

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Valdemar Francisco da Silva Filho

**AVALIAÇÃO DOS GASES FORMADOS NO PROCESSO DE
PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO DE RESÍDUO SÓLIDO
URBANO E CAVACO DE MADEIRA**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Santa Catarina
- UFSC, como requisito para a obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto
Jorge José

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina de
Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis/SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva Filho, Valdemar Francisco da
AVALIAÇÃO DOS GASES FORMADOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE E
PÓS-COMBUSTÃO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO E CAVACO DE MADEIRA /
Valdemar Francisco da Silva Filho ; orientador, Humberto
Jorge José ; coorientador, Regina de Fátima Peralta Muniz
Moreira. - Florianópolis, SC, 2014.
89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Pirólise. 3. Pós-combustão. 4.
RSU. 5. Emissões gasosas. I. José, Humberto Jorge. II.
Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Valdemar Francisco da Silva Filho

**AVALIAÇÃO DOS GASES FORMADOS NO PROCESSO DE
PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO DE RESÍDUO SÓLIDO
URBANO E CAVACO DE MADEIRA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 29 de maio de 2014.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof^{ta}. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cintia Soares

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais: Valdemar e Cefisia, e minhas queridas tias: Maristela e Margarida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, por me iluminar durante todo tempo.

Aos meus pais: Valdemar e Cefisia, e tias: Maristela e Margarida, pela vida, amor e pela educação recebida.

Aos meus irmãos e minhas primas pelas alegrias e por todos os momentos compartilhados.

Ao professor Humberto e a professora Regina pela orientação, disponibilidade, confiança no meu trabalho, apoio e valorosos ensinamentos que colaboraram na elaboração e conclusão desta dissertação.

Aos meus amigos e colegas de trabalho no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA): Ana Paula, Astrid, André, Eduardo, Gidiani, Gisele, Gustavo, Jeferson, Juliana, Maria Fernanda, Mariana, Matheus, Micheline, Renato, Tamara, Thiago, Vanessa e Yenny que se tornaram a minha segunda família durante o período de pós-graduação.

A Diniara, Gabriela, Mariana, Michele, Suélen e Tatiana, por todas as conversas, risadas e ajuda neste percurso do mestrado.

A Luciane por toda contribuição deste trabalho, pela ajuda tanto em campo industrial bem como no campo experimental, além da amizade construída.

Aos membros da banca pela participação e colaboração.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pelo fornecimento das amostras e equipamento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade de realização deste mestrado.

Por fim, a todos que colaboraram de algum modo para a concretização deste trabalho. A todas as pessoas que durante a minha vida contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

A produção de resíduo sólido urbano nas cidades tem aumentado a cada ano, sendo este resíduo enviado para aterros sem o devido cuidado de separação, contribuindo com a poluição ambiental. O objetivo deste trabalho foi avaliar os gases emitidos (CO, NO_x, SO₂, BTEX e HPA) no processo de pirólise e pós-combustão de uma mistura de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira (RSU+CM) em reator piloto. Inicialmente, foram feitos, em laboratório, ensaios de pirólise em forno mufla da mistura RSU+CM, com o objetivo de definir a temperatura ótima para reter todo o cloro da amostra de *char*. Na sequência, foram feitos os testes em escala piloto (processo de pirólise e pós-combustão), onde foram gerados dois produtos: o produto sólido ou *char* do processo de pirólise e pós-combustão e o produto gasoso. O produto gasoso foi encaminhado para a câmara de pós-combustão, onde foi queimado e liberado para a atmosfera. A partir das análises de caracterização da mistura RSU+CM foram encontrados valores de poder calorífico inferior de 22,39 MJ•kg⁻¹ e superior de 23,93 MJ•kg⁻¹, teor de cloro de 5,00 % e teor de matéria volátil de 75,98 %. Por meio do ensaio de pirólise em laboratório foram obtidos percentuais de cloro no *char* de 0,83, 2,78 e 5,00 %, nas temperaturas de 450, 400 e 300 °C, respectivamente. Visto que na temperatura de 300 °C todo o cloro da amostra ficou concentrado no *char* do ensaios de pirólise, optou-se em utilizar esta temperatura nos testes de pirólise no processo de pirólise e pós-combustão. Nestas condições, o *char* do processo de pirólise e pós-combustão apresentou teores de Al, Fe, Cl e As de 4,23, 2,18, 4,93 e 7,00•10⁻⁶ %, respectivamente. Além disso, as concentrações dos gases emitidos foram de (mg•Nm⁻³): 35,83 CO, 24,37 SO₂, 106,84 NO_x, 4,88•10⁻³ BTEX, e baixos teores de HPAs. Os valores encontrados ficaram abaixo dos limites de emissão permitidos, segundo as legislações USEPA, The Danish EPA, 17.BlmSchV e CONAMA 316/02.

Palavras-chave: Pirólise, pós-combustão, RSU, *char*, emissões gasosas.

ABSTRACT

The production of urban solid waste in cities has increased every year, being this waste sent to landfills without the proper separation and contributing to the environmental pollution. The aim of this study was to evaluate the gases emitted (CO, NO_x, SO₂, BTEX and HPA) in the pyrolysis and post-combustion process (PP process) of a mixture composed by urban solid waste and wood chips (RSU+CM) in a pilot scale reactor. Initially, pyrolysis tests of the RSU+CM mixture were carried out in laboratory, in a muffle furnace, aiming the definition of the best temperature to retain the entire chlorine content in the char sample. Following this, there were made tests in a pilot scale reactor (process PP), where two products were generated: the solid product or *char* from PP process and the product gas. The gas produced was routed to the post-combustion chamber, where it was burnt and released to the atmosphere. From the characterization analysis of the RSU+CM mixture there were found a high heating value of 23,93 MJ•kg⁻¹ and a low heating value of 22,39 MJ•kg⁻¹, a chlorine content of 5,00 % and a volatile matter content of 75,98 %. By the laboratory pyrolysis test, there were found in the char sample chlorine percentages of 0,83, 2,78 and 5,00 %, at temperatures of 450, 300 and 400 °C, respectively. Since in the temperature of 300 °C the entire chlorine content in the sample was concentrated in the *char* of the pyrolysis test, it was decided to use this temperature in the pyrolysis step of the pyrolysis and post-combustion process. In these conditions, the *char* sample from the PP process presented contents of Al, Fe, Cl and As of 4,23, 2,18, 4,93 and 7,00•10⁻⁶ %, respectively. Furthermore, the concentration of the emitted gases were (mg•Nm⁻³): CO 35,83, 24,37 SO₂, 106,84 NO_x, 4,88•10⁻³ BTEX, and low contents of PAHs. These values were lower than the allowed emission limits, according to the legislations USEPA, The Danish EPA, 17.BlmSchV and CONAMA 316/02.

Keywords: Pyrolysis, post-combustion, urban solid waste, *char*, gaseous emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Classificação dos resíduos sólidos.	24
Figura 2. 2 - Esquema simplificado de um forno moderno do tipo <i>Grate firing</i> , com os quatros componentes básicos.	30
Figura 3.1 - Fluxograma geral dos experimentos realizados.	43
Figura 3.2 - Planta piloto: gerador de calor.	49
Figura 4. 1 - Análise imediata do RSU+CM.	57
Figura 4. 2 - Análise térmica do RSU+CM em atmosfera inerte.	58
Figura 4. 3 - Análise térmica do RSU+CM em atmosfera oxidante.	58
Figura 4. 4 - Temperaturas selecionadas para o ensaio de pirólise, por meio da análise térmica do RSU+CM.	59
Figura 4. 5 - Temperaturas no processo PP.	61
Figura 4. 6 - Concentrações de O ₂ e CO ₂ e C _x H _y dos gases de pós-combustão, para os três ensaios.	62
Figura 4. 7 - Emissões CO provenientes da pós-combustão a 7% de O ₂ de referência.	63
Figura 4. 8 - Emissões de SO ₂ provenientes da pós-combustão a 7% de O ₂ de referência.	63
Figura 4. 9 - Emissões de NO _x provenientes da pós-combustão a 7% de O ₂ de referência.	64
Figura 4. 10 - Cromatograma de análise de uma amostragem de benzeno e tolueno.	66
Figura 4. 11 - Cromatograma de análise de uma amostragem de etilbenzeno, o-p xileno e m- xileno.	66
Figura 4. 12 - Cromatograma de análise do padrão de HPAs.	67
Figura 4. 13 - Cromatograma da análise de HPA, primeiro ensaio.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Composição média do resíduo sólido urbano no Brasil.....	25
Tabela 2. 2 - Tipos de pirólise	27
Tabela 2. 3 - Análise térmica de diferentes polímeros.....	28
Tabela 2. 4 - Classificação dos metais	32
Tabela 2. 5 - Limite máximo para despejo de metais pesados no ambiente.....	32
Tabela 2. 6 - Classificação de poluentes atmosféricos.....	33
Tabela 2. 7 - Fatores de toxicidade equivalente de HPAs em relação ao benzo[a]pireno.....	37
Tabela 2. 8 - Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a $O_{2ref} = 7\%$	41
Tabela 3. 1 - Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata	44
Tabela 3. 2 - Caracterização do RSU+CM	46
Tabela 4. 1 - Composição dos resíduos	55
Tabela 4. 2 - Resultado da análise de cloretos para <i>char</i> do EP.....	60
Tabela 4. 3 - Concentração dos gases corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$	64
Tabela 4. 4 - Resultados da amostragem e análise de BTEX, valores corrigidos para $O_{2ref} = 7\%$	66
Tabela 4. 5 - Amostragem de HPAs	69
Tabela 4. 6 - Resultado da análise de metais na amostra do <i>char</i>	71
Tabela A. 1 - Dados de amostragem de gases da queima de RSU+CM	81
Tabela A. 2 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU + CM, primeiro ensaio	83
Tabela A. 3 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU + CM, segundo ensaio.....	83
Tabela A. 4 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU + CM, terceiro ensaio.....	86
Tabela A. 5 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU + CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$, primeiro ensaio.....	87
Tabela A. 6 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU + CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$, segundo ensaio	88
Tabela A. 7 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU+CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$, terceiro ensaio	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	<i>Fator de excesso de ar</i>
17.BImSchV	<i>Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
(A/C) _{prat.}	Razão de ar-combustível prático
(A/C) _{teórico}	Razão de ar-combustível teórico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b.s.	Base seca
BTEX	Benzeno, tolueno, etil-benzeno, (o-, m-, p-) xilenos
C	Teor de carbono
Cl	Teor de cloro
CF	Carbono fixo
CM	Cavaco de madeira
COT	Concentração de carbono orgânico total
COV	Compostos orgânicos voláteis
CZ	Cinzas
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
EP	Ensaio de pirólise
EPA	<i>Environment Protection Agency</i>
H	Teor de hidrogênio
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP OES	Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente acoplado
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
M _{ar}	Massa de ar
M _{resíduo}	Massa de resíduo
MP	Material Particulado
MV	Matéria volátil
N	Teor de nitrogênio
PCDD	dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	dibenzofuranos policlorados
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PP	Processo de pirólise e pós-combustão
PVC	Policloreto de vinila
RSD	Resíduo sólido domiciliar
RSSS	Resíduos sólidos dos serviços de saúde

RSU		Resíduo sólido urbano
RSU+CM	Resíduo sólido urbano mais cavaco de madeira	
S		Fração mássica de enxofre
SM		Serragem de madeira
T _{amb}		Temperatura ambiente
T _{ch}		Temperatura na saída da chaminé
T _{gás}		Temperatura do gás
T _{ep.}	Temperatura de entrada na câmara primaria (pirólise)	
TEF		Fator de toxicidade equivalente
<i>The DanishEPA</i>	<i>Danish Ministry of the Environment</i>	<i>Environmental Protection Agency</i>
TGA		Análise Termogravimétrica
u		Teor de umidade
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>	
V _{ar(alim.)}		Vazão de ar na alimentação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS.....	22
1.1.1 Objetivo Geral.....	22
1.1.2 Objetivos Específicos.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 RESÍDUO SÓLIDO.....	23
2.1.1 Definição.....	23
2.1.2 Classificação.....	23
2.2 RESÍDUO SÓLIDO URBANO (RSU).....	25
2.2.1 Composição geral.....	25
2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO.....	26
2.3.1 Pirólise.....	26
2.3.1.1 Pirólise de polímeros.....	27
2.3.2 Combustão.....	29
2.3.2.1 Fornos de combustão.....	29
2.4 PRODUTOS DO PROCESSO DE COMBUSTÃO.....	31
2.4.1 Cinzas.....	31
2.4.2 Emissões gasosas.....	32
2.4.2.1 Monóxido de carbono.....	33
2.4.2.2 Óxidos de enxofre.....	34
2.4.2.3 Óxidos de nitrogênio.....	34
2.4.2.4 Material particulado.....	35
2.4.2.5 BTEX.....	36
2.4.2.6 HPA.....	36
2.4.2.7 Compostos de cloro.....	37
2.4.2.8 Dioxinas e furanos.....	38
2.5 LAVADOR DE GASES.....	39
2.6 LEGISLAÇÃO.....	40
MATERIAS E MÉTODOS	43
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	44
3.2 ENSAIO DE PIRÓLISE (EP).....	46

3.3 PROCESSO DE PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO (PP) NO GERADOR DE CALOR.....	47
3.3.1 Parâmetros de análise das emissões dos gases de pós-combustão	50
3.3.1.1 Coleta e análise de O ₂ , CO ₂ , C _x H _y , CO, NO _x e SO ₂	50
3.3.1.2 BTEX - coleta e análise.....	50
3.3.1.3 HPA – coleta e análise.....	52
3.3.2 Caracterização do <i>char</i> do PP	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	55
4.1.1 Análise elementar, análise imediata e poder calorífico.....	55
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	57
4.2 ENSAIO DE PIRÓLISE (EP).....	59
4.3 PROCESSO DE PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO (PP) NO GERADOR DE CALOR.....	60
4.3.1 Perfil de temperatura.....	60
4.3.2 Emissões dos gases de combustão	61
4.3.3 Emissões de BTEX	65
4.3.4 Emissões de HPAs	67
4.3.5 Análise dos metais do produto sólido formado no processo PP (<i>char</i>)	70
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	73
5.1 CONCLUSÕES	73
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
6 REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE.....	81

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento populacional e o padrão de vida atual contribuem para o crescimento da geração de resíduos. Desta maneira, é preciso haver uma política de gestão de desenvolvimento para solucionar o problema em questão (COSTA, DELL'ISOLA, MASSAROTTI, 2012). De acordo com Beneroso *et al.* (2014), a utilização de aterros sanitários para o despejo de resíduo sólido urbano (RSU) está diminuindo rapidamente devido tanto a diminuição do espaço físico quanto ao aumento do custo de manutenção.

O processo de combustão é uma alternativa atraente para eliminação do RSU não reciclado, uma vez que com este processo é possível reduzir o volume dos resíduos em torno de 85-90 % do volume original. No entanto, a combustão do RSU com baixa qualidade operacional e presença de cloro, pode gerar emissões de compostos clorados ao ambiente. A pirólise acoplada ao processo pós-combustão pode ser uma boa alternativa para eliminação deste problema relacionado ao cloro (MCKAY, 2002).

O processo de pirólise é uma técnica endotérmica de degradação de compostos sob a ação de calor e ausência de oxigênio. Os produtos obtidos dependem de vários fatores, tais como: a composição dos resíduos, a temperatura, a pressão e o tempo de residência no reator de pirólise (CASTRO *et al.*, 2012).

Vários estudos têm sido realizados sobre o comportamento térmico do policloreto de vinila (PVC) em atmosfera inerte. Segundo Zevenhoven, Xeelsen e Hupa (2002), a degradação do PVC inicia na temperatura de 300 °C, sendo que em 350 °C a quantidade de cloro presente é inferior a 0,50 %, o que significa uma liberação de 99,50 % do cloro total nesta temperatura. Park *et al.* (2012), por sua vez, relataram que entre 300-350 °C e 440-520 °C ocorre a degradação do cloro e dos hidrocarbonetos, respectivamente, no PVC.

A motivação principal deste trabalho foi realizar uma avaliação dos produtos gasosos emitidos no processo de pirólise e pós-combustão do resíduo sólido urbano e cavaco de madeira (RSU+CM). Ainda, observou-se o comportamento dos gases emitidos em relação às legislações pertinentes, bem como a presença de cloro no resíduo carbonoso formado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os gases emitidos (CO, NO_x, SO₂, BTEX e HPA) no processo de pirólise e pós-combustão da amostra de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira em reator piloto.

1.1.2 Objetivos Específicos

- caracterizar as amostras sólidas (RSU+CM e *char*) por meio das seguintes propriedades físico-químicas: análise imediata, análise elementar, poder calorífico e cloretos;
- determinar o comportamento térmico da amostra de RSU+CM em ensaios termogravimétricos em atmosfera inerte e oxidante;
- determinar a temperatura ótima de pirólise em reator de laboratório, a fim de que o cloro permaneça no *char* formado;
- avaliar as emissões dos gases formados no processo de pirólise e pós-combustão em reator piloto: CO, O₂, CO₂, SO₂, C_xH_y, NO_x, BTEX e HPA, com a temperatura determinada por meio do ensaio de pirólise em laboratório;
- comparar as concentrações dos compostos gasosos emitidos com os valores estipulados pela legislação ambiental;
- determinar a composição química (metais) do *char* proveniente do processo de pirólise e pós-combustão do RSU+CM.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUO SÓLIDO

A utilização de resíduo sólido vem aumentando a cada ano, tanto pelo crescimento populacional quanto pelo padrão de vida atual. O despejo inadequado do resíduo sólido pode acarretar problemas no solo, na atmosfera, na vegetação, nos recursos hídricos, além de problemas relacionados à saúde coletiva (MUNÓZ, 2002).

2.1.1 Definição

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), o resíduo sólido é definido como:

“[...] resíduo no estado sólido e semi-sólido, que resulta de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa 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 técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia possível.”

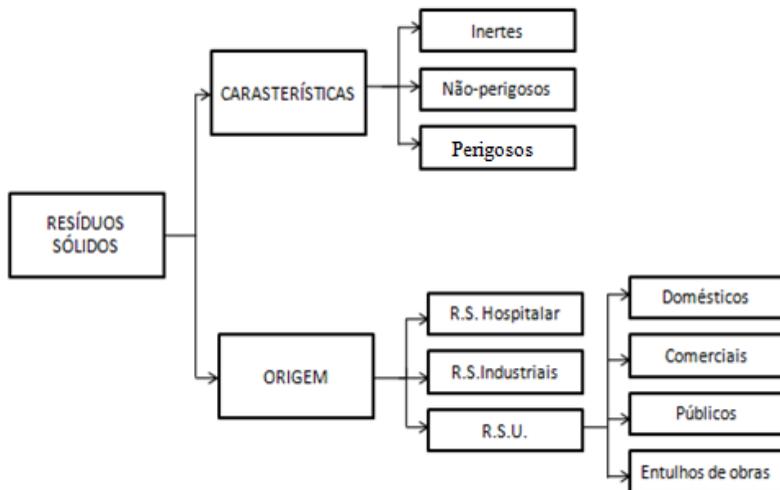
Segundo publicação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), lixo ou resíduo é constituído pelo resto de atividades humanas, considerada como inútil, indesejável ou descartável.

2.1.2 Classificação

Os resíduos sólidos podem ser classificados de várias maneiras, segundo a natureza física (seco ou molhado), grau de biodegradabilidade (putrescível ou não putrescível), origem (domiciliar, comercial, público, de serviços de saúde, de portos, de aeroportos, ferroviários, rodoviários e industrial) e grau de periculosidade (perigosos e não perigosos).

De acordo com Russo (2003) e o Ministério de Meio Ambiente-MMA (2010), os resíduos sólidos são classificados quanto à sua origem e características ou periculosidade (Figura 2.1).

Figura 2.1 - Classificação dos resíduos sólidos.



Fonte: Adaptada de Russo (2003).

O conhecimento da classificação do resíduo sólido é importante para determinar a melhor tecnologia para o tratamento, aproveitamento ou destinação final do resíduo. Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), o resíduo sólido pode ser classificado em:

- classe I (perigoso): pode apresentar risco à saúde pública e ao ambiente por suas características físicas, químicas e infectocontagiosas. Esta classe tem como propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade;
- classe II (não perigoso): é subdividido em resíduo classe IIA (não inerte) e resíduo classe IIB (inerte). O primeiro é aquele que possui propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, mas não pertence ao resíduo classe I; o segundo é aquele cujos constituintes dissolvidos em água ficam em concentrações abaixo dos padrões de potabilidade (exceto quanto a aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor), quando submetido a teste padrão de solubilização em água destilada.

Segundo Mansur e Monteiro (2001), os resíduos sólidos são classificados em relação às suas origens como:

- lixo residencial;

- lixo comercial, produzido em estabelecimentos comerciais e de serviços;
- lixo público, originado dos serviços de limpeza pública urbana (estes precisam cuidados especiais em seu acondicionamento, manipulação e disposição final, tais como lixo hospitalar, industrial e radioativo).

2.2 RESÍDUO SÓLIDO URBANO (RSU)

O resíduo sólido urbano é aquele formado de atividades de limpeza pública, o qual pode ser subdividido em: resíduo sólido domiciliar (RSD), que é o lixo residencial, comercial e público; e em resíduo sólido provenientes dos serviços de saúde (RSSS), que é gerado em hospitais, farmácias, etc.

O RSU é formado por componentes orgânicos e inorgânicos. Os materiais de origens biológicas são orgânicos, que são os resíduos animais ou vegetais, tais como restos de alimentos, animais mortos, folhas, sementes, etc. Desta maneira, lixo orgânico é tudo o que sofre um processo de decomposição natural que será absorvido pela natureza. O lixo inorgânico não tem origem biológica e inclui materiais produzidos pelo homem, como os papéis, plásticos, alumínio, vidro, metais ferrosos e não-ferrosos. Desta forma, o lixo inorgânico apresenta um longo período de decomposição na natureza, tornando-se uma ameaça para a mesma.

2.2.1 Composição geral

A Tabela 2.1 apresenta a evolução dos compostos inorgânicos constituintes do RSU no Brasil no período de 2000 a 2010.

Tabela 2.1 - Composição média do resíduo sólido urbano no Brasil

Material (%)	2000¹	2007²	2010³
Matéria Orgânica	52,50	64,00	51,40
Papel/papelão	24,50	13,50	13,10
Plástico	2,90	4,70	13,50
Metais	2,30	1,50	2,90
Vidro	1,60	1,50	2,40
Outros	16,20	14,80	16,70
Total	100,00	100,00	100,00

Fonte: ¹IPT/CEMPRE (2000); ²Pereira Neto (2007); ³IBGE (2010).

Observa-se na Tabela 2.1 que, em dez anos, ocorreu um aumento de 10,60 % na geração de plástico devido, principalmente, ao crescimento do consumo, que é uma consequência do padrão de vida atual.

2.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO

Os métodos termoquímicos de conversão são: torrefação, pirólise, liquefação, gaseificação e combustão (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008):

- torrefação: é um processo de pirólise a baixa temperatura, onde são liberados somente água e alguns componentes químicos menores;
- pirólise: é um processo de degradação térmica do combustível sólido sem a presença de um agente oxidante;
- liquefação: é um processo de hidrogenação no qual a matéria orgânica é misturada com um solvente, na presença de um catalisador, adquirindo um produto líquido com propriedades energéticas;
- gaseificação: é o processo no qual o resíduo sólido é convertido em um produto gasoso por meio da oxidação parcial a elevada temperatura;
- combustão: é um processo que inclui um conjunto de reações, nas quais o carbono e o hidrogênio do combustível reagem com o oxigênio formando dióxido de carbono, água e liberando calor.

Destes processos somente a pirólise e a combustão serão tratados neste trabalho.

2.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo com característica físico-química que fundamenta-se na degradação térmica da matéria orgânica do produto com ausência total de um agente oxidante. A Tabela 2.2 apresenta os tipos de pirólise (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991).

Tabela 2. 2 - Tipos de pirólise

Processo	t_r¹	τ²	T³	Produtos
Carbonização	horas	Pequena	400	Char ⁴
Convencional	5-30 mim	Pequena	600	Char e bio-óleo
Rápida	0,50-5 s	Média	650	Bio-óleo
Flash	<1 s	Alta	650-1000	Bio-óleo e gases
Ultra-rápida	<0,50 s	Alta	1000	Gases

¹tempo de residência; ²taxa da reação; ³temperatura (°C); ⁴produto-sólido ou resíduo carbonoso. Fonte: Bridgwater, Bridge (1991).

Segundo Cortez, Lora e Gómez (2008), o processo de pirólise de resíduo pode ser dividido em três etapas:

- a primeira etapa ocorre entre a temperatura ambiente até 180 °C. O resíduo absorve calor, liberando a umidade, e entre 110-180 °C ocorrem reações de desidratação;
- a segunda etapa ocorre entre 180-370 °C. Entre 180-290 °C ocorre à degradação da hemicelulose, sendo parcialmente degradada à celulose e à lignina. Nessa etapa, são liberados o CO, o CO₂ e o ácido acético em suas formas voláteis. A 290 °C é alcançada a máxima taxa de decomposição da hemicelulose, e à 370 °C, ocorre a máxima degradação da celulose. O alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura;
- a terceira etapa ocorre acima de 370 °C, quando completa-se a degradação da lignina ocorrendo à formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos. A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50 % do carbono fixo no material sólido.

2.3.1.1 Pirólise de polímeros

Polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC) e poliamida (PA) são os tipos mais comuns de polímeros presentes no resíduo sólido urbano. Segundo Heikkinen (2004), todos estes plásticos se decompõem durante a análise térmica em faixas estreitas de temperaturas, em torno de 416-514 °C, onde ocorre a degradação de hidrocarbonetos. O PVC possui o mesmo comportamento dos demais plásticos, todavia degrada-se em duas faixas de temperaturas: à 305 °C, onde ocorre a liberação do cloro, e à 467 °C, onde há a degradação de hidrocarbonetos. A Tabela 2.3 apresenta a

faixa de temperatura de decomposição de cada plástico em uma análise térmica com atmosfera inerte.

Tabela 2. 3 - Análise térmica de diferentes polímeros

	Nome	Forma	T (°C)
ABS	Acrlonitrila butadieno estireno	Azul, duro	437
HDPE	Polietileno de alta densidade	Duro	493
LDPE	Polietileno de baixa densidade	Transparente, filme	491
PA	Poliamida (nylon)	Transparente	462
PBT	Politereftalato de butileno	Branco, duro	412
PC	Policarbonato	Duro transparente	514
PET	Politereftalato de etileno	Duro	444
PP	Polipropileno	Duro	472
OS	Poliestireno	Duro	437
PVC	Policloreto de vinila	Transparente e duro	305; 467
UHU	Plástico rígido	Duro e macio	483

Fonte: Heikkinen (2004).

Segundo Castro *et al.* (2012), a pirólise pode ser a técnica mais promissora para o tratamento de resíduos que contêm PVC, por meio da degradação térmica da molécula de cloro.

Vários estudos relatam que a degradação pirolítica do PVC é detectada em duas etapas ou reações, sendo: início da degradação do cloro e decomposição de hidrocarbonetos. Park *et al.* (2012) mostraram que estas etapas ocorrem em duas faixas de temperaturas, 240-340 °C e 440-520 °C, respectivamente. Para Grammelis *et al.* (2009), a pirólise expõe um pico com temperatura de 320 °C para a degradação do cloro e 470 °C para a decomposição de hidrocarbonetos. Para Sørum, Grønli e Hustad (2001), por sua vez, a pirólise apresentou picos com faixas de temperaturas de 200-380 °C e 380-550 °C para a degradação do cloro e de hidrocarbonetos, respectivamente. Segundo Yang *et al.* (2013), as ligações C-Cl na estrutura de PVC têm energia de ligação relativamente mais baixa do que as ligações C-C e C-H, o que justifica o fato dos compostos de cloro são os primeiros a serem quebrados, iniciando-se assim, a degradação térmica do PVC.

Os outros plásticos (PS, LDPE, HDPE, PP e outros) apresentaram um único pico, na temperatura em torno de 400-550 °C, o qual foi atribuído à degradação de hidrocarbonetos.

2.3.2 Combustão

A combustão consiste na reação química entre o combustível e o comburente em um processo exotérmico, havendo grande liberação de energia na forma de calor. Os combustíveis utilizados são orgânicos, ou seja, cadeias de carbono ligado a átomos de hidrogênio ou oxigênio. O oxigênio é o comburente mais presente, que tem a função de oxidar o combustível adicionado.

O processo de combustão transforma os resíduos basicamente em dois produtos: cinzas e gases de combustão. As cinzas são formadas por constituintes inorgânicos que, em grande parte, provém do resíduo incinerado. Os gases de combustão são formados pela queima do combustível, havendo a necessidade de um tratamento adequado para reduzir suas concentrações, de forma a não prejudicar o meio ambiente quando forem liberados na atmosfera. Segundo Renosam (2006), os combustores reduzem o volume dos resíduos em torno de 95-98 % do total original.

De acordo com Pollutionissues (2010), o processo de combustão se caracteriza por meio da temperatura do forno, tempo de residência e a turbulência. A temperatura do forno designa a velocidade de combustão dos compostos orgânicos. O tempo de residência na câmara de combustão permite que algumas reações destruam a formação de alguns compostos poluentes. A turbulência no forno define a eficiência da combustão, tais como uma mistura homogênea do combustível com o comburente.

2.3.2.1 Fornos de combustão

2.3.2.1.1 Forno de Grelha (*Grate Firing*)

Segundo Bontoux (1999), o forno de grelha é o tipo mais utilizado para a incineração de RSU's em todo o mundo. As grelhas têm como função transportar o combustível ao longo do forno e realizar uma mistura perfeita do combustível com o comburente. As plantas variam de tamanho e processam entre 50 e 2000 toneladas•dia¹. A Figura 2.2 ilustra este tipo de forno, o qual contém quatro compartimentos básicos:

sistema de alimentação, conjuntos de grelhas, sistema de ar e sistema de descarte de cinzas.

Este modelo de combustor possui temperatura de gás interno de 750-1000 °C, sendo os resíduos queimados sobre uma grade e o ar necessário à combustão fornecido por ventiladores, vindo tanto por baixo quanto por cima da grade.

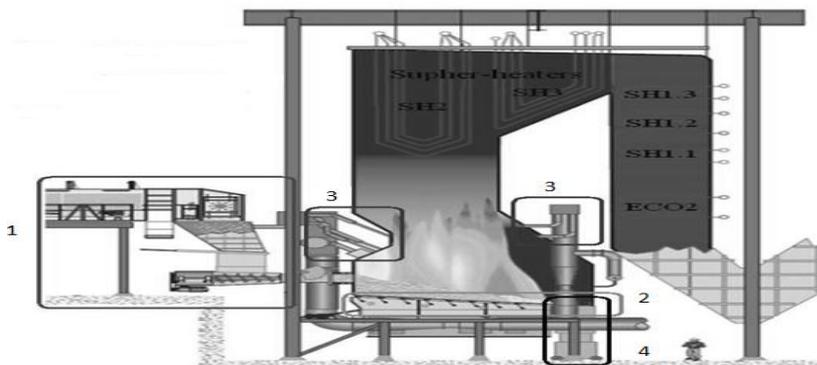
Existem dois tipos de grelhas para este tipo de forno: fixas e móveis. As grelhas móveis são projetadas para aumentar a mistura e o fluxo de ar na massa do resíduo em queima a fim de atingir uma combustão mais completa.

Em relação ao percurso do resíduo no forno, as grelhas podem ser classificadas como (YIN *et al.* 2008):

- grelhas estacionárias inclinadas: utilizam apenas a força da gravidade para movimentar o combustível;
- grelhas móveis: transportam de forma contínua o combustível através da câmara de combustão;
- grelhas recíprocas: utilizam movimentos recíprocos (para frente e para trás) para movimentar o combustível;
- grelhas vibratórias: espalham e atravessam o combustível com o seu movimento vibratório.

As três últimas grelhas são as mais eficientes, uma vez que conseguem homogeneizar o combustível com o ar, além de atingir uma boa incineração.

Figura 2.2 - Esquema simplificado de um forno moderno do tipo *Grate firing*, com os quatro componentes básicos.



1- Sistema de alimentação; 2- Conjunto de grelhas; 3- Sistema de ar secundário; 4- sistema de descarte de cinzas. Fonte: Yin *et al.* (2008).

2.3.2.1.2 Forno Rotativo (*Rotary Kiln*)

Os fornos de combustão de resíduos do tipo “*Rotary Kiln*” não são tão comuns para a combustão de RSU’s como os fornos de grelha (*Grate firing*). Os combustores deste tipo movimentam os resíduos em um forno cilíndrico, a fim de melhorar a mistura do combustível com o ar e permitir a queima mais uniforme. Estes fornos normalmente operam com uma temperatura de gás interna variando de 800-1000 °C e uma câmara de pós-combustão atingindo temperaturas que variam entre 850-1200 °C. O forno rotativo é composto, principalmente, por câmara de combustão primária, câmara de pós-combustão ou secundária, sistema de controle, receptor de cinzas e sistema de lavador de gases de combustão (BONTOUX, 1999).

2.4 PRODUTOS DO PROCESSO DE COMBUSTÃO

O processo de combustão gera produtos gasosos e produto sólido. Os gases são enviados para atmosfera após um sistema de limpeza, e as cinzas ou *char* resultantes do processo de combustão ou pirólise, respectivamente, são despejados em aterros.

2.4.1 Cinzas

O despejo das cinzas no solo necessita ser controlado para que não ocorra poluição do meio ambiente. As cinzas são analisadas a fim de se identificar a presença de metais pesados, uma vez que estes compostos metálicos são prejudiciais ao ambiente.

Os metais pesados ou elementos traço são os elementos químicos que têm como características a dureza, a boa condutividade e a maleabilidade, além de elevados pontos de fusão e ebulição. Ainda, possuem densidades iguais ou superiores a 4,0 g•cm⁻³. Existem cerca de 40 metais, onde se incluem elementos como o Pb, Hg, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Ag, Mn e Fe.

Quando considerado seu potencial de poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: não crítico, tóxico ou muito tóxico (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Classificação dos metais

Toxicidade	Elementos
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si.
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al.
Muito tóxico	Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

Fonte: Ghrefat e Yusuf (2006); Mcbride (1994).

Na Tabela 2.5 estão apresentados os valores propostos por meio da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-Cetesb (2005) para os teores máximos de metais pesados em compostos orgânicos no Brasil. Desta forma, antes de serem depositadas em aterros sanitários, as cinzas devem atender aos padrões exigidos nas legislações pertinentes, de forma a não contribuir para a poluição ambiental.

Tabela 2.5 - Limite máximo para despejo de metais pesados no ambiente

Localização	Pb	Ni	Cu	Cr
Solo agrícola (mg.kg ⁻¹)	180	70	200	150
Solo industrial (mg.kg ⁻¹)	900	130	600	400
Solo residencial (mg.kg ⁻¹)	300	100	400	300
Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)	10	20	2000	50

Fonte: Cetesb (2005).

2.4.2 Emissões gasosas

O processo de combustão consiste na queima de substâncias, numa área fechada, sob condições controladas. À medida que os resíduos são queimados, uma fração da sua massa é transformada em gases. Estes gases podem atingir uma temperatura tal que os compostos orgânicos existentes podem quebrar a suas ligações, separando-se de seus constituintes elementares. Estes elementos combinam-se com o oxigênio formando gases estáveis que, por sua vez, são libertados para a atmosfera após atravessarem sistemas de tratamento (MATA e COUTINHO, 2003). Do processo de combustão de resíduos resultam CO₂, CO, HCl, HF, SO₂, NO_x, partículas, metais pesados, dioxinas e furanos e compostos orgânicos voláteis (COV).

Assunção (1998) classificou os gases de combustão, com base em seu estado físico (material particulado, gases e vapores), em sua

origem (poluentes primários e secundários), e em sua classe química (poluentes orgânicos e inorgânicos) (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Classificação de poluentes atmosféricos

Classificação		Exemplos
Físico	MP	Poeiras, fumaças, fumos, névoas
	Gases e vapores	CO, CO ₂ , SO ₂ , O ₃ , NO _x , HC, NH ₃ , Cl, H ₂ S.
Origem	Primários	CO, SO ₂ , CH ₄ , NH ₃ , Cl, H ₂ S.
	Secundários	O ₃ , aldeídos, sulfatos, ácidos e nitratos orgânicos.
Químico	Orgânicos	HC, aldeídos, ácidos, nitratos e partículas orgânicos.
	Inorgânicos	CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , poeira mineral, névoas ácidas e alcalinas

Fonte: Assunção (1998).

2.4.2.1 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um gás altamente tóxico, sem cor, odor e gosto, não irritante e não detectável por seres humanos, seja por paladar, visão ou cheiro, podendo ser detectado apenas por meio de instrumentos de análise (LIPPI *et al.*, 2012; WHO, 2010).

O monóxido de carbono tem peso molecular similar ao do ar (28,01 contra aproximadamente 29) e mistura-se livremente com este em qualquer proporção. Este gás é combustível, podendo servir como uma fonte de energia e formar misturas explosivas com o ar. Ele reage vigorosamente com oxigênio, acetileno, cloro, flúor e óxido nitroso.

A combustão de combustíveis sólidos de baixa qualidade e de biocombustíveis pode gerar elevadas emissões de monóxido de carbono, o que pode ser letal. No início da combustão, os poluentes liberados são predominantemente compostos de material particulado (carbono elementar e orgânico), mas sendo no final da combustão dominado pela liberação de monóxido de carbono. A combustão de combustíveis de alta qualidade, como o gás natural, butano ou propano, geralmente produz muito menos monóxido de carbono, desde que seja fornecido ar suficiente para assegurar a combustão completa. No entanto, mesmo os dispositivos que utilizam tais combustíveis podem causar uma intoxicação letal por monóxido de carbono nos operadores se não forem

adequadamente mantidos, exauridos ou se a razão ar/combustível não esteja ajustada corretamente (WHO, 2010).

2.4.2.2 Óxidos de enxofre

O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor, denso, de odor forte, solúvel em água, tóxico, não inflamável, produzido por atividade vulcânica por combustão do enxofre ou por processos industriais.

A combustão de compostos que contêm enxofre causa a emissão desse gás para a atmosfera, o qual reage com gotículas do ar, formando o ácido sulfuroso e precipitando sob a forma de chuva ácida. Essa chuva é bastante nociva ao meio ambiente. O dióxido de enxofre é um dos gases que contribuem para o efeito estufa.

Durante a combustão de compostos contendo enxofre, este é convertido, principalmente, em dióxido de enxofre e trióxido de enxofre. De 30-55 % do enxofre contido no resíduo são transformados em SO₂ e são liberados abaixo de 500 °C (PETER e OSTASZEWSKA, 2012).

2.4.2.3 Óxidos de nitrogênio

O óxido de nitrogênio (NO_x), designado como NO e NO₂, é emitido na atmosfera pelos motores de combustão interna, fornos, caldeiras, combustores, pelas indústrias químicas, etc.

A formação de NO_x depende da concentração de oxigênio, tempo de residência e temperatura para que a reação ocorra e o coeficiente de excesso de ar. O NO_x é gerado durante a combustão pelos seguintes mecanismos: NO_x térmico, NO ativo, NO combustível e NO via N₂O.

2.4.2.3.1 NO_x térmico

O NO_x é descrito pelo mecanismo de Zeldovich (1946), o qual abrange as reações 2.1 e 2.2:



O NO térmico é formado por meio da reação do nitrogênio atmosférico com o oxigênio em altas temperaturas (FATTAH *et al.*, 2013).

2.4.2.3.2 NO ativo

O NO formado em regiões próximas à zona da chama foi denominado de NO ativo por Fenimore (1971).

O NO ativo resulta, principalmente, do radical CH, que é uma espécie intermediária gerada por meio de uma reação complexa. O radical CH reage com o nitrogênio do ar de combustão formando cianeto de hidrogênio, o qual, em reações posteriores, é transformado em NO pela reação 2.3:



2.4.2.3.3 NO combustível

De acordo com Floriani (2007), a quantidade de nitrogênio do combustível convertida a NO é dependente da estequiometria da chama, quanto maior for o excesso de ar, maior será a conversão.

2.4.2.3.4 NO via N₂O

O mecanismo do óxido nitroso é análogo ao mecanismo térmico, no qual os átomos de O atacam o N₂ molecular, mas em presença de uma terceira molécula M. O resultado da reação é N₂O:



O N₂O pode reagir com átomos de O para formar NO pela reação 2.5:



2.4.2.4 Material particulado

Material particulado (MP) é uma mistura complexa de partículas finas presentes na atmosfera, que se diferenciam pelo seu tamanho, composição química, forma, superfície, solubilidade e origem. O MP pode ter origem em fontes naturais ou antropogênicas. A emissão de MP pode ser primária, tais como construções, estradas de terra, plantações,

ou secundária, pela interação com compostos pré-existentes na atmosfera (FATTAH, *et al.*, 2013).

O tamanho do MP está extremamente ligado ao seu potencial de causar doenças. As partículas com diâmetro igual ou menor a 10 μm são as de maior preocupação, pois conseguem passar facilmente pelo nariz e garganta, atingindo os pulmões e podendo causar uma série de doenças respiratórias e cardíacas. Outros danos estão associados ao MP, como perda de visibilidade, perda da qualidade da água, poluição do solo, danos à flora, entre outros.

2.4.2.5 BTEX

Os COVs consistem em uma mistura dos monoaromáticos, tais como o benzeno, o tolueno, o etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos, denominada BTEX. As emissões de compostos BTEX são consideradas perigosas aos seres humanos, principalmente por estes compostos serem depressores do sistema nervoso central, além de causarem danos ao sistema respiratório, gastrointestinal, reprodutivo e outros efeitos. Segundo Bono *et al.* (2001) e Fernandes *et al.* (2002), o benzeno é comprovadamente o composto mais tóxico de todos os BTEX, pois se trata de uma substância carcinogênica e mutagênica, podendo causar leucemia se ingerido mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo.

As concentrações dos COVs podem ser expressas de três formas, tais como: carbono orgânico total (COT), definido como a concentração de carbono nos gases de exaustão e expresso em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; COT expresso em termos da concentração equivalente de um COV específico, como por exemplo, o tolueno e, definido como o somatório das concentrações de COV individuais presentes na amostra.

2.4.2.6 HPA

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) representam uma família de compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estes compostos formam-se durante a combustão incompleta do material orgânico proveniente de fontes naturais e antropogênicas. A contribuição das fontes naturais na emissão de HPAs é geralmente limitada, restringindo-se praticamente aos incêndios florestais com origem em causas naturais e emissões vulcânicas. A atividade humana é a principal responsável pela emissão destes compostos devido aos processos industriais, aquecimento

doméstico, emissões de automóveis, refinarias e incineração (RAVINDRA, MITTAL e VAN GRIEKEN, 2001).

O caráter dos HPAs, resultante da sua semivolatilidade, confere-lhes ampla mobilidade no meio ambiente, sendo distribuídos facilmente no ar, água e solo. Restrições relativas à emissão de HPAs foram definidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, especialmente para os 16 compostos classificados como altamente tóxicos em baixíssimas concentrações e com potencial carcinogênico (USEPA, 2005). O benzo[a]pireno é o composto de referência, e atribuiu-se à ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1, base para as relações de toxicidade relativa para os demais compostos.

A Tabela 2.7 especifica os 16 HPAs prioritários listados por Nisbet e Lagoy (1992) e seus respectivos fatores de toxicidade equivalente.

Tabela 2.7 - Fatores de toxicidade equivalente de HPAs em relação ao benzo[a]pireno

Compostos	TEF
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	5
Benzo[<i>a</i>]pireno	1
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,1
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	0,01
Criseno	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001
Naftaleno	0,001

Fonte: Nisbet e Lagoy (1992).

2.4.2.7 Compostos de cloro

Na combustão, o elemento cloro presente no combustível pode reagir formando HCl e Cl₂. A presença de cloro nas cinzas depende da

concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como Si, os quais reagem com cloro (FLORIANI, 2007).

Segundo Obernberger, Brunner e Barnthaler (2006), o HCl é termodinamicamente estável e deve ser removido, pois em grandes quantidades causa tanto corrosão de equipamentos, como problemas respiratórios nos seres vivos expostos. Os principais efeitos do cloro são o potencial corrosivo dos sais clorados e HCl nas partes metálicas do equipamento, a emissão de HCl em forma de particulados (KCl, NaCl, ZnCl₂, PbCl₂) e sua influência na formação de dioxinas e furanos.

2.4.2.8 Dioxinas e furanos

O termo dioxinas é usado para denominar uma família de compostos aromáticos, planares e tricíclicos, constituída por dois grupos de compostos: dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF).

As PCDD são constituídas por dois anéis de benzeno ligados entre si por duas pontes de oxigênio, diferente dos PCDF, que possuem apenas uma ponte de oxigênio. Nos dois grupos, os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono 1 a 4 e 6 a 9 podem ser substituídos por átomos de cloro, formando 210 compostos diferentes: 75 PCDD e 135 PCDF que diferem entre si no número (de um a oito), e posição dos átomos de cloro, os quais são normalmente referidos como congêneres, dos quais 17 são considerados potencialmente tóxicos.

As dioxinas/furanos são essencialmente subprodutos dos processos industriais. No entanto, processos naturais como erupções vulcânicas e incêndios florestais também estão na sua origem, embora em menor proporção. Segundo Cabrita *et al.* (2003), as dioxinas/furanos são originados 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 200-500 °C. Nos processos térmicos foram identificadas as seguintes condições favoráveis para a formação de PCDDs/PCDFs:

- presença dos compostos orgânicos do tipo fenol;
- compostos clorados precursores;
- presença de catalisadores (ex. cobre);
- temperaturas no processo entre 200-600 °C;
- equipamento de controle de poluição operando entre 200-400 °C.

Tais condições encontram-se relacionadas às seguintes indústrias: processos metalúrgicos e siderúrgicos, celulose e papel, incineração de resíduos sólidos urbanos ou resíduos perigosos, incineração de resíduos hospitalares, etc.

Para a remoção de PCDDs/PCDFs presentes no efluente gasoso, recorre-se, preferencialmente, à adsorção por carvão ativado. Esta adsorção, dependendo das características do sistema de combustão, pode ocorrer no sistema de neutralização dos gases ácidos ou posteriormente, a jusante de uma operação de retenção de partículas.

2.5 LAVADOR DE GASES

Os lavadores podem ser utilizados tanto para remoção de gases e vapores, como para remoção de material particulado. A eficiência do lavador de gás está relacionada ao tipo e forma de contato do gás com o líquido, pois é esse contato que irá permitir a remoção dos contaminantes gasosos.

Em um trabalho realizado por Coutinho, Rodrigues e Borrego (2003), foi analisada a emissão de dioxinas e furanos (PCDD/F) nas chaminés dos incineradores de resíduos hospitalares de três hospitais (IRH1, IRH2 e IRH3), mantendo-se as mesmas condições no processo. As emissões foram realizadas a 12 m de altura no IRH1 e 30 m no IRH2, sem qualquer tratamento adicional. O IRH3, por outro lado, passou por um processo de tratamento de gases. O processo de tratamento baseava-se na injeção, a seco, de bicarbonato de sódio e carvão ativado nos fumos a depurar. O sistema possuía ainda uma bateria de filtros cerâmicos. Os gases produzidos eram enviados para a atmosfera através de uma chaminé com 11 m de altura, localizada no final da linha. Os resultados mostraram que a concentração (em $\text{ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$ a 11 % de O_2 de referência) de PCDD/F foram iguais a 113,5, 3,455 e 0,016 em IRH1, IRH2 e IRH3, respectivamente. O limite de emissão na União Européia para PCDD/F é de 0,1 I-TEF $\text{ng}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Assim o IRH1 emitiu mais de 1000 vezes acima do valor limite proposto, o IRH2 30 a mais, enquanto que o IRH3 respeitou claramente esse limite, emitindo, na situação mais desfavorável, 20 % do valor máximo possível.

2.6 LEGISLAÇÃO

A Tabela 2.8 apresenta os limites estabelecidos pela legislação ambiental referente à emissão de poluentes atmosféricos na incineração de resíduos.

Tabela 2.8 - Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a $O_{2ref} = 7\%$

	CONAMA 316/2002	CONAMA 382/2006	17.BlmSchV (Alemanha)	DanishEPA (Dinamarca)	USEPA (Estados Unidos)
Combustão de resíduos					
CO [mg.Nm ⁻³]	124,88	1830,77	70,00	636,36	196,06
NO ¹ [mg.Nm ⁻³]	560,00	n.d. ³	280,00	n.d.	796,02
SO _x [mg.Nm ⁻³]	280,00	n.a. ²	70,00	n.d.	57,09
HCl [mg.Nm ⁻³]	80,00	n.a.	14,00	127,27	100,93
HF [mg.Nm ⁻³]	5,00	n.a.	1,40	6,36	n.a.
MP [mg.Nm ⁻³]	70,00	786,15	14,00	381,82	70,00
HPA [mgbenzo[α]pireno equivalente.Nm ⁻³]	n.a.	n.a.	n.a.	0,005	n.a.
PCB [mg.Nm ⁻³]	n.a.	n.a.	n.a.	0,0001	n.a.
PCDD/PCDF [ng TEF.Nm ⁻³]	0,50	n.a.	0,14	0,10	0,41

¹NO_x expresso como NO₂; ²não aplicável; ³não determinado.

MATERIAS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em três etapas principais. A primeira etapa constituiu na preparação e caracterização dos materiais utilizados: uma mistura de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira (RSU+CM), *char* do ensaio de pirólise e *char* do processo de pirólise e pós-combustão. A segunda etapa consistiu no ensaio de pirólise (EP), no qual observou-se o comportamento do cloro no *char* em diferentes temperaturas. Na terceira parte avaliou-se os gases emitidos durante três testes em um processo de pirólise e pós-combustão (PP) do RSU+CM em um gerador de calor.

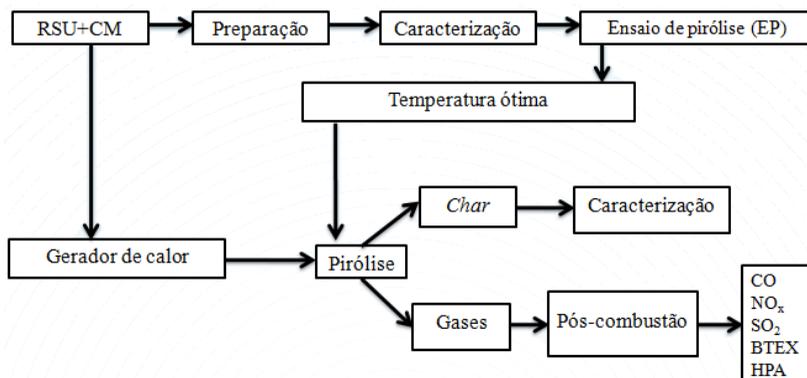
O resíduo (RSU+CM) e o gerador de calor foram cedidos pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A., localizada na cidade de Joinville-SC. A empresa secou os resíduos em um secador granulador rotativo com capacidade para secagem de 400 kg.h^{-1} (modelo Bruthus, Albrecht) até atingirem teor de umidade entre 10-40 % e as repassou para a equipe de projeto do LEMA/EQA/UFSC.

O RSU utilizado foi constituído em grande parte por plástico e pequenas quantidades de papel e metal. O plástico foi constituído de uma mistura de polímeros, como o policloreto de vinila (PVC), o qual foi o responsável pelo elevado teor de cloro para o RSU.

A adição do CM ao RSU teve como intuito de que o processo de queima se mantivesse estável.

A Figura 3.1 apresenta um resumo dos experimentos realizados neste trabalho.

Figura 3.1 - Fluxograma geral dos experimentos realizados.



3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Os resíduos foram triturados e peneirados para o diâmetro de partículas de 210 μm . Para a caracterização, foram utilizadas as seguintes análises: elementar, imediata, poder calorífico, termogravimetria e cloretos, realizadas em triplicatas.

Com a análise elementar, foram determinados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, de acordo com as normas ASTM D5373 - 02 para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e ASTM D 4239 para enxofre (S). O teor de oxigênio (O) foi determinado pela Equação (3.1):

$$\%O = 100 - \%C - \%N - \%S - \%Cl - \%CZ \quad (3.1)$$

Com a análise imediata, foram determinados os teores de umidade (U), cinzas (CZ), matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF), seguindo a norma ASTM E 1131-03 em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (*Shimadzu*). A Tabela 3.1 apresenta a programação utilizada para análise imediata.

Tabela 3.1 - Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Gás de arraste
50	50	5	N_2
50	110	5	N_2
90	950	15	N_2
90	800	60	Ar sintético

Fonte: ASTM E 1131-03 (2004).

A determinação do poder calorífico foi realizada com base na norma ASTM D2015 e também foi calculado usando um modelo teórico amplamente difundido proposto por Dulong (BUCKLEY, 1991). Este foi baseado na análise elementar dos resíduos. As Equações (3.2), (3.3) e (3.4) apresentam as formulações de Dulong:

$$\text{PCS} = 8100.C + 34400 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 2500.S \quad (3.2)$$

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 600\omega \quad (3.3)$$

$$\omega = 9.H + u \quad (3.4)$$

sendo:

PCS: poder calorífico superior [kcal.kg^{-1}];

PCI: poder calorífico inferior [kcal.kg^{-1}];

C: teor de carbono na amostra [%];

H: teor de hidrogênio na amostra [%];

O: teor de oxigênio na amostra [%];

S: teor de enxofre na amostra [%];

u: umidade [%];

ω : água de combustão [%].

A análise termogravimétrica (térmica) foi realizada no analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (*Shimadzu*). Nos experimentos foi utilizada uma amostra de 10 mg de resíduo seco e esta foi submetida a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar) com uma vazão de gases de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para a determinação do cloro no resíduo foi utilizado o método de combustão seguida por cromatografia de íons, seguindo a norma DIN EN 15289: 2011. A seguir a descrição do procedimento:

O material, após ser moído em moinho de facas, foi prensado formando aglomerados na forma de pastilhas com um diâmetro de aproximadamente 13 mm. Esta pastilha foi, então, seca em estufa a $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h. A combustão do material foi realizada em triplicata, sendo uma quantidade relativamente pequena de material, cerca de 1 g na forma de pastilha, introduzida em um cadinho de quartzo. O material foi, então, oxidado por combustão em sistema fechado (bomba Parr contendo oxigênio sobre pressão).

Os gases produzidos na combustão foram coletados em uma solução de absorção com água ultrapura onde o composto halogenado foi convertido em cloreto. Esta solução foi colocada em balão de 100 mL. Cerca de $25\text{ }\mu\text{L}$ desta solução foi introduzido no cromatógrafo de íons. O íon de interesse foi separado e medido usando um sistema composto de uma pré-coluna e uma coluna cromatográfica, um supressor e um detector. O material em solução foi bombeado com o eluente através da coluna de guarda e analítica. O princípio da separação foi baseado na afinidade entre os sítios ativos da resina, dos analitos e da fase móvel. Após a separação, o íon cloreto foi identificado por meio da comparação do seu tempo de retenção com o tempo do padrão

conhecido. O uso da coluna supressora reduz a condutividade de fundo do eluente e transforma o íon em seu ácido, aumentando a sensibilidade do sistema. A quantificação do cloreto foi realizada pela integração do pico obtido em comparação com a área do padrão através do detector condutimétrico.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo das análises realizadas com suas respectivas normas e locais de ensaio.

Tabela 3.2 - Caracterização do RSU+CM

Análises	Normas	Local da análise
Imediata Térmica	ASTM E1131-03 <i>Shimadzu</i> modelo DTG-60	LEMA-UFSC
Elementar	ASTM D5373-02 para CHN; ASTM D4239 para S	Laboratório de combustíveis e lubrificantes-CMQ, São Paulo-SP
Poder calorífico superior e inferior	ASTM D2015	Laboratório de combustíveis e lubrificantes-CMQ, São Paulo-SP
Cloreto	DIN EN 15289: 2011	Laboratório de combustíveis e lubrificantes-CMQ, São Paulo-SP

3.2 ENSAIO DE PIRÓLISE (EP)

O ensaio de pirólise foi realizado em forno mufla no LEMA-UFSC com a finalidade de observar o comportamento do cloro no *char* no EP em diferentes temperaturas e, desta forma, utilizar a temperatura ótima como parâmetro para a queima do RSU+CM no processo PP. A temperatura considerada ótima foi a que concentrou o maior percentual de cloro no *char*. Com isso, evitava-se a liberação e queima do cloro e a emissão de compostos clorados ao meio ambiente, tais como o HCl e dioxinas e furanos.

De acordo com Heikkinen (2004), a degradação da madeira inicia-se na faixa de temperatura de 200-300 °C e a liberação do cloro e dos hidrocarbonetos ocorre nas temperaturas de 305 e 467 °C, respectivamente. Para o EP, as temperaturas de 300, 400, 450 e 550 °C foram selecionadas.

A seleção destas temperaturas foi realizada baseada no ensaio de decomposição térmica da amostra RSU+CM, em atmosfera inerte de nitrogênio. Para tanto, foi utilizado o analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da *Shimadzu*. O resultado é apresentado no Capítulo 4 de Resultados e Discussões.

Após a seleção das temperaturas, procedeu-se aos ensaios de pirólise em laboratório. Primeiramente, as amostras de RSU+CM foram pesadas (cerca de 90g) em uma balança analítica calibrada e, em seguida, foram secas em uma balança de umidade (modelo MX-50N92 AND) na temperatura de 105 °C. Após a retirada da umidade, as amostras foram colocadas em cadinhos calcinados e levadas ao forno mufla (purgado por 60 minutos com gás nitrogênio), sendo submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C•min⁻¹ até a temperatura final de pirólise de 300, 400, 450 e 550 °C, permanecendo nestas temperaturas por um tempo de residência igual a 30 min.

Por fim, as amostras pirolisadas foram preparadas e caracterizadas.

3.3 PROCESSO DE PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO (PP) NO GERADOR DE CALOR

A partir do conhecimento das principais propriedades que influenciam na operação dos processos de conversão termoquímica aplicados ao resíduo estudado foi possível definir, inicialmente, os parâmetros operacionais de processo no gerador de calor (teor de umidade de resíduo, relação ar/combustível e temperatura de reação).

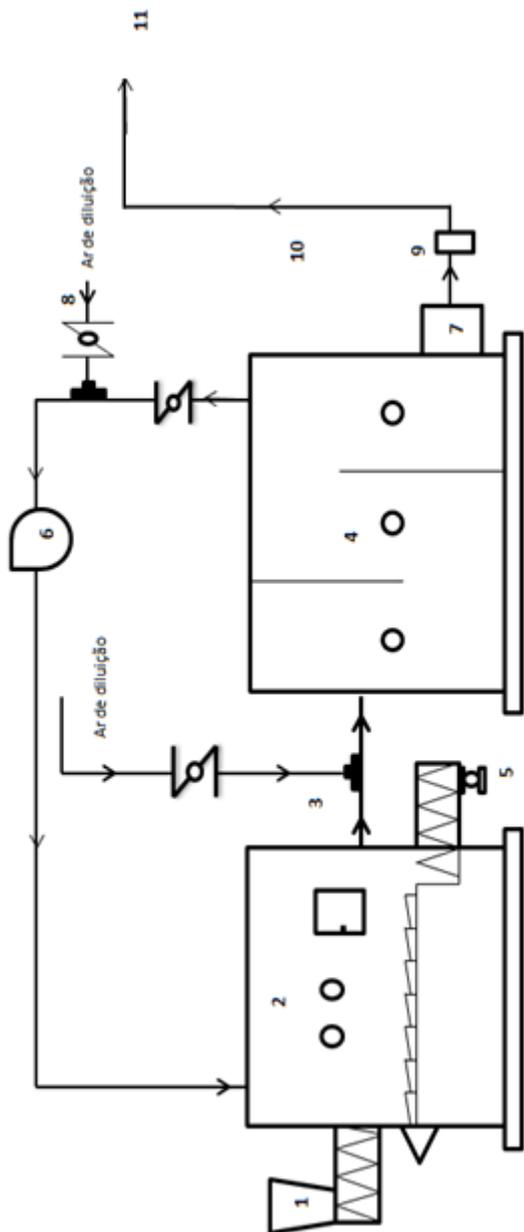
A faixa de valor definida para o teor de umidade do resíduo utilizado nos ensaios no gerador de calor foi de 10-40 % em massa dado que alto teor de umidade poderia dificultar a ignição do combustível e reduzir a temperatura do processo e, conseqüentemente, diminuir a eficiência do processo.

Para os ensaios no gerador de calor foram utilizadas uma razão ar/combustível experimental de 11,55 kg_{ar}/kg_{comb} e uma alimentação de 40-70 kg•h⁻¹. As análises dos gases foram realizadas por meio de três ensaios com a queima da mistura de RSU e CM em uma mesma proporção.

O gerador de calor utilizado é constituído por um sistema de alimentação, uma câmara primária (onde ocorreu a pirólise), uma câmara secundária (composta por três câmaras de pós-combustão), um sistema de refrigeração e uma chaminé (local de saída dos gases). A Figura 3.2 ilustra o modelo do gerador de calor.

O procedimento experimental pode ser detalhado da seguinte forma: inicialmente, o resíduo passou por um processo de pirólise, em uma câmara primária, composta por grelhas móveis do tipo recíprocas (movimento de frente para trás). A câmara primária funcionou com uma alimentação de oxigênio sub-estequiométrica a baixa temperatura, a fim de que algumas substâncias presentes se tornassem gases e outras assumissem a forma de pequenas partículas. Neste processo dois produtos foram formados: o *char* do PP, que foi enviado a um receptor externo (ponto 8 da Figura 3.2) e a fase gasosa, que foi encaminhada para a câmara secundária. Na câmara secundária, de pós-combustão, a mistura de gases foi então queimada a uma temperatura mais alta por um intervalo de tempo suficiente para a combustão completa. Desta maneira, a atmosfera foi altamente oxidante e a temperatura variou entre 800-1000 °C. Na saída das câmaras de pós-combustão, os gases foram resfriados e, em seguida, analisados e lançados para a atmosfera, por meio da chaminé (ponto 11 da Figura 3.2).

Figura 3.2 - Planta piloto: gerador de calor.



- 1- Alimentação; 2- Câmara primária (pirólise); 3- Exaustão com entrada de ar primário; 4- Câmara secundária (pós-combustão); 5- Descarga de sólidos (*char*); 6- Ventilador; 7- Exaustão; 8- Corrente de ar de recirculação com entrada de ar secundário; 9- Ponto de amostragem; 10- sistema de refrigeração; 11- Saída dos gases (Chaminé).

3.3.1 Parâmetros de análise das emissões dos gases de pós-combustão

Em todos os ensaios de PP, a planta piloto foi inicializada com a queima de óleo diesel e serragem de madeira (SM) até que o sistema atingisse regime permanente de operação, ou seja, até que as concentrações de O_2 e de CO_2 permanecessem estáveis e nas faixas de 5,0-7,0 % de O_2 e de 11-14 % para o CO_2 . Em seguida, foi iniciada a alimentação gradual do RSU+CM e foram feitos os ajustes dos parâmetros de operação de forma a se adequar ao novo combustível.

O sistema foi ajustado por meio de um painel de controle da planta piloto. Esse parâmetro foi alterado de forma a se manter condições estáveis de operação ao longo dos ensaios em relação às concentrações de O_2 e CO_2 e à temperatura. Por meio do painel de controle da planta piloto também foram controladas as vazões de ar primário e secundário, bem como a recirculação dos gases de exaustão.

Os parâmetros do gerador de calor, como razão ar/combustível e temperatura, foram estimados estequiometricamente por meio de análises de caracterização (elementar, imediata e poder calorífico). Todos os parâmetros utilizados estão apresentados no Apêndice A.

3.3.1.1 Coleta e análise de O_2 , CO_2 , C_xH_y , CO, NO_x e SO_2

As amostras dos gases foram coletadas com um analisador de gases de combustão modelo Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l.), a partir da imersão de uma sonda no ponto de amostragem (ponto 9 na Figura 3.2), contendo um termopar acoplado,. O analisador de gases foi operado de forma contínua e organizado em um grupo de células eletroquímicas para as análises de O_2 , CO, NO_x , SO_2 , e C_xH_y . O CO_2 foi calculado com base no tipo de combustível previamente definido no equipamento.

3.3.1.2 BTEX - coleta e análise

As amostras foram coletadas segundo recomendações do método USEPA 17. Para tanto, utilizou-se um cartucho de vidro de 6,35 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento, preenchido com 0,13 g de Tenax TA, resina polimérica de óxido de 2,6-difenileno, 60/80 *mesh*, e com área superficial de $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ambos da *Scientific Instruments Services*) seguido de um cartucho de aço inoxidável (*Perkin Elmer*) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento preenchido com

0,40 g de carvão ativado (Carbotrap TM) 20/40 *mesh* e com área superficial de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (*Sigma-Aldrich*), ambos específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica e previamente condicionados conforme descrito no referido método.

O volume coletado e a vazão de coleta foram ajustados à massa de adsorvente utilizada, proporcionalmente. Desta maneira, o volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 4 L, em uma vazão média de coleta de $(152 \pm 11) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, por cerca de 27 ± 1 min. Foram coletadas duas amostras, sendo constituídas por um par de cartuchos Tenax e Carbotrap. A concentração final de cada amostra corresponde ao somatório da concentração de cada par de cartuchos Tenax e Carbotrap. Um par de branco das resinas Tenax e Carbotrap foi coletado, sendo os cartuchos expostos ao ambiente onde as amostragens foram realizadas por um período de aproximadamente 40 min.

O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão utilizando uma bomba específica (224-PCXR8, SKC). Para tanto, foi utilizada uma sonda de aço inoxidável após a passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) para a remoção de particulados e de um sistema de resfriamento imergido em banho de gelo para a condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos.

A extração de BTEX dos cartuchos Tenax e Carbotrap foi realizada por um equipamento de dessorção térmica (modelo TD-20, *Shimadzu*) nas seguintes condições: temperatura de dessorção de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de residência de 15 min e vazão do gás de arraste (hélio, pureza 99,99 %) de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para a análise foi utilizado o equipamento GC-MS da *Shimadzu*, modelo GCMS-QP2010 Plus, com uma coluna DB-5MS (composta por 5 % de fenil e 95 % de dimetilpolissiloxano) da Agilent (dimensões de $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$). O injetor foi mantido em uma temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com divisão de fluxo (*split*) na razão de 1:20. O volume de amostra injetada foi igual a $1,0 \text{ }\mu\text{L}$ para ambas as análises, sendo efetuada pelo injetor automático do equipamento. As condições cromatográficas utilizadas foram: modo (Sim) para a quantificação dos compostos, sendo monitorado o íon principal do benzeno com razão m/z 78 e o íon principal tolueno com razão m/z 91. Para os demais compostos foram monitorados os íons secundários com m/z 106. Os BTEX foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência (mistura de BTEX de $2,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ em CH_3OH , *Sigma-Aldrich*) incluindo o benzeno, o etilbenzeno, o tolueno, o m-xileno, o o-xileno e o p-xileno. As concentrações destes compostos foram expressas como Carbono Orgânico Total (COT) de acordo com o USEPA (2005)

para fins de comparação com os limites de emissão impostos pela resolução alemã (17.BImSchV).

3.3.1.3 HPA – coleta e análise

Para a coleta de HPA (ou PAH) foram utilizados dois cartuchos adsorventes de 8x110 mm (vidro) preenchidos com duas camadas de XAD-2 (226-30-06, SKC), a primeira contendo 400 mg de adsorvente e a segunda contendo 200 mg de XAD-2, em linha, recomendado pelo Método USEPA 23. O volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 30 L, com uma vazão de coleta de $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A amostra de branco de campo/viagem (ar ambiente) foi coletada nas mesmas condições. As amostras foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração até o local de análise.

O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão utilizando uma bomba específica para a coleta de gases (224-PCXR8, SKC). Para tanto, utilizou-se uma sonda de aço inoxidável após a passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) para a remoção de particulados e de um sistema de resfriamento imerso em banho de gelo para condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos.

Os HPAs foram extraídos dos adsorventes nos quais foram coletados. Inicialmente, a resina XAD-2 contida no cartucho foi retirada e armazenada dentro de um tubo de ensaio com tampa e, então, extraída com aparelho de ultrassom. Para cada tubo contendo a resina foi adicionada uma mistura de solventes (diclorometano/hexano 1:1). O tempo de extração foi otimizado em 90 min, com temperatura constante de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes da extração foi adicionada uma quantidade conhecida do padrão 2-flúor-bifenila (padrão de recuperação). Após as extrações, os extratos foram concentrados com aparato de Kuderna-Danish atingindo cerca de $1,0 \text{ } \mu\text{L}$ e, então, aferido sob fluxo de nitrogênio até $1,0 \text{ mL}$.

Para a análise dos HPAs foi utilizado o equipamento GC-MS *Shimadzu*, modelo GCMS-QP2010 Plus, com a coluna DB-5MS, da Agilent. O injetor foi mantido em uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com divisão de fluxo (*split*) na razão de 1:20. As condições cromatográficas utilizadas foram: modo (Sim), com temperatura inicial de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5,0 min e aquecimento entre $50\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e isoterma a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10,0 min. Os íons monitorados foram os de razão massa/carga iguais a: 128, 152, 154, 165, 166 e 178 para a faixa de 6-30

min; 178, 202, 244 e 228 para a faixa de 30-40 min; 228, 252, 276 e 277 para a faixa de 40-65 min.

A identificação dos HPAs foi confirmada com base nos tempos de retenção dos padrões certificados, sendo utilizada uma mistura de HPAs com 16 compostos: acenafeteno, acenafetileno, antraceno, Benz (a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, ibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, nafatleno, fenantreno e pireno.

3.3.2 Caracterização do *char* do PP

O produto sólido formado no processo PP, o *char*, foi caracterizado por meio das propriedades físico-químicas: análise imediata, metais e cloretos.

As análises imediata e de cloretos foram descritas anteriormente no item 3.1 deste trabalho. O teor de metais foi analisado quantitativamente na Central Analítica do Instituto de Química da USP. Os seguintes metais foram detectados: Al, As, Ca, K, Cu, Cr, Fe, Mn, Sr, Ti, Si e Zn. O *char* passou por uma digestão realizada pelo método da fusão com tetraborato de lítio e dissolução do bolo fundente em ácido nítrico, sendo a análise realizada em um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. As linhas de emissão utilizadas foram (nm): Al (167,078), As (189,042), Ca (396,847), Cu (324,754), Cr (205,618), Fe (259,941), K (766,491), Mn (257,611), Si (251,612), Sr (407,771), Ti (334,941) e Zn (213,856).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1 Análise elementar, análise imediata e poder calorífico

Para avaliar de forma mais adequada a eficiência da queima dos resíduos, primeiramente, foi necessário conhecer as propriedades dos resíduos estudados. A Tabela 4.1 apresenta as médias dos resultados da caracterização de RSU+CM e do *char* do processo PP.

Tabela 4.1 - Resultados das análises de caracterização dos resíduos

Amostra	RSU+CM	Char (T= 300 °C)
Análise elementar		
C (% b.s) ¹	55,19±0,41	n.d. ²
H (% b.s)	6,10±0,35	n.d.
N (% b.s)	0,10±0,28	n.d.
S (% b.s)	0,10±0,04	n.d.
O ³ (% b.s)	19,68±1,03	n.d.
Cl (% b.s)	5,00±0,25	4,93±0,36
Análise imediata		
Cinzas [% b.s]	13,83±0,01	42,50±0,08
Matéria Volátil [% b.s]	75,98±0,58	27,70±0,21
Carbono Fixo [% b.s]	10,19±0,58	29,80±0,21
Umidade [%]	6,59±0,08	11,26±0,19
Poder calorífico		
PCS (MJ•kg ⁻¹)	23,93	n.d.
PCI (MJ•kg ⁻¹)	22,39	n.d.

¹base seca; ²não determinado; ³valor resultante por diferença.

Na Tabela 4.1, observa-se que o RSU+CM apresentou alto percentual de carbono e hidrogênio. Materiais contendo altos teores de carbono e hidrogênio são tipicamente bons combustíveis. A presença destes compostos contribui positivamente para o valor do PCS, enquanto que o conteúdo de hidrogênio diminui o valor do PCI devido à formação de água durante a combustão. O conteúdo de oxigênio contribui negativamente em termos energéticos, mas positivamente pela oxigenação homogênea do combustível, aumentando a eficiência da pós-combustão.

De acordo com Obernberger, Brunner e Barnthaler (2006), a emissão de poluentes atmosféricos na combustão de biocombustíveis

sólidos pode ser esperada em concentrações acima dos limites estabelecidos por legislação ambiental, se a concentração de nitrogênio no combustível for maior que 0,6 % (b.s.), e a de enxofre maior que 0,2 % (b.s.). Assim, é provável que a queima de RSU+CM apresente baixos percentuais de emissões de NO_x e SO_2 , uma vez que os teores de nitrogênio (0,1 %) e enxofre (0,1 %) foram baixos.

O RSU+CM apresentou alto teor de matéria volátil, o que favorece o aumento da velocidade de queima e diminui a estabilidade da chama.

O poder calorífico inferior encontrado para o RSU+CM foi igual a $22,39 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, teor este considerado alto em relação a outros combustíveis, como por exemplo, $14,27 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o carvão mineral Leão (DOMENICO, 2013) e $16,68 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ para serragem de madeira (ALTAMAR CONSUEGA, 2013).

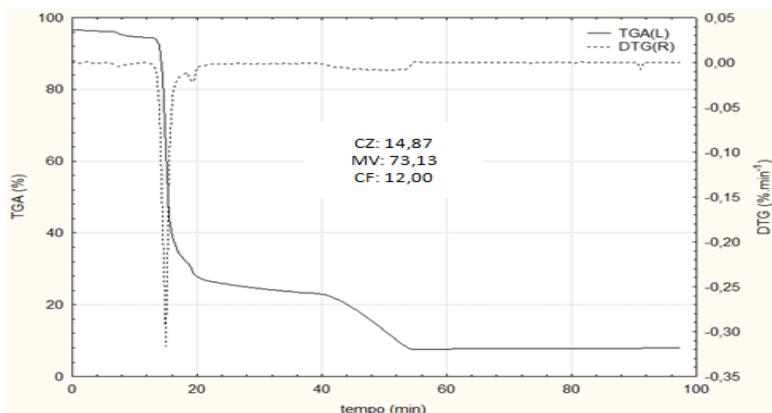
O percentual do cloro restante no *char* (300 °C) do PP foi igual a 4,93 %. Desta forma, apenas 0,07 % do composto foi liberado para os voláteis (no processo de pirólise) e encaminhado para queima no processo de pós-combustão.

Castro (2012) realizou a pirólise de um RSU puro e na sequência recuperou o cloro dos voláteis na forma de HCl. A recuperação do cloro foi realizada por meio da sua fixação em uma solução aquosa de ácido clorídrico (alternativamente na forma de cloreto de cálcio ou sódio). Dessa forma, o material sólido tornou-se adequado para ser depositado em aterros sanitários.

Segundo a análise imediata das amostras de RSU+CM e do *char* (300 °C) do PP, ocorreu um aumento na fração de carbono fixo de 10,19 % para 29,80 % e uma diminuição na matéria volátil de 75,98 % para 27,70 %, produzindo um *char* (PP) rico em carbono, que pode ser adequado para ser utilizado em um processo de gaseificação.

A Figura 4.1 mostra uma das análises imediatas realizada para o RSU+CM.

Figura 4.1 - Análise imediata do RSU+CM.



4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite a representação da perda de massa em função do aumento da temperatura. Na prática, em atmosfera oxidante, o primeiro pico, geralmente em temperaturas inferiores a 100 °C, refere-se à liberação de umidade contida no composto analisado. Em maiores temperaturas, o maior pico representa a liberação dos voláteis e indica a temperatura de ignição, local este de queima rápida. Em temperaturas ainda maiores, ocorre a diminuição da taxa de perda de massa e alguns picos menores aparecem, representando a queima lenta do carbono residual. Já em atmosfera inerte (N_2), não ocorre a combustão da amostra, contudo, os picos que representam as taxas de perda de massa provenientes da liberação de umidade e voláteis são os mesmos. Nesse caso, também é possível a obtenção da temperatura de ignição (maior pico).

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram a análise de TGA (variação da massa em função da temperatura) em atmosfera inerte e oxidante da amostra de RSU+CM, respectivamente.

Figura 4.2 - Análise térmica do RSU+CM em atmosfera inerte.

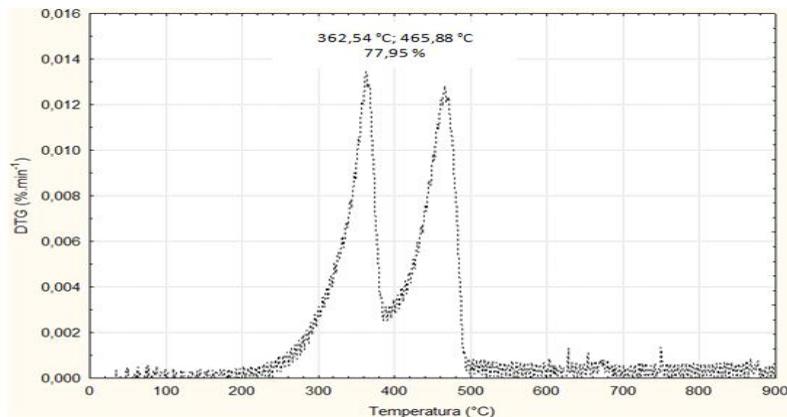
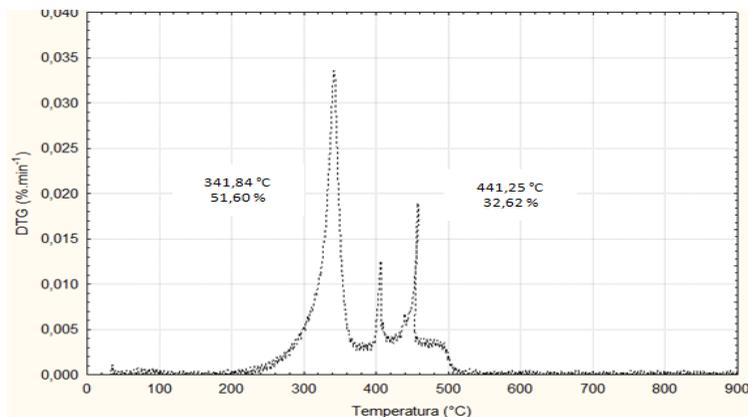


Figura 4.3 - Análise térmica do RSU+CM em atmosfera oxidante.



Os dois picos apresentados na Figura 4.2 indicam a perda de matéria volátil referente aos dois materiais contidos na amostra RSU+CM. O primeiro pico, na temperatura de 362,54 °C corresponde à provável degradação do CM e também do cloro, e o segundo pico, na temperatura de 465,88 °C corresponde à provável degradação de hidrocarbonetos do RSU. A fração total de massa perdida foi igual a 77,95 % e a provável temperatura de ignição foi de 250 °C (início da perda dos voláteis). Como se pode observar nas Figuras 4.2 e 4.3, os primeiros picos das análises em atmosfera inerte e oxidante aparecem

em temperaturas muito próximas. Isso comprova que a taxa de perda de massa ocorre em uma temperatura próxima de 341,84 °C para o CM e para o cloro, e 441,25 °C para os hidrocarbonetos do RSU. A provável temperatura de ignição identificada na Figura 4.3 foi de 250 °C.

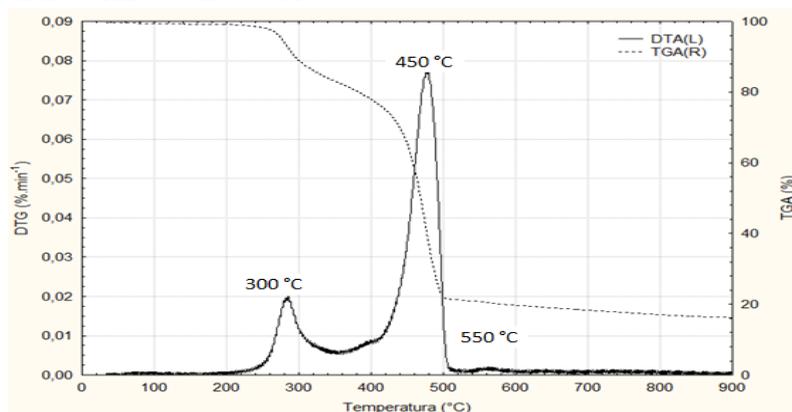
4.2 ENSAIO DE PIRÓLISE (EP)

A remoção do cloro dos resíduos que continham PVC na sua composição é um passo imprescindível antes de qualquer processo térmico de valorização energética para evitar os efeitos prejudiciais associados à liberação do cloro. Como resultado da decomposição do PVC, de acordo com a Equação (4.1), é produzida uma fração polimérica com elevado valor energético.



Na Figura 4.4 são mostradas duas curvas: a de variação da massa (perfil termogravimétrico, TG) e a derivada da variação da massa (DTG), ambas em função da temperatura.

Figura 4.4 - Temperaturas seleccionadas para o ensaio de pirólise por meio da análise térmica do RSU+CM.



A partir dos dados expostos, pode-se identificar dois picos máximos de perda de massa: o primeiro ocorreu na temperatura de 300 °C que corresponde a provável perda do cloro presente na amostra, e o segundo, na temperatura de 450 °C, correspondente à liberação dos

voláteis presentes na amostra. O processo de pirólise foi finalizado em aproximadamente 550 °C.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise de cloretos para o ensaio de pirólise, realizada conforme descrito no item 3.2.

Tabela 4.2 - Resultado da análise de cloretos para *char* do EP

Materiais	Temperatura (°C)	Cloreto (%)
RSU+CM	-	5,00
<i>Char</i> do RSU+CM	300	5,00
<i>Char</i> do RSU+CM	400	2,78
<i>Char</i> do RSU+CM	450	0,83
<i>Char</i> do RSU+CM	550	n.d. ¹

¹não determinado.

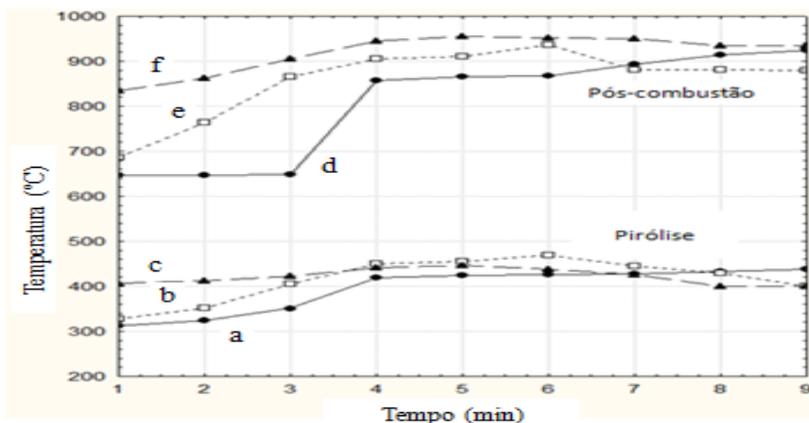
Por meio da Tabela 4.2 observa-se que, para a temperatura de 450 °C ocorreu uma redução de 99,17 % do cloro no RSU+CM, produzindo um *char* (EP) com 0,83 % de cloro. Já para a temperatura de 400 °C ocorreu uma redução de 97,22 % do cloro no RSU+CM, produzindo um *char* (EP) com 2,78 % de cloro. Para a temperatura de 300 °C, a quantidade de cloro gerada no *char* (EP) foi a mesma do resíduo original de 5 %. Com a análise EP foi possível identificar a temperatura ótima (300 °C) para concentrar o cloro no *char* (EP) produzido. Com isso, concluiu-se que o PP deve ser processado em temperaturas iguais a 300 °C. Nesta faixa de temperatura pode ser possível que não ocorra a quebra da ligação C-Cl, e, assim, o cloro não seja liberado, e consequentemente queimado, formando os compostos clorados nocivos ao meio ambiente.

4.3 PROCESSO DE PIRÓLISE E PÓS-COMBUSTÃO (PP) NO GERADOR DE CALOR

4.3.1 Perfil de temperatura

A Figura 4.5 mostra o perfil de temperatura em função do intervalo de tempo (30 min) durante o PP.

Figura 4.5 - Temperaturas no processo PP.



a, b, c- pirólise do primeiro, segundo e terceiro ensaio, respectivamente; d, e, f- pós-combustão do primeiro, segundo e terceiro ensaio, respectivamente.

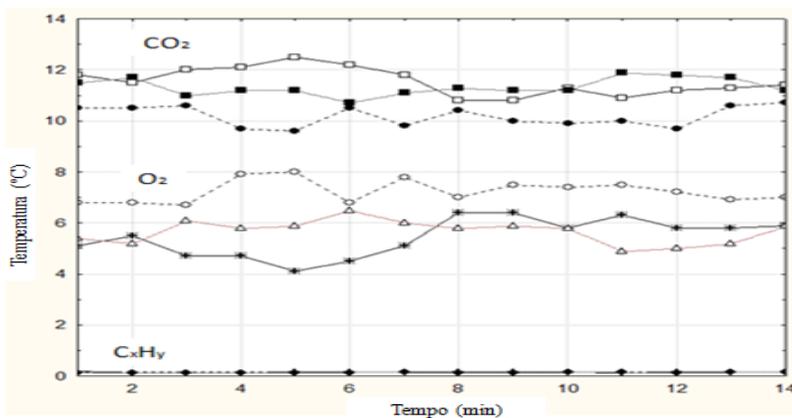
Por meio da Figura 4.5 observa-se que a temperatura de pirólise do primeiro e segundo ensaio foi estabilizada no tempo de 4 min, tempo este que ocorria a pirólise do RSU+CM. A temperatura, para os três ensaios de pirólise, variou de aproximadamente 300-400 °C. Esta temperatura está acima daquela proposta por meio do EP, o que causaria a provável quebra da ligação C-Cl e conseqüentemente, a liberação do cloro no processo de pós-combustão.

A temperatura de pós-combustão também foi estabilizada no tempo de 4 min, e a faixa de temperatura variou de aproximadamente 800-900 °C.

4.3.2 Emissões dos gases de combustão

A Figura 4.6 mostra os perfis de concentração dos gases O_2 , CO_2 e C_xH_y em função do intervalo de tempo (coleta a cada 15 min) para os três testes PP.

Figura 4.6 - Concentrações de O_2 e CO_2 e C_xH_y dos gases de pós-combustão, para os três ensaios.



Por meio da Figura 4.6, pode-se verificar que a média dos teores de CO_2 , C_xH_y e O_2 , para os três ensaios, foi de 11,87, 0,15 e 5,40 %, respectivamente. Desta forma, conclui-se que o resíduo foi queimado em combustão completa, visto que foram obtidos baixos teores de C_xH_y e percentuais de CO_2 e O_2 nas faixas de 11-14 % e 5-7 %, respectivamente, conforme pré-definidos por análises estequiométricas no resíduo.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são mostradas as concentrações dos gases CO , NO_x e SO_2 , medidas durante o processo PP e corrigidas para 7 % de O_2 de referência, para fins de comparação com os limites de emissão.

Figura 4.7 - Emissões de CO provenientes da pós-combustão a 7% de O₂ de referência.

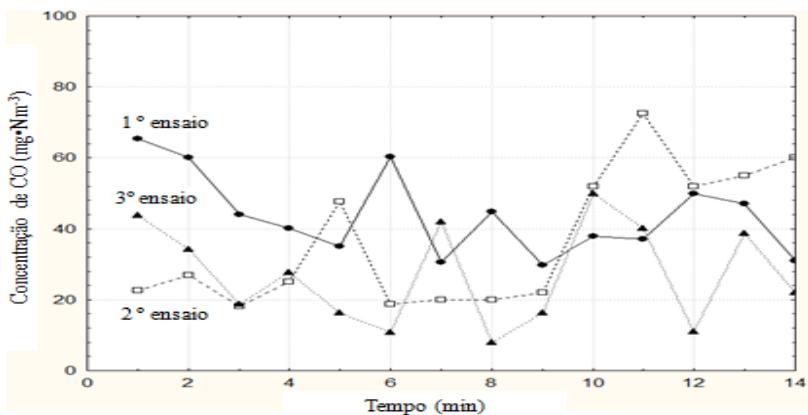


Figura 4.8 - Emissões de SO₂ provenientes da pós-combustão a 7% de O₂ de referência.

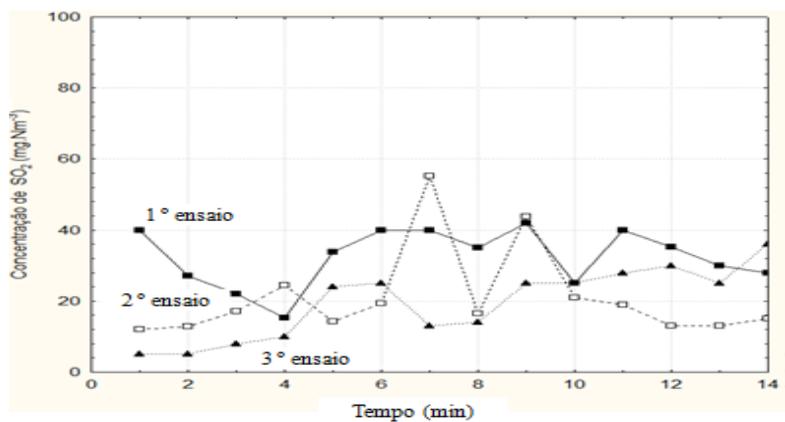
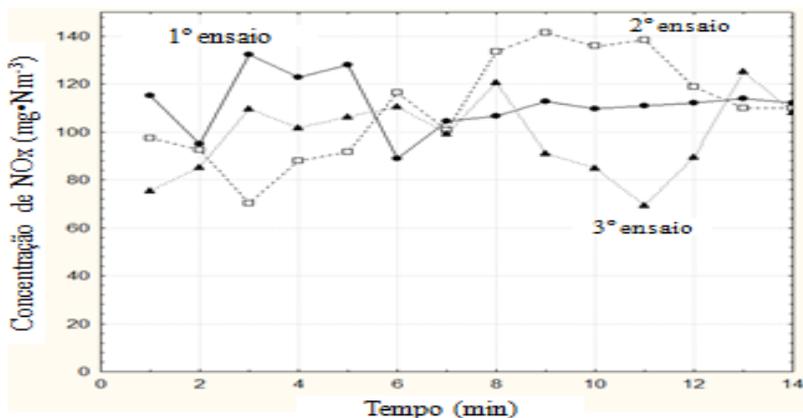


Figura 4.9 - Emissões de NO_x provenientes da pós-combustão a 7% de O₂ de referência.



Analisando as figuras acima, observa-se uma oscilação nas concentrações medidas dos compostos gasosos formados na câmara de pós-combustão da planta piloto. Este fato pode ser justificado, principalmente, pela variação da temperatura e da quantidade de ar em excesso presente no processo.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de emissões dos gases formados.

Tabela 4.3 - Concentração dos gases corrigidas para O_{2ref} = 7 %

	CO [mg·Nm ⁻³]	NO _x [mg·Nm ⁻³]	SO ₂ [mg·Nm ⁻³]
(RSU+CM) ¹	43,79±11,63	111,74±11,51	32,38±8,09
(RSU+CM) ²	36,61±18,85	110,36±21,65	21,21±12,73
(RSU+CM) ³	27,11±14,14	98,42±16,47	19,52±10,02
<i>Média</i>			
	35,83±3,67	106,84±5,07	24,37±2,33
<i>Legislação</i>			
CONAMA 316/02	125,00	560,00	280,00
SEMA	1400,00	700,00	n.d. ⁴
17.BlmSchV (24 h)	70,00	280,00	70,00
Danish EPA	n.d.	560,00	560,00
USEPA	196,00	796,00	57,00

¹resíduo do primeiro ensaio; ²resíduo do segundo ensaio; ³resíduo do terceiro ensaio; ⁴não determinado.

Na Tabela 4.3 verifica-se que a média da concentração de NO_x encontrada foi igual a $106,84 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$. De acordo com resultado da análise elementar, apresentado anteriormente na Tabela 4.1, a amostra RSU+CM apresenta um baixo teor de nitrogênio (0,1 %). Assim, o valor encontrado no teste PP pode ser justificado pela quantidade de ar em excesso presente no processo de pós-combustão. Contudo, o valor encontrado é inferior ao permitido pela legislação alemã, que é a mais rigorosa em relação a este composto, conforme apresentado na Tabela 4.3 (limite permitido igual a $280 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$).

Ainda, foi encontrada uma baixa emissão dos gases CO e SO_2 , com concentrações médias de $35,83$ e $24,37 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, respectivamente. Esse resultado pode ser explicado pela combustão completa ocorrida no processo PP para o CO e pelo baixo teor de enxofre (0,1 %) presente na composição do RSU+CM (Tabela 4.1). Por fim, as condições de queima (sem a utilização de um tratamento de limpeza) fizeram com que as concentrações médias dos gases (CO, NO_x e SO_2) permanecessem abaixo dos limites estabelecidos pelas normas ambientais, como pode ser observado na Tabela 4.3.

Em estudos de combustão de amostras de RSU puras foram encontradas emissões de CO, NO_x e SO_2 abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes. Por exemplo, Cardoso (2010) obteve teores de CO, NO_x e SO_2 iguais a $30,00$, $180,00$ e $40,00 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, respectivamente. Abelha (2005), por sua vez, apresentou concentrações de CO, NO_x e SO_2 iguais a $5,00$, $236,00$ e $1,00 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, respectivamente. Vale ressaltar que ambos os autores utilizaram o lavador de gases como processo complementar visando reduzir os teores destes compostos.

4.3.3 Emissões de BTEX

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são mostrados os resultados das análises de BTEX para os dois primeiros ensaios. Os valores corrigidos para $\text{O}_{2\text{ref}} = 7\%$ são apresentados na Tabela 4.4.

Na Figura 4.10 é mostrado um cromatograma de íons totais obtido na análise de benzeno e tolueno, onde os picos referentes de cada composto foram identificados nos tempos de retenção de $4,09$ min para o benzeno e $6,12$ min para o tolueno. Na Figura 4.11 são mostrados tempos de retenção de $8,54$ min para o etilbenzeno, $8,77$ min para o o-xileno e $9,27$ min para o m-xileno.

Figura 4.10 - Cromatograma de análise de uma amostragem de benzeno e tolueno, primeiro ensaio.

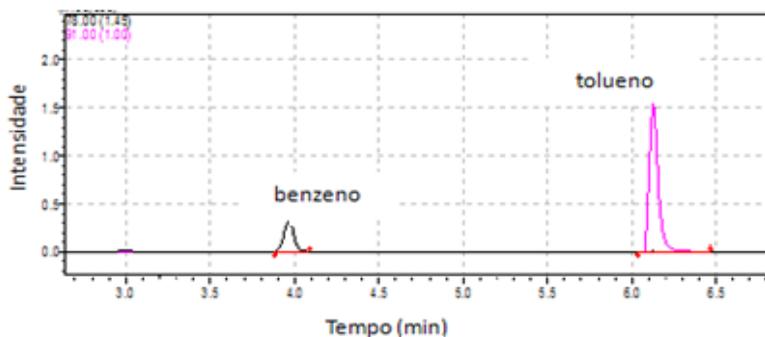


Figura 4.11 - Cromatograma de análise de uma amostragem de etilbenzeno, o-p-xileno e m-xileno, primeiro ensaio.

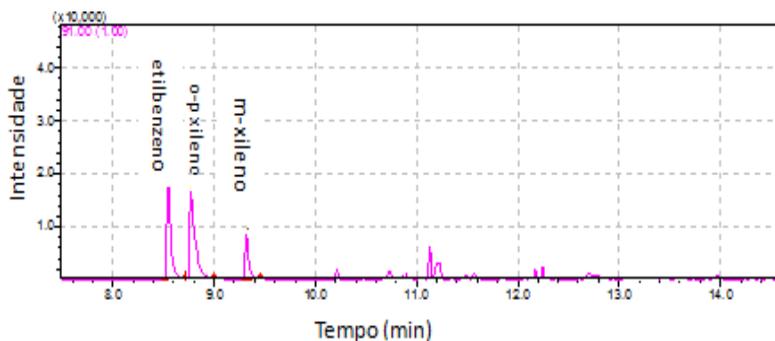


Tabela 4.4 - Resultados da amostragem e análise de BTEX, valores corrigidos para $O_{2ref} = 7\%$

Composto	Amostra 1º ensaio	Amostra 2º ensaio
	BTEX [$mg \cdot Nm^{-3}$]	
Benzeno	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \cdot 10^{-6}$
Tolueno	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$
Etilbenzeno	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$7,92 \cdot 10^{-6}$
Xilenos	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$
$\Sigma COT_{(24h)}^1$	$7,68 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
Limite 17.BlmSchV (24 h)	14,00	14,00

¹ Valor corrigido para 24 h, conforme 17.BlmSchV.

As concentrações de tolueno emitidas foram até oito vezes maiores que as concentrações de benzeno, devido provavelmente, à temperatura ou tempo de residência insuficientes para a total oxidação dos hidrocarbonetos. Observou-se que os compostos apresentaram maiores teores no primeiro ensaio do que no segundo ensaio, provavelmente devido ao aumento da estabilidade do processo.

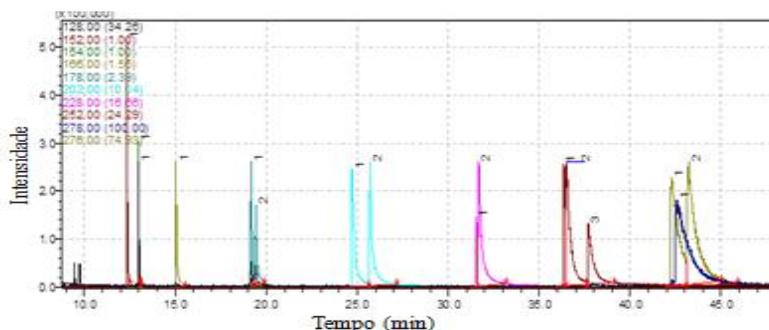
Como pode ser observado na Tabela 4.4, os valores de COT analisados nos dois ensaios foram iguais a $7,68 \cdot 10^{-3} \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$ e $2,07 \cdot 10^{-3} \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$. Estes valores se encontram abaixo do limite estabelecido pela legislação 17.BlmSchV (24 h), a $14 \text{ mgC} \cdot \text{Nm}^{-3}$.

Os baixos valores de BTEX mostraram que o processo PP foi operado de modo eficiente, tanto em relação à temperatura de pós-combustão, bem como a quantidade de ar em excesso utilizada.

4.3.4 Emissões de HPAs

A Figura 4.12 mostra um cromatograma de análise do padrão de HPAs (grupo de íons monitorados no modo SIM), sendo que os compostos apresentados incluem: benzo[b]fluoranteno (36,79 min; 252 m/z), indeno[1,2,3-c,d]pireno (42,59 min; 272 m/z), dibenzo[a,h]antraceno (42,87 min; 278 m/z), fluoreno (15,18 min; 166 m/z), benzo[a]antraceno (31,71 min; 282 m/z), benzo[k]fluoranteno (37,02 min; 252 m/z), criseno (31,79 min; 228 m/z), benzo[a]pireno (38,31 min; 272 m/z), benzo[g,h,i]perileno (43,433 min; 276 m/z) e o padrão de recuperação 2-flúor-bifenila (10,60 min; 172 m/z).

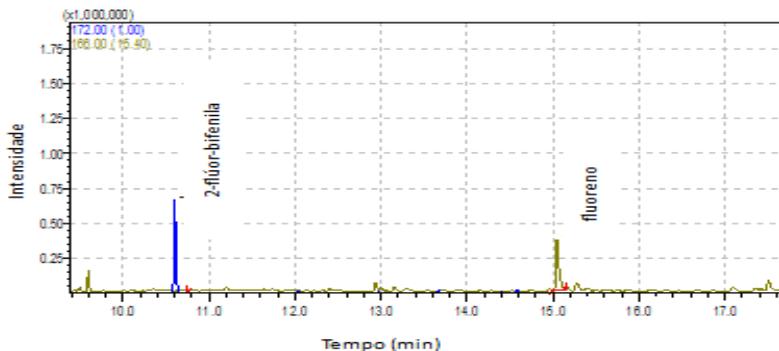
Figura 4.12 - Cromatograma de análise do padrão de HPAs.



A Figura 4.13 mostra o cromatograma encontrado para o primeiro teste do processo PP, onde foram observados o padrão de

recuperação 2-fluor-bifenila e o composto fluoreno nos tempos de retenção de 10,6 e 15,15 min, respectivamente.

Figura 4.13 - Cromatograma da análise de HPA, primeiro ensaio.



A Tabela 4.5 apresenta os dados de amostragem de HPAs realizados no primeiro e no segundo ensaios. Todos os resultados foram corrigidos com o branco de campo/viagem, conforme descrito em materiais e métodos.

De acordo com estes dados, apenas o composto fluoreno foi detectado e quantificado na amostra coletada no primeiro ensaio, com concentração igual a $38,50 \mu\text{g}\cdot\text{Nm}^3$ e a toxicidade equivalente (TEF) igual a 0,039. Na amostra coletada no segundo ensaio, todos os compostos apresentaram valores de concentração inferiores aos limites de detecção.

De acordo com o exposto, pode-se verificar que a temperatura elevada de pós-combustão ($800\text{-}900^\circ\text{C}$) e o ar em excesso contribuíram para a queima completa do resíduo no processo. Portanto, os percentuais de HPAs encontrados foram menores do que os limites estabelecidos na legislação. Os valores de TEF para ambas as amostras foram inferiores aos limites de emissões de acordo com a norma Danish EPA.

Tabela 4.5 - Amostragem de HPAs

Composto	TEF ¹	Amostra (1° ensaio)		Amostra (2° ensaio)	
		ΣPAH ² [μg·Nm ⁻³]	TEF [μg·Nm ⁻³]	ΣPAH [μg·Nm ⁻³]	TEF [μg·Nm ⁻³]
Benzo[b]fluoranteno	0,1000	n.d. ³	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,h]antraceno	5,0000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naftaleno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantreno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaftileno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	0,0010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	0,0010	38,5	0,0385	n.d.	n.d.
Antraceno	0,0100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]antraceno	0,1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[k]fluoranteno	0,1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	0,0100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]pireno	1,0000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[g,h,i]perileno	0,0100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣPAHs ⁴	-	38,5	0,039	n.d.	n.d.
Danish EPA⁵	-	-	5,000	-	5,000

¹: Fatores de toxicidade equivalente; ²: Somatório da concentração de cada HPA identificado nas diferentes frações da amostra; ³: Não determinado, abaixo do limite de detecção; ⁴: Somatório da concentração de todos os PAH identificados; ⁵: The Danish EPA, combustão de resíduos, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002) Coleta (à vazão de 400 mL min⁻¹). Limite de detecção igual a 1 μg e limite de quantificação igual a 10 μg.

4.3.5 Análise dos metais do produto sólido formado no processo PP (*char*)

Por meio da Tabela 4.6 foi observado que os metais As, Cu, Cr e Mn presentes no *char* apresentaram concentrações menores às estabelecidas como limite pela legislação do Conama 460/2009.

Para o metal As, foi encontrada uma concentração igual a $0,076 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo o limite para este composto (no caso de disposição em solo agrícola) de $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Para o metal Cu, foi encontrada uma concentração igual a $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo o limite igual a $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Para o metal Cr, foi encontrada uma concentração igual a $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo o limite de disposição igual a $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Por fim, para o metal Mn, foi encontrada uma concentração de $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, com limite de $450 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Os teores de Fe e Zn encontrados neste trabalho foram iguais a $21800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Assim, os valores se encontram abaixo dos limites impostos pela legislação americana Nist 2002 (*National Institute of Standards and Technology*), de $35000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $106 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, para o Fe e Zn, respectivamente.

A presença dos metais Al e As pode conferir valor comercial ao *char*, o qual pode ser utilizado como aditivo em materiais cerâmicos. Esse fato constitui uma vantagem para o uso deste material, já que os produtos sólidos gerados sempre são destinados aos aterros sanitários.

Tabela 4. 6 - Resultado da análise de metais na amostra do *char* (PP)

	Char¹	NIST2002	Conama 460/2009		
			<i>Agrícola</i>	<i>Residencial</i>	<i>Industrial</i>
Al	42300	-	n.d. ²	n.d.	n.d.
Fe	21800	35000	-	-	-
Ca	48850	-	-	-	-
K	2050	-	-	-	-
As	0,07	17,70	35	35	150
Cu	100	-	200	400	600
Si	10650	-	-	-	-
Ti	4450	-	-	-	-
Cr	100	130	150	300	400
Mn	400	538	450	1000	2000
Sr	200	-	-	-	-
Zn	100	106	n.d.	n.d.	n.d.

¹ valores representando média dos três ensaios realizados; ² não determinado.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A mistura RSU+CM apresentou valores de poder calorífico superior de $23,93 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e inferior de $22,39 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, indicando o potencial para sua queima energética.

A análise elementar da amostra mostrou baixos percentuais de enxofre e nitrogênio, de aproximadamente 0,1 %, o que resultou na baixa emissão de SO_2 e NO_x no processo de pirólise e pós-combustão do RSU+CM.

A partir da análise imediata foi encontrado um alto teor de matéria volátil no RSU+CM de 75,98 %, percentual este que facilita o início do processo da pós-combustão.

A diminuição da temperatura no ensaio de pirólise contribuiu para o aumento da retenção de cloro na amostra de *char*, sendo a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ considerada ótima para não ocorrer a quebra da ligação C-Cl.

Os produtos resultantes do processo de pirólise e pós-combustão apresentaram: gases de combustão com teores de $35,85 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ CO , $106,84 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ NO_x e $24,37 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ SO_2 . Estes gases geraram percentuais bem inferiores aos impostos pela legislação alemã, a qual é a mais rigorosa. As emissões de BTEX foram iguais a $7,68\cdot 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ no primeiro ensaio e $2,07\cdot 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ no segundo ensaio. Com relação a concentração de HPAs, foi encontrado um valor de $0,039 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ para o primeiro ensaio. No segundo ensaio não foi detectada a presença destes compostos. Tanto as emissões de BTEX bem como de HPAs foram inferiores aos limites impostos pelas legislações.

O *char* do processo PP apresentou um percentual de cloro de 4,93 %, o que significa que praticamente todo cloro da amostra inicial de RSU+CM ficou retido na estrutura do *char* formado. Com isso, é possível minimizar a liberação deste composto na forma de HCl, dioxinas e furanos no processo de pós-combustão dos voláteis.

Por fim, o *char* formado no processo de pirólise e pós-combustão apresentou concentrações para os metais As, Cu, Cr e Mn inferiores às estabelecidas como limite pela legislação vigente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- realizar um estudo mais detalhado do *char* produzido no processo PP, a fim de aproveitar este resíduo em outros processos termoquímicos de conversão;
- identificar e quantificar o material particulado liberado no processo PP e comparar os resultados aos valores estabelecidos pelas legislações vigentes;
- quantificar as emissões de HCl, dioxinas e furanos nos gases emitidos no processo PP e comparar os resultados aos valores estabelecidos pelas legislações vigentes.

6 REFERÊNCIAS

17.BlmSchV - Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17ª Regulamentação para o Cumprimento da Lei Federal Alemã de Controle das Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de resíduos e materiais combustíveis semelhantes), 2003.

ABELHA, P.M.R.J. **Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos**. 282 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2005.

ALTAMAR CONSUEGO, A.D.S. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2013.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -. NBR 10004 - Resíduo Sólido - Classificação. Rio de Janeiro: 2004.

ASSUNÇÃO, J.V. **Poluição atmosférica**. In: CASTELLANO E,G., ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, p. 271-308, 1998.

ASTM D2015 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimet. 2000.

ASTM D4239 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Sulphur in Laboratory Samples of Coal, 2002.

ASTM D5373-02 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, 2002.

ASTM E 1131-03 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2004.

BENEROSO, D. *et al.* Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 234-240, 2014.

BONO, R. *et al.* The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmos Environ**, v. 35, p. 107-113, 2001.

BONTOUX, L. The Incineration of Waste in Europe: Issues and Perspectives. European Commission Joint Research Centre, 1999.

BRIDGWATER, A.V.; BRIDGE, S.A. A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. **Elsevier Applied Science**, v. I, p. 11-93, 1991.

BUCKLEY, T.J. Calculation of higher heating values of biomass materials and waste components from elementals analyses and waste components from elementals analyses. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 5, p. 329-341, 1991.

CABRITA, I. *et al.* Formação e destruição de dioxinas em processos de combustão e co-combustão. **RFML**, v. 8, p. 225-235, 2003.

CARDOSO, L.R.B. **Caracterização das emissões gasosas da central de valorização energética da lipor**. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP, 2010.

CASTRO, A. *et al.* Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions. **Waste Management**, v. 32, p. 847-851, 2012.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: Abril, 2013.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 316 de 2002. Gestão de resíduos e produtos perigosos, 2002.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 382 de 2006. Gestão de resíduos e produtos perigosos, 2006.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 460 de 2009. Gestão de resíduos e limites aceitáveis no solo para teores de metais, 2009.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp, p. 734, 2008.

COSTA, M.; DELL'ISOLA, M.; MASSAROTTI, N. Temperature and residence time of the combustion products in a waste-to-energy plant. **Fuel**, v. 102, p. 92-105, 2012.

COUTINHO, M.; RODRIGUES C.; BORREGO, C. Caracterização das emissões atmosféricas de dioxinas e furanos em Portugal I: 1999-2003. **RFML**, v. 8, p. 254-257, 2003.

Danish Environment Protection Agency. Guidelines for Emission Regulation – Limitation for air pollution. Guideline n.1, 2002.

DIN EN 15289 - Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine, 2011.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 198 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2013.

FATTAH, I.M. R. et al., Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions. Malaysia: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 552-567, 2013.

FERNANDES, M. *et al.* Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v.47, p.417-425, 2002.

FLORIANI, S. L. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala piloto**. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2007.

GHREFAT, H.; YUSUF, N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere*, 2006.

GRAMMELIS, P. *et al.* Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. **Fuel**, v. 88, p. 195-205, 2009.

HEIKKINEN, J. M. *et al.* Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.71, p. 883-900, 2004.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/default.shtm>>. Acesso em: 03 de outubro de 2013.

IPT/CEMPRE - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS / COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A RECICLAGEM. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. 2.ed. São Paulo, 2000.

LIPPI, G. *et al.* Pathophysiology, clinics, diagnosis and treatment of heart involvement in carbon monoxide poisoning. **Clinical Biochemistry**, v. 45, p. 1278-1285, 2012.

MANSUR, G. L.; MONTEIRO, J. H. R. P. O que é preciso saber sobre limpeza urbana. Rio de Janeiro: Centro de Estudos e Pesquisas Urbanas do Instituto Brasileiro de Administração Municipal, 2001. Disponível em: <http://www.resol.com.br/> e <<http://www.resol.com.br/cartilha>>. Acesso em: 06 de março de 2013.

MATA, P; COUTINHO, M. Monitorização Ambiental de uma Unidade de Incineração de Resíduos, 2003. Disponível em: <<http://www.ua.pt>>. Acesso em: 25 de julho de 2013).

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, p. 406, 1994.

MCKAY, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, p. 343-368, 2002.

MMA - Ministério do Meio Ambiente, 2010. Lei nº 12.305/10. Disponível em <www.mma.gov.br>. Acesso em: 26 de agosto de 2013.

MUNÕZ, S. I. S. Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados. 158 p. Tese (Doutorado em Enfermagem) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

NISBET, I.C.T.; LAGOY, P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regul. Toxicol. **Pharmacol**, v. 16, p. 290-300, 1992.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 973-982, 2006.

PARK, S. S. *et al.*, Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 29-38, 2012.

PEREIRA NETO, J. T.; **Gerenciamento do lixo urbano: aspectos técnicos e operacionais**. Viçosa: UFV, p. 129, 2007.

PETER, B.; OSTASZEWSKA, J.S. Simultaneous prediction of potassium chloride and sulphur dioxide emissions during combustion of switchgrass. **Fuel**, v. 96, p. 29-42, 2012.

POLLUTIONISSUES. Incineration - Pollution Issues, 2010. Disponível em: <<http://www.pollutionissues.com/Ho-Li/Incineration.html>>. Acesso em: 10 de setembro de 2013.

RAVINDRA K.; MITTAL A.K.; VAN GRIEKEN R. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference

to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Reviews on Environmental Health**, v. 16, 169-189, 2001.

RENOSAM, The most efficient waste management system in Europe. **Waste-to-energy in Denmark**. 2006.

RUSSO, M.A.T., Tratamento de Resíduos Sólidos. 196 p. Departamento de Engenharia Civil - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2003.

SØRUM, L.; GRØNLI, M.G.; HUSTAD, J.E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. **Fuel**, v. 80, p. 1217-1227, 2001.

USEPA - United States Environmental Protection Agency, Method 610: Polynuclear aromatic hydrocarbons, part 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, 40CFR136.1, 2005.

USEPA Compendium Method TO – 17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tube. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 44.

USEPA Método 23 – Determination of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal waste Combustors. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 44.

WHO. WHO guide lines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization. [S.l.], p. 484. 2010.

YANG, X. *et al.* Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. **Waste Management**, v. 33, p. 462-473, 2013.

YIN C. *et al.* *Grate-firing of biomass for heat and power production.* **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 725-754, 2008.

ZELDOVICH, Y. B. *Acta Phys. Chim.* USSR, v. 21, p. 577, 1946.

ZEVENHOVEN, R.; XEELSEN, E. P.; HUPA, M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. **Fuel**, v. 81, p. 507-510, 2002.

APÊNDICE

Tabela A.1 - Dados de amostragem de gases da queima de RSU+CM

Tempo	$M_{\text{resíduo}}^1$ [kg·h ⁻¹]	Recirculação Gases válvula	Ar primário	$V_{\text{ar(altm)}}^2$ [kg·h ⁻¹]	T_p^3 [°C]	T_{entrada}^4 pós- combustão [°C]	$T_{\text{saída}}^5$ pós- combustão [°C]	T_{ch}^6 [°C]	$A/C_{\text{prát}}^7$	$A/C_{\text{teórico}}^8$
09:00	40,00	F ⁹	F	570	300	750	850	373	14,25	15,65
10:00	40,00	F	F	570	325	762	856	386	14,25	15,65
11:00	40,00	F	F	570	351	781	740	404	14,25	15,65
13:00	40,00	F	F	570	349	742	857	514	14,25	15,65
14:00	47,00	F	F	570	355	730	866	544	12,13	15,65
15:00	47,00	F	F	570	356	738	868	563	12,13	15,65
16:00	47,00	F	F	570	458	796	894	578	12,13	15,65
17:00	40,00	F	F	570	363	779	914	591	14,25	15,65
18:00	40,00	F	F	570	400	813	887	593	14,25	15,65
09:00	40,00	F	F	570	328	705	820	378	14,25	15,65
10:00	46,00	F	F	570	352	802	800	434	12,39	15,65
11:00	44,33	F	F	570	405	830	866	497	12,86	15,65
13:00	44,33	F	F	570	380	719	906	577	12,86	15,65
14:00	50,00	F	F	570	387	722	910	597	11,40	15,65
15:00	50,00	F	F	570	400	720	937	647	11,40	15,65
16:00	53,30	F	F	570	400	782	882	640	10,69	15,65
09:00	53,30	F	F	570	400	732	834	505	10,69	15,65
10:00	53,30	F	F	570	398	757	863	525	10,69	15,65
11:00	44,44	F	F	570	400	750	906	553	12,83	15,65

13:00	44,44	F	570	398	803	945	621	12,83	15,65
14:00	44,44	F	570	389	811	956	632	12,83	15,65

¹ massa de alimentação do resíduo; ² vazão de ar na alimentação; ³ temperatura na câmara de pirólise;

⁴ temperatura de entrada da câmara de pós-combustão; ⁵ temperatura de saída da câmara de pós-combustão;

⁶ temperatura da chaminé; ⁷ razão de ar-combustível prático; ⁸ razão de ar-combustível teórico; ⁹ Fechado.

Tabela A.2 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU+CM (primeiro ensaio)

Tempo	O ₂ [%]	CO [mg·Nm ⁻³]	CO ₂ [%]	C _x H _y [mg·Nm ⁻³]	NO _x (NO*1,53+NO ₂) [mg·Nm ⁻³]	SO ₂ [mg·Nm ⁻³]	T _{gás} ¹ [°C]	T _{amb} ² [°C]	Eficiência [%]	λ ³
0	10,20	641,25	7,90	0,15	155,73	0,00	438	30	70,00	1,95
1	10,90	607,50	7,40	0,15	88,11	0,00	303	30	79,00	2,08
2	12,00	561,25	6,70	0,17	137,29	0,00	397	32	68,90	2,31
3	8,50	438,75	9,30	0,17	124,99	0,00	433	33	74,60	1,67
4	7,80	453,75	9,70	0,17	127,04	0,00	448	33	74,80	1,59
5	6,30	392,50	10,80	0,17	124,99	0,00	467	34	75,90	1,43
6	6,90	307,50	10,40	0,18	137,29	0,00	497	35	73,80	1,49
7	5,90	391,25	11,20	0,16	108,6	0,00	521	37	74,10	1,39
8	6,60	167,50	10,60	0,16	147,53	0,00	542	38	71,90	1,46
9	6,40	95,00	10,80	0,16	139,33	0,00	555	38	71,00	1,43
10	6,80	66,25	10,50	0,16	116,79	11,42	560	38	-	1,48
11	6,80	71,25	10,50	0,16	96,30	60,00	560	38	-	1,48
12	6,70	45,00	10,60	0,16	135,24	45,71	579	38	-	1,47
13	7,90	37,50	9,70	0,15	114,75	14,28	579	38	-	1,60
14	8,00	32,50	9,60	0,15	118,84	31,42	579	38	-	1,61
15	6,80	61,25	10,50	0,16	90,16	71,42	581	38	-	1,48
16	7,80	28,75	9,80	0,15	98,35	40,00	584	38	-	1,58
17	7,00	18,75	10,40	0,14	107,89	11,42	591	38	-	1,49
18	7,50	28,75	10,00	0,16	108,60	2,85	595	38	-	1,55

¹temperatura do gás na chaminé; ²temperatura ambiente; ³fator de excesso de ar.

Tabela A.3 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU+CM (segundo ensaio)

Tempo	O ₂ [%]	CO [mg•Nm ⁻³]	CO ₂ [%]	C _x H _y [mg•Nm ⁻³]	NO _x (NO*1.53+NO ₂) [mg•Nm ⁻³]	SO ₂ [mg•Nm ⁻³]	T _{gás} ¹ [°C]	T _{amb} ² [°C]	Eficiência [%]	λ ³
0	20,90	18,75	0,00	0,03	0,00	0,00	413	28	-	-
1	13,80	58,75	5,30	0,09	79,91	0,00	447	29	55,80	2,89
2	12,30	30,00	6,40	0,09	106,55	0,00	440	30	64,10	2,40
3	10,10	26,25	8,00	0,09	174,17	2,85	446	30	69,80	1,92
4	12,50	16,25	6,30	0,09	135,24	5,71	448	31	62,90	2,46
5	9,70	112,50	8,30	0,12	104,50	0,00	464	31	69,70	1,85
6	11,60	137,50	6,90	0,12	100,40	0,00	471	31	63,70	2,22
7	11,40	111,25	7,10	0,12	114,75	0,00	476	32	-	2,18
8	11,40	85,00	7,10	0,13	118,84	0,00	506	33	-	2,19
9	10,70	91,25	7,60	0,13	118,84	0,00	519	33	-	2,03
10	10,60	86,25	7,70	0,13	108,60	0,00	522	33	63,80	2,01
11	11,70	38,75	6,80	0,13	112,70	0,00	520	34	59,30	2,26
12	11,00	33,75	7,40	0,13	153,68	0,00	508	34	63,50	2,09
13	11,70	48,75	6,90	0,13	153,68	0,00	509	34	60,80	2,25
14	11,00	47,50	7,40	0,17	110,65	0,00	520	35	62,60	2,09
15	7,00	47,50	10,40	0,13	153,68	0,00	529	35	72,00	1,49
16	4,90	35,00	11,90	0,16	110,65	2,85	620	39	70,70	1,30
17	5,10	217,50	11,80	0,17	110,65	0,00	597	39	-	1,32
18	5,50	25,00	11,50	0,11	102,45	14,28	640	41	-	1,35
19	4,70	31,25	12,00	0,13	81,96	20,00	640	41	99,50	1,29
20	4,70	21,25	12,10	0,13	102,45	28,57	640	41	90,40	1,28
21	4,10	11,25	12,50	0,15	110,65	17,14	640	41	99,90	1,24
22	4,50	56,25	12,20	0,16	137,29	22,85	646	43	99,90	1,27

23	5,10	21,25	11,80	0,16	114,75	62,85	670	43	-	1,32
24	6,40	8,75	10,80	0,16	139,33	17,14	670	43	-	1,43
25	6,40	10,00	10,80	0,16	147,53	45,71	670	44	-	1,43
26	5,80	8,75	11,30	0,16	147,53	22,85	670	44	-	1,38
27	6,30	3,75	10,90	0,13	145,48	20,00	640	43	-	1,42
28	5,80	78,75	11,20	0,16	129,09	14,28	640	44	-	1,38

¹temperatura do gás na chaminé; ²temperatura ambiente; ³fator de excesso de ar.

Tabela A.4 - Emissões medidas durante o ensaio de queima do RSU+CM (terceiro ensaio)

Tempo	O ₂ [%]	CO [mg·Nm ⁻³]	CO ₂ [%]	C _x H _y [mg·Nm ⁻³]	NO _x (NO*1,53+NO ₂) [mg·Nm ⁻³]	SO ₂ [mg·Nm ⁻³]	T _{gás} ¹ [°C]	T _{amb} ² [°C]	Eficiência [%]	Λ ³
0	5,40	48,75	11,50	0,12	84,01	5,71	505	31	-	1,35
1	5,20	38,75	11,70	0,12	96,31	5,71	505	31	99,90	1,33
2	6,10	20,00	11,00	0,12	116,79	8,57	517	33	-	1,40
3	5,80	30,00	11,20	0,12	110,65	0,00	526	34	-	1,38
4	5,90	17,50	11,20	0,12	114,75	0,00	534	35	-	1,39
5	6,50	11,25	10,70	0,14	114,75	0,00	543	36	-	1,45
6	6,00	45,00	11,10	0,15	106,55	0,00	543	37	-	1,40
7	5,80	8,75	11,30	0,13	131,14	0,00	560	37	-	1,38
8	5,90	17,50	11,20	0,13	98,35	2,85	579	38	-	1,39
9	5,80	86,25	11,20	0,16	92,21	0,00	579	38	-	1,38
10	4,90	46,25	11,90	0,15	79,91	5,71	623	39	70,60	1,30
11	5,00	12,50	11,80	0,13	102,45	0,00	648	40	69,10	1,31
12	5,20	43,75	11,70	0,16	141,38	0,00	662	43	68,30	1,33
13	5,90	23,75	11,20	0,16	118,13	0,00	647	44	67,70	1,39

¹temperatura do gás na chaminé; ²temperatura ambiente; ³fator de excesso de ar.

Tabela A.5 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU+CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$ (primeiro ensaio)

Tempo	CO₂ [%]	CO [mg.Nm⁻³]	NO_x [mg.Nm⁻³]	SO₂ [mg.Nm⁻³]
0	10,90	833,03	202,31	0,00
1	11,22	844,43	122,48	0,00
2	11,75	876,56	214,42	0,00
3	10,17	491,82	140,12	0,00
4	9,66	481,46	134,80	0,00
5	8,65	373,68	119,00	0,00
6	9,11	305,30	136,31	0,00
7	8,43	362,56	100,64	0,00
8	8,88	162,81	143,41	0,00
9	8,78	91,07	133,57	0,00
10	9,07	65,31	115,14	11,27
11	9,07	70,24	94,94	59,15
12	9,02	44,05	132,38	44,75
13	9,79	40,10	122,69	15,27
14	9,82	35,02	128,06	33,86
15	9,07	60,38	88,88	70,42
16	9,75	30,51	104,36	42,44
17	9,25	18,75	107,89	11,43
18	9,55	29,82	112,66	2,96

Tabela A.6 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU+CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$ (segundo ensaio)

Tempo	CO ₂	CO	NO _x	SO ₂
	[%]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]
1	13,93	115,02	116,82	0,00
2	12,31	48,49	128,59	0,00
3	11,79	33,78	167,38	3,68
4	10,88	26,89	167,10	9,46
5	11,90	139,62	96,84	0,00
6	10,69	205,51	112,05	0,00
7	11,52	162,78	125,36	0,00
8	11,48	124,37	129,84	0,00
9	11,48	124,35	120,93	0,00
10	11,18	116,40	109,43	0,00
11	11,16	58,55	127,14	0,00
12	11,54	47,39	161,11	0,00
13	11,32	73,65	173,37	0,00
14	11,62	66,69	116,00	0,00
15	11,32	47,50	114,75	0,00
16	9,25	30,41	71,78	2,48
17	7,54	191,34	72,68	0,00
18	7,76	22,56	69,05	12,89
19	8,11	26,81	52,51	17,16
20	7,31	18,23	65,64	24,51
21	7,39	9,31	68,36	14,18
22	6,75	47,68	86,88	19,37
23	7,16	18,69	75,38	55,30
24	7,76	8,39	99,73	16,43
25	8,78	9,59	105,60	43,82
26	8,78	8,05	101,41	21,04
27	8,37	3,57	103,42	19,04
28	8,73	72,49	88,73	13,15

Tabela A.7 - Emissões medidas no ensaio de queima RSU+CM corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$ (terceiro ensaio)

Tempo	CO₂ [%]	CO [mg.Nm ⁻³]	NO_x [mg.Nm ⁻³]	SO₂ [mg.Nm ⁻³]
0	7,96	43,72	75,34	5,12
1	7,83	34,31	85,27	5,06
2	8,54	18,78	109,70	8,05
3	8,29	27,62	101,86	0,00
4	8,43	16,22	106,34	0,00
5	8,83	10,86	110,77	0,00
6	8,48	41,98	99,40	0,00
7	8,37	8,05	120,72	0,00
8	8,43	16,22	91,14	2,65
9	8,29	79,40	84,88	0,00
10	7,54	40,18	69,43	4,96
11	7,61	10,93	89,57	0,00
12	7,83	38,73	125,18	0,00
13	8,43	22,01	109,47	0,00