolueno e a solução de lavagem foi guardada em um recipiente (3).	Foi adicionada a solução do recipiente (3) 100:1 de uma solução de padrão interno*, que foi então concentrada a um volume de aproximadamente 4 mL (em um rota evaporador com temperatura abaixo de 310,15 K), o recipiente 3 foi enxaguado 3 vezes com tolueno e a solução de enxague foi adicionado ao rotaevaporador e concentrado até quase secar. O extrato foi analisado separadamente.

*PCDD's e PCDF's rotulados isotopicamente em concentrações conhecidas como "Padrões Internos" em 10 mL de nonano.

As análises de dioxinas e furanos foram realizadas, de acordo com o método EPA-023, aplicando-se a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Alta Resolução. Foi injetado uma amostra 2:1 do extraído no cromatógrafo a gás, e seguidos os seguintes passos: as amostras foram primeiramente analisados usando a coluna capilar DB-5 para determinar a

concentração de cada um dos isômeros de PCDD e do PCDF. NO caso de dibenzofuranos tetraclorados ser detectados nesta análise, em seguida, é analisado uma outra alíquota da amostra numa execução separada, utilizando a coluna DB-225 para medir o isômero 2,3,7,8 tetra-cloro dibenzofurano; o gás de arraste utilizado foi o hélio a 30 mL/min; a temperatura de injeção foi de 250 °C e a temperatura do detector foi de 305 °C. A mesma análise foi realizada com uma solução de referência, com concentração de dioxinas e furanos conhecida, para comparação de resultados. As condições operacionais da GC-MS estão descritas na TABELA 11.

TABELA 11. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DURANTE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E ESPECTROMÉTRICA

Parâmetros	Condições
<i>Cromatografia a Gás</i>	
Gás de arraste	Hélio 1-2 .10 ⁻⁸ m ³ .s ⁻¹
Forno	Inicialmente em 423K. Elevado a 463K e depois até 573K
<i>Espectrômetro de massa de alta resolução</i>	
Resolução	10000 m/e
Modo de ionização	Impacto de elétrons
Temperatura da fonte	523 K

Os fatores de equivalência de toxicidade têm sido utilizados para correlacionar a toxicidade dos diversos compostos do grupo das dioxinas e furanos, com aquela considerada a mais tóxica, ou seja a 2,3,7,8-TCDD, que possui valor 1. Desta maneira cada composto deve ter a sua concentração multiplicada pelo seu respectivo fator de equivalência, sendo a soma destes valores finais o resultado total da toxicidade relativa à 2,3,7,8-TCDD (EQUAÇÃO 86).

$$\text{Toxicidade Equivalente Total (TEQ)} = \sum_{n=1}^k C_n \times TEF_n \quad (84)$$

Foram aplicados os Fatores de Equivalência de Toxicidade (FTEQ) presentes na TABELA 12, estabelecidos pela Resolução do CONAMA 316, com os mesmos valores utilizados internacionalmente e estabelecido pelo NATO (Organização do Tratado do Atlântico Norte).

TABELA 12. FATORES DE EQUIVALÊNCIA DE TOXICIDADE

Congêneres 2,3,7,8 – substituídos	U.S.EPA*	I-TEF**	CONAMA 316***
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PECDD	0,5	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HXCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HXCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HXCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HPCDD	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0	0,001	0,001
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PECDF	0,1	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PECDF	0,1	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HXCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HXCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HXCDF	0,01	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HXCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HPCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HPCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0	0,001	0,001

*Estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em 1987.

**Estabelecido pela Organização do Tratado do Atlântico Norte (NATO) inicialmente em 1989 e posteriormente ampliado e atualizado.

***Estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil, na Resolução nº 316 de 2002.

5.3.3.1 Correção dos resultados de Metais e Dioxinas e Furanos.

De acordo com a Resolução do CONAMA número 436 de 2011, as concentrações determinadas das emissões dos poluentes devem ser corrigidas, para efeito de comparação com os limites estabelecidos como Padrões de Emissão, segundo a EQUAÇÃO 87. Esta correção só é válida quando se utiliza ar atmosférico na combustão.

$$C_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} C_M \quad (85)$$

onde:

C_R = concentração corrigida para 7% de O_2 em mg/Nm^3

O_R = concentração referencia de O_2 em % (v/v) por volume (20,9 – concentração de O_2 no ar)

O_M = concentração medida de O_2 , base seca, em % (v/v)

C_M = concentração medida em mg/Nm^3 do poluente, em base seca.

5.3.4 Análises Estatísticas

5.3.4.1 Incertezas nas medições e amostragens.

A Incerteza da medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurado (EA-4/02. 1999).

- Os intervalos de confiança das amostragens de segregação de materiais foram estabelecidos primeiramente pelo cálculo das diferenças absolutas entre cada valor medido e a mediana, para se calcular o chamado desvio absoluto da mediana (mad) dos valores medidos, e o intervalo de confiança (IC) foi calculado como:

$$IC = k \cdot mad \quad (86)$$

O valor de k foi definido como igual a 2.

A incerteza expandida é a grandeza que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com a qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao mensurado. (EA-4/02. 1999).

- A incerteza expandida apresentada nos resultados de metais, dioxinas e furanos é baseada em incertezas padronizadas de cada etapa do procedimento de análise, combinadas multiplicadas por um fator de abrangência k, que para cada uma distribuição t com V_{eff} graus de liberdade efetivos, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

5.3.5 Caracterização dos Resíduos de Processo (Cinzas)

A caracterização e a classificação dos resíduos do processo de gaseificação (cinzas) foram realizadas a partir de normas referenciadas pela Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT) e “*Standard methods*”.

A NBR 10004:2004 foi utilizada para a classificação do resíduo analisado. Para os ensaios de obtenção de extratos lixiviado e solubilizado foram utilizadas as normas NBR 10005 e 10006, respectivamente, ambas de 2004.

Para as análises dos extratos foram utilizados os métodos do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (Métodos padronizados para Análise de Água e Esgoto). As análises seguiram a sequência da na FIGURA 29.

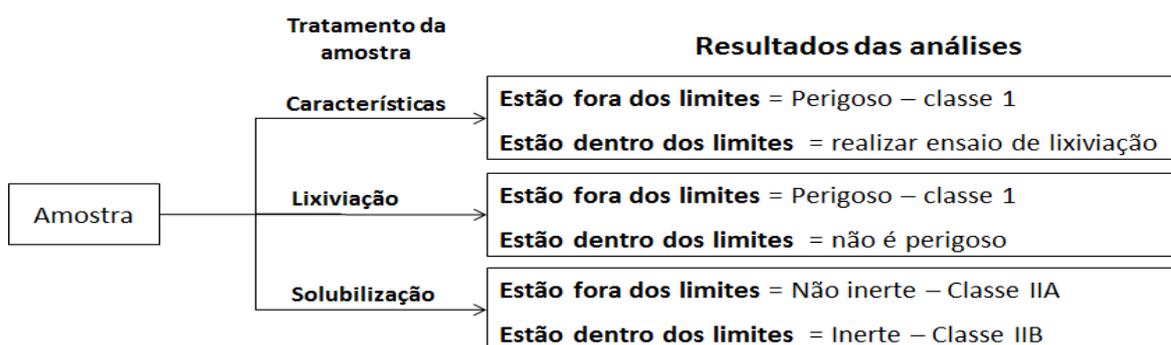


FIGURA 29. ESQUEMA DAS ANÁLISES FEITAS NOS RESÍDUOS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE RSU.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

O processo de gaseificação desenvolvido pela empresa Energia Limpa do Brasil consiste em gaseificação com fluxo horizontal de materiais, em leito grelhas móveis, em câmara horizontal, e é composto por uma sequência de operações que possibilitam a geração de uma mistura de gases combustíveis, derivados de resíduos sólidos urbanos, denominado “Gás Combustível Derivado de Resíduos” (GCDR).

O GCDR pode substituir combustíveis fósseis ou biomassa na produção de energia termelétrica, contribuindo para suprir a demanda energética, bem como, solucionar o problema da destinação destes passivos ambientais (LOPES *et al.*, 2011).

6.1.1 Descrição detalhada da planta piloto

Neste processo, a gaseificação de RSU deve ser realizada na mesma planta industrial onde será empregado o GCDR, com a finalidade de obtenção de energia térmica.

O processo global é composto por quatro etapas sequenciais, de forma a condicionar cada etapa, a um refinado controle da cinética das reações físicas e químicas.

Baseado no estudo dos mecanismos de reações envolvidas nas etapas de pirólise, gaseificação, reforma e combustão, as variáveis de processo são controladas de forma favorecer as reações nos RSU, com produção de gases com o poder calorífico requerido, de acordo com a qualidade do material, necessidade de energia para as reações endotérmicas e estequiometria das reações homogêneas e heterogêneas.

Cada etapa tem sua especificidade com relação à disponibilidade de reagentes e energia. Para tanto deve-se ater com as seguintes características:

a. Espalhamento do Material;

Sendo reações de superfície, quanto maior a superfície de contato entre os reagentes e o calor, menor o tempo de passagem por cada etapa. No caso de RSU bruto, sem nenhum tratamento anterior a gaseificação, há uma discrepância muito grande nas dimensões superficiais dos materiais, e se faz necessário um projeto capaz de realizar uma distribuição mais homogênea possível do material sobre o grelhado, de forma dispor os reagentes em cada etapa, de acordo o tempo de reação. Com o sistema de grelhas móveis, é possível fazer este espalhamento, desde que exista uma morfologia de grelhas especialmente projetadas para esta finalidade.

Além de um desenho de grelhado adequado para receber os materiais em cada etapa, é necessário que a velocidade de movimentação seja controlada e diferenciada, pois com a perda de massa pelos processos físicos e químicos, poderá haver a insuficiência de tempo ou desperdício de câmara.

b. Volume da câmara;

Diferente dos reatores verticais, os de fluxo horizontal possibilitam regiões para as reações homogêneas, que formam substâncias com maior poder calorífico na composição do gás gerado.

Os cálculos destes volumes, devem prever o tempo necessário somente para as reações sub-estequiométricas, capazes de gerar calor suficiente para manter a câmara na temperatura desejada em cada etapa.

c. Velocidade de gases;

A velocidade de tiragem dos gases em direção a etapas adjacentes se dá por diferença de pressão, assim as perdas de cargas podem auxiliar para retenção maior ou menor dos gases conforme o tempo requerido. Da mesma forma como o volume da câmara, a disposição dos catalizadores por exemplo, deve prever uma vazão capaz de manter o fluxo contínuo de gases.

d. Turbulência;

Diferente de sistemas de incineração, onde a turbulência se dá na câmara onde se encontram todas as fases (sólida, líquida e gasosa), e ocorrem concomitantemente às reações de secagem, pirólise, gaseificação e combustão, no processo estudado a turbulência ocorre somente na câmara de combustão, onde se encontra o conteúdo gasoso produzido em etapas anteriores.

A câmara de combustão do processo foi projetada para dar o maior nível de turbulência possível, baseado no fato de que esta é uma das condições para uma combustão perfeita.

Estas propriedades físicas exigem que a engenharia construtiva do equipamento seja derivada de um prévio conhecimento de todo o processo para condicionar mecanismos de controle, garantir a obtenção de máximo aproveitamento do conteúdo combustível dos RSU, e produzir um gás combustível capaz de dar ao sistema uma condição de auto sustentabilidade energética, tanto para produção do GCDR como a ignição de combustão dos gases produzidos.

6.2 Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos

A FIGURA 30 apresenta os resíduos sólidos urbanos utilizados no processo de gaseificação em reator de leito de grelhas móveis, para a produção e combustão de gás de síntese.



FIGURA 30. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS UTILIZADOS *IN NATURA* NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE GRELHAS MÓVEIS.

Os resultados obtidos na análise de composição gravimétrica estão descritos na TABELA 13.

TABELA 13. COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DO RSU UTILIZADO NA GASEIFICAÇÃO EM REATOR DE LEITO DE GRELHAS MÓVEIS.

Componentes	\bar{x}	Desvio Padrão "σ"	IC
Restos orgânicos	47,9	0,050	± 2,79%
Papéis e papelão	16,6	0,044	± 1,37%
Embalagens cartonadas	1,9	0,003	± 0,08%
Plásticos	16,1	0,010	± 0,71%
<i>PET</i>	1,7	0,003	± 0,00%
<i>PEAD</i>	0,7	0,002	± 0,05%
<i>PEBD</i>	8,6	0,031	± 0,94%
Outros plásticos	5,1	0,007	± 0,36%
Fraldas e absorventes	5,4	0,018	± 0,63%
Couro, têxteis, madeira	4,7	0,014	± 0,53%
Borracha, pneus, etc.	0,6	0,001	± 0,04%
Total de resíduos com potencial combustível	93,2	0,021	± 1,33%
Total de resíduos inorgânicos (não combustíveis)	6,8	0,021	± 1,33%

\bar{x} = média; σ - desvio padrão; IC – Intervalo de confiança

Os resultados obtidos demonstram que a maior parte dos RSU, mais de 90%, é passível de ser gaseificado.

A composição gravimétrica dos RSU constitui uma informação importante na compreensão da formação de determinados gases que compõem a mistura do gás sintético produzidos durante a gaseificação, bem como ajuda a identificar de que materiais são provenientes os precursores de alguns poluentes que possivelmente possam ser produzidos durante a gaseificação e durante a combustão do gás de síntese. Para o cálculo de poder calorífico, todos são baseados nesta composição, podendo extrapolar dados para simulações a partir de segregações de materiais, que poderão ter outra finalidade.

6.3 PODER CALORÍFICO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

O poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos que foram utilizados nos testes de gaseificação e combustão foi determinado através da composição elementar dos componentes identificados (TABELA 14) pelo resultado da composição gravimétrica previamente determinada.

TABELA 14. BASE PARA CÁLCULOS DE PCS E PCI COM OS VALORES ESTIMADOS

COMPONENTES	Hidrogênio	Oxigênio	Carbono	amostra	PCS	Umidade	Cinzas
	Total (%)	total (%)	total (%)	(massa/v) (%)	Parcial (kJ/Kg)	Total (%)	total (%)
Restos Orgânicos	2,97	20,69	24,24	47,90	1305	33,3	5,82
Papéis e Papelão	0,96	7,24	8,40	16,60	1356	6,6	1,07
Embalagens Cartonadas	0,14	0,80	0,96	1,90	308	0,5	0,24
PET	0,10	0,57	1,03	1,70	354	0	0
PEAD	0,10	0,00	0,60	0,70	283	0	0
PEBD	0,86	0,00	7,74	8,60	2709	1,3	0,19
Outros Plásticos	0,51	0,26	4,34	5,10	1911	0,2	0,01
Fraldas e Absorventes	0,35	4,05	1,00	5,40	243	4,9	0,30
Couro, Têxteis e Madeira	0,30	2,07	2,33	4,70	507	1,7	0,08
Borracha e Pneus	0,05	0,00	0,55	0,60	187	0,0	0,05
Inorgânicos	0,00	0,00	0,00	6,80	0	0,0	6,80
Total	6,35	35,67	51,19	100	9163	48,6	14,55

Para a utilização da Equação de Mendeleev, são utilizados valores em base seca da composição elementar. Na TABELA 15 são apresentados os valores calculados em base seca e subtraídos os valores das cinzas, com os respectivos valores de poder calorífico superior.

TABELA 15. COMPOSIÇÃO NA BASE SECA PARA CÁLCULOS DA EQUAÇÃO DE MENDELEEV

Composição do elementar do RSU	PCS (kJ/kg)	% massa RSU
C	33.900	20,3
H	141.800	2,4
S	92.000	0,5
N	NC	0,6
O	NC	13,2
Cinzas	NC	14,6

A partir dos valores demonstrados na TABELA 15, o PCS calculado para o RSU foi de 9.160 kJ/kg enquanto o PCI foi de 7.948 kJ/kg, o que demonstra o grande potencial energético dos RSU.

6.4 COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

A composição de um gás de síntese é variável devido a inúmeros fatores, como o modelo de reator, forma de energia fornecida ao processo, injeção ou não de vapor d'água junto ao agente oxidante (ar ou oxigênio) tempo de retenção de carga de combustível (material a ser gaseificado) e tipo de matéria carbonada utilizada (FONSECA, 2009).

Baseado em cálculos estequiométricos a partir da composição química dos materiais levantados na análise gravimétrica, relacionados com resultados parciais das medições de gases com os medidores on-line, a TABELA 16 demonstra a estimativa de composição química calculada do gás gerado, considerando dados de literatura.

TABELA 16. VALORES CALCULADOS PARA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE RESÍDUOS (GCDR), PCI BASE ÚMIDA = 3.327 KJ/KG OU 3.584 KJ/NM³

GCDR	%massa	mols	%mol base úmida	%mol base seca
CO	11,8	6,0	9,74	17,34
CO ₂	16,2	5,2	8,46	15,06
CH ₄	2,3	2,0	3,33	5,93
CxHy	2,6	0,5	0,82	1,46
SO ₂	0,7	0,2	0,24	0,43
N ₂	31,5	15,9	25,85	46,03
H ₂	0,7	4,7	7,72	13,75
H ₂ O	34,3	26,9	43,84	
	100,0	61,5	100,00	100,00

Além dos cálculos de estimativa da composição do gás de síntese produzido no equipamento em estudo, foram executados ensaios laboratoriais através de cromatografia gasosa acoplada a detectores de condutividade térmica (TCD) e de chama ionizante (FID), em amostras coletadas na saída do gaseificador, em cilindros de aço inox. As médias dos resultados obtidos são demonstradas na TABELA 17.

TABELA 17. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DE RSU BRUTO

Componente	%molar	Teor	Detector
H ₂	4,5	0,045	TCD
CH ₄	6,5	0,065	FID
CO (CH ₄ após metanação ⁶ do CO)	9,7	0,097	FID
CO ₂ (CH ₄ após metanação do CO ₂)	10,2	0,102	FID

Para cálculo de poder calorífico de gases, a teoria de Dulong propõe que o calor de combustão de um composto combustível é quase igual aos calores de combustão dos compostos que o compõem, multiplicados pela sua porcentagem na mistura em questão (GIVEN *et al.*, 1986).

Verifica-se através dos valores demonstrados na TABELA 17, que a quantidade principalmente de hidrogênio no gás de síntese produzido a partir de RSU bruto é baixa, o que confere ao gás um baixo poder calorífico inferior (PCI) de 3.164 kJ/Nm³ ou 2.809 kJ/kg (valor obtido pela soma da multiplicação dos teores de H₂, CH₄ e CO com seus respectivos valores de poder calorífico quando puros e na base seca).

Para validação dos cálculos utilizando a teoria de Dulong, depois de verificado que os resultados dos cálculos estequiométricos foram superiores aos obtidos pela técnica de cromatografia, o poder calorífico também foi estimado utilizando o software da empresa Dynamis denominado Vulcano 5.2, com os seguintes resultados: PCI 3.090 kJ/ Nm³ ou 2.868 kJ/kg, onde se constata que realmente os calculados estavam coerentes.

O fato dos valores da composição dos gases de síntese medidos estarem mais baixos, em relação aos calculados por estequiometria, pode ser explicado pelo fato de que o ensaio não contemplou todos os gases com conteúdo energético, e pelo tipo amostragem, onde o cilindro metálico utilizado para coletar os gases pode ter condensado parte das moléculas de maior peso molecular, além dos vapores de água. Por causa da permeabilidade do Hidrogênio em diversos tipos de sacos coletores de amostra, fez-se necessária a utilização de cilindros metálicos a fim de não comprometer mais ainda a composição da amostra gasosa, que seria determinada por cromatografia gasosa em laboratório distante do ponto de amostragem.

⁶ Hidrogenação do composto (CO ou CO₂) para a formação de metano (CH₄)

Por esta razão, neste trabalho, para efeitos de cálculos de estimativas, optou-se pela utilização dos resultados calculados demonstrados na TABELA 16.

6.5 ANÁLISE DOS GASES DE COMBUSTÃO

A grande vantagem da gaseificação em relação à incineração, é o maior controle sobre o processo global, que pode ser fracionado em etapas, permitindo respostas pontuais e mais eficientes aos transtornos causados pela heterogeneidade do material, de acordo com a origem do problema.

Nos processos incineração, é necessário que ocorram concomitantemente na mesma câmara, as reações de secagem, pirólise, gaseificação e combustão, condicionando todo o conteúdo dos RSU, às altas temperaturas, ao excesso de oxigênio e o alto grau de agitação.

Neste mesmo processo, são contempladas as fases sólidas, líquidas e gasosas (derivadas das reações endotérmicas e da volatilização da umidade dos materiais), um gradiente de temperaturas que podem variar de 0 a 1.000 °C e alta turbulência. Estas são as condições mínimas e necessárias encontradas nestes sistemas, que tratam materiais de características quimicamente muito heterogêneas, de baixo poder calorífico e com propriedades físicas extremamente discrepantes, o que dificulta um controle refinado das reações, e conseqüentemente compromete a qualidade das emissões atmosféricas.

No sistema de gaseificação aqui avaliado, as condições extremas similares à incineração, ocorrem apenas na zona de combustão, última etapa do processo, onde encontram-se apenas as fases gasosas derivadas dos RSU, oriundas das etapas anteriores de secagem, pirólise, gaseificação e reforma, executadas em câmaras distintas e em condições adequadas para cada tipo de reação.

Esta condição de processo pode evitar as seguintes situações:

- Materiais particulados sejam liberados na atmosfera, pois na zona de combustão, encontram-se somente nos gases derivados dos RSU;
- Permite que moléculas com alto peso molecular, como é o caso dos VOCs, possam reagir adequadamente, com condições estequiométricas e tempo de retenção em altas temperaturas;

- Que metais pesados não tenham contato com ambientes oxidativos e com temperaturas acima a de seus pontos de fusão e volatilização;
- As Dioxinas e Furanos não encontrem ao mesmo tempo e na mesma câmara, todas as condições necessárias para sua formação, assim como, a partir de uma combustão completa, livre de materiais carbonáceos nas áreas de trocas térmicas para aproveitamento energético, uma diminuição das condições para síntese nestas regiões (síntese de “Novo”).

Os gases de combustão foram determinados na saída da câmara de combustão, sem nenhum tipo de tratamento físico ou químico. A partir da TABELA 18, verifica-se que foi muito baixa a liberação de hidrocarbonetos, fato relacionado a uma alta eficiência de combustão, sendo este parâmetro muitas vezes utilizado para controle em sistemas convencionais de tratamento térmico.

A baixa concentração de excesso de O_2 evidencia que a condição da câmara de combustão está adequada quanto á estequiometria, pois consegue consumir todos os combustíveis, com menores conteúdos de inertes como o Nitrogênio, que além de consumir energia térmica, abaixando a temperatura de processo, pode gerar outros compostos indesejados.

TABELA 18. PORCENTAGENS ENCONTRADAS DE O_2 , CO_2 E C_xH_y DOS GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO.

Gases	\bar{x} %	σ %	IC %
O ₂	3,71	0,48	0,43
CO ₂	9,33	0,62	0,26
C _x H _y	0,10	0,08	0,09

\bar{x} = média; σ - desvio padrão; IC – Intervalo de confiança

As baixas concentrações de NO_x encontradas no gás de síntese não implicam necessariamente que exista uma baixa composição de compostos de nitrogênio no mesmo, visto que tanto NH_3 quanto o HCN podem ser facilmente observados em produtos de gaseificadores em escala comercial ou industrial, e que a taxa de formação de HCN é fortemente afetada pela quantidade de hidrogênio disponível (PARK, DAY e NELSON, 2008). Entretanto, a baixa concentração de NO_x encontrado nos gases de emissão, TABELA 19, demonstra que a formação destes compostos foi pouco significativa, visto que tanto o NH_3 quanto o HCN podem ser

facilmente convertidos em NO_x , quando o gás combustível é queimado. Isto provavelmente ocorre devido ao controle cuidadoso do processamento do gás combustível que pode minimizar a formação de NO_x e a libertação de espécies de N reduzidos (PARK, DAY e NELSON, 2008), ou pelo fato de que a concentração de nitrogênio no RSU que foi alimentado ao gaseificador seja relativamente pequena, diminuindo a formação de NO_x pelo mecanismo combustível, principal responsável pela emissão de NO_x em processos combustivos (WIELGOSIŃSKI, 2012).

TABELA 19. CONCENTRAÇÕES EM PPMV DE CO, NO, NO₂, NO_x E SO₂ GASES PRODUZIDOS NA COMBUSTÃO.

Gases	\bar{x}	σ	IC
CO	66,43	6,55	2,86
NO	4,47	0,75	0,54
NO ₂	0,16	0,19	0,11
NO _x	4,47	0,75	0,54
SO ₂	559,86	22,26	14,29

\bar{x} = média; σ - desvio padrão; IC – Intervalo de confiança

Na etapa de combustão é de suma importância manter condições de ignição ideais para gases tão heterogêneos, principalmente os compostos mais complexos.

Estas moléculas necessitam de ambientes turbulentos com temperaturas em torno de 1.000 °C, um excesso de ar de pelo menos 3% e tempo mínimo de 2 segundos de retenção dentro da câmara, estas condições proporcionam uma oxidação completa, formando compostos de mais fácil tratamento, quando necessários.

Porém também temperaturas acima destas condições não são desejadas. Para isso após a leitura de um sensor termopar tipo “K”, quando detecta temperatura acima de 1.250 °C, passa a aumentar a entrada de ar atmosférico através do aumento da velocidade do ventilador de combustão, de forma reduzir a temperatura e desta forma garantir que não haja reações de formação de, por exemplo, NO_x derivado do nitrogênio atmosférico, que em temperaturas acima de 1.450 °C, encontram condições para a formação destes gases indesejados e tóxicos.

As emissões de enxofre dependem necessariamente da sua presença nas estruturas orgânicas e inorgânicas dos combustíveis utilizados (ARAÚJO, 2008). Sabe-se que o conteúdo de enxofre em resíduos sólidos urbanos varia de 0,2 a

0,6% em massa, o que explica a emissão maior de enxofre durante a gaseificação e combustão dos gases. Neste caso, há a necessidade de implantação de sistema de tratamento, que pode ser por via úmida através de lavadores de gases alcalinos, que são comuns para tratamentos deste tipo de emissão atmosférica.

6.6 ANÁLISE DE METAIS

As condições de amostragens para análise de metais estão descritas na TABELA 20.

TABELA 20. CONDIÇÕES DAS AMOSTRAGENS DE METAIS.

Parâmetros	Amostragens		
	1	2	Média
Tempo de amostragem	1 h	1 h	1 h
Vazão do gases/condições normais base seca ($\text{mg.N}^{-1}\text{m}^{-3}$)	2153	2189	2171
Vazão dos gases/condições da chaminé ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	8548	8742	8645
Temperatura do gás (K)	915,15	915,15	915,15
Isocinética média (%)	106	105	105,5
Velocidade media dos gases (m.s^{-1})	6,17	6,31	6,24
Umidade dos gases	6,94	7,54	7,24
Teor de CO_2 (% massa)	10,5	9	9,75
Teor de O_2 (% massa)	2,4	3,4	2,9
Teor de N_2 (% massa)	87,1	87,6	87,35

Através das análises das amostras coletadas pelas técnicas de ICAP e AAS e aplicando a correção com 7% de oxigênio, obtém-se os resultados apresentados TABELA 21 para emissão de metais.

TABELA 21. EMISSÃO DE METAIS CORRIGIDA A 7% DE OXIGÊNIO

Parâmetro	Resultado (mg/Nm ³)				
	Amostragens				
	1 ^a	2 ^a	\bar{x}	σ	IC
Mercúrio	0,0008	0,0044	0,0026	0,0025	± 0,0016
Tálio	0,0101	0,0013	0,0057	0,0062	± 0,0034
Cádmio	0,0523	0,1613	0,1068	0,0771	± 0,0643
Arsênio	<0,00070	0,0007	0,0007	0,0000	± 0,0004
Cobalto	0,0738	0,0824	0,0781	0,0061	± 0,0470
Cromo	9,6679	10,9301	10,299	0,8925	± 6,2042
Cobre	0,3547	0,7909	0,5728	0,3084	± 0,3451
Manganês	4,8742	5,1626	5,0184	0,2039	± 3,0231
Níquel	2,2326	2,5763	2,40445	0,2430	± 1,4485
Chumbo	0,4458	1,9847	1,21525	1,0882	± 0,7321
Antimônio	1,1411	1,4009	1,271	0,1837	± 0,7657
Selênio	<0,0007	<0,00070	<0,00070	0,0000	± 0,0000
Estanho	0,2716	0,3169	0,29425	0,0320	± 0,1773
Telúrio	<0,0020	<0,0021	<0,0021	0,0000	± 0,0000
Platina	<0,0020	<0,0021	<0,0021	0,0000	± 0,0000
Paládio	<0,0020	<0,0021	<0,0021	0,0000	± 0,0000
Ródio	<0,0020	<0,0021	<0,0021	0,0000	± 0,0000
Vanádio	0,0335	0,0373	0,0354	0,0027	± 0,0213

\bar{x} = média; σ - desvio padrão; IC – Intervalo de confiança

Através dos resultados obtidos verifica-se que todos os metais mais tóxicos (classe I) encontram-se dentro dos valores permitidos por legislação (TABELA 22). O mercúrio é um elemento com pressão de vapor elevada (LINAKE e WENDT, 1993) e, portanto, mais facilmente volatilizado às temperaturas em que o gaseificador opera. O baixo teor de Hg encontrado na saída dos gases de combustão evidencia que muito provavelmente a presença deste elemento no resíduo gaseificado era relativamente baixa. A baixa presença de cádmio e tálio também pode decorrer da fixação dos mesmos na matriz sólida residual do processo (carvão e cinzas), e que as temperaturas deste processo de gaseificação não foram suficientes para sua volatilização, como era previsto pela literatura e descrito na revisão bibliográfica.

TABELA 22. RESULTADO DA ANÁLISE DE METAIS COM CORREÇÃO A 7% DE O₂ COM SEUS RESPECTIVOS VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS POR LEI.

Parâmetro	Amostragem			VMP*
	1	2	Média	
Classe I (Cd, Hg, Tl)	0,0632	0,167	0,1151	0,28
Classe II (As, Co, Ni, Se, Te)	2,3098	2,6623	2,48605	1,4
Classe III (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, Pt, Pd, Rh, V, Sn)	16,79	20,63	18,71	7

*VPM - Valor Máximo Permitido

Os resultados obtidos para os metais da classe II e III foram superiores aos VMP. O resultado acima do VMP da classe II de metais é evidenciado pela elevada concentração de níquel, presente nos gases de combustão. Este fato pode ser devido à sua presença em grandes concentrações no RSU, na forma de baterias e ligas metálicas, porém em processos combustivos o níquel tende a estar presente em maior quantidade nas cinzas (ZHANG, HE e SHAO, 2008). Porém este elemento não volatiliza em condições oxidantes prevaletentes, como é o caso da combustão (VERHULST *et al.*, 1995), tampouco no processo de gaseificação, que opera em temperaturas muito abaixo de combustores convencionais.

Outra justificativa para a grande concentração deste metal é a forma como foram coletadas as amostras, onde a ponteira da sonda coletora ficou exposta a alta temperatura, acima de 950 °C. Como o material da sonda em questão é aço inox, que tem grande concentração de níquel em sua composição, é muito provável que a alta concentração deste elemento nos gases de exaustão tenha origem da degradação da peça, já que percebeu-se sinais de corrosão após a medição.

O resultado elevado para metais da classe III deve-se à grande quantidade de cromo presente nas amostragens (TABELA 21), o que não evidencia, necessariamente, sua presença em tão altas concentrações no RSU. Assim como o caso do níquel, este metal não é de fácil volatilização e nas condições de operação do gaseificador, deveria permanecer prioritariamente nas cinzas e resíduos do processo. Como o Cromo também faz parte da composição da sonda coletora, esta ponteira acabou sendo degradada, podendo ser provável fonte deste metal nos resultados dos ensaios realizados.

Serão necessários outros ensaios complementares, para que se possa concluir a efetividade da medição destes parâmetros no processo. Caso seja confirmada a presença deste metal nestas concentrações, onde o precursor seja os RSU, será necessária adequação do processo de gaseificação para evitar sua

volatilização e também utilizar técnicas específicas para seu abate nas emissões atmosféricas.

6.7 ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS

De acordo com a PNRS “poderão ser utilizadas tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com a implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado pelo órgão ambiental” (Brasil, 2012).

A formação de dioxinas (PCDD) e furanos (PCDF) está associada à relação de cloro (Cl) presente no material a ser gaseificado (combustível para o processo) e presença de Oxigênio em excesso no reator. As reações de formação destes poluentes são endotérmicas e, portanto, ocorrem em elevadas temperaturas, como as encontradas em gaseificadores (GODINHO, 2006).

Desta maneira, é necessária a caracterização das emissões do processo, para investigar se há a produção destes poluentes, de maneira a se tomar as medidas corretas para controle e monitoramento, caso necessário. Porém esta avaliação tem também como finalidade a constatação da efetividade do processo de gaseificação, como destinador adequado para resíduos sólidos urbanos, tendo como restrição operacional, atender os limites máximos de emissões estabelecidos pelo Art. 38 da Resolução do CONAMA nº 316/2002.

A FIGURA 31 apresenta as etapas de amostragem utilizadas bem como demonstra o local em que os gases foram amostrados no gaseificador.



FIGURA 31. FOTOS DO GASEIFICADOR, COM A LOCALIZAÇÃO DA Sonda DE AMOSTRAGEM, E DAS ETAPAS DA AMOSTRAGEM DE DIOXINAS E FURANOS. 1) Sonda DE AMOSTRAGEM; 2) FILTRO, CONDENSADOR, TRAP E BORBULHADORES; 3) MANÔMETRO DUPLO.

As dioxinas e furanos foram amostradas no fluxo dos gases de combustão. As condições das amostragens estão apresentadas na TABELA 23.

TABELA 23. PARÂMETROS UTILIZADOS DURANTE AS AMOSTRAGENS DE DIOXINAS E FURANOS.

Parâmetros	Amostragens			Média
	1	2	3	
Tempo de amostragem	2h48min	2h48min	2h50min	-
Vazão do gases – condições normais base seca ($\text{mg.N}^{-1}\text{m}^{-3}$)	2071	2078	2086	2078
Vazão dos gases – condições da chaminé ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	7980	8146	8229	8118
Temperatura do gás (K)	872,15	881,15	880,15	877,82
Isocinética média (%)	105	104	104	104
Velocidade media dos gases (m.s^{-1})	5,76	5,88	5,94	5,86
Umidade dos gases	8,61	9,28	9,91	9,27
Teor de CO_2 (%)	11,6	9,00	10,2	10,3
Teor de O_2 (%)	3,40	5,00	3,00	3,80
Teor de N_2 (%)	85,0	86,0	86,8	85,9

Através dos ensaios cromatográficos foram obtidas as massas de dioxinas e furanos para as três amostragens realizadas para a gaseificação de resíduos sólidos urbanos em um gaseificador horizontal de grelhas móveis e com a aplicação dos fatores de equivalência de toxicidade obteve-se os valores apresentados na TABELA 24.

TABELA 24. MASSA DE DIOXINAS E FURANOS OBTIDA PELAS AMOSTRAGENS 1, 2 E 3

Dioxinas e furanos	Resultado analítico em pg					
	Amostragens			\bar{x}	σ	IC
	1	2	3			
2,3,7,8-TCDD (tetracloro-dibenzo-p-dioxina)	73,00	76,90	287,50	145,80	122,73	145,80 ± 138,88
1,2,3,7,8-PECDD (pentacloro-dibenzo-p-dioxinas)	42,10	74,60	140,90	85,87	50,35	85,87 ± 56,98
1,2,3,4,7,8-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	4,42	5,08	9,52	6,34	2,77	6,34 ± 3,14
1,2,3,6,7,8-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	2,33	3,23	5,01	3,52	1,36	3,52 ± 1,54
1,2,3,7,8,9-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	2,57	3,27	5,38	3,74	1,46	3,74 ± 1,66
1,2,3,4,6,7,8-HPCDD (heptacloro-dibenzo-p-dioxina)	1,70	1,83	2,33	1,95	0,33	1,95 ± 0,38
OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,24	0,26	0,28	0,26	0,02	0,26 ± 0,02
2,3,7,8-TCDF (tetracloro-dibenzofurano)	69,80	34,34	117,23	73,79	41,59	73,79 ± 47,06
1,2,3,7,8-PECDF (pentacloro-dibenzofurano)	35,61	33,17	109,53	59,44	43,40	59,44 ± 49,11
2,3,4,7,8-PECDF (pentacloro-dibenzofuranos)	281,35	259,50	673,40	404,75	232,91	404,75 ± 263,56
1,2,3,4,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	56,09	49,65	113,97	73,24	35,42	73,24 ± 40,08
1,2,3,6,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	60,13	53,21	89,50	67,61	19,27	67,61 ± 21,80
1,2,3,7,8,9-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	5,11	5,37	11,19	7,22	3,44	7,22 ± 3,89
2,3,4,6,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	35,28	28,77	57,89	40,65	15,28	40,65 ± 17,29
1,2,3,4,6,7,8-HPCDF (heptacloro-dibenzofurano)	8,08	7,13	11,56	8,92	2,33	8,92 ± 2,64
1,2,3,4,7,8,9-HPCDF (heptacloro-dibenzofurano)	1,50	1,26	2,00	1,59	0,38	1,59 ± 0,43
OCDF (octacloro-dibenzofurano)	0,38	0,50	0,73	0,54	0,18	0,54 ± 0,20

\bar{x} = média; σ - desvio padrão; IC – Intervalo de confiança

*pg = pico grama

Através dos resultados da TABELA 24, nota-se que a terceira amostragem obteve uma massa maior de dioxinas e furanos que as demais. Tal resultado pode ser consequência da mudança de operador e condições de operação, visto que a alimentação do sistema e o controle de combustão são feitas manualmente. A probabilidade é a de que houve variação das condições de operação do sistema, principalmente no controle de temperatura e variação de massa de RSU alimentada. Como o processo é alimentado continuamente com resíduos sólidos urbanos sem passar por qualquer processo de separação ou tratamento, conclui-se que também pode ter ocorrido maior inserção de precursores, ou seja, materiais com maiores quantidades de cloro, no sistema de gaseificação.

A maior produção de poluentes no processo devido às condições de operação do sistema pode ser resolvida através da automatização dos controles de operação do equipamento, que não seja piloto, como no caso.

No caso da hipótese de maior quantidade de precursores nos RSU, espera-se que com o aumento da quantidade de material a ser alimentado em plantas maiores, quando houver casos de maior contaminação com cloro, esta quantidade seja diluída na massa total gaseificada, não ocasionando aumentos significativos na média produzida.

Com a contabilização do volume utilizado durante o ensaio, onde as emissões para os congêneres de dioxinas e furanos, corrigido com 7% de oxigênio, obtém-se os resultados para emissão de dioxinas e furanos, apresentados na TABELA 25.

TABELA 25. EMISSÃO DE DIOXINAS E FURANOS OBTIDO PELAS AMOSTRAGENS 1, 2 E 3 CORRIGIDO COM 7% DE O₂

Dioxinas e Furanos	Resultado analítico em ng .N ⁻¹ .m ⁻³)					
	Amostragens			\bar{x}	σ	IC
1	2	3				
2,3,7,8-TCDD (tetracloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0208	0,0241	0,0804	0,0418	0,0335	0,0418 ± 0,0379
1,2,3,7,8-PECDD (pentacloro-dibenzo-p-dioxinas)	0,0120	0,0234	0,0394	0,0249	0,0138	0,0249 ± 0,0156
1,2,3,4,7,8-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0013	0,0016	0,0027	0,0018	0,0007	0,0012 ± 0,0008
1,2,3,6,7,8-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0006	0,0010	0,0014	0,0010	0,0004	0,0010 ± 0,0004
1,2,3,7,8,9-HXCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0007	0,0010	0,0015	0,0011	0,0004	0,0011 ± 0,0004
1,2,3,4,6,7,8-HPCDD (heptacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0005	0,0006	0,0006	0,0006	0,0001	0,0005 ± 0,0001
OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,00001	0,0001 ± 0,00001
2,3,7,8-TCDF (tetracloro-dibenzofurano)	0,0199	0,0108	0,0328	0,0211	0,0111	0,0211 ± 0,0125
1,2,3,7,8-PECDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,0101	0,0104	0,0306	0,0171	0,0118	0,0171 ± 0,0133
2,3,4,7,8-PECDF (pentacloro-dibenzofuranos)	0,0802	0,0813	0,1883	0,1166	0,0621	0,1166 ± 0,0703
1,2,3,4,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,0160	0,0156	0,0318	0,0211	0,0093	0,0211 ± 0,0105
1,2,3,6,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,0171	0,0167	0,0250	0,0196	0,0047	0,0196 ± 0,0053
1,2,3,7,8,9-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,0015	0,0017	0,0031	0,0021	0,0009	0,0021 ± 0,0010
2,3,4,6,7,8-HXCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,0101	0,0090	0,0162	0,0118	0,0039	0,0118 ± 0,0044
1,2,3,4,6,7,8-HPCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,0023	0,0022	0,0032	0,0026	0,0006	0,0026 ± 0,0006
1,2,3,4,7,8,9-HPCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,0004	0,0004	0,0006	0,0005	0,0001	0,0005 ± 0,0001
OCDF (octacloro-dibenzofurano)	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,00005	0,0002 ± 0,00005
Total de dioxinas e furanos (ng/Nm³)	0,1938	0,1999	0,4581	0,2839	0,1509	0,2839 ± 0,1707

Nota-se que a emissão de dioxinas e furanos de 0,28 ng TEQ/Nm, encontra-se abaixo do valor máximo permitido pela legislação vigente que é de 0,5 ng TEQ/Nm³, mesmo considerando a terceira amostragem. Incineradores com condições controladas e sem sistema de tratamento de gases apresentam resultados acima deste valor, na ordem de 0,61 ng TEQ/Nm³ (CHANG *et al.*, 2009).

A baixa emissão de dioxinas e furanos após a combustão do gás de síntese, em relação aos processos de incineração, se deve provavelmente ao fato de que as condições para que ocorra sua formação, não são atingidas. Isto porque a gaseificação ocorre em etapas distintas com controle individual, onde as reações de

transformação do RSU em gás de síntese e sua posterior combustão, não estão confinadas às mesmas condições de temperatura e ambiente altamente oxidativo, como na incineração.

No presente processo foram avaliados, dentro de cada etapa, quais variáveis seriam adequadas para formação das PCDD/Fs, com a finalidade de inibir ao máximo as condições necessárias. Os mecanismos propostos na literatura como favoráveis a sua formação, são:

- A presença dos precursores derivados de compostos clorados;
- Uma concentração de oxigênio com um excesso de 10 a 15%;
- Fontes de carbono para formação dos anéis benzênicos;
- Temperatura ideal para este tipo de síntese, que fica na faixa de 250 a 450 °C, tendo sua melhor eficiência em 350 °C.

A partir do mapeamento foi constatado que em nenhum ponto das quatro etapas, haviam todas as condições reunidas para a formação das PCDD/Fs.

De acordo com Suzuki *et al.* (2004) a presença de oxigênio molecular no fluxo de gás é essencial para que ocorra a formação de dioxinas e furanos, e durante o processo de secagem, pirólise e gaseificação há um déficit de oxigênio, pois é desejável que ocorra apenas a oxidação parcial dos materiais, para formação do gás de síntese.

Nas etapas de reforma e combustão, posteriores à gaseificação, a temperatura apresenta valores superiores a 600 °C, ou seja, acima da temperatura ideal para este tipo de síntese, e somente com esta condição, na câmara de combustão, há a entrada do oxigênio contido no ar atmosférico.

Em relação à combustão efetivamente, no processo avaliado, as reações são favorecidas, pois a produção de um gás combustível para posterior combustão em câmara de alta turbulência, faz com que a temperatura final de operação seja elevada da faixa de 600 °C para de 950 a 1050 °C, alcançando uma combustão estável e completa do gás de síntese.

Com a garantia de uma combustão completa dos gases, reduz-se também a incidência de camadas gráficas degeneradas presentes em carbonos microcristalinos oriundos de combustão incompleta, cinzas volantes e particulados. A ausência destes compostos, minimizam as condições da síntese “De novo” para formação das PCDD/Fs durante os resfriamento na zona de pós-combustão (sistemas de aproveitamento energético).

6.8 ANÁLISE DE RESÍDUOS DO PROCESSO

De acordo com a norma NBR 10004:2004, a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

A FIGURA 32 mostra um fluxograma dos critérios de avaliação de um resíduo, para posterior classificação, conforme sua caracterização.

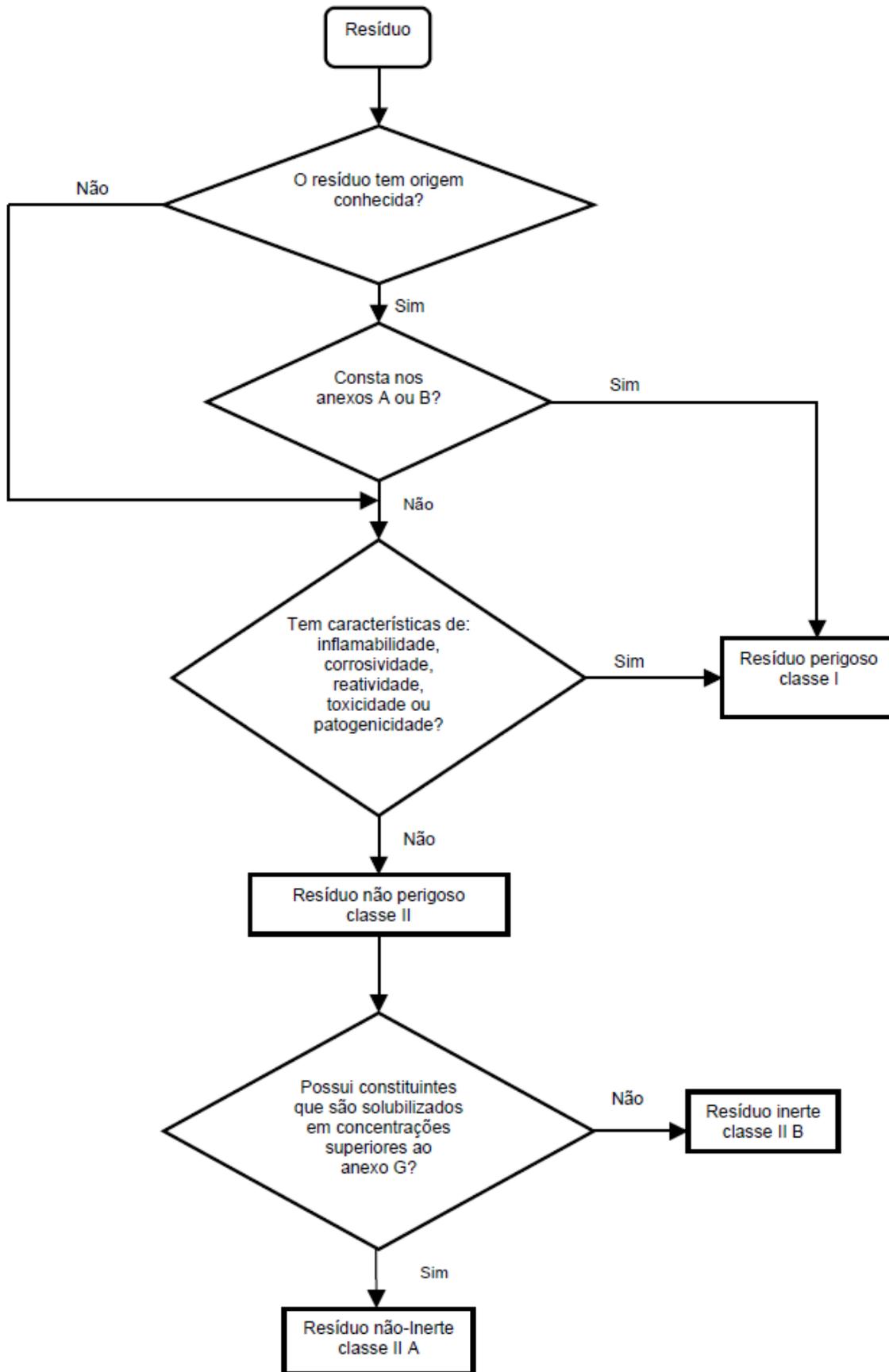


FIGURA 32. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS.

O resíduo em questão é proveniente do processo de gaseificação de resíduos sólidos urbanos. As análises de caracterização do resíduo, feita a partir da provável composição, devido ao processo de obtenção (gaseificação) e matéria prima utilizada (RSU), demonstram que as cinzas não apresentam os compostos que conferem periculosidade conforme os anexos da NRR 10004:04. Portanto deu-se seguimento as análises do seu extrato lixiviado. As análises do extrato lixiviado apresentaram concentrações das substâncias indicadas no Anexo F da NBR 10004 abaixo dos limites estabelecidos, portanto, as cinzas do processo de gaseificação podem ser classificadas como resíduos não perigosos.

Para determinar se o resíduo é inerte ou não, foram realizadas análises dos extratos solubilizados das cinzas. Os resultados obtidos na análise do extrato solubilizado das cinzas estão demonstrados na TABELA 26.

TABELA 26. RESULTADO DAS ANÁLISES FEITAS NO EXTRATO SOLUBILIZADO DAS CINZAS.

Componente determinado	Resultado (mg/L)	Limite máximo em mg/L no extrato solubilizado
Alumínio	27,535	0,200
Bário	1,09	0,70
Cloretos	2734	250,0
Fenol	0,043	0,010
Sulfato	262	250,0
Sódio	1069,727	200,0
Tensoativos (surfactantes)	0,59	0,50

Segundo a análise realizada nas características dos resíduos, bem como os resultados apresentados na TABELA 26, o resíduo pode ser classificado como classe IIA, ou seja, é um resíduo não perigoso e não inerte, podendo ser destinado a aterros sanitários, ou utilizado como insumo de outros processos.

7 ESTUDO DE CASO

7.1 SEGREGAÇÃO DOS MATERIAIS ORGÂNICOS

A umidade dos resíduos sólidos urbanos no estado bruto, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, é relativamente alta quando se visa aproveitamento energético no sistema proposto. O principal fator de influência da umidade nestes processos é o alto calor específico da água, capaz de consumir grande parte da energia térmica a ser utilizada nas reações de pirólise, bem como parte do calor liberado nas reações exotérmicas de gaseificação e combustão. Outro fator relevante da umidade é relacionado ao poder calorífico do gás gerado, pois este com um alto teor de água, passa a apresentar valores mais baixos por unidade de massa.

Processos físicos de segregação dos conteúdos orgânicos são eficientes para a redução do teor de umidade dos RSU e são comuns nas plantas de incineração e gaseificação já implantadas em todo o mundo, sendo o rigor da separação diferente de acordo com cada planta.

O nível de separação terá maior custo quanto maior o rigor da separação exigido no processo de tratamento térmico, sendo que a separação de 100% dos materiais orgânicos podem decretar o fim da viabilidade econômica de implantação, dependendo do local onde será implantado, contudo, menores eficiências podem ser suficientes energeticamente e favoráveis economicamente.

O processo estudado no presente trabalho utilizou os RSU sem nenhum tipo de tratamento, por motivos meramente econômicos, porém conforme os gráficos a seguir, pode-se constatar que o ganho energético poderá ser expressivo no caso de implantação de sistemas de segregação, seja pelo fato de não perder energia térmica para as moléculas de água presentes, ou principalmente pelo ganho de eficiência energética por operação unitária.

O ganho por operação unitária se dá pelo fato de que os equipamentos gaseificadores são projetados por quantidade de massa de material a ser submetido às reações de secagem, pirólise, gaseificação e reforma, para posteriormente ser submetido à câmara de combustão. Desta forma, com menor teor de orgânicos, e conseqüentemente umidade, será processado na câmara de gaseificação um

material de maior conteúdo energético, produzindo um gás com maior poder calorífico, no mesmo equipamento gaseificador.

Para efeito de sugestão para novos projetos, foi feita uma simulação baseada na composição gravimétrica obtida neste trabalho, para saber qual o ganho energético e de eficiência por operação unitária, quando retirada uma fração de material orgânico do RSU bruto por processos mecânicos.

É importante salientar que o processo de gaseificação estudado obteve êxito em autossuficiência sem nenhum tipo de pré-tratamento do RSU, o que o qualifica a ter melhoras significativas, quando nos casos de implantação de sistemas de separação anterior ao processo, ou seja, operou com a pior hipótese, com o sucesso desejado, e menor custo de investimento possível.

Para efeito de simulação, foi considerado uma perda de 50% da massa dos materiais inorgânicos presentes no RSU, tais como terra, areia, e outros minerais de baixo tamanho de partícula, que inevitavelmente são retirados juntamente com a matéria orgânica e a umidade. Também foi considerado que não é possível retirar 100% do material orgânico, principalmente se o material tenha sido compactado em caminhões de coleta de lixo urbano.

Uma vez que os RSU passam por processos de segregação de fração de materiais orgânicos, produz-se um novo material, que passa a ser denominado Combustível Derivado de Resíduos (CDR).

Nos gráficos a seguir, nos eixos onde apresentarem o símbolo “%”, estão significando a porcentagem de segregação de matéria orgânica no RSU, transformando o material em CDR, e em todos os casos variam de 0 a 90%.

Na FIGURA 33 é apresentada uma simulação da variação do poder calorífico do RSU, agora denominado CDR, e também do poder calorífico do gás produzido a partir de RSU denominado GCDR, pelas EQUAÇÕES de Mendeleev, com diferentes teores de orgânicos. Ambas as curvas demonstram acréscimos no poder calorífico de acordo com o aumento da segregação de materiais orgânicos, porém com inclinações diferentes, onde a inclinação de aumento do CDR é maior em relação á do GCDR.

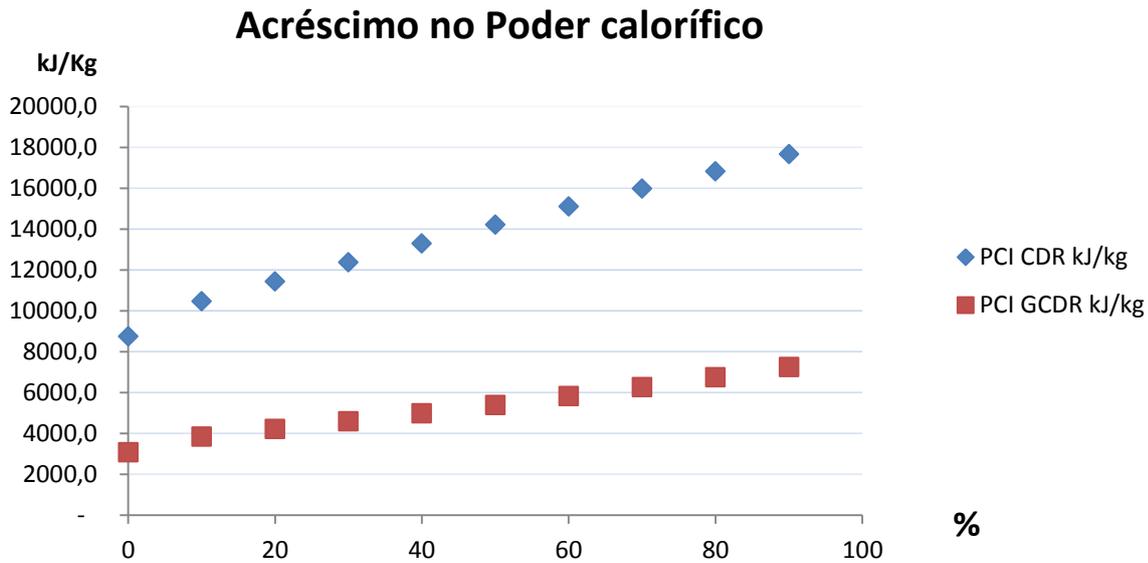


FIGURA 33. VARIAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DO CDR E DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

O fato das curvas de poder calorífico do CDR e do GCDR não apresentarem o mesmo comportamento, é explicado pelo aumento de massa do GCDR por tonelada de RSU processado, conforme FIGURA 34. Como o poder calorífico é calculado utilizando unidade de energia por unidade de massa, pode-se concluir que a quantidade de energia produzida no processo de gaseificação, por unidade de massa de CDR, aumenta de acordo com o aumento da segregação do resíduo.

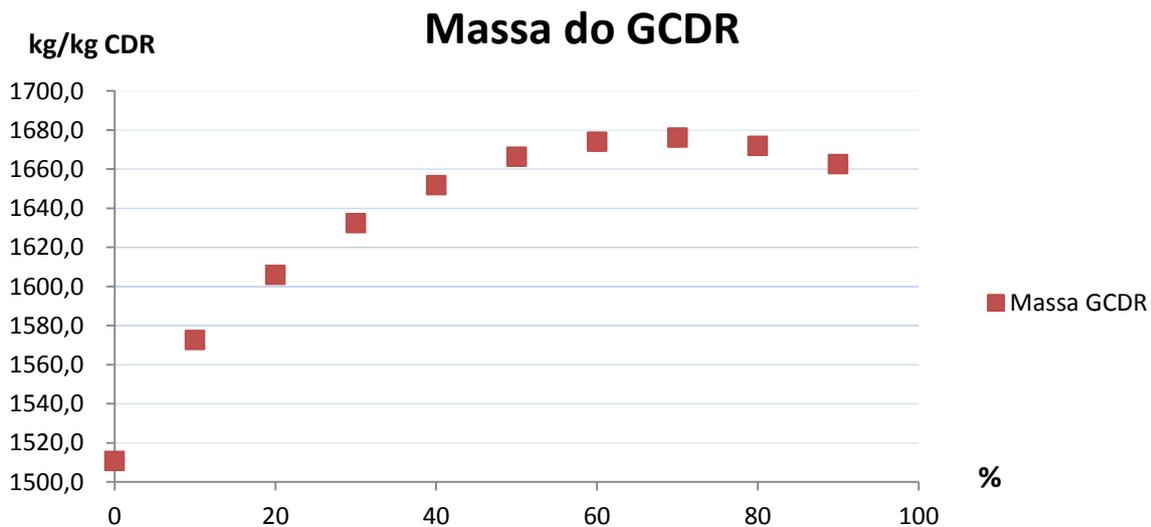


FIGURA 34. VARIAÇÃO DA MASSA DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Na FIGURA 35, é apresentada a tendência do aumento da quantidade de energia disponível no GCDR por tonelada de RSU, em kJ. A partir destes resultados é possível verificar que a quantidade de calor disponível na saída da câmara de gaseificação praticamente dobra, se for obtido uma eficiência de 90% de segregação, porém mesmo com eficiências menores, é possível se obter GCDR em maiores volumes e maior poder calorífico, utilizando o mesmo equipamento gaseificador.

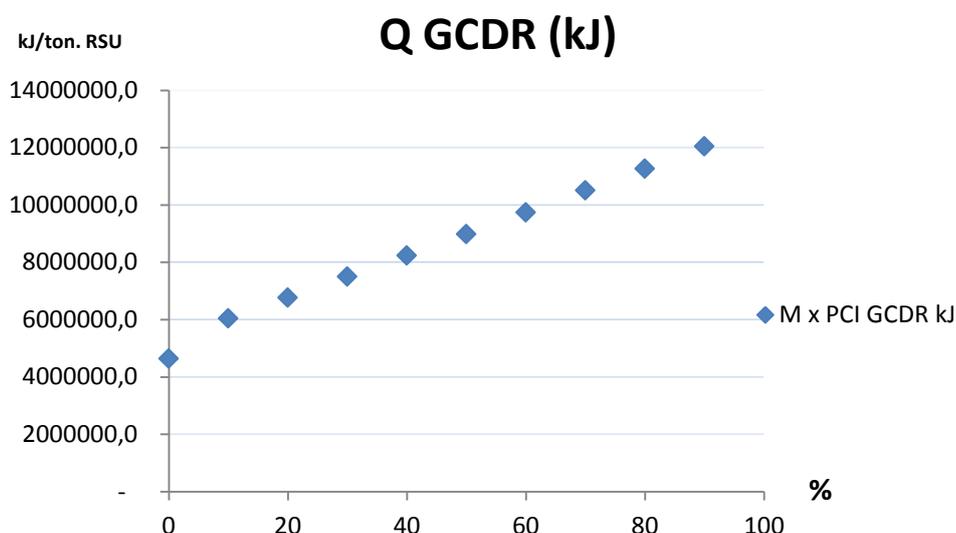


FIGURA 35. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CALOR DISPONÍVEL NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Outro fator do aumento do poder calorífico também pode ser explicado pelo menor consumo de energia para elevar a temperatura do GCDR a 650 °C. Com menor conteúdo de água, que apresenta o maior calor específico e calor latente de vaporização dentre os componentes do GCDR, existe uma menor necessidade de consumo de combustível. Isto é demonstrado na FIGURA 36, onde há decréscimo da quantidade de calor carregada pelo GCDR, calculado pelo produto da massa, capacidade calorífica dos componentes da mistura e a variação da temperatura.

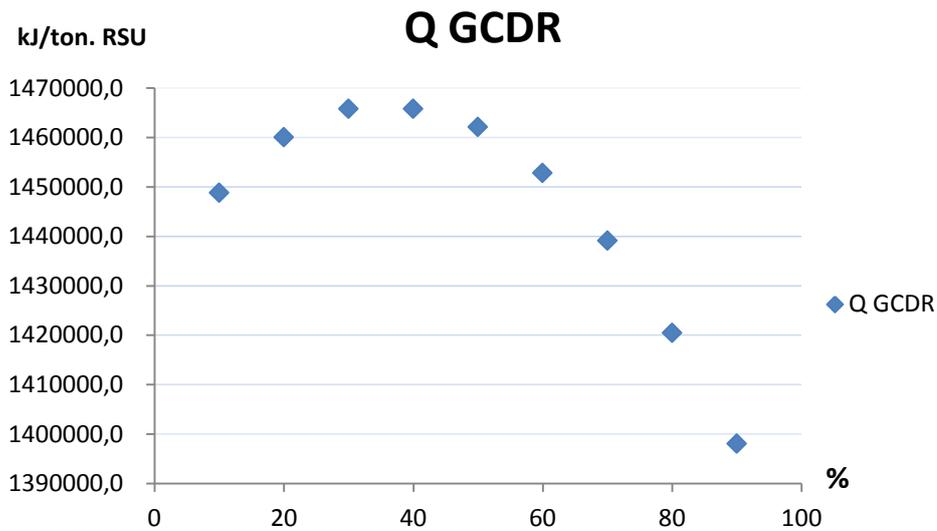


FIGURA 36. VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE CALOR DISPONÍVEL NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Ainda em relação ao GCDR, foi simulada conforme FIGURA 37, a modificação da composição química do gás gerado, como forma de demonstrar o aumento da massa do gás, que é explicada principalmente pela diferença de peso molecular entre o N_2 e H_2O e pelo aumento de fração molar do CO e diminuição do H_2 .

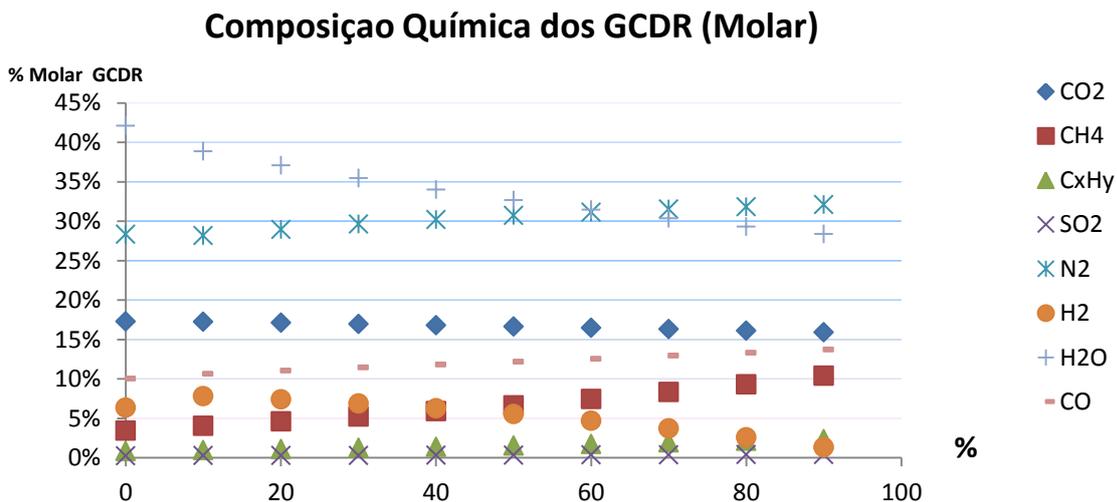


FIGURA 37. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MOLAR DO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

No caso do CO_2 , demonstrado na FIGURA 37, também derivado do carbono, o fato de não ter a mesma tendência que os outros derivados deste elemento, é que a quantidade de calor para esta variação de temperatura ainda diminuiu, ocasionada

pela diminuição da capacidade calorífica do material, onde a água em menor quantidade diminui a quantidade de energia para a mesma variação de temperatura, conforme já demonstrado na FIGURA 36. Conseqüentemente há uma menor taxa de combustão durante as reações de gaseificação.

Para melhor compreensão do aumento do poder calorífico, a FIGURA 38 demonstra somente os gases combustíveis com seus respectivos aumentos, e com exceção do H_2 , todos ou outros contendo carbono, tiveram seus valores acrescidos devido a maior disponibilidade deste elemento.

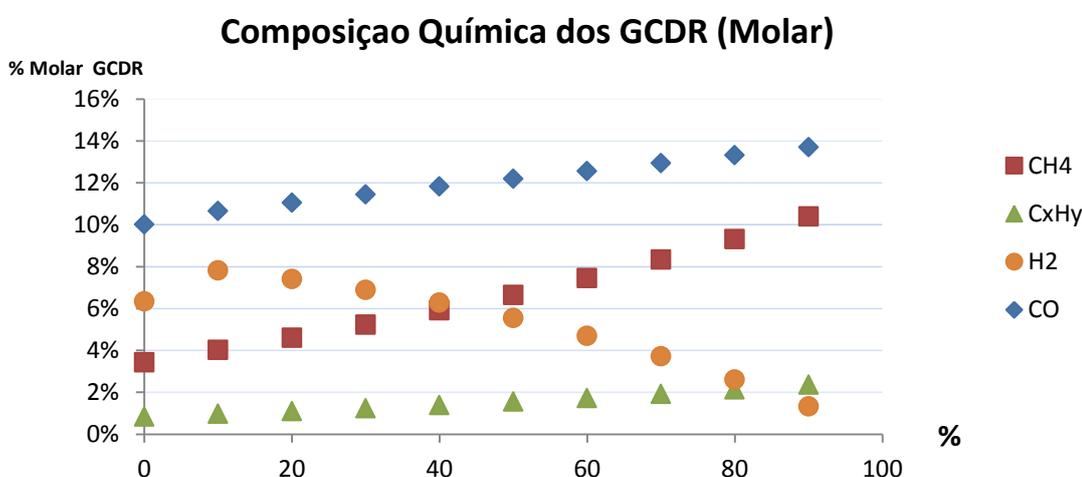


FIGURA 38. VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MOLAR DAS MOLÉCULAS COMBUSTÍVEIS NO GCDR DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Também como objeto de estudo, é sugerido a adição de quantidades escalonadas e controladas de vapor na câmara de reforma, que está localizada logo após a câmara de gaseificação, para compensar o decréscimo de hidrogênio. O vapor estimula as reações de reforma de shift, o que aumenta o poder calorífico pelo aumento da concentração de CO e H_2 .

Com o aumento da quantidade de GCDR produzido por unidade de RSU processado, e com maior conteúdo de carbono a ser oxidado, se faz necessário uma maior quantidade de ar de combustão, que conseqüentemente aumenta a quantidade de massa combusta, demonstrado na FIGURA 39. Neste caso há proporcionalmente também um acréscimo da sua carga térmica desta massa de gás quente, já que a temperatura é controlada para que seja constante. Este ganho ainda poderá ser mais expressivo, se houver necessidade de diluição, com um aumento do excesso de ar para controle de temperatura, já que a temperatura

deverá aumentar de acordo com o aumento de poder calorífico e diminuição de umidade.

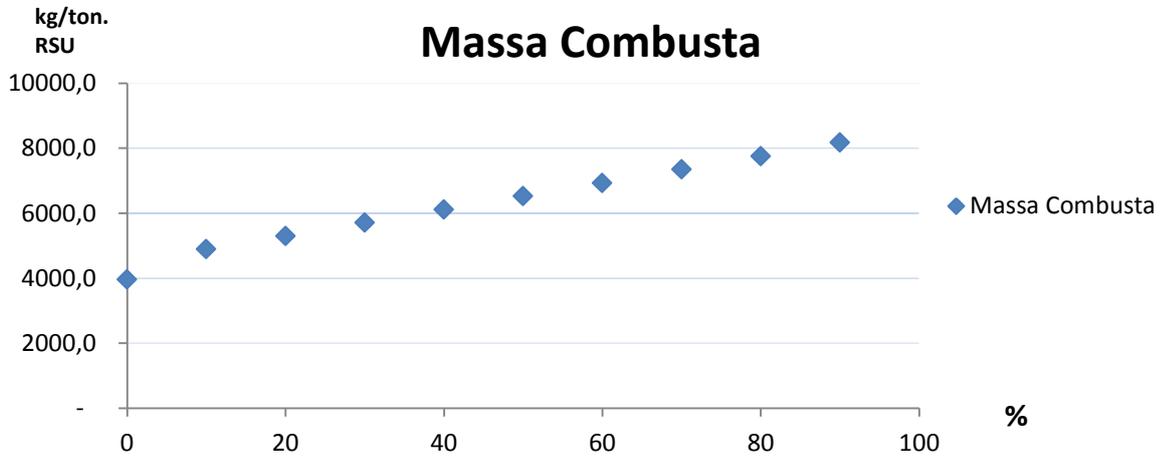


FIGURA 39. VARIAÇÃO QUANTIDADE DE MASSA COMBUSTA NA SAÍDA DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Na FIGURA 40, são demonstradas as variações dos percentuais da massa de cada substância na saída da câmara de combustão. Ficam evidenciados o aumento de Nitrogênio e o decréscimo de água em relação ao aumento de segregação.

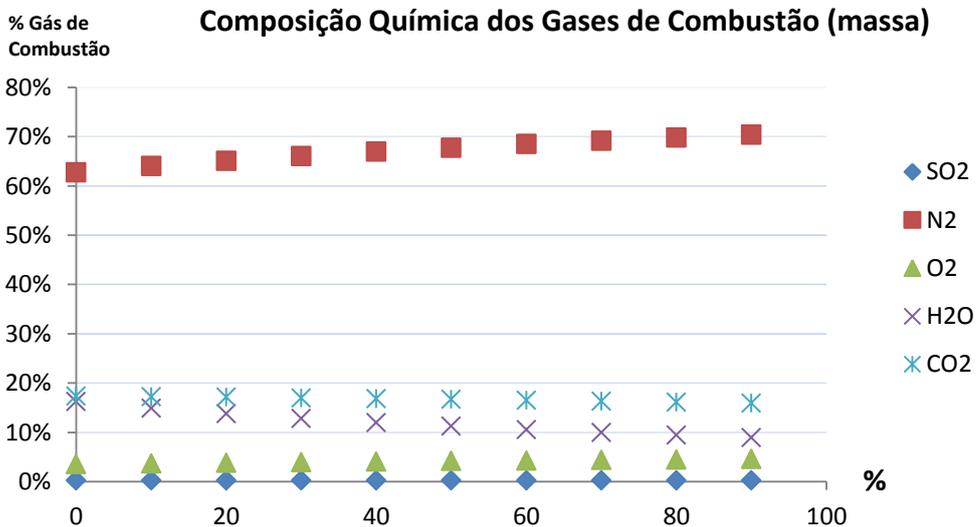


FIGURA 40. VARIAÇÃO COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MASSA DOS GASES COMBUSTOS NA SAÍDA DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA PORCENTAGEM DE SEGREGAÇÃO.

Os dados calculados contendo massa de gás quente, temperatura e composição química, servem como subsídios para os cálculos termodinâmicos de produção de vapor e posteriormente energia elétrica.

Para cálculos de poder calorífico dos combustíveis, foram utilizadas as fórmulas de Mendeleev.

Outros cálculos estequiométricos foram baseados em resultados experimentais.

Para verificação e comparação dos resultados de poder calorífico e estequiometria, foi utilizado um programa específico pra estes cálculos desenvolvido pela empresa Dynamis, denominado Vulcano 2.5.

Conforme a FIGURA 41, os valores obtidos no Software ficaram muito próximos aos calculados, o que demonstra confiabilidade nas simulações propostas, justificando o interesse na continuidade de estudos mais detalhados para todas as etapas das reações.

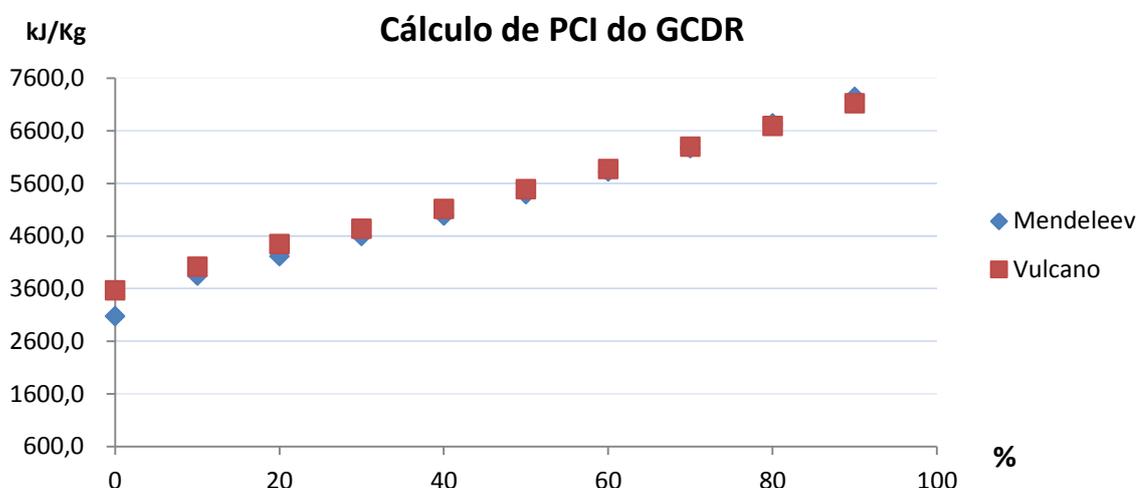


FIGURA 41. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS CALCULADOS POR FÓRMULAS DE MENDELEEV E PELOS RESULTADOS DO SOFTWARE VULCANO 2.5 DA DYNAMIS.

7.1.1 Sistema Gerador de Vapor (Caldeira) e tratamento de gases

Para efeito de utilização do gás combusto para geração elétrica a partir de sistema de turbina a vapor, a caldeira sugerida é a seguinte:

Gerador de vapor superaquecido de alta pressão, construído e controlado conforme regem as normas pertinentes. Os gases superaquecidos, totalmente oxidados, são aspirados para o gerador de vapor, onde transferem energia, na forma de calor para a água até que, parte desta, passe para a fase gasosa, gere pressão e seja superaquecida para atender uma turbina a vapor. A caldeira a ser utilizada, poderá ser do tipo flamo tubular ou então de recuperação, dependendo das dimensões e recursos disponíveis.

As caldeiras do tipo flamo tubular, são projetadas para baixas pressões em relação às caldeiras do tipo aqua-tubular de recuperação, e podem trabalhar com pressões em torno de 21 kg/cm^2 e temperaturas de $430 \text{ }^\circ\text{C}$, para produção de vapor com 75% de eficiência. Este tipo de caldeira, necessita de 1.603.544 kJ para produção de 1 tonelada de vapor superaquecido. Já nas caldeiras de recuperação, as pressões podem alcançar valores muito superiores, com maior eficiência de geração em turbina, porém apresentam custos mais elevados.

Do gerador de vapor os gases seguem para um economizador, que é um trocador de calor gás/água que tem por objetivo recuperar parte da energia dos gases que não foi absorvida pelo gerador de vapor, transferindo-a para a água que irá alimentar o gerador de vapor.

Em seguida, os gases seguem para um pré-aquecedor de ar de combustão (trocador de calor gás/gás) que, além de recuperar a última parcela viável de energia contida nos gases também tem a função de aquecer o ar que será utilizado na oxidação do GCDR, garantindo maiores temperaturas na combustão.

Após estas etapas do processo as temperaturas dos gases reduzem, e se faz filtragem dos gases antes do seu descarte na atmosfera. O primeiro dispositivo sugerido é um filtro mult ciclone que visa coletar partículas sólidas por centrifugação. O material coletado é transportado automaticamente até uma caçamba, para que se proceda a sua destinação final.

Livre de partículas, os gases podem ser aspirados por um ventilador centrífugo e insuflados no lavador alcalino de gases, que tem a função de reter os metais pesados e gases ácidos derivados de SO_x , NO_x , Cloretos e Fluoretos. A água utilizada na lavagem dos gases é enviada para um tratamento físico-químico e encaminhada a um tanque de precipitação. Em seguida é reutilizada no lavador. O lodo retirado desta água é depositado em uma caçamba para posterior destinação final.

Os gases devidamente tratados podem ser descartados na atmosfera pela chaminé. A chaminé opera com pressão superior à atmosférica e os gases são descartados a uma temperatura de aproximadamente 145 °C.

7.1.2 Sistema de Geração de Energia Elétrica

O ciclo da água e do vapor é, teoricamente, fechado. O vapor superaquecido segue para uma turbina à vapor, que absorve uma fração da sua energia através de uma série de rotores, transformando a energia térmica em energia cinética. O vapor, após passar pela turbina, segue para os condensadores. Novamente na fase líquida, a água retorna a um reservatório, acoplado ao desaerador de água nova, de onde bombas de alta pressão a forçam a passar pelo economizador e a injetam novamente no gerador de vapor.

O eixo da turbina está ligado a um gerador que converte a energia cinética em energia elétrica, através da indução eletromagnética. Do gerador, a energia elétrica passa por transformadores para ajuste da tensão à rede de distribuição que a receberá.

O tipo de turbina mais simples que pode ser utilizada é a de vapor de contrapressão, com redutor de velocidades e de eixos paralelos, acoplamentos de alta e de baixa rotação, regulador eletrônico de velocidade, válvulas drenagem do vapor. Para este tipo de turbina é utilizado vapor superaquecido a 430 °C e 21 kg/cm² de pressão, sendo necessários de 10,5 a 12,5 toneladas de vapor/hora, para produção de 1 MW, dependendo do equipamento.

7.1.3 Estimativa de Disponibilidade térmica

Considerando:

- a. Perdas nos Gaseificador, devido a troca de calor das superfícies térmicas e carregado junto com os resíduos do processo;
- b. Perdas na câmara de gaseificação, devido a troca de calor das superfícies térmicas;

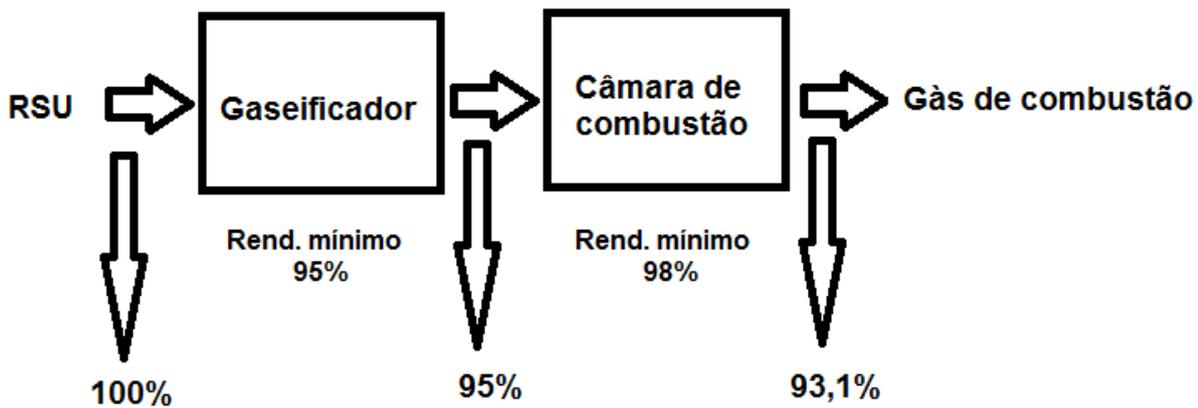


FIGURA 42. FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE CALOR NOS PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO.

Sendo assim, somente 93,1% do calor disponível no RSU, pode ser aproveitado em sistemas de troca térmica.

No sistema estudado, os resultados para poder calorífico são derivados da composição gravimétrica dos resíduos utilizados, e obteve-se um valor de 8.373 kJ/kg. Para efeito de cálculos considera-se 8.373.600 kJ/ton. de RSU.

Neste caso, pela aproveitamento de 93,1% da energia, pode-se considerar que 7.795.821 kJ, são aproveitados na caldeira ou outro tipo de processo, por tonelada de RSU gaseificado.

As perdas em caldeiras podem variar do tipo de caldeira, arranjo construtivo, tempo de utilização, entre outros fatores que ocasionam baixa de eficiência.

A caldeira escolhida para efeito de cálculos estimativos, apresenta uma eficiência de 92%, conforme fluxograma abaixo. Desta forma a energia disponível pra aproveitamento na forma de vapor tem um valor de 7.172.155 kJ/ton. de RSU.

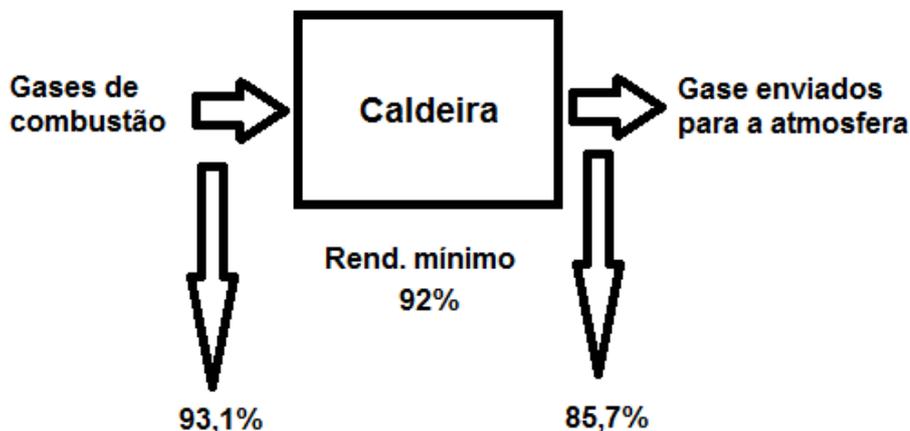


FIGURA 43. FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE ENERGIA NA CALDEIRA.

Desta forma a energia disponível pra aproveitamento na forma de vapor tem um valor de 7.172.155 kJ/ton. de RSU.

O rendimento nominal de uma turbina de mercado pode variar de 19% a 24% de aproveitamento da energia do vapor para geração elétrica em MW. A turbina escolhida para esta estimativa de geração apresenta como base de cálculo um aproveitamento de 24%.

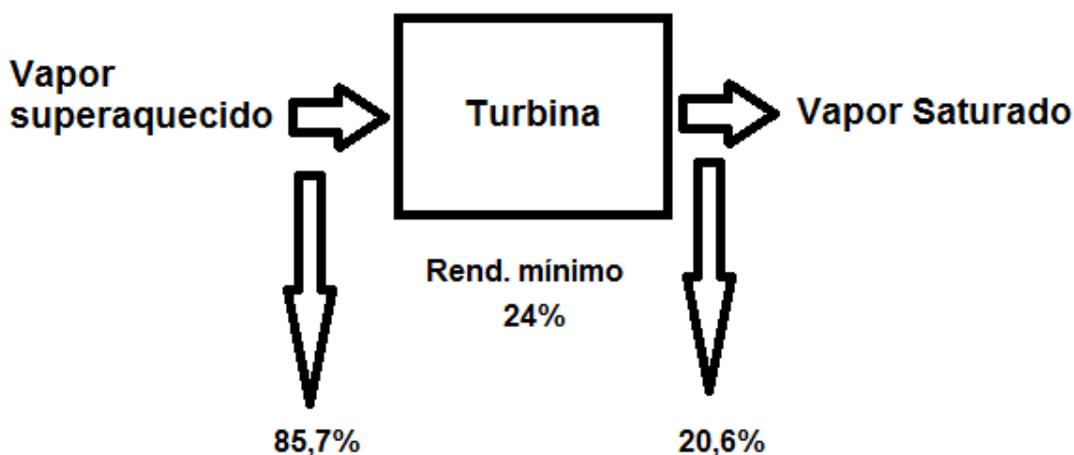


FIGURA 44. FLUXOGRAMA DAS PERDAS DE ENERGIA NA TURBINA.

Baseados nestes cálculos, é estimado produzir 477 kW por tonelada de RSU processada no sistema de gaseificação estudado.

No caso de segregação do material orgânico, a quantidade de energia elétrica também tem valores proporcionalmente maiores, como projeção o gráfico abaixo demonstra tais capacidades de geração de eletricidade em MW, por tonelada de RSU.

A não linearidade se devem as variações de turbinas, que são dependentes das variáveis de seus acessórios.

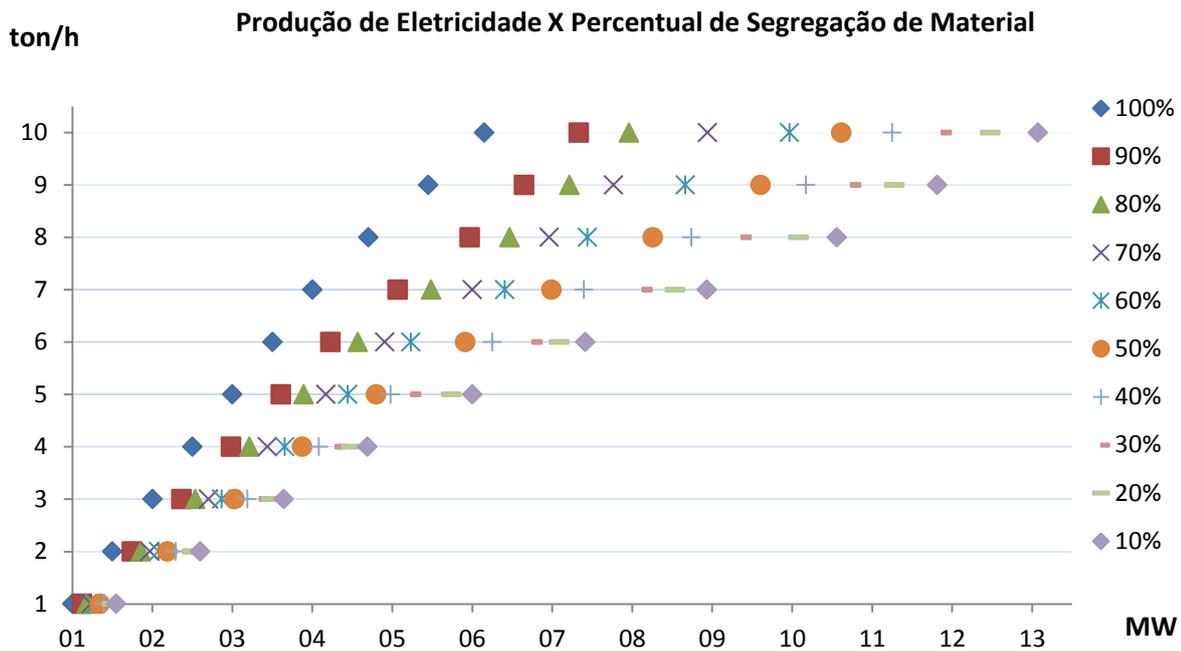


FIGURA 45. GRÁFICO DE ESTIMATIVA DE GERAÇÃO ELÉTRICA COM O AUMENTO DE SEGREGAÇÃO DE ORGÂNICOS DO RSU.

No caso de segregação do material orgânico, a quantidade de energia elétrica também tem valores proporcionalmente maiores, como projeção o gráfico abaixo demonstra tais capacidades de geração de eletricidade em MW, por tonelada de RSU.

A não linearidade se devem as variações de turbinas, que são dependentes das variáveis de seus acessórios.

8 CONCLUSÕES

Tendo como objetivo fundamental a análise do impacto ambiental, ao longo de todo o trabalho foi dada particular ênfase aos métodos de amostragem e ensaios laboratoriais, de forma investigar o comportamento deste processo quando se trata deste tipo de resíduo, no tocante ao tipo de emissões atmosféricas e se as mesmas apresentam características químicas e físicas que atendam aos parâmetros estabelecidos na legislação Brasileira. Com base nos resultados obtidos, as principais conclusões deste trabalho são:

a. Os valores referentes às emissões atmosféricas aqui apresentados podem ainda ser reduzidos significativamente, embora já estejam atendendo os parâmetros mínimos da legislação brasileira. Isto porque ainda poderão ser implantados métodos de tratamento de gases que por ventura os órgãos ambientais venham a exigir como forma de garantia.

b. O processo avaliado também poderá apresentar um ganho econômico no custo de tratamento de gases, devido às baixas concentrações destes poluentes, o tempo de saturação dos meios filtrantes e reagentes é proporcionalmente menor em relação a sistemas que produzem em quantidades maiores, como por exemplo, a incineração.

c. Através das referências levantadas, com os mecanismos e modelos de formação de dioxinas e furanos, bem como os resultados obtidos na análise feita no gaseificador, verificou-se que o processo de gaseificação seguida de combustão libera significativamente menos PCDDs e PCDFs que os processos comuns de incineração de resíduos sólidos urbanos, até mesmo aqueles que apresentam sistemas de tratamento de gases de combustão.

d. A média das emissões de dioxinas e furanos obtida pelo processo de gaseificação com reator grelha móvel foi de 0,28 ng/Nm³ expressos em TEQ (Total de Toxicidade Equivalente), abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira que é de 0,5 ng TEQ/m³.

e. O processo estudado se mostrou pelos resultados de eficiência energética e ambiental, como uma alternativa aos aterros para destinação de RSU no país, com vantagens de reduzir muito as áreas degradadas e produtoras de chorume e possibilidade de aproveitamento energético destes passivos ambientais.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. Estudos de materiais e métodos para catálise de gases sintéticos obtidos por gaseificação de RSU.
- b. Tratamento de gás sintético derivado de gaseificação de RSU para aplicações industriais ou utilização em sistemas de combustão de maior eficiência.
- c. Combustão de biogás de aterro em conjunto com GCDR em câmara bicombustível.
- d. Combustão de biogás derivado de segregação de materiais orgânicos de RSU em conjunto com GCDR derivado de rejeitos do mesmo processo de segregação.
- e. Gaseificação de resíduos industriais para produção de vapor de processo no próprio local de geração.
- f. Adição de vapor para recompor umidade de CDR, de forma compensar produção de hidrogênio nas reações de reforma de gás.

10 VIABILIDADE E CONTRIBUIÇÃO A ÁREA DE PESQUISAS

O desenvolvimento desse projeto está diretamente ligado às várias áreas do conhecimento (engenharias mecânica, elétrica e ambiental; química; biologia; economia, etc.), desta maneira além de contribuir significativamente na formação de recursos humanos, possibilitará a geração de trabalhos para congressos em todas as áreas envolvidas, além de artigos científicos em revista nacional e internacional.

A implementação de pesquisas voltadas à produção de energia sustentável, bem como de novos produtos baseados na transformação de gás de síntese para geração de combustíveis, aumentando a competitividade internacional do Brasil, na área de desenvolvimento sustentável.

Além das contribuições acadêmicas citadas anteriormente a geração de um equipamento com um sistema de geração de energia, juntamente com a destruição de resíduos sólidos urbanos é de interesse público e privado, visto que trata-se de uma tecnologia ambiental e economicamente interessante, podendo solucionar, à longo prazo, problemas ambientais relacionados a destinação e disposição de RSU bem como de aumentar a produção de energia através de meios sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2011**. São Paulo: ABRELPE 2011.

AHMED, I. I.; GUPTA, A. K. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. **Applied Energy**, v. 87, n. 1, p. 101-108, 2010. ISSN 0306-2619. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909003523>.

ALBUQUERQUE, T. T. D. A. **Formação e transporte das partículas finas inorgânicas em uma atmosfera urbana: o exemplo de São Paulo**. 2010. 189 (Doutorado em Meteorologia). Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALTARAWNEH, M. et al. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 3, p. 245-274, 6// 2009. ISSN 0360-1285. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128508000816>.

ANIS, S.; ZAINAL, Z. A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2355-2377, 6// 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000608>.

ANTONOPOULOS, I. S. et al. Development of an innovative 3-stage steady-bed gasifier for municipal solid waste and biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 12, p. 2389-2396, 2011. ISSN 0378-3820. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011003109>.

ARAÚJO, D. D. S. S. D. **Co-combustão de biomassa e carvão em leito fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, dioxinas e furanos e material particulado**. 2008. 157 (Mestrado em Bioenergia). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

BAIRD, C.; CANN, M.; GRASSI, T. M.. Química Ambiental. Cap. 11, 4° ed, Artmed 491-512 p. 2011.

BELGIORNO, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, // 2003. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X02001496>.

BENSON, S. W. The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 7, n. 2, p. 125-134, // 1981. ISSN 0360-1285. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360128581900071>.

BHATTACHARYA, S. C.; MIZANUR RAHMAN SIDDIQUE, A. H. M.; PHAM, H.-L. A study on wood gasification for low-tar gas production. **Energy**, v. 24, n. 4, p. 285-296, 1999. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544298000917>.

BLASI, C. D. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 15, p. 2931-2944, 8/1/ 2000. ISSN 0009-2509. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925099900562X>.

BP. **BP Energy outlook 2030**. London, UK: BP: 86 p. 2013.

BRAGA, C. F.; TEIXEIRA, E. C.; ALVES, R. D. C. M. Estudo de aerossóis atmosféricos e aplicação de modelos numéricos. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 567-573, 2004.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano decenal de expansão de energia 2020**. Brasília: MME/EPE. 2 2011.

_____. **Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010)**. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara: 73 p. 2012.

BRASIL; EPE. **Balanco energético Nacional 2012 - Ano base 2011: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, RJ: Empresa de Pesquisa Energética: 51 p. 2012.

BRASIL; MMA. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos: Versão preliminar para consulta pública**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente 2011.

BYUN, Y. et al. Hydrogen recovery from the thermal plasma gasification of solid waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 317-323, Jun 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292427800040.

CABRITA, I. et al. **Formação e destruição de dioxinas em processos de combustão e co-combustão**. 1º Encontro Nacional de Dioxinas e Compostos Similares: 225-235 p. 2003.

CAMMAROTA, A. et al. Particulate and gaseous emissions during fluidized bed combustion of semi-dried sewage sludge: Effect of bed ash accumulation on NOx formation. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1397-1402, 6// 2013. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1300086X>.

CARETTO, L. S. Modeling pollutant formation in combustion processes. **Symposium (International) on Combustion**, v. 14, n. 1, p. 803-817, // 1973. ISSN 0082-0784. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078473800748>.

CASCAROSA, E. et al. Co-gasification of meat and bone meal with coal in a fluidised bed reactor. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2798-2807, 2011. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111001979>.

CENBIO. **Estado da Arte da Gaseificação: Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na Região Norte.**: 108 p. 2002.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2011.** Governo do Estado de São Paulo Secretaria do Meio Ambiente Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, p.120. 2012.

CHANG, A. C. C. et al. Biomass gasification for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 14252-14260, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911013176>.

CHANG, L. P.; XIE, Z. L.; XIE, K. C. Study on the Formation of NH₃ and HCN During the Gasification of Brown Coal in Steam. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 84, n. 6, p. 446-452, 11// 2006. ISSN 0957-5820. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582006713672>.

CHANG, Y.-M. et al. Minimum feeding rate of activated carbon to control dioxin emissions from a large-scale municipal solid waste incinerator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1436-1443, 1/30/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408006651>.

CHEN, C. et al. Simulation of municipal solid waste gasification in two different types of fixed bed reactors. **Fuel**, n. 0, 2011. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111004820>.

CHENG, H.; HU, Y. Curbing dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China: Re-thinking about management policies and practices. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 9, p. 2809-2814, 9// 2010. ISSN 0269-7491. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749110002332>.

COHCE, M. K.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8466-8474, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411008236>.

COLLAR, S. A. C. **Influência da estrutura de poros e do raio de grão na reatividade ao SO₂ de calcinados de calcários gaúchos.** 2001. 117 (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. De-novo formation of dioxins and furans and the memory effect in waste incineration flue gases. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 739-748, 2// 2009. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08001384>.

DE ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Dioxins and Furans: Origins and risks. **Journal of Public Health**, v. 33, n. 5, p. 7, 1999.

DE OLIVEIRA, E. S. **Gaseificação da macaúba**. 2008. 81 (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga.

DI BLASI, C. Multi-phase moisture transfer in the high-temperature drying of wood particles. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 2, p. 353-366, 1// 1998. ISSN 0009-2509. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250997001978>.

_____. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 15, p. 2931-2944, 8/1/ 2000. ISSN 0009-2509. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925099900562X>.

DOS SANTOS, G. G. D. **Análise e perspectivas de alternativas de destinação dos RSU - o caso da incineração e da disposição em aterros**. 2011. (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DOVETAIL PARTNERS, I. **Plasma gasification: An examination of health, safety, and environmental records of established facilities**. City of Palisade, EUA: DOVETAIL PARTNERS. INC 2010.

EPE. **Brasil: Renováveis para o desenvolvimento. RIO +20**. Rio de Janeiro, RJ 2012.

EA-4/02. **Expressão da Incerteza na Calibração da Medição**. Rio de Janeiro, INMETRO, ABNT e SBM. 1999.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. Correlation of PCDD/F Emissions with Operating Parameters of Municipal Solid Waste Incinerators. **Journal of the Air & Waste Management Association**, n. 51, 2001. ISSN 1047-3289.

FEAM. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: guia de orientações para governos municipais de Minas Gerais**. Belo Horizonte - MG: Governo do Estado de Minas Gerais 2012.

FERREIRA, J. A.; DOS ANJOS, L. A. **Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados à gestão dos resíduos sólidos municipais**. Cad. Saúde Pública. Rio de Janeiro: 689-696 p. 2001.

FONSECA, A. D. D. **Biomass-to-liquids: Uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch**. 2009. 143 (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo, São Paulo.

GEROLA, A. P. et al. Determinação da entalpia de vaporização de líquidos pelo método do isoteniscópio de Smith e Menzies. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 6, 2010.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2006. 106 (Doutorado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos**. 2007. (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

GUSTAFSSON, E.; LIN, L.; STRAND, M. Characterization of particulate matter in the hot product gas from atmospheric fluidized bed biomass gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, Supplement 1, n. 0, p. S71-S78, 10// 2011. ISSN 0961-9534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411001437>.

HE, M. et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2174-2183, 2009. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908015632>.

HENRIQUES, R. M. **Potencial para geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa através da gaseificação**. 2009. 223 (Doutorado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

HERMANN, G.; HÜTTINGER, K. J. Mechanisms of non-catalysed and iron-catalysed water vapour gasification of carbon. **Fuel**, v. 65, n. 10, p. 1410-1418, 10// 1986. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236186901158>.

HERNÁNDEZ, J. J.; BALLESTEROS, R.; ARANDA, G. Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions. **Energy**, n. 0, 2013. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544212009127>.

HUANG, H.; BUEKENS, A. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Proposal of a mechanistic scheme. **Science of The Total Environment**, v. 193, n. 2, p. 121-141, 12/20/ 1996. ISSN 0048-9697. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969796053302>.

JEBARAJ, S.; INIYAN, S. A review of energy models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 4, p. 281-311, 8// 2006. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032104001261>.

JOSÉ, H. J. **Combustão e Combustíveis: Apostila de Química Tecnológica Geral**. Florianópolis: Universidade de Santa Catarina 2004.

LIM, M. T.; ALIMUDDIN, Z. Bubbling fluidized bed biomass gasification—Performance, process findings and energy analysis. **Renewable Energy**, v. 33, n. 10, p. 2339-2343, 10// 2008. ISSN 0960-1481. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014810800027X>.

LIMA, R.; BACHMANN, R. T. Pollutant emissions from modern incinerators. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 18, n. 4, p. 336-345, 2002.

LINAK, W. P.; WENDT, J. O. L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 2, p. 145-185, // 1993. ISSN 0360-1285. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360128593900146>.

LINS, C. M. M. et al. **Resíduos Sólidos: projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários: guia do profissional em treinamento: nível 2**. Salvador, BA: ReCESA: 113 p. 2008.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: (Ed.). **Biocombustíveis**. 1ª: Editora Interciência, v.1, 2012.

LUO, S. et al. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6517-6520, 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410005377>.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. 2005. (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

MAIOLI, B. G. **Quantificação e caracterização do material particulado fino (MP) na região metropolitana da Grande Vitória - ES**. 2011. 118 (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES.

MARTENS, D. et al. Chemical impact of uncontrolled solid waste combustion to the vicinity of the kourouptos ravine, Crete, Greece. **Chemosphere**, v. 36, n. 14, p. 2855-2866, 6// 1998. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653597102429>.

MARTINS, C. A.; FERREIRA, M. A. **Considerações sobre a formação de NO_x na combustão**. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande: ABCM - Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas: 11 p. 2010.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3465-3480, 2011. ISSN 0961-9534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411002510>.

MATOS, J.; PIO, C. A. **Variação diária e sazonal dos compostos orgânicos voláteis C2-C8 na atmosfera de Lisboa**. Actas da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente. Lisboa 1999.

MENG, A. et al. Effect of Moisture on Partitioning of Heavy Metals in Incineration of Municipal Solid Waste. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 5, p. 1008-1015, 10// 2012. ISSN 1004-9541. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954112604303>.

MOREIRA, A. P. E.; LISBOA, J. S.; PASSOS, F. B. **Geração de hidrogênio através da reforma autotérmica do metano**. IV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas: UNICAMP 2005.

MORRIN, S. et al. Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. **Waste Management**, n. 0, 2011 2011. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11003849>.

MOURA, J. P. D. **Estudos das rotas tecnológicas para produção de biogás e da influência da composição química de dejetos de matrizes suínas na qualidade do biogás gerada por biodigestor**: Infobibos 2012.

NIPATTUMMAKUL, N. et al. High temperature steam gasification of wastewater sludge. **Applied Energy**, v. 87, n. 12, p. 3729-3734, 2010. ISSN 0306-2619. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910002540>.

_____. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 6, p. 3835-3843, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910008049>.

_____. Steam gasification of oil palm trunk waste for clean syngas production. **Applied Energy**, n. 0, 2012. ISSN 0306-2619. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911005228>.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendoenergia: Fundamentos e Aplicações**. 2ª. Editora Interciência, 2003.

NÓBREGA, R. P. D. **Investigação de dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado e gases emitidos por motores Diesel**. 2007. 117 (Doutorado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

OECD; IEA. **World Energy Outlook 2012: Executive summary**. Paris, France 2012.

OLIE, K.; VERMEULEN, P. L.; HUTZINGER, O. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands. **Chemosphere**, v. 6, n. 8, p. 455-459, // 1977. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653577900352>.

ORR, D.; MAXWELL, D. **A Comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes**. USA. 2000

OZBILLEN, A.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. A comparative life cycle analysis of hydrogen production via thermochemical water splitting using a Cu–Cl cycle. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 11321-11327, 2011. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910023773>.

PARK, D.-C.; DAY, S. J.; NELSON, P. F. Formation of N-containing gas-phase species from char gasification in steam. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 807-814, 5// 2008. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107002323>.

PENA-VEGA, A. **O despertar ecológico: Edgar Morin e a ecologia complexa**. Rio de Janeiro: Garamond, 2003.

PINA, R. Z.; FURLAN, M. M. D. P. Monóxido de Carbono: Uma nova molécula de sinalização celular. **Arquivos do Mudi**, v. 11, n. 3, p. 8, 2007.

POTTMAIER, D. et al. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, n. 0, p. 678-691, 3// 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112006776>.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. Â. D. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.

RAGAZZI, M.; RADA, E. C. Multi-step approach for comparing the local air pollution contributions of conventional and innovative MSW thermo-chemical treatments. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 694-701, 10// 2012. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512008090>.

RAMZAN, N. et al. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3962-3969, 2011. ISSN 0961-9534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411003291>.

RIBEIRO, R. D. S. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas**. 2007. (mestrado em Ciência Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília.

RODRIGUES, R. **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2008. 171 (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SCHÄFER, S.; BONN, B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1. Homogeneous reactions. **Fuel**, v. 79, n. 10, p. 1239-1246, 8// 2000. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236199002549>.

SEDDIGHI K, S. et al. Carbon monoxide formation during oxy-fuel-fired fluidized-bed combustion. **Energy Fuels**, v. 27, n. 4, p. 2275-2282, 2013.

SHETH, P. N.; BABU, B. V. Production of hydrogen energy through biomass (waste wood) gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10803-10810, 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910004532>.

SIGNORETTI, V. T. **Controle das emissões de NO_x, SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento**. 2008. (Doutorado em Engenharia Mecânica). Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG.

SINGH, R. P. et al. An overview for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4797-4808, 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111003169>.

SUGANTHI, L.; SAMUEL, A. A. Energy models for demand forecasting—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1223-1240, 2// 2012. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111004242>.

SUN, S. et al. Experimental study on cyclone air gasification of wood powder. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 17, p. 4047-4049, 2009. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409000558>.

SUZUKI, K. et al. De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed. **Chemosphere**, v. 54, n. 1, p. 97-104, 1// 2004. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503007082>.

TABASOVÁ, A. et al. Waste-to-energy technologies: Impact on environment. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 146-155, 8// 2012. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544212000199>.

TANIGAKI, N.; MANAKO, K.; OSADA, M. Co-gasification of municipal solid waste and material recovery in a large-scale gasification and melting system. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 667-675, 2012. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11004788>.

VASCONCELOS, Y. **Procura-se um ar mais limpo**. Pesquisa FAPESP. São Paulo: FAPESP: 72-75 p. 2009.

VERHULST, D. et al. Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 50-56, 1996/12/01 1995. ISSN 0013-936X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es940780+>. Acesso em: 2013/09/26.

VIEIRA, G. E. G. et al. **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto - uma revisão**. Revista Liberato. Novo Hamburgo. 12 2011.

VIEIRA, N. R. **Poluição do ar: Indicadores ambientais**. Rio de Janeiro: E-papers, 2009. 220 ISBN 978-85-7650-215-9.

VITASARI, C. R.; JURASCIK, M.; PTASINSKI, K. J. Exergy analysis of biomass-to-synthetic natural gas (SNG) process via indirect gasification of various biomass feedstock. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3825-3837, 2011. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210005050>.

WEINBERG, F. et al. Syngas formation in methane flames and carbon monoxide release during quenching. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 2, p. 273-280, 2// 2011. ISSN 0010-2180. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218010002427>.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, n. 3, p. 189-297, 9// 1996. ISSN 0378-3820. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838209601048X>.

WEY, M.-Y. et al. Pollutants in incineration flue gas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 82, n. 3, p. 247-262, 4/20/ 2001. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389400003551>.

WIELGOSIŃSKI, G. **Pollutant Formation in Combustion Processes, Advances in Chemical Engineering**. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0392-9.

WILLIAMS, A. et al. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113-137, 4// 2012. ISSN 0360-1285. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128511000530>.

XIE, W. et al. Interaction between emissions of SO₂ and HCl in fluidized bed combustors. **Fuel**, v. 78, n. 12, p. 1425-1436, 10// 1999. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236199000708>.

YAO, Q. et al. Studies on formation and control of combustion particulate matter in China: A review. **Energy**, v. 34, n. 9, p. 1296-1309, 9// 2009. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544209000991>.

YOSHIE, R. et al. Emissions of particles and trace elements from coal gasification. **Fuel**, v. 108, n. 0, p. 67-72, 6// 2013. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111003176>.

ZANATTA, F. L. **Desenvolvimento e avaliação de um gaseificador de biomassa e estudo do potencial de produção de biogás com resíduos agrícolas e da avicultura**. 2011. 98 (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

ZHANG, H.; HE, P.-J.; SHAO, L.-M. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 365-373, 8/15/ 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407017803>.

ZHANG, Q. et al. Gasification of municipal solid waste in the Plasma Gasification Melting process. **Applied Energy**, v. 90, n. 1, p. 106-112, 2012. ISSN 0306-2619. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911000596>.