

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGEM)

**GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA**

TESE DE DOUTORADO

Marcelo Godinho

**Porto Alegre
2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGEM)

**GASEIFICAÇÃO E COMBUSTÃO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA**

Marcelo Godinho

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela (PPGEM-UFRGS)

Co-orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio (PPGEQ-UFRGS)

Porto Alegre

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS (PPGEM)

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de Doutorado “Gaseificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista”, elaborada pelo Engenheiro Químico Marcelo Godinho, MSc.

Banca Examinadora:

Prof. Leandro Dalla Zen, Dr.
UNISINOS/CIENTEC

Prof Mário Saffer, Dr.
DEQUI/UFRGS

Prof João Andrade de Carvalho Jr., Dr.
FEG/UNESP

À minha esposa Claudia e minha filha Carolina

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, tia e irmãos por toda ajuda e carinho.

Aos professores Nilson Romeu Marcílio e Antonio Cezar Faria Vilela pela orientação e confiança dedicadas a mim ao longo deste trabalho.

Aos professores Leonardo Masotti e Celso Brisolara Martins pela orientação e apoio dedicados ao longo deste trabalho.

A professora Mariliz Guterres pelas informações indispensáveis sobre a tecnologia do couro.

Ao professor Cezar Thober (in memoriam) por ter acreditado em meu trabalho quando ingressei no Curso de Mestrado.

A todos os membros do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela colaboração e o apoio.

As empresas Luftech Soluções Ambientais e Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos.

As entidades ligadas ao setor do couro que colaboraram com este trabalho (AIC/Sul, IBTEC, FUNDACOURO)

Ao CNPq e a FAPERGS pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. GERAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS DE COURO.....	3
2.1.1. Geração de Resíduo de Couro Curtido ao Cromo no Setor Coureiro	3
2.1.2. Geração de Resíduo de Couro Curtido ao Cromo no Setor Calçadista.....	4
2.1.3. Resíduo de Couro Curtido ao Cromo em Aterros	5
2.2. GASEIFICAÇÃO	5
2.2.1. Tipos de Gaseificadores	7
2.2.2. Reações na Gaseificação.....	8
2.3 COMBUSTÃO	9
2.3.1. Combustão de Sólidos.....	9
2.3.2. Os Três T's da Combustão.....	12
2.4 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	13
2.4.1. Material Particulado.....	13
2.4.2. Compostos de Enxofre.....	14
2.4.3. Óxidos de Nitrogênio.....	15
2.4.3.1. Formação do Dióxido de Nitrogênio (NO ₂).....	20
2.4.3.2. Redução nas Emissões de Óxido Nítrico	21
2.4.4. Dioxinas e Furanos	22
2.4.5 Redução nas Emissões de Dioxinas e Furanos	25
2.5. APLICAÇÕES DAS CINZAS GERADAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DE COURO	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 PLANTA PILOTO.....	29
3.1.1 Reator de Gaseificação (RG)	32
3.1.2 Reator de Oxidação (RO).....	33
3.1.2.1 Zona de Combustão Primária.....	33
3.1.2.2 Zona de Combustão Secundária (<i>Mix</i>).....	33
3.1.2.3 Zona de Combustão Terciária	33
3.1.2.4 Zona de Combustão Quaternária.....	33
3.1.3 Sistema de Controle de Emissões da Planta Piloto (SCE)	33
3.1.3.1 Ciclone (CI)	33
3.1.3.2 Resfriador Gás-Ar (RF)	35
3.1.3.3 Lavador Venturi (LV) e Eliminador de Névoa	37
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	41
3.3 SISTEMA DE MONITORAMENTO E METODOLOGIAS DE ANÁLISE	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. Balanço de Massa e Energia do Sistema de Incineração	48
4.1.1 Balanço Global de Massa e Energia	48
4.1.2 Balanço de Massa e Energia do Reator de Gaseificação	53
4.2 Caracterização das Cinzas.....	57
4.3. Caracterização das Emissões Atmosféricas	63
4.3.1. Caracterização do Material Particulado	63
4.3.2. Caracterização dos Metais no Material Particulado.....	66
4.3.3. Emissões de Dióxido de Enxofre (SO ₂).....	68
4.3.4. Emissões de Ácido Clorídrico (HCl) e Gás Cloro (Cl ₂).....	68
4.3.5. Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	70
4.3.6. Emissões de Produtos de Combustão Incompleta.....	71
4.3.7. Emissões de Dioxinas e Furanos.....	73
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
Anexo 1 (Fotos da planta piloto)	83
Anexo 2 (Vista dos reatores de gaseificação e oxidação).....	84
Anexo 3 (Lógica de programação).....	86
Anexo 4 (Resultados do balanço de massa e energia do reator de gaseificação).....	88
Anexo 5 (Resultados dos ensaios de corrosão).....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gaseificadores de leito fluidizado.....	7
Figura 2: Gaseificadores de leito fixo	8
Figura 3: Equilíbrio das reações (1) e (2).....	9
Figura 4: Perfil de concentração e temperatura na combustão de sólidos.....	10
Figura 5: Variação da taxa de combustão em função do regime de controle.....	11
Figura 6: Perfil de concentração e temperatura da reação de combustão de uma partícula de carbono.....	12
Figura 7: Velocidade de deposição de partículas na atmosfera.....	14
Figura 8: Mecanismo de formação de compostos nitrogenados em processos de gaseificação.....	17
Figura 9: Combustão do HCN.....	19
Figura 10: Comparação entre amônia (o e —) e a uréia (e - -) como agentes de redução do NO.....	19
Figura 11: Fórmula estrutural da 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo-para-dioxina	22
Figura 12: Equilíbrio das reações (43) e (45).....	23
Figura 13: Representação da rota de formação das PCDD e dos PCDF	24
Figura 14: Produção de compostos a base de cromo.....	27
Figura 15: Alimentação manual do resíduo	29
Figura 16: Vista da parte inferior do reator de gaseificação e zona primária de combustão.....	30
Figura 17: Vista do reator de oxidação	30
Figura 18: Planta piloto para a incineração de resíduos da indústria Coureiro-Calçadista	31
Figura 19: Gaseificador e reator de oxidação.....	32
Figura 20: Dimensões básicas do ciclone.....	35
Figura 21: Dimensões básicas do resfriador gás-ar.....	37
Figura 22: Solubilidade de gases em água	38
Figura 23: Eficiência de remoção de partículas nos lavadores venturi	41
Figura 24: Dimensões básicas dos lavadores venturi.....	41
Figura 25: Ligação do agente de curtimento a molécula de colágeno	44
Figura 26: Ligação de um óleo sulfitado a cadeia polipeptídica	44
Figura 27: Trem de amostragem (sonda e cápsula).....	46
Figura 28: Trem de amostragem (caixa fria do sistema).....	46
Figura 29: Trem de amostragem (caixa de controle e acessórios)	46
Figura 30: Representação esquemática do sistema de incineração	48
Figura 31: Variação de CO ₂ em função do excesso de O ₂	50
Figura 32: Variação da temperatura do gás efluente do reator de oxidação em função do excesso de oxigênio.....	53
Figura 33: Composição estimada do gás combustível	55
Figura 34: Eficiência térmica e poder calorífico inferior do gás combustível	57
Figura 35: Distribuição granulométrica da cinza do ciclone (CC1).....	59
Figura 36: Distribuição granulométrica da cinza do ciclone (CC2).....	59
Figura 37: Difração de raio-X para a cinza de fundo	62
Figura 38: Difração de raio-X para a cinza do ciclone.....	63
Figura 39: Distribuição granulométrica do material particulado (A8).....	65
Figura 40: Concentração de metais no gás efluente	67
Figura 41: Concentração de metais no gás efluente	67
Figura 42: Variação da razão de equivalência (ϕ) nas diversas zonas de combustão	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estimativas da geração de resíduos de couro curtido ao cromo por estado (t/ano).....	4
Tabela 2: Produção de calçados	4
Tabela 3: Geração de resíduos por estado (ton/ano)	5
Tabela 4: Poder calorífico dos processos de gaseificação.....	6
Tabela 5: Constantes de equilíbrio da reação (3)	9
Tabela 6: Transição do regime laminar para o turbulento.....	13
Tabela 7: Emissões globais de dióxido de enxofre (SO ₂)	15
Tabela 8: Emissões atmosféricas do processo de combustão de serragem de rebaxadeira (SR) em um reator de leito fluidizado	18
Tabela 9: Produtos da pirólise de aminoácidos	18
Tabela 10: Mecanismos de reação para a redução do óxido nítrico.....	21
Tabela 11: Resultados da concentração das PCDD/F em experimentos com resíduos de madeira ...	25
Tabela 12: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do ciclone	34
Tabela 13: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do resfriador gás-ar	36
Tabela 14: Parâmetros de projeto para o dimensionamento dos lavadores venturi.....	40
Tabela 15: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do eliminador de névoa	40
Tabela 16: Composição do resíduo sólido da indústria calçadista.....	42
Tabela 17: Caracterização do resíduo (aparas de couro).....	43
Tabela 18: Dados do analisador de gases.....	45
Tabela 19: Metodologias usadas para a determinação de parâmetros.....	47
Tabela 20: Consumo de oxigênio e de ar para a oxidação completa de 1 kg de resíduo	49
Tabela 21: Composição esperada dos gases efluentes do reator de oxidação	50
Tabela 22 - Consumo de NaOH e as quantidades dos sais formados	50
Tabela 23: Parâmetros da Equação (79).....	51
Tabela 24: Calores de formação e vaporização.....	52
Tabela 25: Composição do gás combustível	56
Tabela 26: Calor de combustão e formação dos gases formados no reator de gaseificação	56
Tabela 27: Resultados obtidos no peneiramento da cinza de fundo (CF)	58
Tabela 28: Distribuição granulométrica da cinza de fundo (CF)	58
Tabela 29: Distribuição granulométrica das cinzas coletadas no ciclone	59
Tabela 30: Análise elementar das cinzas.....	60
Tabela 31: Concentração de Cr(VI) nas cinzas	60
Tabela 32: Fluorescência de raio-X (%p/p; bs).....	61
Tabela 33: Caracterização do material particulado em A7	63
Tabela 34: Caracterização do material particulado em A8	64
Tabela 35: Concentrações na solução de fundo do eliminador de névoa.....	64
Tabela 36: Distribuição granulométrica do material particulado (A8)	65
Tabela 37: Caracterização do material particulado em A9	66
Tabela 38: Concentração de dióxido de enxofre.....	68
Tabela 39: Determinação de ácido clorídrico e gás cloro no ponto A7	69
Tabela 40: Determinação de ácido clorídrico e gás cloro no ponto A9	70
Tabela 41: Concentração de NO	71
Tabela 42: Parâmetros de operação do reator de oxidação	72
Tabela 43: Condições operacionais durante a amostragem de PCDD/F no gás efluente.....	74
Tabela 44: Concentração de PCDD/F no gás efluente (valores corrigidos para 11% O ₂ ;bs).....	75

RESUMO

Um dos grandes desafios tecnológicos deste século é encontrar fontes alternativas de energia. A utilização de resíduos de couro (biomassa) para a geração de energia torna-se atraente em função do seu poder calorífico, bem como pelas características das cinzas geradas, que podem ser utilizadas em outros processos produtivos, entre eles, a produção de sulfato básico de cromo. A partir de uma parceria entre agências de fomento e empresas foi projetada e construída a planta piloto (350 kW_{térmico}) para processar resíduos de couro. A operação da planta piloto iniciou em agosto de 2003. Ao longo deste período foram tratados em torno de 200 toneladas de resíduo em mais de 2.500 h de operação.

Os resíduos de couro gerados pela indústria calçadista são considerados perigosos devido à presença de cromo trivalente, oriundo do sal utilizado no curtimento das peles. No Brasil a maior parte destes resíduos são dispostos em aterros, sendo que somente 3% são reciclados.

Em 2005 a produção brasileira de calçados, destinada ao mercado interno, foi de 755 milhões de pares, enquanto o setor produziu 212 milhões de pares para a exportação. O estado do Rio Grande do Sul, localizado na região sul do Brasil, concentra 40% da produção nacional de calçados, sendo responsável por 75% das exportações brasileiras de calçados. O setor calçadista Brasileiro gerou 166 mil toneladas de resíduos em 2005, sendo que, em torno de 50% são de produtos que possuem cromo. Em 2004 o Brasil foi responsável por 5 % da produção e de 2,5% das exportações mundiais de calçados.

A gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir, a partir de combustíveis fósseis, biomassa e resíduos, um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização. No processo podem ser usados diferentes tipos de agentes de gaseificação, entre eles o ar, O₂ e uma mistura ar-vapor de água. Atualmente existem em torno de 160 plantas de gaseificação operando no mundo e cerca de 35 em estágio de planejamento. Cerca de 22% das plantas em operação e 71% das plantas em fase de planejamento são para a produção de eletricidade. Além de eletricidade pode-se produzir hidrogênio, amônia, metanol, entre outros produtos nestas plantas.

A gaseificação é um processo atrativo por diminuir a possibilidade de formação de PCDD/F devido às condições redutoras (subestequiométrica). Em gaseificadores co-corrente o conteúdo de alcatrão no gás combustível é reduzido, pois os produtos da pirólise são parcialmente oxidados na zona de reação.

Pesquisas a respeito da gaseificação de diversos tipos de combustíveis vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos, principalmente em relação a carvão, resíduos, e biomassa, porém são raros os estudos em relação à gaseificação de resíduos de couro.

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de uma planta piloto para o processamento de resíduos de couro. A planta piloto constitui-se basicamente de um reator de gaseificação, um reator de oxidação e um sistema de controle de poluição do ar. Neste trabalho foi feita a avaliação das emissões do gaseificador e a caracterização das cinzas e das emissões atmosféricas. Paralelamente foi realizada a avaliação da taxa de corrosão de diferentes materiais metálicos em contato com o gás efluente da planta piloto.

ABSTRACT

One of the great technological challenges of this century is to identify alternative energy sources. The utilization of leather wastes (biomass) to generate energy becomes interesting due to its heating value, as well as for the characteristics of the ash generated, which could be used in other processes such as the production of basic chromium sulfate. Resulting from a partnership between research agencies and private businesses, a semi-pilot unit (350 kW_{th}) was designed and built to process leather wastes. The operation of this semi-pilot unit started in August, 2003. During this period, approximately 200 tons of wastes were treated in over 2,500 h of processing.

The leather wastes generated by the footwear industry are considered dangerous due to the presence of trivalent chromium, derived from the salt utilized to tan the hides. In Brazil, the majority of these wastes are disposed of in landfills and only about 3% are recycled.

In 2005, the Brazilian production of footwear for the domestic market was 755 million pairs, while 212 million pairs were produced for export. The state of Rio Grande do Sul, located in Brazil's southern region, concentrates 40% of the country's footwear production, and is responsible for 75% of its footwear exports. The Brazilian footwear sector generated 166 thousand tons of wastes in 2005, of which nearly 50% are products that contain chromium. In 2004, Brazil was responsible for 5% of the world's footwear production and for 2.5% of its footwear exports.

Gasification is a thermal conversion process to produce, from fossil fuels, biomass and wastes, a combustible gas or a synthesis gas for subsequent utilization. In the process, several different types of gasification agents may be utilized, among these are air, O₂ and air/steam. There are currently approximately 160 gasification plants in operation in the world, and another 35 are being planned. Approximately 22% of the operating plants and 71% of those being planned are for the production of electricity. Aside from electricity, it is possible to produce in these plants hydrogen, ammonia, syngas and methanol, among other products.

The gasification is an attractive process for reducing the possibility of the formation of PCDD/F due to the reducing conditions (substoichiometric). In downdraft gasifiers, the tar content in the combustible gas is reduced by a factor of nearly 100, because the pyrolysis products are partially oxidized in the hearth zone.

Researches on the gasification of several types of fuels have been conducted in recent years, mostly related to coal, wastes and biomass. However, there are rarely any studies related to leather wastes gasification.

The objective of this paper is to evaluate the performance of a semi-pilot unit for the processing of footwear leather wastes. The unit is basically composed of a downdraft gasifier, an oxidation reactor and an air pollution control system. In this work the gasifier's emissions were evaluated and the ash and the flue gas were characterized. Besides was evaluated the oxidation rate of different metallic materials in contact with the flue gas of the pilot plant.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios tecnológicos deste século é encontrar fontes alternativas de energia. Hoje é consenso a necessidade da alteração do modelo baseado na utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia. Os principais motivos para esta mudança são o inerente esgotamento das reservas destes combustíveis, bem como o aumento na concentração dos gases do efeito estufa (*Greenhouse Gases -GHGs*) na atmosfera, responsáveis pelas alterações no balanço térmico da terra (aquecimento global).

O setor Coureiro-Calçadista é o maior gerador de resíduos sólidos do Estado do Rio Grande do Sul. A elevada produção de resíduos neste setor ocorre devido a diversas características inerentes da sua forma de produção. Entre elas pode-se destacar a variação dimensional da sua matéria-prima (couro) e as tendências da moda. O setor produz em torno de 120.000 toneladas por ano de resíduos sólidos (FEPAM; 2003), sendo que aproximadamente 70% são de resíduos de couro curtidos ao cromo (EVTEC; 2005).

O índice de reaproveitamento dos resíduos do setor Coureiro-Calçadista ainda é muito baixo. As dificuldades são causadas, principalmente, pela falta de segregação dos resíduos no estabelecimento gerador. Outro aspecto é que mesmo nas situações em que os materiais podem ser reciclados, a tributação incidente sobre produtos originados de reciclagem é maior do que dos materiais virgens (UTRESA; 1999).

O resíduo de couro pode ser definido como biomassa, já que, é de origem animal e apresenta características, entre elas o seu poder calorífico, que permitem a sua utilização como fonte de energia.

O reuso, ou ainda a reciclagem, desde que sejam viáveis do ponto de vista técnico, econômico e ambiental são as alternativas preferenciais para a destinação final de resíduos. Nos casos onde não há a possibilidade de aplicação destas formas de destinação o tratamento térmico, com o aproveitamento da energia gerada no processo, é a forma mais adequada para a destinação final de resíduos (Rocca,1993).

O tratamento térmico pode ser definido como um processo de decomposição do resíduo, via oxidação, com o objetivo de diminuir a sua reatividade, toxicidade, ou ainda a sua patogenicidade, além de diminuir o seu volume. Caso todos os resíduos de couro curtido ao cromo gerados no Estado do Rio Grande do Sul fossem destinados ao tratamento térmico seria possível instalar uma unidade de aproximadamente 50MW de potência térmica para a geração de energia elétrica. Outra alternativa para a recuperação do calor produzido no tratamento térmico de resíduos de couro é a produção de vapor saturado, que pode ser usado nas indústrias do setor Coureiro-Calçadista.

A resolução CONAMA 316/02 legisla sobre o tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional. Nesta resolução estão previstos todos os procedimentos que devem ser adotados para a aplicação deste tipo de destinação, bem como os limites máximos para as emissões atmosféricas.

O projeto de pesquisa sobre o tratamento térmico de resíduos de couro iniciou em 1997 no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia

Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Na fase inicial (1997-2000) foi realizado o projeto, construção e operação de duas plantas de bancada, com capacidade para processar 1 kg/h, para a gaseificação e combustão de resíduos de couro, sendo uma de leito fixo e outra com leito fluidizado. Nesta fase foi realizada a avaliação dos parâmetros operacionais das plantas de bancada.

Em uma segunda fase foi feito o projeto, construção e operação de uma planta piloto de leito fixo, com potência térmica de 350 kW, para a gaseificação e combustão de resíduos de couro. Este projeto foi desenvolvido a partir de uma parceria entre órgãos de fomento (FAPERGS, CNPq) e empresas privadas (FUNDACOURO, PRESERVAR, LUFTECH). A operação da planta iniciou em agosto de 2003. No período de 2003 a 2006 foram tratados em torno de 200 toneladas de resíduo em mais de 2.500 h de operação. A planta piloto é formada basicamente por um gaseificador co-corrente (*downdraft gasifier*), um reator de oxidação e um sistema de controle de emissões (SCE). Paralelamente foram desenvolvidas diversas pesquisas relacionadas ao tema, em especial destacam-se:

- Estudos para a recuperação do calor gerado no processo.
- Projeto e construção de um sistema semi-automático de alimentação e do extrator contínuo de cinzas da planta piloto.
- Avaliação da resistência à corrosão de diferentes materiais metálicos nas condições de operação da planta piloto.
- Otimização dos parâmetros operacionais da planta piloto.
- Estudos para a aplicação das cinzas geradas no processo.
- Estudo de viabilidade técnica, econômica e comercial de uma planta industrial para a produção de sulfato básico de cromo e ácido crômico a partir das cinzas geradas no processo.

Atualmente existem em torno de 160 plantas de gaseificação operando no mundo e cerca de 35 em estágio de planejamento. Em torno de 22% das plantas em operação e 71% das plantas em fase de planejamento são para a produção de eletricidade (Minchener, 2005).

Embora estudos sobre a gaseificação de diversos tipos de combustíveis vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos, principalmente em relação a carvão, resíduos e biomassa, são raros os estudos específicos em relação à gaseificação de resíduos de couro. Uma das contribuições deste trabalho é fornecer informações sobre a gaseificação de resíduos de couro, bem como em relação à oxidação (combustão) do gás combustível gerado no processo. A caracterização da cinza gerada no processo permite uma indicação sobre a sua aplicação em outros processos produtivos, bem como a caracterização das emissões atmosféricas permite avaliar se este tipo de processo atende as normas ambientais vigentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão fornecidos dados sobre a geração e destinação final de resíduos do setor Coureiro-Calçadista. Será realizada a apresentação do processo de gaseificação, bem como os tipos de gaseificadores mais comumente usados. Em seguida será feita uma análise do processo de combustão, bem como as emissões atmosféricas decorrentes deste tipo de processo. A seguir serão apresentados estudos referentes a aplicações para as cinzas geradas em processos de incineração de resíduos de couro.

2.1. GERAÇÃO E DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS DE COURO

O setor Coureiro-Calçadista possui alta taxa de produção de resíduos. Alguns dados são apresentados a seguir.

2.1.1. Geração de Resíduo de Couro Curtido ao Cromo no Setor Coureiro

A geração de resíduos de couro curtido ao cromo no setor coureiro ocorre principalmente nos curtumes. Os curtumes são responsáveis por grande parte da geração de resíduos que afetam o meio ambiente, pois o processo de curtimento utiliza sulfato de cromo (Corrêa, 2001).

O cromo é o agente curtente mais utilizado em curtumes. Cerca de 90% das indústrias de curtimento utilizam como agente curtente o sulfato básico de cromo (Shreve & Brink, 1977; Rutland; 1991). Segundo estimativas da AICSUL (2000) apud BIOACTIVES (2005), 95,5% do couro curtido no Brasil é obtido com a utilização de cromo. Foi observado um aumento de 10% no consumo de produtos de curtimento desde o início da década de 90, com um conseqüente aumento da geração de resíduos perigosos.

Estima-se que cerca de 60% do cromo utilizado no processo de curtimento é perdido junto com o resíduo sólido gerado (Vieira, 2004). Segundo Aloy (1994) e Comte (1982), mais de 40% da matéria-prima processada na indústria de curtimento é descartada como resíduo durante o processamento da pele, sendo mais de 30% gerada após o processo de curtimento ao cromo.

Os resíduos produzidos durante a fabricação do couro são classificados em (Springer, 1982): (i) resíduos contidos nos efluentes industriais (suspensos ou dissolvidos); (ii) lodos primários e secundários produzidos nos sistemas depuradores; (iii) banhos residuais; (iv) resíduos gasosos que se desprendem ao longo do processo de fabricação; (v) resíduos sólidos curtidos; e (vi) resíduos sólidos não curtidos.

Os resíduos sólidos curtidos ao cromo gerados no processamento do couro compreendem as aparas de couro curtido, serragem e aparas da operação de rebaixamento, pó de lixadeira e demais resíduos dos processos de curtimento e acabamento (Hoianacki, 1994; Springer, 1982).

Estimativas da FEPAM (2003) indicam que os curtumes do Rio Grande do Sul geram em torno de 60 mil toneladas de farelos e retalhos de couro curtido ao cromo por ano.

Um levantamento de dados sobre a geração de resíduos de couro curtido ao cromo, por estado, é apresentado na Tabela 1. Os valores encontrados são similares aos divulgados pela FEPAM.

Tabela 1: Estimativas da geração de resíduos de couro curtido ao cromo por estado (t/ano).

ESTADO	Quantidade	Porcentagem
RS	62.466,00	32%
SP	45.190,99	23%
MG	13.518,91	7%
GO	13.246,46	7%
MS	7.783,78	4%
PR	7.598,98	4%
BA	6.500,99	3%
TO	5.898,82	3%
MA	5.544,00	3%
MT	5.322,24	3%
PE	5.100,48	3%
SC	4.838,06	2%
SE	3.437,28	2%
CE	2.643,10	1%
RN	2.402,40	1%
PI	2.145,53	1%
PA	931,39	0%
ES	332,64	0%
TOTAL	194.902,05	100%

Fonte: EVTEC, 2005

2.1.2. Geração de Resíduo de Couro Curtido ao Cromo no Setor Calçadista

Os resíduos de couro gerados pelo setor calçadista também são considerados perigosos em função do processo de curtimento ao cromo das peles usadas como matéria-prima (Vieira, 2004).

Segundo Serrano (2001) os resíduos da indústria calçadista têm os seguintes destinos: aterro particular (23%), centrais (15%), lixão particular (7%), estocagem (5%), reaproveitamento (3%), não informado (44%) e outros locais (3%).

Estatísticas da ABICALÇADOS (2005a) indicam uma produção total de 755 milhões de pares de calçados para o mercado interno, e de 212 milhões de pares de calçados para o mercado externo. A Tabela 2 apresenta uma estimativa da produção de calçados (mercado interno e externo) dos Estados Brasileiros.

Tabela 2: Produção de calçados

ESTADO	PRODUÇÃO (milhões de pares)		PERCENTUAL	
	MERCADO INTERNO	MERCADO EXTERNO	MERCADO INTERNO	MERCADO EXTERNO
RS	302,00	131,23	40,0%	61,9%
SP	124,32	21,62	16,5%	10,2%
CE		40,07		18,9%
PA	203,85	6,36	27,0%	3,0%
BA		4,88		2,3%
MG	95,10	2,33	12,6%	1,1%
SC	15,89	1,27	2,1%	0,6%
GO	13,62	4,24	1,8%	2,0%
TOTAL	755,00	212,00	100,0%	100,0%

Fonte: ABICALÇADOS (2005a; 2005b)

Segundo Noronha & Turchi (2002), os estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Ceará representam 78% da produção nacional de calçados. A região do vale do Sinos, maior pólo calçadista do Brasil, compreende 40% da produção nacional, composta predominantemente de calçados de couro, sendo responsável por 75% das exportações.

Dados levantados por Hamester (1986), indicam que cada calçado gera, em média, 220 gramas de resíduos. Destes, 55% são retalhos de couro ao cromo, enquanto os demais são compostos a base de polímeros e copolímeros sintéticos de SBR, EVA e látex (Corrêa, 2001).

Segundo Castro (2001), para uma produção nacional de 670 milhões de pares de calçados, a geração de resíduos é estimada em 120 mil toneladas, sendo que deste total, 37,2 mil toneladas são resíduos de couro curtido ao cromo, ou seja, aproximadamente 30% dos resíduos. A Tabela 3 apresenta as estimativas das quantidades de resíduos de couro curtido ao cromo por estados, gerada a partir dos dados da Tabela 2 e dados de CASTRO (2001).

Tabela 3: Geração de resíduos por estado (ton/ano)

ESTADO	GERAÇÃO DE RESÍDUO (TON)	GERAÇÃO DE RESÍDUO (TON)	GERAÇÃO DE RESÍDUO (TON)	PERCENTUAL
	MERCADO INTERNO	MERCADO EXTERNO	TOTAL	TOTAL
RS	16.226,87	7.051,06	23.277,93	44,8%
SP	6.679,86	1.161,89	7.841,75	15,1%
CE		2.152,91		
PA	10.953,13	341,73	13.709,76	26%
BA		261,99		
MG	5.109,63	125,30	5.234,93	10,1%
SC	854,05	68,35	922,40	1,8%
GO	732,04	227,82	959,86	1,8%
TOTAL	40.555,57	11.391,04	51.946,61	100,0%

Fonte: Castro (2001)

De acordo com as estimativas realizadas, o Rio Grande do Sul é o maior gerador de resíduos de couro curtido ao cromo do setor calçadista, representando 44,8% do total de resíduos gerados no Brasil (Tabela 3).

2.1.3. Resíduo de Couro Curtido ao Cromo em Aterros

A disposição em aterros para resíduos industriais perigosos (ARIP's) é a forma mais utilizada pelas empresas do setor do couro para a destinação final dos seus resíduos.

A UTRESA, empresa localizada em Estância Velha no Rio Grande do Sul, possui, hoje, cerca de 600.000 toneladas de pó de lixadeira, farelo de rebaixadeira e recortes de *wet-blue* armazenados em seu ARIP, e cerca de 800.000 toneladas de aparas, recortes e retalhos de couro acabado.

O Centro Informatizado de Controle e Estocagem de Resíduos Sólidos, localizado na região do vale do Paranhana-RS, armazena mensalmente 230 toneladas de resíduo industrial gerado pelas fábricas locais de calçados e curtumes.

O alto custo de disposição de resíduos em aterros é outro fator determinante para o desenvolvimento de tecnologias alternativas para a destinação dos resíduos do setor do couro. Os custos de disposição variam de R\$ 15,00 a R\$ 180,00/m³, dependendo da classificação do resíduo. O custo de uma vala para 3.000m³(20m x 50m x 3m), fica em torno de R\$ 200.000,00 (UNISINOS, 2003).

2.2. GASEIFICAÇÃO

Segundo Belgiorno (2003) a gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização. No processo

podem ser usados diferentes tipos de agentes de gaseificação, entre eles ar, O₂ e vapor de água. O uso de uma mistura de ar e vapor de água aumenta a concentração de hidrogênio (H₂) no gás combustível. O gás combustível produzido pode ser usado para a produção de energia, em turbinas a gás, motores, ou ainda em caldeiras, enquanto o gás de síntese pode ser utilizado para a produção de diversos produtos, entre eles, amônia e metanol.

A gaseificação direta ocorre quando o agente de gaseificação é utilizado para oxidar parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. A gaseificação pode ainda ser realizada de forma indireta, ou seja, o processo é conduzido com agentes de gaseificação isentos de oxigênio. Neste tipo de gaseificação é necessário fornecer calor através de uma fonte externa. A pirólise é um tipo de gaseificação indireta onde o processo é conduzido em atmosfera inerte. Os produtos gerados em todos os casos é um gás combustível, alcatrão e um resíduo sólido carbonoso resultante da combustão incompleta de matéria orgânica (char).

Os processos de gaseificação podem ser esquematizados da seguinte forma:

Gaseificação direta:

combustível + oxigênio limitado → gás combustível + alcatrão + char

Gaseificação indireta:

combustível + agente de gaseificação isento de oxigênio → gás combustível + alcatrão + char

Pirólise:

combustível + gás inerte → gás combustível + alcatrão + char

O poder calorífico do gás combustível formado em processos de gaseificação com ar é significativamente afetado pela presença de nitrogênio (N₂). Na Tabela 4 são fornecidos valores médios de poder calorífico do gás combustível, para processos conduzidos com ar, oxigênio puro e vapor de água, como agentes de gaseificação.

Tabela 4: Poder calorífico dos processos de gaseificação

Processo	Agente de Gaseificação	Poder Calorífico (MJ.Nm ⁻³)
Gaseificação direta	Ar	4-7
Gaseificação com oxigênio puro	Oxigênio	10-12
Gaseificação indireta	Vapor de água	15-20

Fonte: Belgiorio (2003)

Experimentos para a gaseificação de resíduos sólidos gerados em curtumes (lodo de estação de tratamento, couro *wet-blue*, pêlos, entre outros) foram realizados em um gaseificador de leito fixo, tipo co-corrente. O gaseificador tem capacidade para processar 70 kg/h de resíduo seco. Nos ensaios com o gaseificador operando com 50 kg/h ocorreu a geração de aproximadamente 120 Nm³/h de gás combustível com poder calorífico em torno de 5 MJ/Nm³ (≈1.200 kcal/Nm³). A caracterização da cinza gerada nos ensaios realizados com couro *wet-blue* indicaram uma concentração de 1,2% (p/p) de Cr(VI) (Bowden; 2003).

2.2.1. Tipos de Gaseificadores

Existem dois tipos fundamentais de gaseificadores: de leito fluidizado e de leito fixo. Os de leito fluidizado podem ser classificados, de maneira geral, de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante (ou rápido). A Figura 1 apresenta o desenho esquemático dos reatores de leito fluidizado.

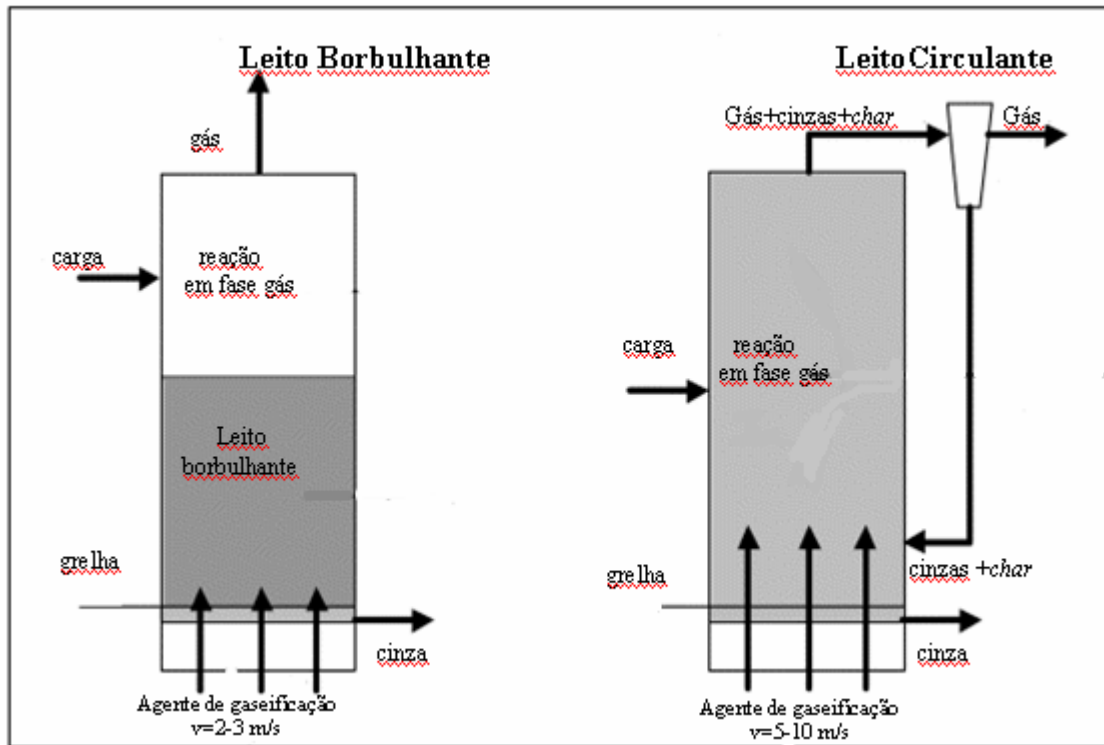


Figura 1: Gaseificadores de leito fluidizado (Fonte: Belgiorno; 2003)

Os reatores de leito borbulhante operam com velocidades moderadas de fluidização e maiores tamanhos de partículas, mas apresentam elutriação de finos que causam baixo tempo de residência das partículas. Os reatores de leito circulante operam com velocidades mais altas e recirculação de sólidos, abatidos em um ciclone localizado no topo do reator. Isto aumenta o tempo de residência das partículas. Devido ao efeito da fluidização do leito, produzido pelo fluxo ascendente do agente de gaseificação, os gaseificadores de leito fluidizado não possuem zonas distintas no seu interior, ou seja, não possuem um gradiente interno de temperatura.

Dentre os gaseificadores de leito fixo destacam-se 2 tipos: o contra-corrente (*updraft gasifier*) e o co-corrente (*downdraft gasifier*). A Figura 2 apresenta os dois tipos de reatores de leito fixo.

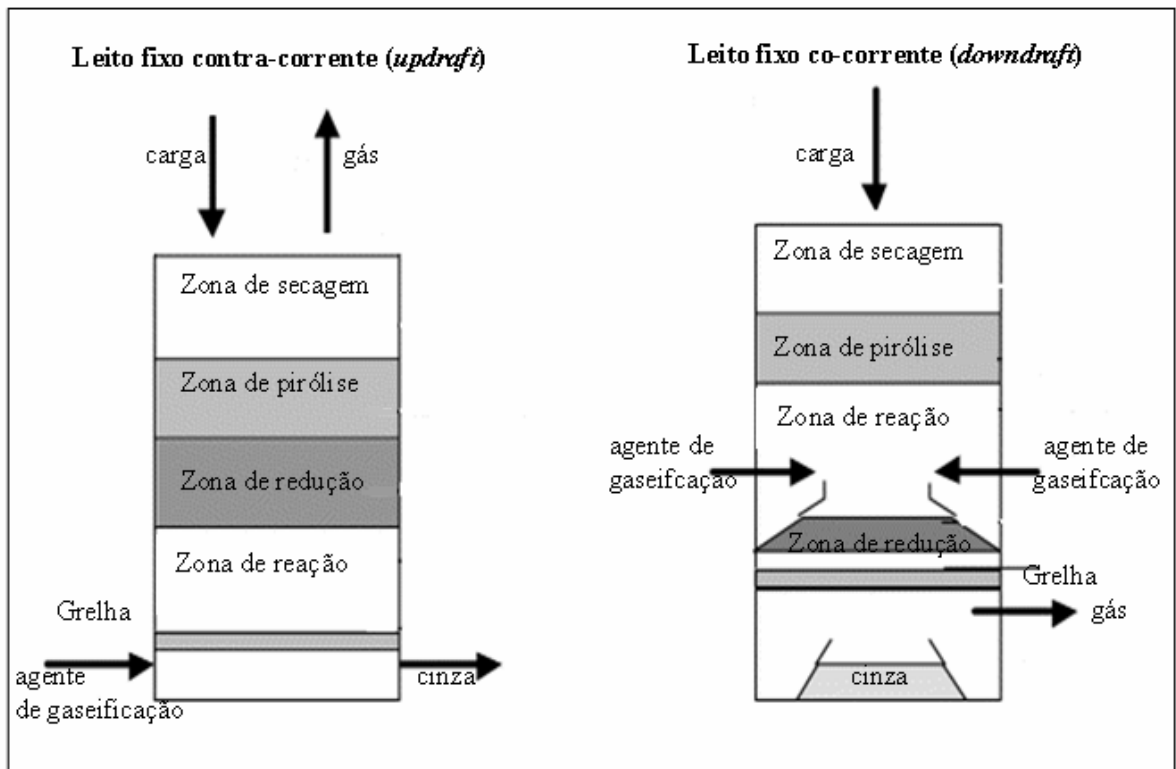


Figura 2: Gaseificadores de leito fixo (Fonte: Belgiorno; 2003)

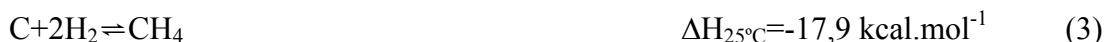
No gaseificador contra-corrente a alimentação é realizada no topo do reator e o agente de gaseificação é introduzido na sua base. Este reator possui as seguintes zonas, a partir do topo: secagem, pirólise, redução e reação. Na zona de pirólise ocorre a formação do char e a liberação da matéria volátil presente no material. Na zona de redução o char reage com o CO_2 e a H_2O para produzir o gás combustível. Uma dificuldade para a operação deste tipo de reator consiste no arraste do alcatrão formado na zona de pirólise.

No gaseificador co-corrente o material é alimentado a partir do topo do reator, enquanto o agente de gaseificação é introduzido pela lateral. O reator possui 4 zonas distintas. Na região superior do gaseificador (zona de secagem) ocorre a perda da umidade, na zona de pirólise há a liberação da matéria volátil presente no resíduo, na zona de reação ocorre a combustão parcial da matéria volátil e do char em contato com o agente de gaseificação (ar), enquanto na zona de redução ocorrem as reações para a formação do gás combustível.

2.2.2. Reações na gaseificação

As reações (1), (2) e (3) são responsáveis pela formação do gás combustível na zona de redução dos gaseificadores.





A Figura 3 apresenta as conversões de equilíbrio das reações (1) e (2). As reações possuem comportamento similar, sendo que o deslocamento para a formação dos produtos é favorecido a temperaturas superiores a 800°C.

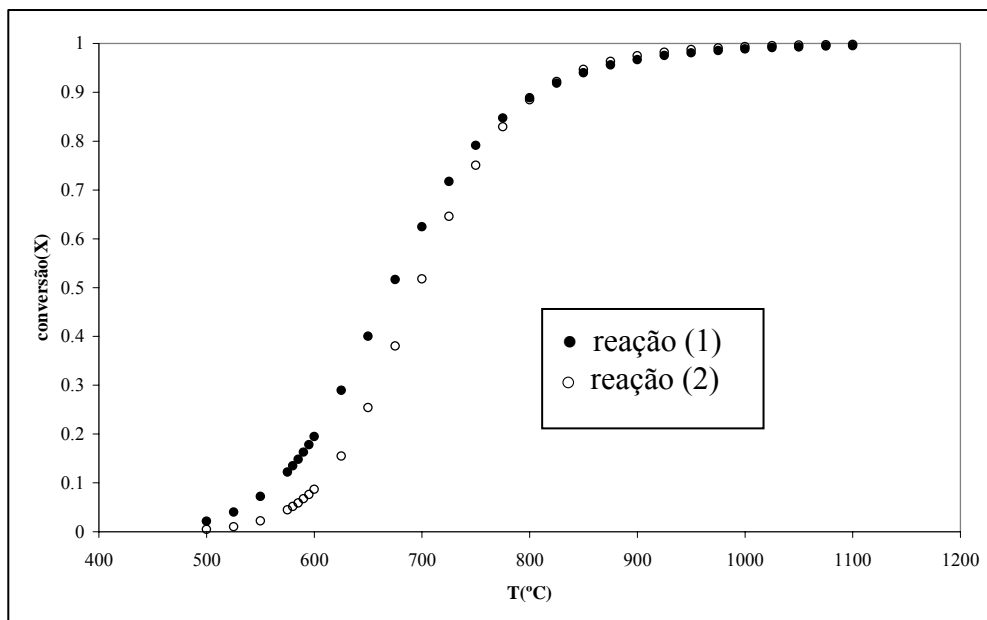


Figura 3: Equilíbrio das reações (1) e (2) (Fonte: Ponte Filho, 1988).

A reação (3) é exotérmica, de forma que a formação dos produtos é favorecida a baixas temperaturas. As constantes de equilíbrio desta reação são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Constantes de equilíbrio da reação (3)

T(°C)	$K_{\text{equilíbrio}}$
527	$3,25 \cdot 10^{-1}$
627	$9,83 \cdot 10^{-2}$
727	$3,67 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Lowry, H. H. (1963).

2.3 COMBUSTÃO

A combustão é uma reação química onde necessariamente temos a presença de um combustível e de um comburente. Esta reação sempre libera energia calorífica e luminosa no espectro visível ou não.

2.3.1. Combustão de Sólidos

A combustão de um sólido é uma reação heterogênea, ou seja, ocorre entre um gás e uma partícula. Este tipo de reação ocorre segundo as seguintes etapas:

- (i) difusão do reagente através da camada gasosa que envolve a partícula;

- (ii) adsorção do reagente na superfície da partícula;
- (iii) reação na superfície;
- (iv) dessorção dos produtos da superfície da partícula;
- (v) difusão dos produtos através da camada gasosa que envolve a partícula.

Como estas etapas ocorrem em série, a mais lenta determina a taxa de combustão. No caso da combustão do carbono as etapas (ii) e (iv) são extremamente rápidas. Segundo Levenspiel (1999) a resistência devido à camada gasosa que envolve a partícula é função de diversos fatores, entre eles, a velocidade relativa entre a partícula e o fluido, o tamanho da partícula e as propriedades do fluido. O coeficiente de transferência de massa (k_g) aumenta com o incremento na velocidade do fluido (u) e com a diminuição do tamanho da partícula (d_p). As expressões (4) e (5) apresentam relações do k_g com a velocidade e o tamanho da partícula.

$$k_g \approx \frac{1}{d_p} \text{ (para pequenos diâmetros de partícula e velocidade baixa)} \quad (4)$$

$$k_g \approx \frac{u^{0,5}}{d_p^{0,5}} \text{ (para grandes diâmetros de partícula e velocidade alta)} \quad (5)$$

Para partículas de pequenas dimensões, com baixa temperatura na superfície e submetidas à elevada velocidade relativa, a resistência devido à camada gasosa é baixa, e o regime será controlado pela etapa (iii). Neste tipo de regime a reação química na superfície da partícula atua como a etapa controladora (controle cinético). Neste regime a taxa de combustão varia exponencialmente com a temperatura, além de ser independente do tamanho da partícula e da velocidade relativa. A concentração de oxigênio na superfície da partícula não varia significativamente com a concentração do meio. A Figura 4 apresenta o perfil de concentração do oxigênio e da temperatura em função da distância da superfície da partícula.

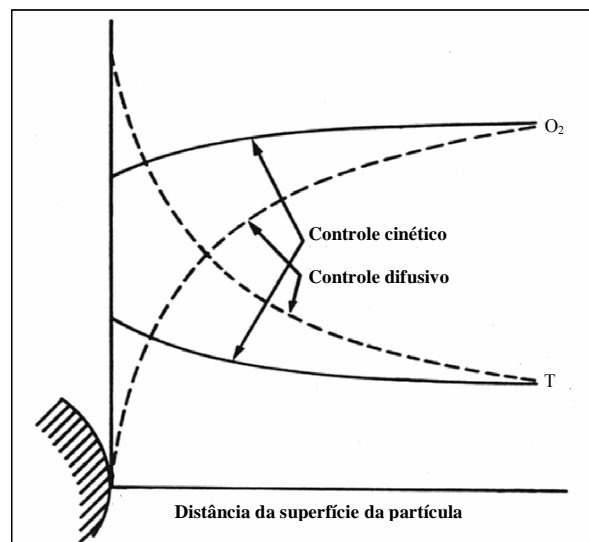


Figura 4: Perfil de concentração e temperatura na combustão de sólidos (Fonte: Kanuri ;1975)

Para partículas maiores, com elevada temperatura na superfície e submetidas à baixa velocidade relativa, a etapa (iii) é mais rápida que as etapas (i) e (v). Neste tipo de regime o processo é controlado pela difusão através da camada gasosa (controle difusivo). A taxa de combustão varia pouco com a temperatura ($\propto T^{0,5-1,0}$), mas é fortemente influenciada pelo tamanho da partícula, como pode ser observado na Figura 5. Em geral a combustão do carbono é controlada pela difusão através da camada gasosa.

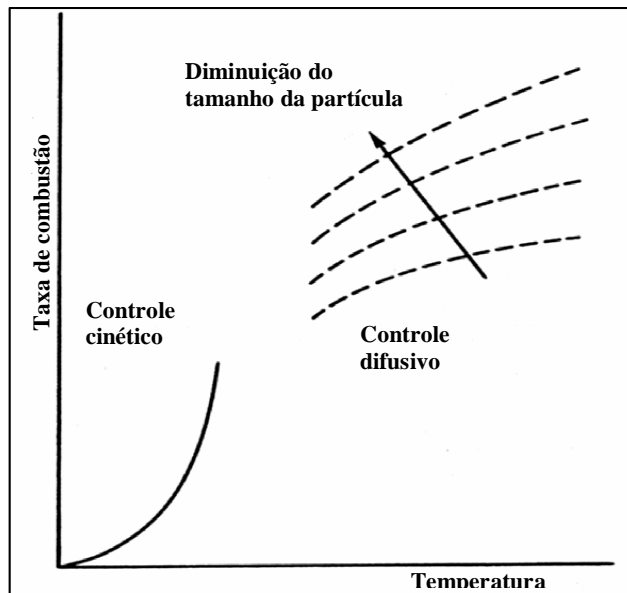


Figura 5: Variação da taxa de combustão em função do regime de controle (Fonte: Kanuri ;1975)

Três teorias são propostas para descrever a reação de combustão de uma partícula de carbono. Dentre as teorias apenas uma é comprovada por observações experimentais. Conforme os experimentos foi detectado que existem quantidades insignificantes de CO_2 e O_2 na região próxima a superfície da partícula, enquanto o perfil de concentração indica um máximo de CO_2 a uma certa distância da superfície. A Figura 6 apresenta o perfil de concentração e de temperatura da reação de combustão de uma partícula de carbono.

A concentração máxima de CO ocorre na superfície da partícula. O CO é formado pela reação do CO_2 com o carbono (reação de Boudouard) presente na partícula, enquanto o CO_2 é produzido pela reação do CO com o O_2 a uma certa distância da superfície. A temperatura máxima ocorre na região onde há a formação do CO_2 , já que a reação é fortemente exotérmica.

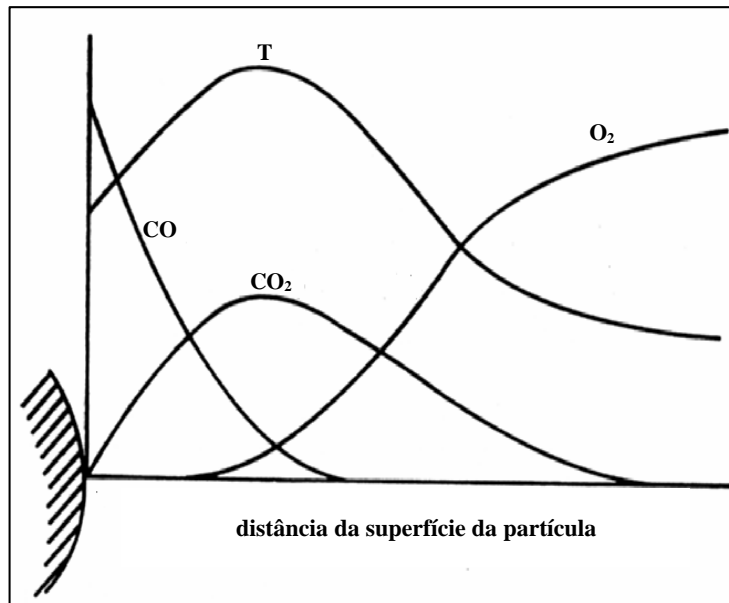


Figura 6: Perfil de concentração e temperatura da reação de combustão de uma partícula de carbono (Fonte: Kanuri ;1975)

2.3.2. Os Três T's da Combustão

As principais variáveis que determinam a eficiência de combustão de um processo são: o tempo de residência, a turbulência e a temperatura, chamados os três T's da combustão. O tempo de residência depende fortemente da vazão de ar injetada na câmara de combustão (EPA, 1989). O tempo de residência ideal (τ) pode ser estimado a partir da equação (6):

$$\tau_{ideal} = \frac{0,098.V.P}{m.T} \quad (6)$$

onde:

V: volume câmara de combustão (m^3)

P: pressão da câmara de combustão (atm)

m: vazão mássica de ar (kg/h)

T: temperatura da câmara de combustão (K)

Para combustíveis gasosos são recomendados tempos de residência acima de 0,5s. Todavia é importante observar a necessidade de disponibilizar uma intensidade térmica adequada na câmara de combustão. Intensidades térmicas da ordem de 700.000 kcal/(h.m³) são utilizadas para o projeto de câmaras de combustão (Godolphim, 2000).

O grau de mistura (turbilhonamento) entre os reagentes é determinado pelo número de Reynolds (Re), que é definido segundo a equação (7).

$$Re = \frac{\rho.v.D}{\mu} \quad (7)$$

onde:

ρ : massa específica do gás (kg/m^3)

v : velocidade do gás (m/h)

D : diâmetro hidráulico (m)

μ : viscosidade absoluta (kg/h.m)

A transição do regime laminar para o turbulento ocorre para número de Reynolds na faixa de 2.000 a 11.000. A Tabela 6 apresenta a faixa de transição entre os regimes para diversos combustíveis gasosos em combustão com ar.

Tabela 6: Transição do regime laminar para o turbulento

Combustível	Re
Hidrogênio	2.000
<i>City gas</i> *	3.300-3.800
Monóxido de carbono	4.800-5.000
Propano	8.800-11.000
Acetileno	8.800-11.000

**City gas* (composição aproximada (%vol)): H_2 :35,3;

CH_4 :15,0; C_2H_6 :5,4; CO :11,9; CO_2 :4,9; N_2 :21,2

Fonte: Kanuri (1975)

2.4 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Nesta seção serão apresentadas as características básicas de alguns componentes responsáveis pela poluição atmosférica.

2.4.1. Material Particulado

Segundo Cheremisinoff (1993) diferentes termos são usados para descrever a origem e as características do material particulado, entre eles estão:

- pós: partículas sólidas com diâmetros entre 1 e 1.000 μm . Frequentemente são formadas em processos como a moagem e filtração, bem como em operações de transporte de materiais sólidos;
- cinza volante (*fly ash*): material finamente dividido, com diâmetro inferior a 1 μm . Geralmente é arrastado nos gases exaustos da combustão;
- fumos: material formado pela condensação de vapores. Possuem diâmetro entre 0,1 e 1 μm .
- fuligem (smoke): partículas formadas pela combustão incompleta, constituída de uma mistura de carbono e compostos voláteis condensados. Usualmente possuem diâmetro entre 0,01 a 1 μm ;
- aerossol: partículas sólidas ou líquidas suspensas no ar, possuem diâmetros entre 0,01 e 100 μm .

A deposição de partículas presentes no ar ocorre segundo três mecanismos: a sedimentação, o movimento Browniano e a impactação. A sedimentação está relacionada à razão entre a força gravitacional e a força de empuxo aplicada sobre a partícula. O

movimento Browniano descreve o comportamento de partículas de pequeno diâmetro ($< 0,1 \mu\text{m}$), avaliando o efeito da taxa de colisão entre a partícula e as moléculas presentes na atmosfera. A Figura 7 ilustra a velocidade de deposição de partículas presentes no ar, em função do seu diâmetro.

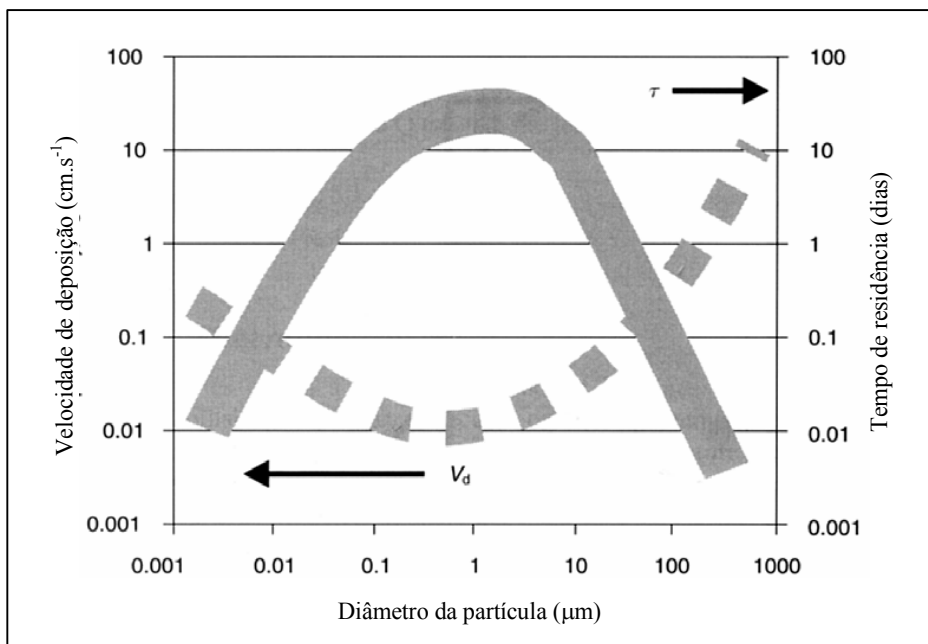


Figura 7: Velocidade de deposição de partículas na atmosfera (Fonte: Colls; 2002)

Para partículas maiores que $1 \mu\text{m}$ o mecanismo de sedimentação controla a velocidade de deposição, enquanto que para partículas com diâmetro inferior a $0,01 \mu\text{m}$ o movimento Browniano é dominante. No intervalo entre $0,01$ e $1 \mu\text{m}$ nenhum dos mecanismos é dominante.

2.4.2. Compostos de Enxofre

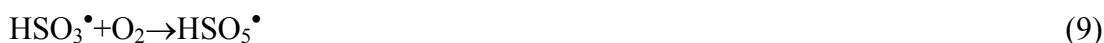
Grande parte dos combustíveis fósseis possuem enxofre em sua composição. O principal produto da reação de combustão de combustíveis que possuem enxofre é o dióxido de enxofre (SO_2). Estima-se que as emissões globais de dióxido de enxofre cresceram de 2Mt, em 1860, para 150Mt, em 1990. A maior parte das emissões naturais de enxofre são de compostos na forma reduzida, entre eles o H_2S (ácido sulfídrico), o CS_2 (disulfeto de carbono) e compostos orgânicos, tais como o CH_3SH (metil mercaptana), o CH_3SCH_3 (dimetil sulfeto) e o CH_3SSCH_3 (dimetil disulfeto). O dimetil sulfeto é produzido pelo fitoplâncton marinho e oxidado a SO_2 na atmosfera, enquanto a origem do H_2S é em processos que ocorrem em solos e na vegetação. Na Tabela 7 está discriminada as emissões globais (naturais e antropogênicas) de dióxido de enxofre (Colls; 2002).

Tabela 7: Emissões globais de dióxido de enxofre (SO₂)

Fonte	Mt S/ano
Natural	
CH ₃ SCH ₃	16
Solos e vegetação	2
Vulcões	8
Total natural	26
Antropogênicas	
Combustão de biomassa	3
Combustão de combustíveis fósseis	70
Total antropogênicas	73
Total	99

Fonte: Colls (2002)

A oxidação do SO₂ presente na atmosfera provoca a formação da chuva ácida. Uma das formas mais comuns de oxidação do SO₂ é a partir da sua reação com o radical hidroxila (OH[•]). A oxidação do SO₂ ocorre segundo as reações (8), (9), (10) e (11). A formação do radical (OH[•]) pode ser representada esquematicamente pela reação (12). Os raios ultravioleta incidem sobre a molécula de ozônio formando oxigênio molecular e um átomo de oxigênio (extremamente reativo), que em presença de água forma o radical hidroxila. A oxidação do SO₂ segundo este mecanismo envolve outros poluentes atmosféricos (NO; NO₂; O₃).



As emissões de dióxido de enxofre (SO₂) dependem exclusivamente do conteúdo de enxofre presente no combustível (resíduo). Na etapa de gaseificação são formados compostos reduzidos de enxofre, tais como, o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o sulfeto de carbonila (COS), que posteriormente são oxidados a dióxido de enxofre na etapa de combustão (Värnamo; 2001).

2.4.3. Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) ocorrem sob a forma de 6 compostos estáveis (NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅) e um instável (NO₃). Para fins de análise das emissões atmosféricas de equipamentos de combustão o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) possuem relevância, já que todos os demais óxidos ocorrem em concentrações de equilíbrio extremamente baixas.

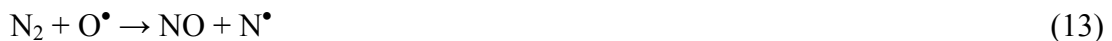
Os três principais mecanismos de formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x) são os seguintes:

NO_x térmico (*Thermal NO_x*)

NO_x combustível (*Fuel NO_x*)

NO_x imediato (*Prompt NO_x*)

O NO_x térmico resulta da oxidação do nitrogênio atmosférico nas regiões de maior temperatura e rica em ar dos equipamentos de combustão. A taxa de oxidação aumenta sensivelmente a temperaturas superiores a 1.540°C, sendo mais sensível à temperatura do que à concentração de oxigênio. O mecanismo de formação do NO_x térmico é descrito no EPA (1983) pela cinética proposta por Zeldovich, que apresenta as seguintes reações em série:



A reação (13) possui alta energia de ativação (75 kcal.mol⁻¹), indicando que são necessárias altas temperaturas (T>1.500°C) para que a formação do NO seja significativa, através deste mecanismo. A reação (13), que descreve a combinação do nitrogênio molecular com o oxigênio atômico para produzir NO, é bem mais lenta que a reação (14), que descreve a combinação do nitrogênio atômico com o oxigênio molecular. Desta forma a reação (13) controla a taxa de formação do NO. A taxa de formação do NO_x térmico, a partir da cinética proposta por Zeldovich, é descrita pela equação (15).

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{67.650}{T}\right) \cdot [\text{N}_2][\text{O}_2]^{0,5} \quad (15)$$

onde:

[] : concentração molar (mol.cm⁻³)

T: temperatura (K)

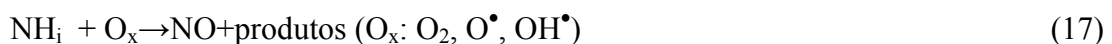
t: tempo

Como se observa na equação (15) a taxa de formação de NO_x térmico aumenta exponencialmente com a temperatura, bem como indica que a concentração de oxigênio possui menor relevância na formação do NO_x térmico.

Segundo Liu (1997) o mecanismo de formação do NO_x combustível pode ser descrito pela seguinte seqüência:



Seguido pelas reações (16) e (17):



A formação de compostos nitrogenados em processos de gaseificação, seguidos de uma etapa de combustão, pode ser esquematizada segundo a Figura 8. Na etapa de pirólise parte do nitrogênio ligado ao combustível é liberado para a fase gás, enquanto parte fica retido no carbono residual (char).

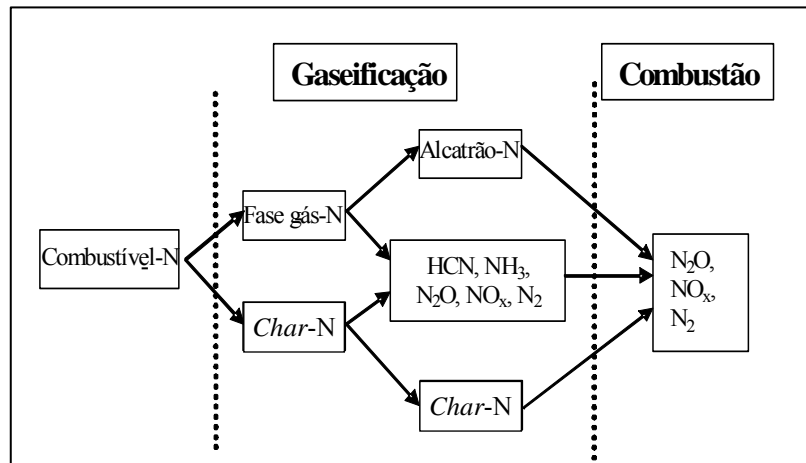


Figura 8: Mecanismo de formação de compostos nitrogenados em processos de gaseificação (Fonte: Leppälähti, 1995)

A formação de NO está relacionada à concentração de NH_3 e HCN formados durante a etapa de pirólise do combustível. Enquanto amônia é preferencialmente convertida a NO, o HCN pode ser convertido a NO ou N_2O . Todavia existem dúvidas se o HCN e a NH_3 são lançados independentemente na etapa de pirólise do combustível, ou se a NH_3 é um produto da hidrólise do HCN.

Bahillo (2004) realizou experimentos de combustão em um reator de leito fluidizado (100 kW_{térmico}), utilizando aparas de couro como combustível. Foram medidas as concentrações de HCN e NH_3 no interior do reator, bem como nos gases exaustos. Os resultados indicaram que as concentrações de HCN e NH_3 são muito baixas nos gases exaustos, porém no interior do reator as concentrações dos compostos são significativas, sendo que a concentração de HCN é bem superior à da NH_3 . As emissões de NO ficaram entre 1.360 mg.Nm⁻³, para 900°C, e 1.400 mg.Nm⁻³, para 800°C (valores corrigidos para 11% O_2 , base seca).

Dalla Zen (2000) desenvolveu estudos para a combustão do resíduo sólido da indústria coureira (serragem de rebaixadeira) em um reator de leito fluidizado que usa como suporte areia. O autor afirma que a preparação do resíduo a ser processado no reator pode ser feita através de uma extrusora a vácuo, que possibilita que o resíduo atinja a granulometria necessária para que a sua alimentação seja contínua ao longo do processo. A utilização de pressões positivas no interior do reator garantiu boas condições de controle operacional, bem como eficiências de combustão mais elevadas que no caso do reator estar operando com pressão negativa. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos por Dalla Zen (2000) para as emissões atmosféricas do processo, nas condições otimizadas de combustão.

Tabela 8: Emissões atmosféricas do processo de combustão de serragem de rebaixadeira (SR) em um reator de leito fluidizado

Vazão de SR (kg/h)	Temperatura (K)	CO (ppm)	SO ₂ (mg/Nm ³)	NO _x (mg/Nm ³)
53	1.113	79	980	390

Haidar (1981) apud Leppälähti (1995) realizou a pirólise de diversos aminoácidos à temperatura de 1.120 K. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelo autor. Somente são apresentados os resultados dos aminoácidos presentes na estrutura molecular do couro.

Tabela 9: Produtos da pirólise de aminoácidos

aminoácidos	Concentração (mol/mol)						
	CO ₂	CO	HCN	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Alanina	0,02	2,30	0,01	0,05	1,10	0,04	0,01
Ácido glutâmico	0,30	0,33	0,33	0,01	0,14	0,11	0,01
Leucina	0,03	2,40	0,01	0,03	1,68	0,54	0,03
Lisina	0,14	0,13	0,39	0,10	0,20	0,19	0,03
Fenilalanina	0,06	0,99	0,17	0,003	0,12	0,05	0,002
Prolina	0,31	0,05	0,31	0,02	0,18	0,28	0,01
Serina	0,18	0,25	0,20	0,01	0,14	0,03	0,003
Valina	0,04	1,88	0,03	0,05	0,86	0,58	0,04

A partir dos resultados é possível verificar que na maior parte dos aminoácidos estudados a concentração de HCN é superior, ou equivalente, a concentração da NH₃.

Schäfer (2000) realizou experimentos em um reator de leito fixo, recheado com quartzo, para avaliar a hidrólise do HCN. Os ensaios foram feitos na faixa de temperatura de 400 a 980°C. A Figura 9 apresenta o comportamento da combustão do HCN. A concentração inicial de HCN foi 831 ppm. O primeiro ensaio (linhas finas) foi realizado na presença de 6%(v/v) O₂, enquanto no segundo ensaio foi adicionada uma corrente de 3%(v/v) de H₂O.

No ensaio realizado na presença de H₂O a formação da amônia (NH₃) inicia a 600°C, a partir da hidrólise do HCN, segundo a reação (18):



A formação do NO é favorecida entre 650 e 750°C devido à combustão da amônia, segundo a reação (19):



A queda na concentração de NO, acima de 730°C, é atribuída a reação (20):



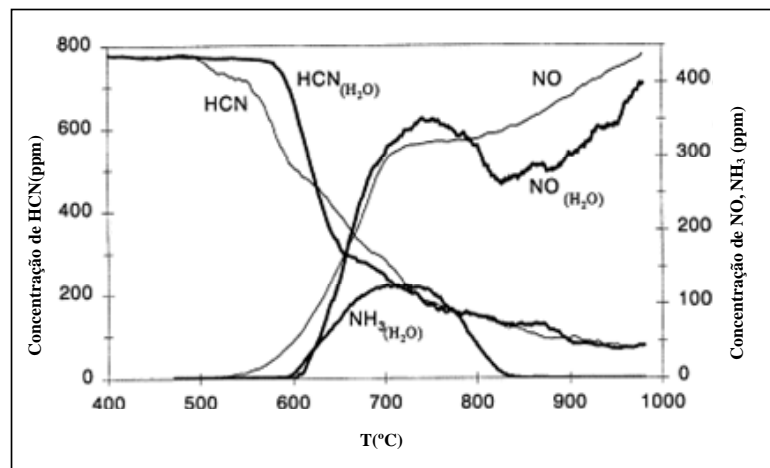


Figura 9: Combustão do HCN (Fonte: Schäfer; 2000)

Conforme o mecanismo proposto para a formação do NO_x combustível existe uma competição entre as reações (19) e (20), representadas esquematicamente pelas reações (16) e (17).

Rota (2002) realizou experimentos para avaliar o efeito da uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e da amônia como agentes de redução do NO. Os experimentos foram realizados em um reator com agitação (CSTR) a pressão atmosférica em uma faixa de temperatura entre 1.000 e 1.400 K. A concentração de uréia na alimentação variou entre 300 e 600 ppmv.

A Figura 10 ilustra um dos resultados obtidos pelo autor. Em todos os experimentos realizados a maior eficiência de redução do NO ocorreu na faixa entre 1.250 e 1.350 K. Na Figura 10 pode-se observar que a máxima conversão do NO (utilizando a amônia como agente de redução) ocorre a temperaturas inferiores às observadas para a uréia.

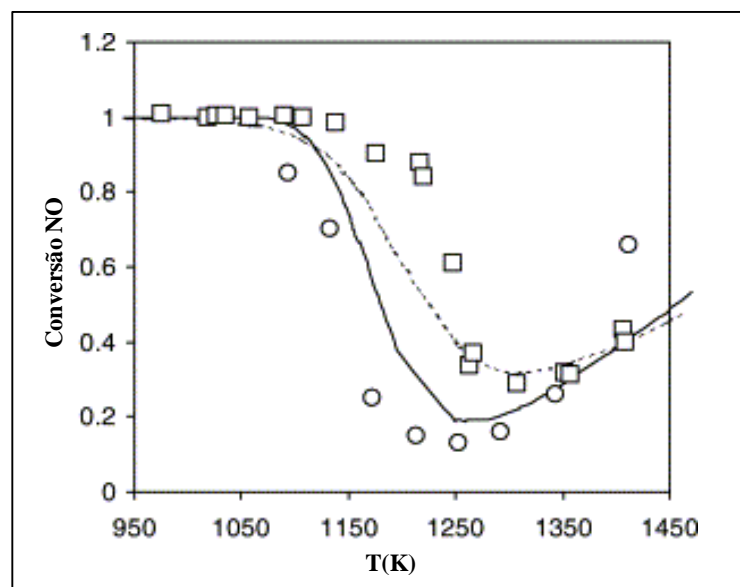
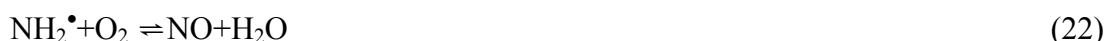
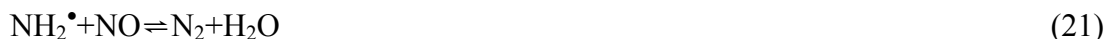


Figura 10: Comparação entre amônia (o e —) e a uréia (□ e - -) como agentes de redução do NO.

Símbolos: resultados experimentais; curvas: modelos; alimentação: $\text{NO}=600$ ppmv, β (ppmv $_{\text{NH}_3}$ /ppmv $_{\text{NO}}$)=2, $\text{O}_2=2\%$, $\text{H}_2\text{O}=19\%$. tempo de residência= $200/T$ s.(Fonte: Rota, 2002)

No trabalho o autor atribui que a máxima eficiência de redução do NO, ou seja, o favorecimento da reação (21), representada esquematicamente pela reação (16) no mecanismo de formação do NO_x combustível, é o resultado da competição entre as reações (21) e (22). Em todos os experimentos realizados a eficiência máxima ocorre em uma faixa restrita de temperatura (entre 1.250 e 1.300 K).



Segundo Carvalho (2003) o NO imediato foi proposto para prever a taxa de formação do monóxido de carbono na região vizinha à chama. Os radicais envolvidos neste mecanismo são o CH e o CH₂, enquanto as principais reações estão apresentadas a seguir.



O ácido cianídrico (HCN) forma o radical nitrogênio (N[•]) conforme a seqüência (27). Posteriormente este radical converte-se a monóxido de carbono segundo as reações (14) e (28).



2.4.3.1. Formação do Dióxido de Nitrogênio (NO₂)

Somente uma pequena parte do NO₂ presente na atmosfera foi lançado desta forma da sua fonte. O NO₂ é formado a partir da reação (29):



Durante o dia o NO₂ absorve radiação ultravioleta (<420nm) e forma novamente NO e O₃, resultando em um equilíbrio fotoquímico entre os gases.

O NO₂ pode formar HNO₃ segundo o seguinte ciclo de reações:

Durante o dia



Durante a noite:





Onde: M (N₂, O₂, CO₂, H₂O)

2.4.3.2. Redução nas emissões de óxido nítrico

Furusawa (1985) realizou ensaios para avaliar a importância da reação catalítica (34) e da reação com consumo de carbono (35) na redução de óxido nítrico durante a combustão de char. As taxas de reação foram avaliadas em um reator de leito fixo na faixa de temperatura entre 883 e 1.194 K. A Tabela 10 apresenta os mecanismos de reação propostos pelo autor, para as reações (34) e (35), nas faixas de temperatura e de pressões parciais de óxido nítrico (P_{NO}) e de monóxido de carbono (P_{CO}) estudadas.

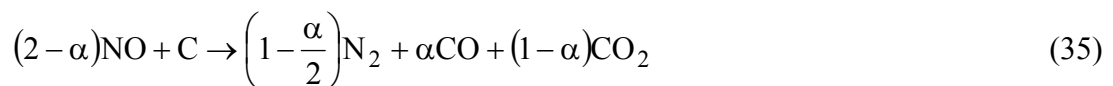


Tabela 10: Mecanismos de reação para a redução do óxido nítrico

Temperatura	P _{CO} /P _{NO} ≅ 0	P _{CO} /P _{NO} ≅ 1	P _{CO} /P _{NO} ≫ 1
973 - 1194 K	Reação com consumo de carbono C _f + NO → C(O) + 1/2 N ₂ (36) C(O) → CO (37)		Reação catalítica C _f + NO → C(O) + 1/2 N ₂ (36)
883 - 953 K	Reação com consumo de carbono C _f + NO → C(O) + 1/2 N ₂ (36) C(O) + NO → CO ₂ + 1/2 N ₂ (38)		C(O) + CO → CO ₂ + C _f (39)

onde :C(O) - oxigênio quimissorvido na superfície do char; C_f - sítio ativo livre

Na faixa mais alta de temperatura (973 – 1.194 K) as reações (37) e (39) ocorrem em paralelo, sendo que a taxa da reação (37) aumenta com a evolução da temperatura, porém a contribuição desta reação, em relação à contribuição da reação (39), na redução do óxido nítrico é insignificante, mesmo em altas temperaturas, se a pressão parcial de monóxido de carbono for suficientemente maior que a pressão parcial de óxido nítrico. Na faixa mais baixa de temperatura (883 - 953 K), caso a pressão parcial de monóxido de carbono seja suficientemente maior que a pressão parcial de óxido nítrico, a redução do óxido nítrico ocorre segundo a reação (39), enquanto que nas situações onde a pressão parcial de monóxido de carbono é baixa, ou ainda na sua ausência, a redução se dá segundo a reação (38).

Berger (1995) estudou a redução catalítica do NO pelo CO, segundo a reação (40), em um reator tubular recheado com quartzo, onde foram introduzidas misturas de N₂, NO e CO. Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 973 e 1.123 K, tempos de residência de 0,5 a 1 s, concentrações de NO de 650 a 1.000 ppmv e concentrações de CO de 0,5 a 5 % (v/v).



Foi observado que a conversão do NO aumenta com o incremento do tempo de residência, mas o efeito do aumento na concentração de CO foi bem mais significativo para a conversão do NO. A influência da temperatura na conversão do NO foi pequena dentro do intervalo estudado. Conversões de NO acima de 90% foram alcançadas nos ensaios com concentração inicial de NO igual a 1.000 ppmv, temperatura de 1.073 K, concentração de CO de 5% (v/v) e tempo de residência de 1 s.

2.4.4. Dioxinas e Furanos

As dioxinas e os furanos são definidas quimicamente como dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), existindo cerca de 75 a 135 compostos diferentes, respectivamente. Todos estes compostos são sólidos à temperatura ambiente, com elevados pontos de fusão e ebulição, e apresentando solubilidade limitada em água. Entretanto, apenas 17 desses compostos são de interesse por sua toxicidade. O mais tóxico é a 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo-para-dioxina, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 11.

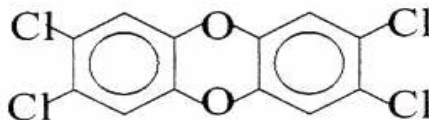


Figura 11: Fórmula estrutural da 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo-para-dioxina

Segundo Addink (1995a) as cinzas volantes (*fly ash*), formadas em processos de incineração, contém carbono residual, diversos compostos orgânicos (precursores), entre eles clorofenóis e propeno, átomos de cloro e íons metálicos (catalisadores) que constituem-se nos ingredientes necessários para a formação das PCDD e dos PCDF. As PCDD e PCDF formam-se através de uma reação heterogênea na superfície das cinzas volantes.

A partir dos elementos necessários para a formação das PCDD e dos PCDF, citados anteriormente, o autor define duas rotas de formação. Em uma delas a formação ocorre a partir dos compostos orgânicos (precursores), que podem já estar presentes na superfície das cinzas volantes, ou serem adsorvidos para a sua superfície a partir da fase gasosa.

A outra rota de formação das PCDD e dos PCDF é denominada "*de novo synthesis*", que envolve a estrutura do carbono residual contido na superfície das cinzas volantes. A decomposição oxidativa do carbono residual, catalisada por íons de Cu e Fe, gera uma série de compostos, entre eles os de PCDD e os PCDF. Experimentos sugerem que as estruturas básicas das PCDD e dos PCDF já estão presentes no carbono residual e são liberadas com a decomposição oxidativa. O autor sugere que o carbono residual contido nas cinzas volantes apresenta propriedades semelhantes às do carvão ativo.

Em outro trabalho, Addink (1995b) cita que o mecanismo preferencial para a formação das PCDD e dos PCDF em incineradores de resíduos sólidos é a partir do carbono residual (*de novo synthesis*). Neste trabalho foram utilizadas cinzas volantes provenientes de incineradores municipais de resíduos sólidos urbanos. Toda a matéria orgânica contida nestas cinzas foi removida através de um fluxo de ar saturado com vapor de água e, posteriormente, foi adicionado 2%, em massa, de carvão ativo à estas cinzas. Esta mistura

(carvão ativo e cinzas volantes) foi colocada em um reator de leito fixo e submetida a um fluxo de nitrogênio e oxigênio, na presença de agentes clorantes (HCl ou Cl₂). Nestas condições o autor concluiu que a faixa ótima de temperatura para a formação das PCDD e dos PCDF situa-se entre 300 e 400°C.

Segundo Griffin (1986) a formação das PCDD/F está intimamente associada à relação entre o cloro e o enxofre (Cl/S) presentes no combustível. A formação das PCDD pode ser avaliada a partir de uma análise termodinâmica. Na reação (41) o benzeno (Bz) atua como o precursor para a formação das PCDD/F.



A reação (41) não é espontânea ($\Delta G > 0$), porém em processos de combustão há a presença de oxigênio, de forma que a reação (42) passa a ser relevante.



A reação (42) ocorre segundo as reações (43) e (44), com a formação de gás cloro (Cl₂), que posteriormente reage com o benzeno.



A reação (43) efetivamente ocorre, sendo chamada de reação Deacon. A formação do gás cloro é favorecida em temperaturas inferiores a 520°C. Nos combustíveis que apresentam quantidade significativa de enxofre, a reação de Griffin (45) passa a ser relevante. A Figura 12 apresenta as concentrações de equilíbrio do gás cloro para as reações (43) e (45).

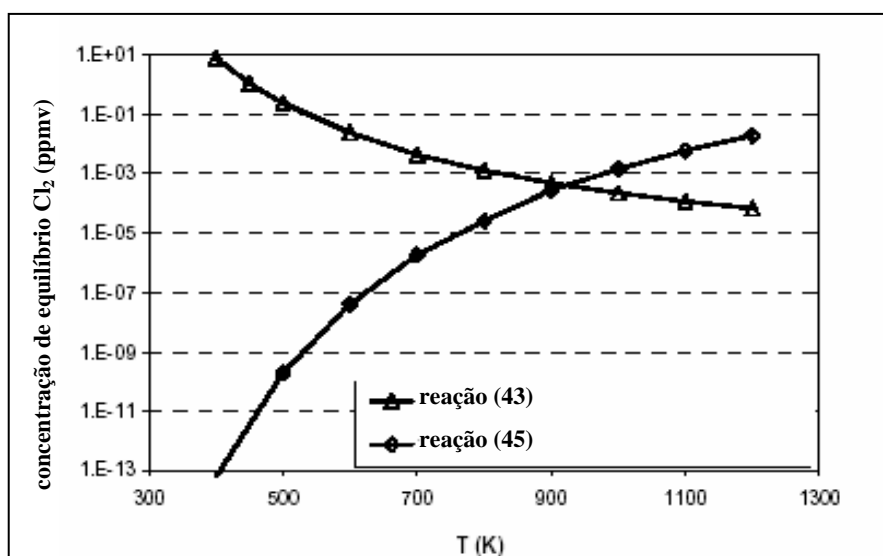


Figura 12: Equilíbrio das reações (43) e (45) (Fonte: Duo, 2004)

Desta forma, em combustíveis com baixa taxa Cl/S (<0,1) o gás cloro (Cl_2) produzido na região de formação das PCDD/F ($300^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$), através da reação (43), é consumido na reação (45) para a formação de ácido clorídrico (HCl). Devido a menor atividade do ácido clorídrico para a substituição do cloro no anel aromático há uma inibição na formação das PCDD/F. A Figura 13 apresenta um esquema simplificado para a formação das PCDD/F.

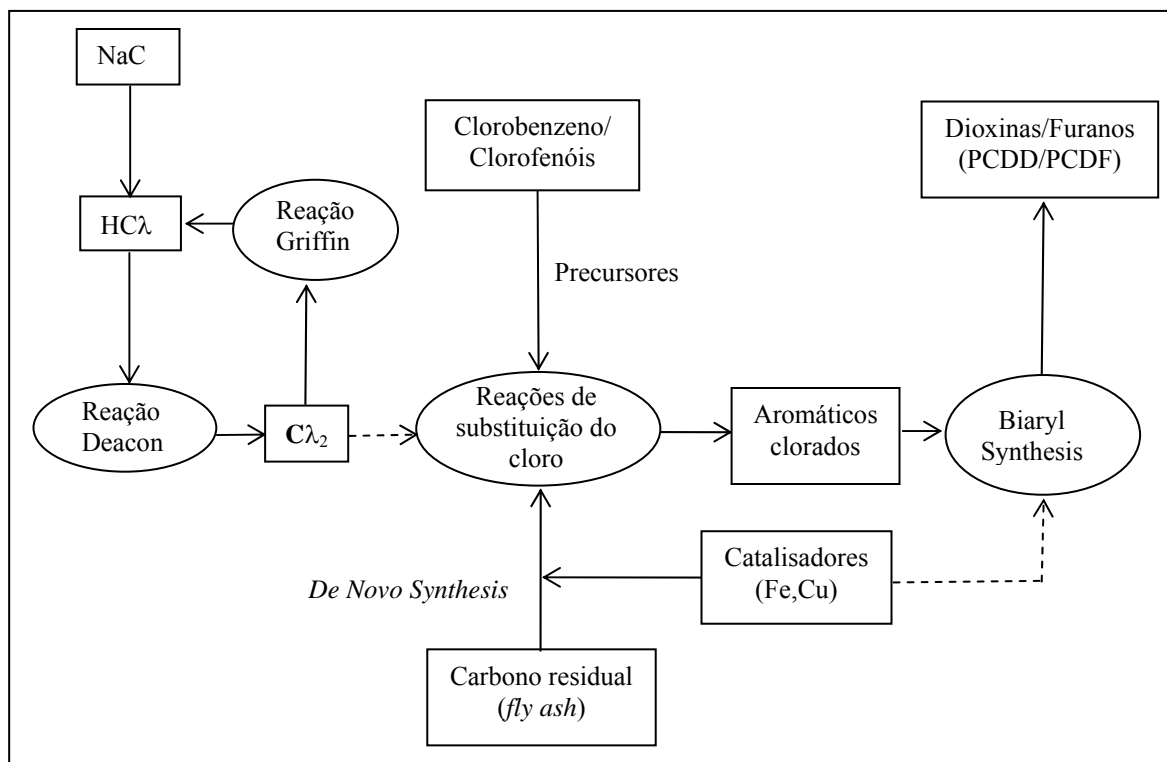


Figura 13: Representação da rota de formação das PCDD e dos PCDF

Pandompam (1997) utilizou um incinerador piloto (50 kg/h) para avaliar a formação das PCDD/F durante a combustão de resíduos da indústria de papel e celulose. As amostragens foram realizadas na entrada do sistema de limpeza dos gases, com temperatura em torno de 300°C . Os resíduos constituem-se basicamente de serragem e galhos de poda. O objetivo principal do trabalho era avaliar a relação da concentração de cloro na alimentação com a formação das PCDD/F. Os experimentos foram divididos em duas categorias: na primeira o resíduo era alimentado diretamente no incinerador, enquanto na segunda categoria o resíduo era impregnado com até 1% (base seca) de NaCl antes de ser alimentado. A taxa de alimentação, o tipo de resíduo alimentado, a temperatura da 1ª câmara de combustão, a temperatura da zona de amostragem e a concentração de oxigênio no gás efluente foram os parâmetros considerados relevantes para a avaliação da formação das PCDD/F. Todos estes parâmetros, exceto o tipo de resíduo alimentado, mantiveram-se relativamente constantes ao longo das análises, conforme apresentado na Tabela 11. Desta forma as concentrações encontradas para as PCDD/F estão associadas somente ao tipo de resíduo alimentado, ou ainda, a concentração de cloro presente no resíduo.

Tabela 11: Resultados da concentração das PCDD/F em experimentos com resíduos de madeira

Parâmetros de Operação		resíduo	resíduo impregnado
Alimentação	[kg/h]	51	59
Umidade	[% p/p]	48	54
Temperatura 1ª câmara de combustão*	[°C]	833	830
O ₂ **	[%]	13	15
CO**	[ppm]	11	22
CO ₂ **	[%]	5	10
NO _x **	[ppm]	69	136
Cloro**	[% p/p]	0,007	0,76
HCl**	[ppm]	1,4	55,3
Resultados obtidos nos experimentos			
ΣPCDD	[ng/Nm ³]	0,3	54±11
ΣPCDF	[ng/Nm ³]	0,3	106±12
ΣPCDD/F (TEQ)	[ng/Nm ³]	0,02	3,2±0,6

*região de maior temperatura do equipamento

** base seca, corrigidos para 11% O₂

O resíduo avaliado possui concentrações extremamente baixas de enxofre em sua composição (<0,03%; base seca), de forma que a taxa Cl/S, para o resíduo impregnado com NaCl, é alta (≈25). A temperatura na região de amostragem favorece a formação de gás cloro, segundo a reação (43). A concentração de ácido clorídrico encontrada no experimento realizado com o resíduo impregnado com NaCl ficou abaixo da prevista pela concentração de cloro no resíduo. Os resultados obtidos pelo autor confirmam que as PCDD/F são formadas a partir do cloro inorgânico (NaCl), e que de fato ocorre a volatilização deste sal em temperaturas próximas a 800°C.

2.4.5. Redução nas Emissões de Dioxinas e Furanos

Buekens (1998), com base nas informações disponíveis até a data de publicação de seu artigo, compilou uma revisão a respeito das técnicas para: (i) a remoção das PCDD e dos PCDF dos gases de combustão; (ii) o tratamento das cinzas volantes com o objetivo de eliminar as PCDD e os PCDF; (iii) a prevenção da formação das PCDD e dos PCDF na zona de tratamento dos gases de combustão; (iv) o controle da combustão para minimizar a formação das PCDD e dos PCDF e (v) o controle da composição e propriedades do resíduo.

As técnicas para a remoção das PCDD e dos PCDF dos gases de combustão baseiam-se no escoamento destes gases por leitos de carvão ativo ou de catalisadores (unidades similares às utilizadas para a minimização da formação de NO_x). Com a utilização de leitos de carvão ativo, a concentração das PCDD e dos PCDF ficou abaixo dos limites máximos permitidos de emissão, com uma boa margem de segurança. Entretanto, esta técnica gera um significativo aumento nos custos de incineração do resíduo, principalmente em função da necessidade da troca periódica do leito de adsorção (carvão ativo). A disposição final do carvão ativo exausto, com as PCDD e dos PCDF adsorvidos em sua superfície, constitui-se em outro problema. A utilização do leito recheado com catalisador ainda não apresentou resultados operacionais convincentes.

As técnicas para o tratamento das cinzas volantes, com o objetivo de decompor as PCDD e os PCDF, constituem-se em submetê-las a um tratamento térmico. Nestas técnicas,

as cinzas volantes são submetidas a um tratamento térmico em atmosfera oxidante ou inerte, em temperaturas de exposição variando entre 300 e 1.500 °C, com tempos de residência entre 4 min e 2h. Este tipo de técnica apresenta altos índices de decomposição (em torno de 90%) das PCDD e dos PCDF contidos nas cinzas volantes. Porém, o consumo de energia, quando utilizada a energia elétrica, eleva sensivelmente os custos de incineração do resíduo.

As técnicas apresentadas pelo autor, para a prevenção na formação das PCDD e dos PCDF na zona de tratamento dos gases de combustão dos incineradores de resíduos sólidos são: (i) o controle do perfil temperatura-tempo de residência na zona de tratamento dos gases de combustão; (ii) a separação das cinzas volantes à altas temperaturas; (iii) a retirada das cinzas volantes incrustadas nas paredes do equipamento; (iv) a injeção de aditivos inorgânicos (compostos sulfurados, adsorventes alcalinos, amônia, peróxido de hidrogênio e ozônio) e (v) a injeção de inibidores da atividade catalítica das cinzas volantes (etanolaminas, por exemplo).

A técnica de controle da combustão para minimizar a formação das PCDD e dos PCDF diz respeito a parâmetros de processo que devem ser monitorados rigorosamente para que a combustão do resíduo seja eficiente e, conseqüentemente, ocorra uma diminuição na formação dos reagentes ou dos precursores nas zonas de combustão.

A técnica de controle da composição do resíduo refere-se a métodos para identificar e segregar compostos, contidos no resíduo a ser alimentado no equipamento de incineração, que favoreçam a formação das PCDD e dos PCDF.

2.5. APLICAÇÕES DAS CINZAS GERADAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DE COURO

Diversas aplicações são propostas para as cinzas geradas no processo de tratamento térmico de resíduos de couro. Podem ser utilizadas como matéria prima na produção de ligas Fe-Cr, como fonte de cromo para a produção do sulfato básico de cromo, principal sal usado no curtimento de peles, ou ainda para a produção de ácido crômico, insumo da indústria de galvanoplastia.

Os produtos a base de cromo são produzidos a partir do minério de cromita. A substituição da cromita pela cinza gerada no tratamento térmico de resíduos de couro é a idéia principal para a sua aplicação em outros processos produtivos. A Figura 14 apresenta um fluxograma esquemático sobre a produção de alguns compostos de cromo a partir da cromita.

Segundo Carneiro (2002) as ligas Fe-Cr são produzidas a partir da cromita, e são classificadas em dois tipos: de baixo teor de carbono e de alto teor de carbono. As reações para a produção de ambos os tipos de liga se processam a temperaturas em torno de 1.700°C.

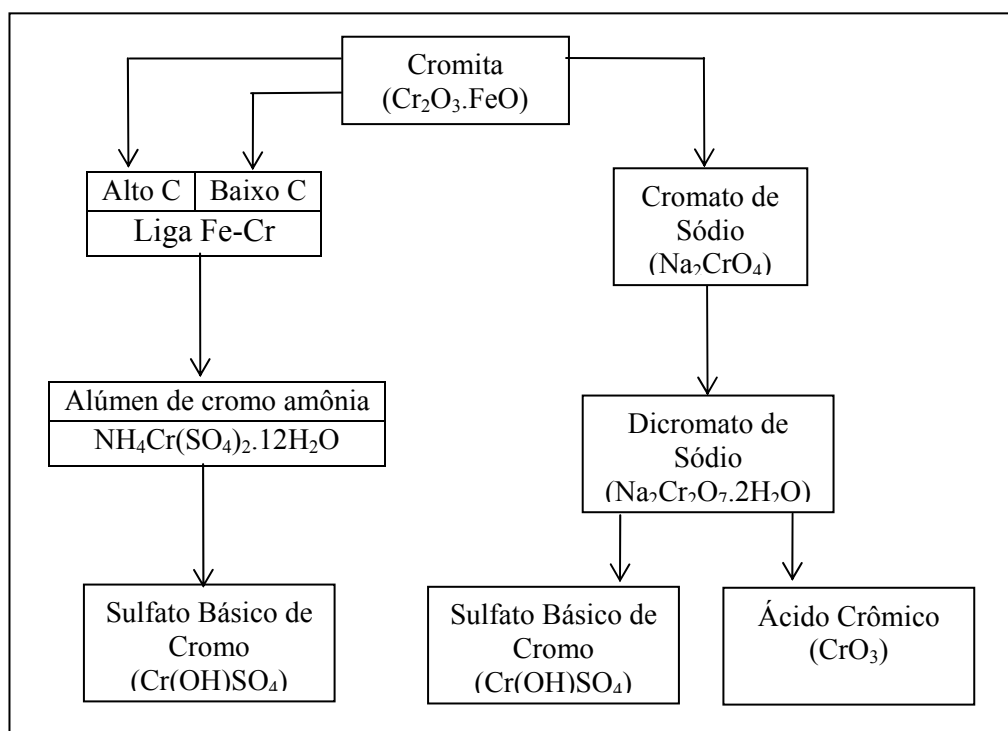


Figura 14: Produção de compostos a base de cromo

As ligas de baixo teor de carbono podem ser obtidas a partir da redução do óxido de cromo na presença de silício ou alumínio, segundo as reações (46) e (47).



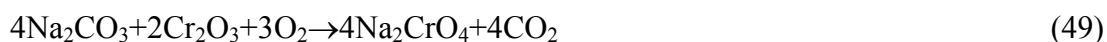
As ligas de alto teor de carbono podem ser obtidas a partir da redução do óxido de cromo na presença de carbono, segundo a reação (48).



O sulfato básico de cromo pode ser obtido a partir do tratamento de ligas Fe-Cr com sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄) e ácido sulfúrico. Em uma etapa intermediária ocorre a formação do alúmen de cromo amônia.

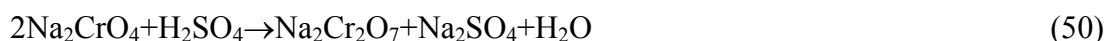
A produção de ligas Fe-Cr a partir das cinzas geradas no processo de incineração de resíduos de couro é atraente pois não envolve etapas de oxidação, e conseqüentemente não ocorre a formação de Cr (VI). Os interferentes em maior concentração na cinza (Al, Si) são transferidos para a escória gerada na etapa de redução do cromo. Todavia a presença de fósforo na cinza pode diminuir a qualidade da liga.

O processo clássico para a produção de cromato de sódio ocorre em uma faixa de temperatura entre 1.100 e 1.200°C, segundo a reação (49). Cal e dolomita são adicionadas à reação com o objetivo de aumentar a porosidade da mistura reagente.



O carbonato de sódio pode ser substituído por hidróxido de sódio ou nitrato de sódio na reação (49), o que ocasiona uma diminuição na temperatura da reação (700-800°C), devido ao menor ponto de fusão destes compostos.

Em uma etapa seguinte ocorre a lixiviação do cromato de sódio com posterior adição de ácido sulfúrico para a formação do dicromato de sódio, segundo a reação (50). A separação dos cristais de dicromato de sódio permite a obtenção de um produto com elevada pureza.



A obtenção do sulfato básico de cromo ocorre pode ser realizada a partir da redução do dicromato de sódio, em meio ácido, na presença de glicose, segundo a reação (51).



Estudos com cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro confirmaram a possibilidade da sua utilização com matéria prima para a produção de sulfato básico de cromo.

Vieira (2004) apresentou os resultados de uma pesquisa sobre a utilização da cinza gerada na planta piloto utilizada neste trabalho, para a produção de cromato de sódio. Os ensaios foram realizados utilizando carbonato de sódio como fundente. Os fatores investigados foram: a temperatura de reação, a taxa de aquecimento do forno, o tempo de reação, a vazão de ar e a quantidade de dolomita (carga de forno). A partir das variáveis selecionadas identificaram-se como parâmetros importantes à temperatura de reação e a taxa de aquecimento. As condições de operação do processo de produção de cromato de sódio foram otimizadas. Os experimentos indicaram que o ponto ótimo de operação foi a 1.200°C, onde o grau de oxidação do cromo foi superior a 96% para as cinzas coletadas no ciclone e de 99,5% para as cinzas coletadas no reator de gaseificação.

Pereira (2006) utilizou a cinza coletada no reator de gaseificação da planta piloto usada neste trabalho para avaliar o seu desempenho para a produção de sulfato básico de cromo. Todavia os experimentos foram realizados na presença de hidróxido de sódio como fundente. As condições experimentais otimizadas são: temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 min, vazão de ar de 75L/h e taxa (p/p) Cr/NaOH de 1/7. Nestas condições os resultados indicaram um grau de oxidação do cromo em torno de 83% e os valores de basicidade do sulfato básico de cromo ficaram entre 42 e 56%.

A produção de sulfato básico de cromo a partir do cromato de sódio, utilizando o hidróxido de sódio como fundente, diminui significativamente a temperatura de reação, em relação à faixa observada nos ensaios realizados com carbonato de sódio. Esta característica diminui os custos operacionais do processo. Todavia em ambas as rotas há a geração de uma torta contaminada com Cr (VI), na etapa de lixiviação do cromato de sódio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada uma descrição da planta piloto para a gaseificação e combustão do resíduo sólido da indústria calçadista, a caracterização do resíduo, o sistema de monitoramento da planta piloto, bem como as metodologias de análise que foram utilizadas neste trabalho.

3.1. PLANTA PILOTO

A planta piloto, apresentada nas Figuras 15 a 18, bem como no Anexo 1, emprega um processo de que caracteriza-se por conduzir a destruição dos resíduos orgânicos em etapas de gaseificação e combustão combinadas (GCC). A potência térmica nominal da planta é 350kW (≈ 300.000 kcal/h).

A seguir é feita uma descrição dos equipamentos da planta piloto. No Anexo 2 é apresentada às vistas superior e lateral dos reatores de gaseificação (RG) e oxidação (RO). No projeto inicial da planta piloto não havia o sistema semi-automático de alimentação (2), apresentado na Figura 18. Desta forma, os resultados deste trabalho foram obtidos em experimentos com alimentação manual, ou seja, o resíduo era alimentado em intervalos de aproximadamente 2 minutos, conforme apresentado na Figura 15.



Figura 15: Alimentação manual do resíduo



Figura 16: Vista da parte inferior do reator de gaseificação e zona primária de combustão (1.cinzeiro; 2.ar primário; 3.grelha; 4. zona de redução; 5.injeção do agente de gaseificação (ar); 6.ar terciário)



Figura 17: Vista do reator de oxidação (1.zona secundária de combustão; 2.zona terciária de combustão; 3.zona quaternária de combustão; 4.queimador)

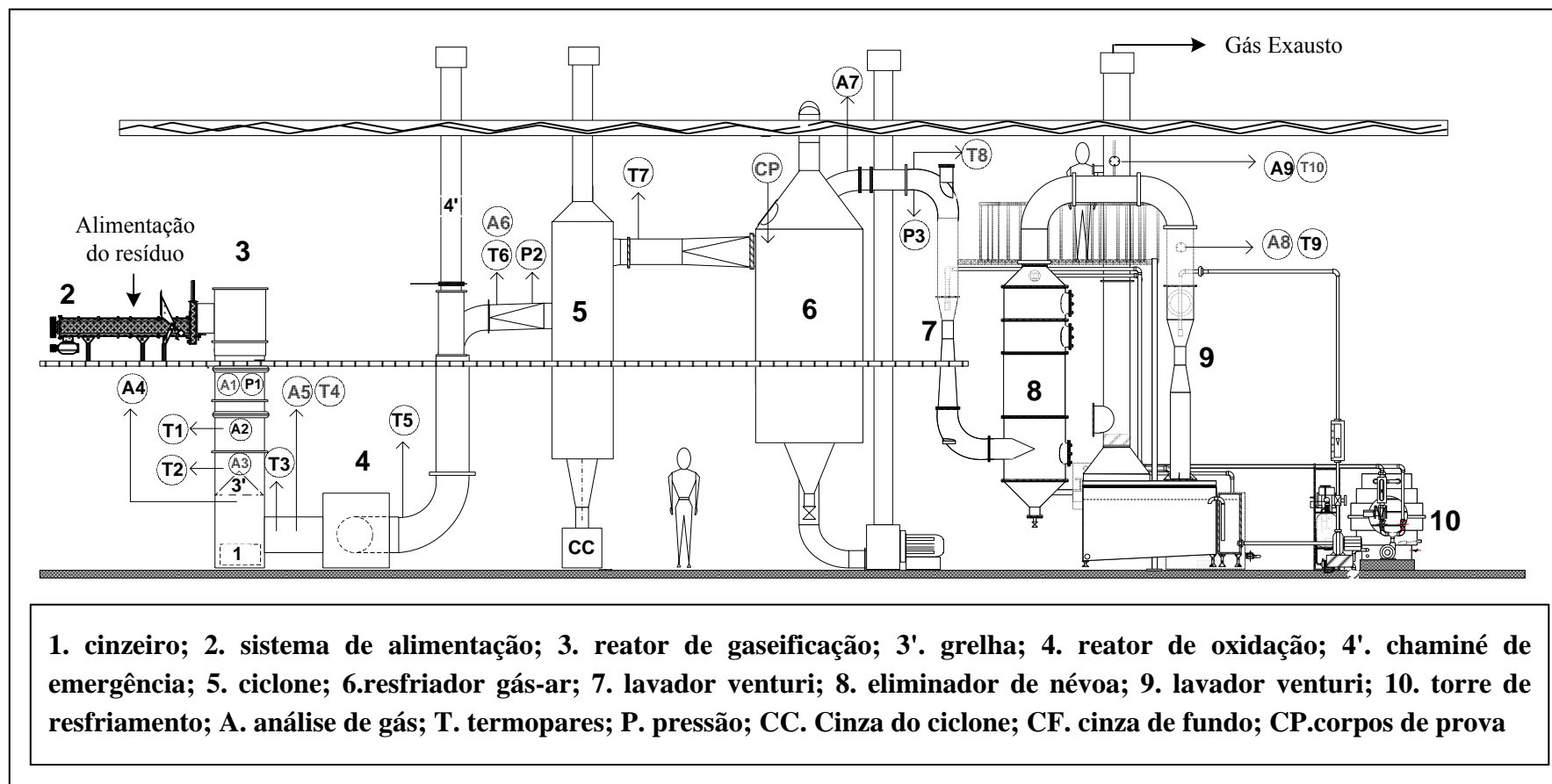


Figura 18: Planta piloto para a incineração de resíduos da indústria Coureiro-Calçadista

3.1.1 Reator de Gaseificação (RG)

No reator de gaseificação (RG), mostrado esquematicamente na Figura 19, ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda de matéria volátil, a injeção do agente gaseificante (ar) e a produção do gás combustível.

A região superior do reator de gaseificação (câmara de alimentação), apresentada na Figura 15 e no Anexo 2, foi projetada para receber o resíduo que será processado na planta piloto. Esta câmara, com volume de $0,250 \text{ m}^3$, é hermeticamente fechada através de uma tampa externa e de uma interna. A exaustão dos gases presentes na câmara de alimentação é feita através da sucção pelo ventilador (2), apresentado no Anexo 2, que os envia para a zona de combustão terciária. Com este sistema de sucção a câmara de alimentação opera com pressão interna negativa (vácuo).

Por ser um gaseificador co-corrente (*downdraft gasifier*) o resíduo é alimentado a partir do topo, enquanto o agente de gaseificação é introduzido na parte lateral do reator, conforme apresentado na Figura 16. O gaseificador possui 4 zonas distintas. Na região superior (zona de secagem) ocorre a perda de umidade, na zona de pirólise ocorre a liberação da matéria volátil presente no resíduo, na zona de reação ocorre a injeção do agente de gaseificação, enquanto que na zona de redução ocorrem as reações (1), (2) e (3) para a formação do gás combustível. O gaseificador é revestido internamente com material refratário (sílica-alumina), e possui volume total de $0,660 \text{ m}^3$. Neste reator está instalado um queimador para a partida da planta. A vazão do agente de gaseificação (ar) é medida a através da pressão diferencial determinada por um tubo de Pitot.

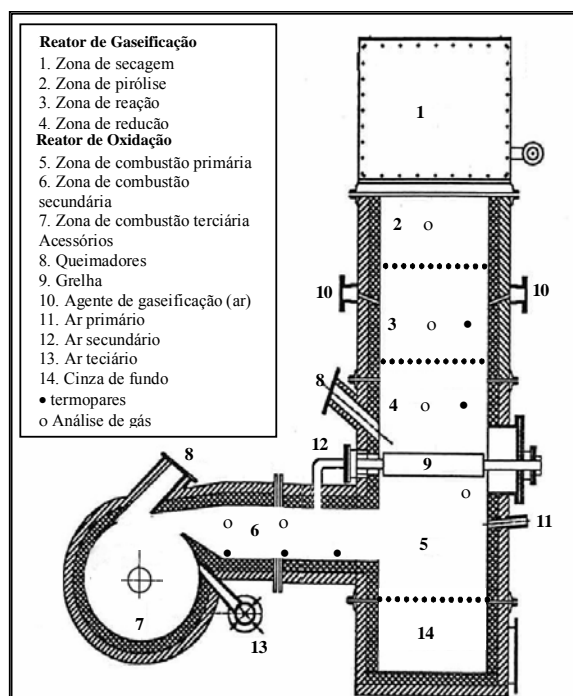


Figura 19: Gaseificador e reator de oxidação

3.1.2 Reator de Oxidação (RO)

Este reator recebe o ar primário, secundário e terciário para a oxidação do gás combustível. O volume total do reator de oxidação é de $0,730 \text{ m}^3$, sendo dividido em 4 zonas descritas, segundo a Figura 19, a seguir:

3.1.2.1 Zona de Combustão Primária

A zona de combustão primária (5), com volume total de $0,160 \text{ m}^3$, está localizada abaixo da grelha basculante (9), que atua como suporte do leito. Nesta câmara há uma expansão e o início da combustão dos gases combustíveis provenientes da zona de redução (4). A injeção do ar primário de combustão (11) é realizada nesta zona do reator. Abaixo desta zona está localizado o cinzeiro (14), com volume total de $0,110 \text{ m}^3$, onde são recolhidas as cinzas com maior granulometria.

3.1.2.2 Zona de Combustão Secundária (*Mix*)

O ar secundário, pré-aquecido pela passagem através da grelha, é injetado através de dutos distribuídos (12) na seção inicial desta zona, que possui diâmetro de $0,27 \text{ m}$ e comprimento de $0,74 \text{ m}$. Nesta zona ocorre um aumento da turbulência dos gases provenientes do reator de gaseificação com o objetivo de aumentar a eficiência da combustão.

3.1.2.3 Zona de Combustão Terciária

A zona de combustão terciária (7) possui formato cilíndrico com diâmetro de $0,97 \text{ m}$ e comprimento de $0,62 \text{ m}$, sendo revestida com material refratário. É projetada para garantir a combustão completa dos gases combustíveis formados no reator de gaseificação. Possui um queimador de pós combustão (8) que é utilizado na partida do equipamento. A saída dos gases de combustão ocorre horizontalmente no centro desta zona. Nesta zona ocorre a injeção do ar terciário (13).

3.1.2.4 Zona de Combustão Quaternária

A etapa final de combustão ocorre na zona de combustão quaternária. Esta zona possui formato cilíndrico com diâmetro de $0,42 \text{ m}$ e comprimento de $1,70 \text{ m}$. Está localizada a jusante da zona de combustão terciária.

3.1.3 Sistema de Controle de Emissões da Planta Piloto (SCE)

Este sistema é composto pelos equipamentos descritos a seguir:

3.1.3.1 Ciclone (CI)

O ciclone, apresentado na Figura 18, recebe o gás exausto da zona quaternária de combustão, sendo revestido externamente por uma camisa para a dissipação térmica (convecção natural). Para o dimensionamento deste equipamento foram usadas as relações

apresentadas em Perry (1999). A eficiência de coleta de um ciclone é determinada a partir do seu diâmetro de corte (D_c), expresso em μm , através da equação (52), enquanto a perda de carga (ΔP_i), em mmH_2O , pode ser obtida através da equação (53).

$$D_c = \sqrt{\frac{9\mu_{\text{gás}}B_c}{3,14.N_g v_{in}(\rho_p - \rho_g)}} \cdot 10^{-4} \quad (52)$$

$$\Delta P_i = 0,0223\rho_g v_{in}^2 \quad (53)$$

onde:

$\mu_{\text{gás}}$: viscosidade absoluta do gás (P)

B_c : dimensão de entrada do ciclone (cm)

N_g : número de rotações

v_{in} : velocidade de entrada do gás no ciclone (cm/s)

ρ_p : massa específica da partícula (g/cm^3)

ρ_g : massa específica do gás (g/cm^3).

Os parâmetros de projeto utilizados para o dimensionamento do ciclone estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do ciclone

Parâmetros de projeto	Valores Nominiais
Alimentação de resíduo (kg/h)	100
O_2 (%v/v)	11
$Q_{\text{gás}}$ (Nm^3/h)	1.110
$T_{\text{entrada gás}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	1.000
Propriedades	
ρ_g (g/cm^3)	$2,77 \cdot 10^{-4}$
ρ_p (g/cm^3)	0,80
$\mu_{\text{gás}}$ (P)	$5,62 \cdot 10^{-4}$
B_c (cm)	19,2
N_g	4

A principal variável para a definição da eficiência de um ciclone é a velocidade de entrada do gás (v_{in}). A elevação da velocidade de entrada do gás implica em uma melhor eficiência de coleta, porém aumenta a perda de carga do equipamento. A faixa recomendada para a velocidade de entrada é entre 6 e 21 m/s. Para o projeto foi estabelecida a velocidade de entrada de 1.950 cm/s. A partir dos valores nominiais aplicados no projeto, o diâmetro de corte previsto é de 22,3 μm e uma eficiência de coleta de 99,9% para partículas maiores que 200 μm , enquanto a perda de carga esperada é de 23,5 mmH_2O . A Figura 20 apresenta as dimensões básicas do ciclone.

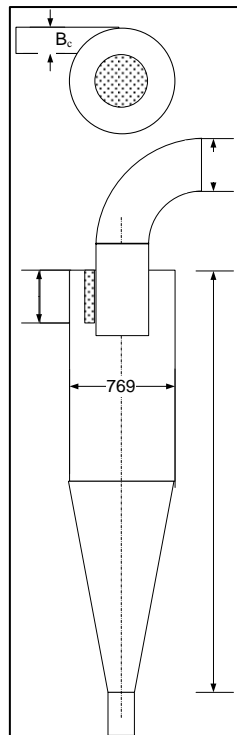


Figura 20: Dimensões básicas do ciclone (todas as medidas em mm)

3.1.3.2 Resfriador Gás-Ar (RF)

O resfriador gás-ar, apresentado na Figura 18, possui a função de diminuir a temperatura dos gases provenientes do ciclone. O resfriador é constituído de dois cilindros verticais concêntricos. Entre os cilindros estão dispostas aletas longitudinais com a função de aumentar a área de transferência de calor entre os gases e o ar que escoar no espaço anular.

Segundo Kreith (1991) a dissipação de calor por uma aleta de comprimento finito, com perda de calor insignificante pela extremidade, pode ser estimada pela equação (54).

$$q_{aleta} = \sqrt{h_{ext} \cdot P \cdot k \cdot A} \cdot (T_{sup} - T_{\infty}) \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{h_{ext} \cdot P}{kA}} \cdot L\right) \quad (54)$$

onde:

h_{ext} : coeficiente de película externo (kcal/hm²°C)

P: perímetro da aleta (m)

k: condutividade térmica (kcal/h.m.°C)

A: área da seção transversal da aleta (m²)

T_{sup} : temperatura da superfície da aleta (°C)

T_{∞} : temperatura do meio externo (°C)

L: comprimento da aleta (m).

O coeficiente de película externo, para fluidos em escoamento turbulento ($Re > 6000$; $Pr > 0,7$), pode ser determinado a partir da equação (55).

$$h_{ext} = 0,023 \cdot c_p \cdot G \cdot Re^{-0,2} \cdot Pr^{\frac{2}{3}} \quad (55)$$

onde:

c_p : calor específico (kcal/kg°C)

G : fluxo mássico (kg/hm²)

Re : número de Reynolds (adimensional)

Pr : número de Prandtl (adimensional)

A temperatura da superfície (T_{sup}) foi obtida a partir da temperatura média logarítmica (DMLT), definida na equação (56). A temperatura do meio externo é a média entre a temperatura de entrada e saída do ar.

$$DMLT = \frac{\Delta T_q - \Delta T_f}{\ln\left(\frac{\Delta T_q}{\Delta T_f}\right)} = \frac{(T_{entrada\ gás} - T_{saída\ ar}) - (T_{saída\ gás} - T_{entrada\ ar})}{\ln\left(\frac{(T_{entrada\ gás} - T_{saída\ ar})}{(T_{saída\ gás} - T_{entrada\ ar})}\right)} \quad (56)$$

Os parâmetros de projeto utilizados para o dimensionamento do resfriador gás-ar estão apresentados na Tabela 13. O perímetro da aleta é definido pela equação (57), a sua área pela equação (58), enquanto o seu comprimento é determinado pela equação (59), onde W , t e r são a largura da aleta, a espessura da aleta e o raio do resfriador, respectivamente.

$$P = 2 \cdot (W+t) \approx 2 \cdot W \quad (57)$$

$$A = W \cdot t \quad (58)$$

$$L = r_{ext} - r_{int} \quad (59)$$

Tabela 13: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do resfriador gás-ar

Parâmetros de projeto	Valores Nominais
Alimentação de resíduo (kg/h)	100
O ₂ (%v/v)	11
Q _{gás} (Nm ³ /h)	1.110
Q _{ar} (kg/h)	10.000
T _{entrada gás} (°C)	800
Propriedades	
c_{par} (kcal/(kg.°C))	0,240
Re	26.970
Pr	0,72
G (kg/h.m ²)	32.488
k (kcal/h.m.°C)	36

A partir dos valores nominais aplicados no projeto do resfriador gás-ar, a temperatura prevista de saída do gás e do ar são 302°C e 93°C, respectivamente. O coeficiente de película externo calculado, a partir da equação (55), foi de 29,07 kcal/(h.m².°C). A Figura 21 apresenta as dimensões básicas do resfriador gás-ar.

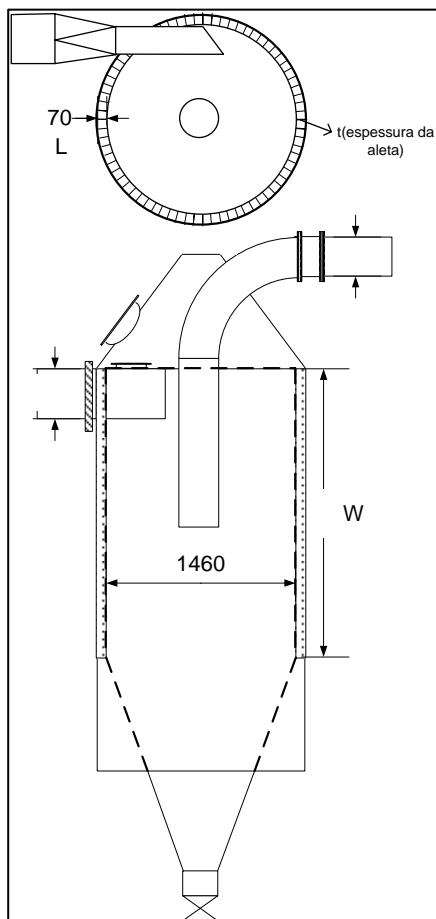


Figura 21: Dimensões básicas do resfriador gás-ar (todas as medidas em mm)

3.1.3.3 Lavador Venturi (LV) e Eliminador de Névoa

O fluxo gasoso que deixa o resfriador gás-ar escoar para um lavador tipo venturi (7), seguido por um eliminador de névoa (8), e finalmente passa por um segundo lavador venturi (9), apresentados na Figura 18. Os lavadores venturi têm como principal função abater as partículas que não foram retidas no ciclone. Na água, usada como líquido de lavagem, ocorre a adição de uma base (NaOH) para a neutralização dos gases ácidos (SO₂ e HCl) formados no processo. A neutralização dos gases ácidos ocorre segundo as reações (60), (61) e (62). O monitoramento da solução alcalina é feito através do controle do pH da solução de fundo do eliminador de névoa (8). De acordo com a diminuição do pH é adicionado NaOH ao circuito fechado de lavagem dos gases ácidos.





A Figura 22 apresenta dados de solubilidade em água de alguns gases presentes na corrente afluyente do lavador venturi (7), em função da temperatura.

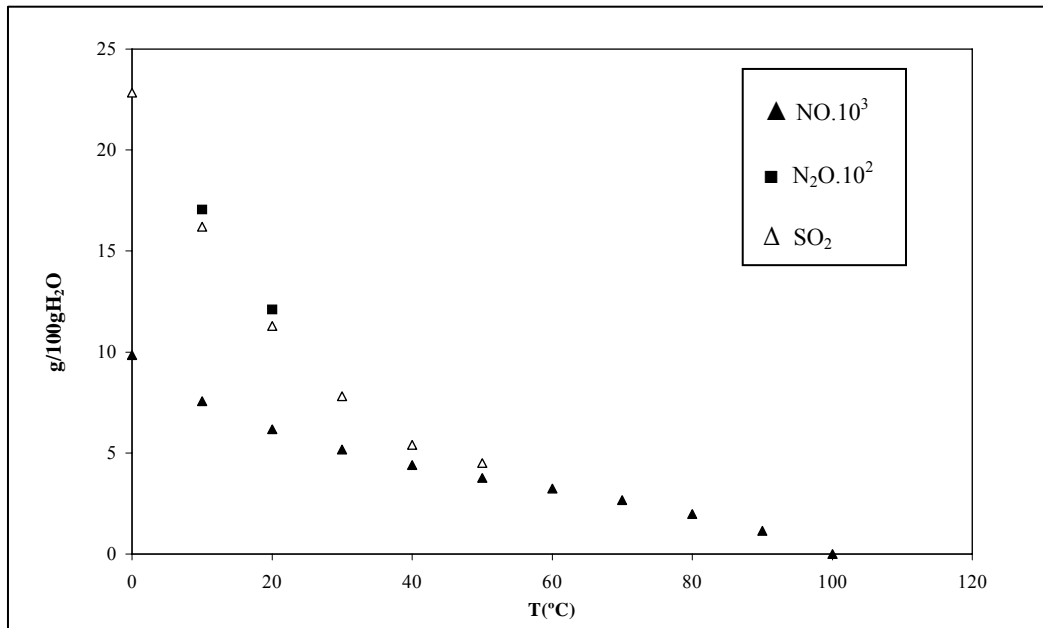


Figura 22: Solubilidade de gases em água (Perry, 1999)

A eficiência de remoção de partículas em um lavador tipo venturi está associada à perda de carga (ΔP) que ocorre na garganta do equipamento. A eficiência de remoção é função de diversas variáveis, entre elas, o diâmetro e a densidade da partícula, a viscosidade e a tensão superficial do líquido de lavagem, a razão gás-líquido e a velocidade do fluxo gasoso na garganta.

Gonçalves (2001) apresenta várias relações empíricas para estimar a perda de carga (ΔP) em lavadores tipo venturi. A equação (63) foi utilizada para definir a perda de carga, em mmH₂O, do lavador venturi.

$$\Delta P = 19,4 \cdot 10^3 \rho_{gás} \cdot u_{gás}^2 \cdot A^{0,133} \cdot \left(\frac{Q_{liq}}{Q_{gás}} \right)^{0,78} \quad (63)$$

onde:

$\rho_{gás}$: massa específica do gás (g/cm³)

u_g : velocidade do gás na garganta (m/s)

A: área da garganta do venturi (m²)

Q_{liq} : vazão do líquido de lavagem (m³/h)

$Q_{gás}$: vazão do gás (m³/h).

A avaliação da eficiência de remoção (E_R) no lavador venturi foi realizada a partir da metodologia proposta em Heumann (1997). Segundo o autor a eficiência de remoção é determinada pela equação (64).

$$1 - E_R = \exp\left(-K \cdot \frac{7.480 \cdot Q_{liq} \cdot \psi}{Q_{gás}}\right) \quad (64)$$

Os valores da constante K podem variar de 0,12 a 0,20. No dimensionamento do equipamento foi utilizado o valor mais conservativo para a constante K, ou seja, 0,12. O parâmetro de impacto (ψ) pode ser determinado pela equação (65). Segundo Pak (2006) o diâmetro da gota (D_g) pode ser estimado a partir da equação (66).

$$\psi = \left(1 + \frac{2 \frac{10^4 \cdot \mu_{gás}}{0,499 \rho_{gás} \sqrt{\frac{8RT}{3,14M} \cdot 100}}}{D_p} \left(1,23 + 0,41 \exp\left(- \frac{0,44 D_p}{\frac{10^4 \cdot \mu_{gás}}{0,499 \rho_{gás} \sqrt{\frac{8RT}{3,14M} \cdot 100}}} \right) \right) \right) (\rho_p - \rho_{gás}) \frac{(D_p \cdot 10^{-4})^2 u_{liq}}{18 \cdot 10^{-6} \mu_{liq} D_g} \quad (65)$$

$$D_g = \frac{4,2 \cdot 10^{-2} + 5,65 \cdot 10^{-3} \left(\frac{10^3 \cdot Q_{liq}}{Q_{gas}} \right)^{1,922}}{10^{-6} u_{liq}^{1,602}} \quad (66)$$

onde:

$\mu_{gás}$: viscosidade absoluta do gás (P)

$\rho_{gás}$: massa específica do gás (g/cm^3)

R: constante dos gases ideais (J/mol.K)

T: temperatura do gás (K)

M: peso molecular (g/mol)

D_p : diâmetro da partícula (μm)

u_{liq} : velocidade do líquido de lavagem (m/s)

μ_{liq} : viscosidade absoluta do líquido de lavagem (P)

D_g : diâmetro da gota (μm).

Conforme citado anteriormente houve a inclusão de um segundo lavador venturi (9) a planta piloto. O dimensionamento deste equipamento foi realizado segundo a mesma metodologia aplicada ao lavador venturi (7).

Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros de projeto para o dimensionamento dos lavadores venturi.

Tabela 14: Parâmetros de projeto para o dimensionamento dos lavadores venturi

Parâmetros de projeto	Valores Nominais	
	Lavador venturi (7)	Lavador venturi (9)
Alimentação de resíduo (kg/h)	100	70
O ₂ (%v/v)	11	11
Q _{gás} (Nm ³ /h)	1.110	600
Q _{gás} (m ³ /h)	2.330	730
Q _{liq} (m ³ /h)	3,0	7,0
u _{gás} (m/s)	28,5	9,0
u _{liq} (m/s)	18,8	34,2
T _{entrada gás} (K)	573	333
A _{garganta} (m ²)	2,27.10 ⁻²	2,27.10 ⁻²
P _{liq} (kgf/cm ²)	3,0	7,0
Propriedades		
ρ _{gás} (g/cm ³)	6,17.10 ⁻⁴	1,06.10 ⁻³
μ _g (P)	2,93.10 ⁻⁴	2,00.10 ⁻⁴
ρ _{liq} (g/cm ³)	1	1
μ _{liq} (P)	10 ⁻³	10 ⁻³
ρ _p (g/cm ³)	0,8	0,5
R(J/mol.K)	8,314	8,314
M(g/mol)	29,0	29,0

No lavador venturi (7) o diâmetro da gota previsto é de 463 μm, enquanto a perda de carga esperada é de 32,7 mmH₂O. Com o aumento da pressão e da vazão do líquido de lavagem no lavador venturi (9), ocorre uma depressão (*draft*) na seção de entrada deste equipamento (Cheremisinoff, 1993). A depressão prevista no lavador venturi (9), segundo a metodologia apresentada por Cheremisinoff, é de 38,1 mmH₂O.

Velocidades do gás abaixo de 3m/s e alturas do equipamento entre 3 e 4 vezes o diâmetro são recomendadas para a remoção de gotas formadas em lavadores venturi. A Tabela 15 apresenta os parâmetros de projeto aplicados no eliminador de névoa (8).

Tabela 15: Parâmetros de projeto para o dimensionamento do eliminador de névoa

Parâmetros de projeto	Valores Nominais
Alimentação de resíduo (kg/h)	100
O ₂ (%v/v)	11
T _{entrada gás} (°C)	60
Q _{gás} (Nm ³ /h)	1.110
Q _{gás} (m ³ /h)	1.350
u _{gás} (m/s)	0,56

A Figura 23 apresenta a variação da eficiência de remoção (E_R) em função do diâmetro da partícula (D_p). A eficiência de remoção foi calculada, para cada diâmetro de partícula, através das equações (64), (65) e (66).

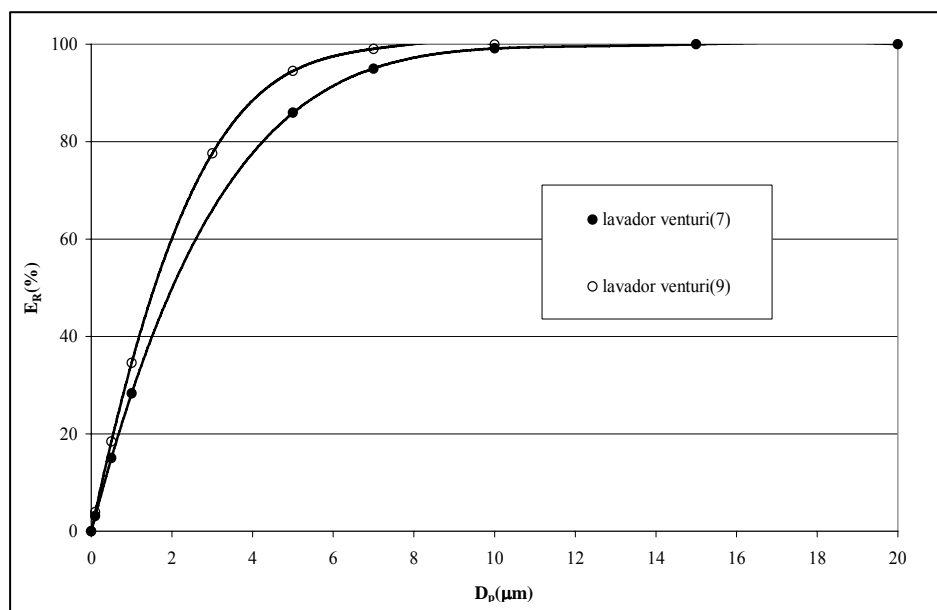


Figura 23: Eficiência de remoção de partículas nos lavadores venturi

A Figura 24 mostra as dimensões básicas dos lavadores venturi projetados para a planta piloto.

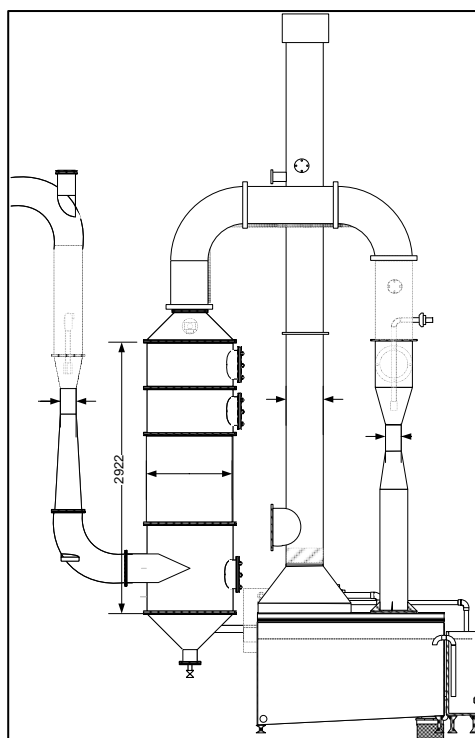


Figura 24: Dimensões básicas dos lavadores venturi (todas as medidas em mm)

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

A caracterização do resíduo foi feita a partir da coleta de três amostras aleatórias, recolhidas junto a uma central de resíduos do setor calçadista. Os componentes presentes no

resíduo recebido pela central foram classificados segundo sua participação percentual na massa total. Os valores estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Composição do resíduo sólido da indústria calçadista

Tipo de resíduo gerado	% de participação (kg/kg de resíduo)
Aparas de Couro (AC)	50,54
Lixo Geral *	12,30
Pó Desaguado **	8,80
Papel/Papelão	6,94
Sintético não tecido	6,33
Borrachas	4,34
Sintético tecido	3,62
Pó de varredura	2,17
Outros ***	1,51
Borracha Látex	1,21
Plásticos	0,60
EVA	0,60
Papel Dublado e Resinado	0,60
Sucata de Ferro	0,42
Total Geral	100,00

*Resíduo misturado composto de panos, espumas, fitas adesivas, garrafas plásticas, embalagens plásticas e de papel, lixas gastas, restos de palmilhas e solas.

**Pó de lixadeira refinado de ciclones de via úmida e desaguado nos leitos de secagem da ETE, com teor de umidade ao redor de 80%.

***Resíduos similares aos domésticos como cascas de frutas, restos de alimentos, pequenas embalagens vazias, bombonas vazias, parte de equipamentos danificados (não metálicos), etc.

Os experimentos conduzidos neste trabalho foram realizados com aparas de couro, que representam em torno de 50% do total dos resíduos recebidos pela central.

As aparas de couro coletadas foram cominuídas em um moinho de martelo, seguida pela sua mistura em um homogeneizador tipo Y, com o objetivo de obter uma amostra significativa. Os resultados obtidos nas análises são apresentados na Tabela 17.

As amostras apresentam alta quantidade de matéria volátil, e baixa presença de material inorgânico (cinza). Segundo Taborski (2005) combustíveis com poder calorífico superior entre 2.150 kcal/kg e 3.000 kcal/kg permitem a combustão auto sustentável, ou seja, sem necessidade de combustível auxiliar, desde que a umidade presente não exceda 50%. Desta forma as aparas de couro podem ser utilizadas em processos de combustão sem o uso de combustível auxiliar.

A partir dos resultados da análise elementar é possível observar que o resíduo possui alta concentração de nitrogênio, já que, a pele animal é formada basicamente de proteínas e água. Em torno de 95% das proteínas presentes na pele é colagênio. As moléculas de colagênio (tropocolagênio) tem comprimento ao redor de 1,5 nm, com cerca de 1,5 nm de diâmetro, tendo peso molecular em torno de 300.000. São compostas de três cadeias polipeptídicas, torcidas em forma helicoidal (tripla hélix), que consistem de aminoácidos ($H_2N-CHR-COOH$) ligados por enlaces peptídicos. O colagênio possui alto conteúdo de glicina (Gly) e prolina (Pro) e poucos aminoácidos aromáticos (BASF).

Tabela 17: Caracterização do resíduo (aparas de couro)

	x (valor médio)	s (desvio padrão)
umidade ¹ (%p/p)	14,1	1,4
Análise imediata (%p/p; base seca)		
matéria volátil ²	77,3	2,2
cinza ³	5,8	0,5
carbono fixo*	16,9	1,2
Análise elementar (%p/p;base seca)		
S ⁴	1,83	0,25
C ⁵	49,31	0,80
H ⁵	8,52	0,08
N ⁵	12,42	0,49
Cl ⁶	0,45	0,14
Cr ⁷	2,77	0,32
O*	24,70	0,88
Poder calorífico (base seca)		
PCS ⁸	4.406,3	
PCI**	3.959,0	
Poder calorífico (base úmida)		
PCI**	3.318,6	

1: ASTM D 3790; 2: ISO 562; 3: ASTM D-6716; 4: ASTM D-4239; 5: ASTM D-5373; 6: ASTM D 4208, 7: ASTM D 2807; 8: ASTM D-1989; *estimado por diferença; **calculado

Hoff (2002) determinou, segundo a norma ASTM D4653, a concentração de cloretos totais em amostras de couro *wet-blue*. A concentração encontrada foi de 1,14%, em base seca. A autora realizou análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar a presença de cloreto de sódio no couro *wet-blue*. Nas imagens obtidas não foi possível detectar o cloreto de sódio, porém o espectro da MEV indica a presença de sódio e cloro no couro *wet-blue*. Nas imagens obtidas na análise de MEV da cinza de couro *wet-blue* foi possível observar cristais de coloração branca, que possuem como compostos o sódio e o cloro, que caracterizam o cloreto de sódio. De acordo com a autora não foi possível observar o cloreto de sódio nas imagens realizadas com o couro *wet-blue*, pois neste caso o cloreto de sódio está localizado nos interstícios das fibras do colagênio, porém a identificação do cloro e do sódio no espectro da MEV, bem como as imagens da cinza, caracterizam a presença do cloreto de sódio no couro *wet-blue*. De fato o cloreto de sódio é adicionado nas etapas de preservação das peles e no piquel, onde tem a função de preparar as fibras do colagênio para o curtimento.

Após a preparação do couro *wet-blue* ocorrem às operações de acabamento, sendo que as principais são a neutralização, o recurtimento, o tingimento e o engraxe. Conforme o tipo de couro a ser produzido ainda pode ocorrer à adição de compostos de cloro no engraxe, na forma de óleos sulfoclorados (R-CHCl-SO₃H).

O enxofre está presente no sulfato básico de cromo, principal sal utilizado para o curtimento de peles. Na etapa de curtimento da pele são utilizadas soluções de sulfato básico de cromo (Cr(OH)SO₄) com basicidade de 33%, devido a sua eficiência na fixação do cromo ao colagênio. A ligação do cromo com a cadeia polipeptídica pode produzir complexos com

2, 3, e em menor quantidade, 4 núcleos de cromo, sendo que, nestes complexos está associado o grupo sulfato (Heidemann; 1993).

Na Figura 25 é apresentada a estrutura da ligação entre o agente de curtimento e a cadeia polipeptídica com 2 núcleos de cromo.

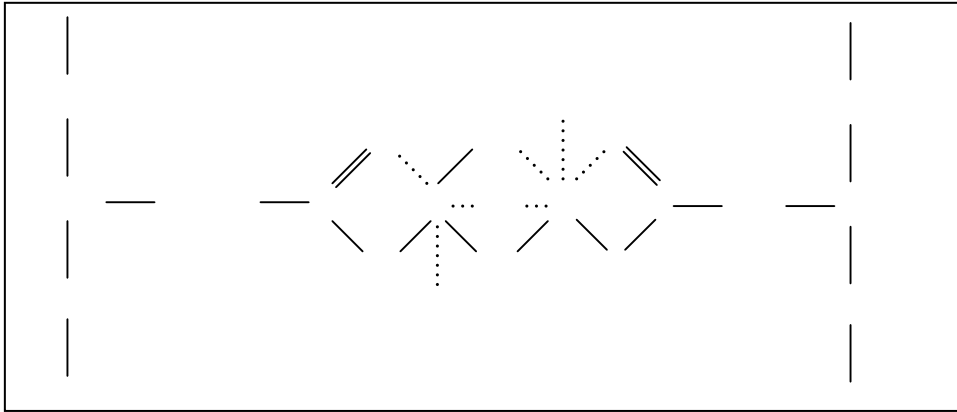


Figura 25: Ligação do agente de curtimento a molécula de colagênio

Grande parte dos óleos usados na etapa de engraxe do couro possui enxofre na sua composição. A aplicação destes óleos é feita a partir de emulsões em água. Para tanto são utilizados tenso-ativos, sendo que, o grupo dos tenso-ativos aniônicos são em geral do tipo sulfato ($-\text{OSO}_3^-$) ou sulfonato ($-\text{SO}_3^-$). Na Figura 26 é apresentada a estrutura da ligação de um óleo sulfitado a cadeia polipeptídica.

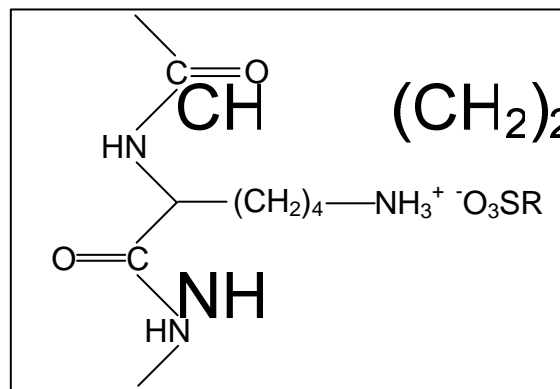


Figura 26: Ligação de um óleo sulfitado a cadeia polipeptídica

Na etapa de neutralização pode ocorrer a adição de compostos de enxofre, na forma de sulfito de sódio ou tiosulfato de sódio. Na etapa de recurtimento é comum o uso de compostos sintéticos, entre eles a dihidroxidifenil sulfona. Os grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) tornam os corantes solúveis em água. Desta forma diversos tipos de corantes, usados durante o tingimento, possuem enxofre em sua composição. O engraxe de couros pode ser feito a partir de óleos sulfatados ($\text{R-O-SO}_3\text{H}$) e sulfitados ($\text{R-SO}_3\text{H}$) (Hoinacki, 1989).

3.3 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS DE ANÁLISE

As pressões e temperaturas foram monitoradas continuamente em diversos pontos da planta piloto, conforme indicado na Figura 18. O registro destas informações foi feito no *software* Elipse Windows v.2.0.

A composição do gás (O₂, CO, CO₂, NO, NO₂, CH₄) foi determinada com o analisador de gases modelo *GreenLine* 8000, fabricado pela empresa *Eurotron Instruments S.p.A*, que está em conformidade com os documentos normativos EN 50082-2(3/95), IEC 1000-4-2 / IEC 1000-4-4 / IEC 1000-4-11, ENV 50140 / ENV 50141 / ENV 50204, de acordo com o previsto na diretiva 89/336/CEE *Electromagnetic Compatibility* (EMC). A Tabela 18 apresenta os dados do analisador de gases.

Tabela 18: Dados do analisador de gases

Parâmetros	Tipo de Sensor	Range	Resolução
O ₂	Eletroquímico	0-25%	0,1%
CO*	Eletroquímico	0 – 8.000 ppm	1 ppm
CO*	Infravermelho	0 - 15 %	0,01%
NO	Eletroquímico	0 – 4.000 ppm	1 ppm
NO ₂	Eletroquímico	0 – 1.000 ppm	1 ppm
SO ₂	Eletroquímico	0 – 4.000 ppm	1 ppm
CH ₄	<i>Pellistor</i>	0 – 5 %	0,01%
CO ₂	Infravermelho	0 - 20 %	0,01%
T _{ambiente}	Pt 100	-10 - 99,9°C	0,1°C
T _{gás}	Tc K	0 - 999,9°C	0,1°C
P _{tiragem}	<i>Bridge</i>	± 100 hPa	1Pa

*O equipamento permite a utilização de acordo com a concentração de CO no local da análise.

O sistema de amostragem para as análises de material particulado (MP), metais, HCl/Cl₂ e dioxinas e furanos está apresentado nas Figuras 27, 28 e 29. A coleta da amostra é feita sob condições isocinéticas, ou seja, a velocidade de amostragem é igual à velocidade do fluxo gasoso no interior do duto. As amostragens foram realizadas segundo a norma NBR 10701 que dispõe sobre as condições exigíveis para a determinação e localização de pontos de amostragem e/ou tomada de velocidade em uma seção transversal de dutos e chaminés de fontes estacionárias.

A amostra gasosa é recolhida através de uma sonda (1) com aquecimento (120°C) para evitar a condensação da água. Na parte posterior da sonda está a cápsula (2) onde é colocado o filtro de retenção de material particulado. Após a passagem do fluxo gasoso pelo filtro de retenção do material particulado, este escoar para a caixa fria do sistema. Nesta caixa estão dispostos, em um banho de gelo, tubos (*impingers*) para o borbulhamento do fluxo gasoso. Na seqüência o fluxo gasoso se dirige para a bomba de vácuo (3), em seguida para o gasômetro seco (4) e finalmente para o rotâmetro (5).

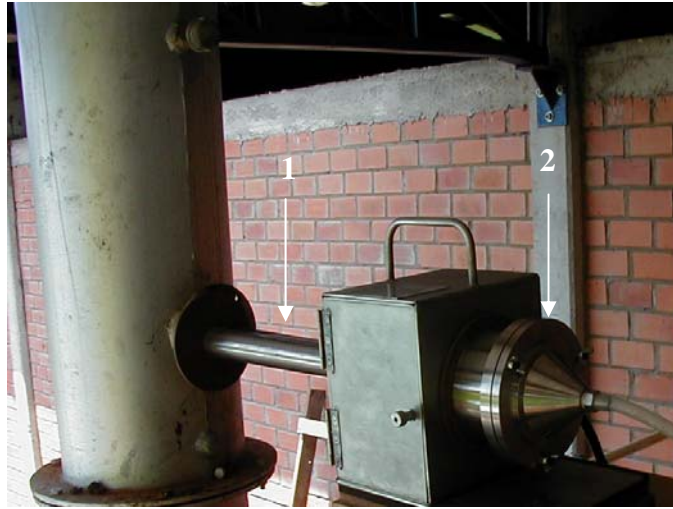


Figura 27: Sistema de amostragem (sonda e cápsula)



Figura 28: Sistema de amostragem (caixa fria do sistema)



Figura 29: Sistema de amostragem (caixa de controle e acessórios)

A Tabela 19 apresenta as metodologias de análise utilizadas neste trabalho. Para a determinação do ácido clorídrico (HCl) e do gás cloro (Cl₂) é utilizada água e uma solução 5% de NaOH como reagentes nos borbulhadores. Para a determinação de dioxinas e furanos é adicionado um frasco (*trap*), com a resina XAD[®], entre a sonda de coleta da amostra e a caixa fria do sistema de amostragem. A extração é feita no filtro, na resina, além de duas soluções de lavagem, que foram recolhidas após a amostragem.

Cloretos (Cl⁻) foram determinados por nitrato de mercúrio e o sulfato (SO₄⁻²) por turbidimetria. A distribuição granulométrica das cinzas recolhidas na base do ciclone (CC) e no filtro de retenção do material particulado foi determinada em um analisador de partículas da CILAS, que permite medir partículas com diâmetro entre 0,04 e 2.500 µm. A água é o veículo utilizado para a dispersão da amostra, de forma que os resultados dizem respeito somente às partículas insolúveis neste meio.

Para a determinação da distribuição granulométrica das cinzas recolhidas no cinzeiro (CF) foi realizado um peneiramento a úmido, segundo a norma ABNT MB996.

Tabela 19: Metodologias usadas para a determinação de parâmetros

Parâmetros	Norma
HCl/Cl ₂	CETESB L9.231
Material particulado (MP)	US EPA Method 17
Dioxinas e Furanos	US EPA Method 23
Cr(VI)	US EPA Method 3060A

A preparação das amostras para a determinação de metais foi feita da seguinte forma: inicialmente o filtro (fibra de vidro) foi digerido em uma solução à frio de HNO₃ e HF. Em seguida foi feita uma digestão à quente com HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄, concentrados, por 4 horas. Finalmente a solução foi avolumada e analisada por espectrometria de absorção atômica (EAA). A composição das cinzas foi determinada por espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF) e por difração de raio-X (XRD).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira parte deste capítulo será apresentado o balanço de massa e energia do sistema de incineração da planta. Na segunda parte são apresentados os resultados referentes à caracterização das cinzas geradas no processo, enquanto na terceira parte do capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados para a caracterização das emissões atmosféricas.

4.1. Balanço de Massa e Energia do Sistema de Incineração

4.1.1 Balanço Global de Massa e Energia

O balanço global de massa e energia do sistema de incineração (reator de gaseificação e reator de oxidação), apresentado esquematicamente na Figura 30, foi elaborado com o objetivo de estimar a composição e a temperatura do gás efluente.

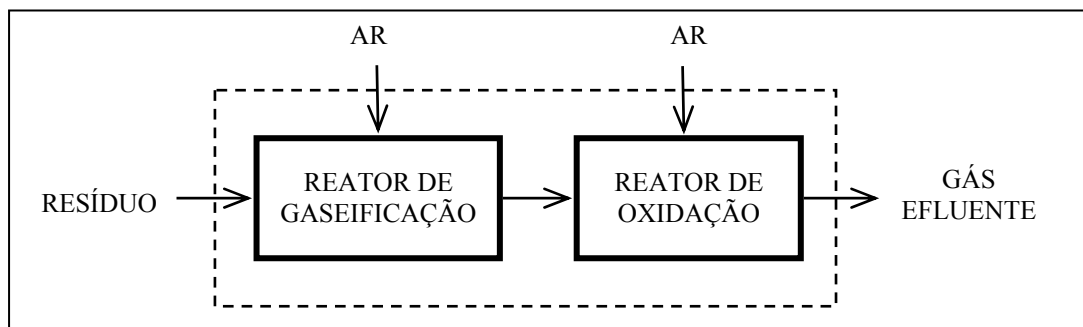
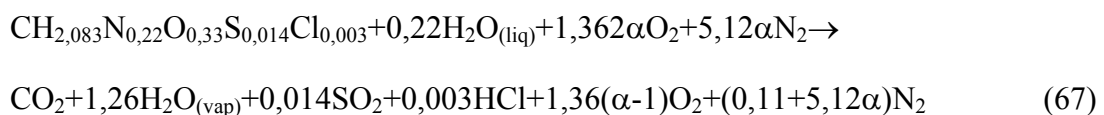


Figura 30: Representação esquemática do sistema de incineração.

Para a solução do balanço de massa do sistema foi considerado que:

- o resíduo é formado apenas de C, H, N, O, S, Cl e H₂O;
- todo o nitrogênio do resíduo sai como N₂ no gás efluente;
- o equilíbrio da reação (43) está todo deslocado para a formação de cloreto de hidrogênio (HCl).

A partir disto, a combustão do resíduo da indústria calçadista (aparas de couro) pode ser representada pela reação (67), onde α é o excesso de ar. A fórmula genérica para a molécula de couro, apresentada abaixo, foi obtida a partir da análise elementar do resíduo, em base seca e isenta de cinza.



A partir da definição de fração molar, apresentada na equação (68), é possível estimar a concentração do gás efluente do reator de oxidação da planta piloto. Desta forma, a fração molar do gás na saída do reator de oxidação foi determinada a partir das equações (69) a (74).

$$y(\text{fração molar}) = \frac{\text{moles gás } i}{\text{moles gás}} \quad (68)$$

$$[O_2]_{bs} = \frac{1,36(\alpha - 1)}{1 + 0,014 + 0,003 + 1,36(\alpha - 1) + (0,11 + 5,12\alpha)} = \frac{1,36(\alpha - 1)}{6,48\alpha - 0,23} \quad (69)$$

$$[CO_2]_{bs} = \frac{1}{6,48\alpha - 0,23} \quad (70)$$

$$[SO_2]_{bs} = \frac{0,014}{6,48\alpha - 0,23} \quad (71)$$

$$[N_2]_{bs} = \frac{(0,11 + 5,12\alpha)}{6,48\alpha - 0,23} \quad (72)$$

$$[HCl]_{bs} = \frac{0,003}{6,48\alpha - 0,23} \quad (73)$$

$$[H_2O]_{vap} = \frac{1,26}{6,48\alpha + 1,03} \quad (74)$$

A equação (75) foi utilizada para determinar o consumo total de oxigênio para a oxidação completa do resíduo (O_{2total}). Desta forma, a quantidade de ar necessária (Ar_{total}), considerando que o ar alimentado é composto de 23,3% (p/p) de O_2 e 76,7% (p/p) de N_2 , para a oxidação completa do resíduo é dada pela equação (76).

$$O_{2total} = (8.H - 0,225.C\lambda + 2,667.C + S - O).0,859 \quad (75)$$

$$Ar_{total} = 4,29 . O_{2total} \quad (76)$$

O consumo total de oxigênio e de ar para a oxidação completa do resíduo está apresentado na Tabela 20.

Tabela 20: Consumo de oxigênio e de ar para a oxidação completa de 1 kg de resíduo (base úmida)

resíduo	O_2 (kg)	Ar (kg)	O_2 (Nm ³)	Ar (Nm ³)
Aparas de couro	1,57	6,72	1,21	5,19

A composição esperada dos gases efluentes do reator de oxidação, para a operação com aparas de couro e um excesso de 11% O_2 (v/v), é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21: Composição esperada dos gases efluentes do reator de oxidação

gás	fração molar(bs)	fração molar(bu)	Concentração ¹ (mg.Nm ⁻³)
O ₂	0,1100	0,1003	
CO ₂	0,0762	0,0695	
SO ₂	0,0011	0,0010	2.980
HCl	0,0002	0,0002	377
N ₂	0,8123	0,7412	
H ₂ O _(vap)	0,0000	0,0876	

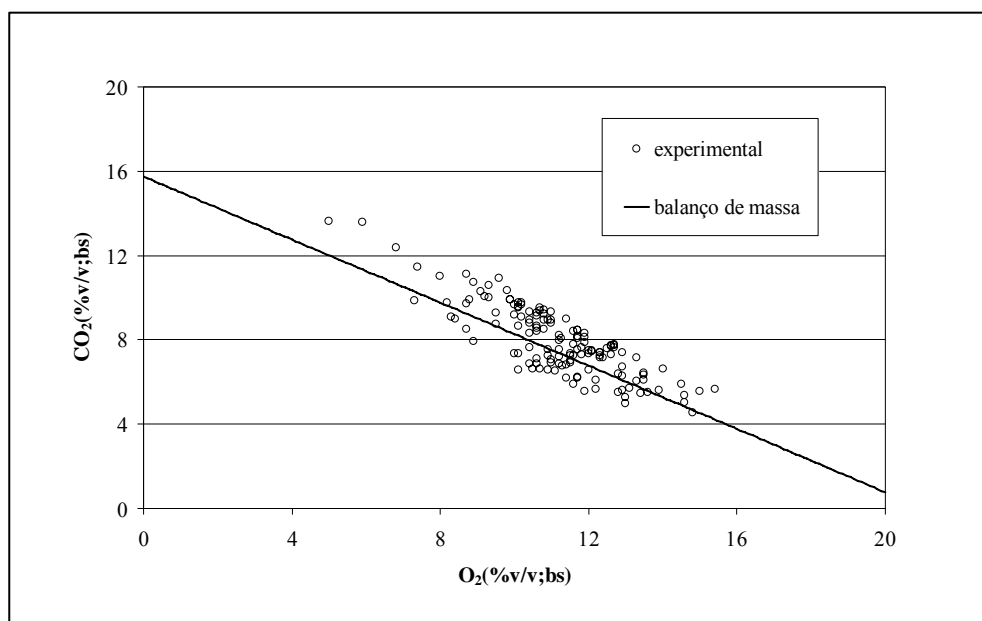
1. base seca

A Tabela 22 apresenta o consumo previsto de NaOH, bem como a estimativa de geração dos sais formados na neutralização dos gases ácidos, segundo as reações (60), (61) e (62), considerando a alimentação de 70 kg/h de aparas de couro (AC).

Tabela 22 - Consumo de NaOH e as quantidades dos sais formados.

Resíduo	NaOH (kg/h)	NaCl (kg/h)	Na ₂ SO ₄ (kg/h)
AC	3,05	0,44	5,23

A variação da concentração do CO₂, em função do excesso de O₂, foi medida no ponto A6 da planta piloto, apresentado na Figura 18. A Figura 31 apresenta os resultados obtidos no experimento. Durante o experimento a alimentação da planta foi de aproximadamente 70 kg/h e o valor médio da temperatura (T5), apresentada na Figura 18, foi de 845,3°C. Os resultados experimentais concordaram com os valores fornecidos pelo balanço de massa (equações 69 e 70).

Figura 31: Variação de CO₂ em função do excesso de O₂

A temperatura adiabática de chama do gás efluente do reator de oxidação pode ser estimada a partir do balanço global de energia, representado pela equação (77).

$$\sum_R n_{entra} [H_f^o + \Delta h] = \sum_P n_{sai} [H_f^o + \Delta h] \quad (77)$$

A variação de entalpia (Δh) entre a temperatura de referência (T_{ref}) e a temperatura adiabática de chama (T_{ad}) é definida pela equação (78).

$$\Delta h = \int_{T_{ref}}^{T_{ad}} C_p dT \quad (78)$$

A equação (79) foi utilizada para determinar o calor específico (C_p). Os parâmetros da equação (79) são dados na Tabela 23, e são válidos no intervalo de temperatura de 25 a 2.000°C.

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad \left[\frac{J}{mol^\circ C} \right] \quad (79)$$

Tabela 23: Parâmetros da Equação (79).

Gás	a	b.10 ²	c.10 ⁵	d.10 ⁹
CO ₂	36,11	4,2330	-2,8870	7,464
H ₂ O(vap)	33,46	0,6880	0,7604	-3,593
N ₂	29,00	0,2199	0,5723	-2,871
O ₂	29,10	1,1580	-0,6076	1,311
SO ₂	38,91	3,9040	-3,1040	8,606
HCl	29,13	-0,1341	0,9715	-4,335

Fonte: Himmelblau; 1984.

A partir disto o balanço global de energia pode ser representado pela equação (80).

$$\begin{aligned} & H_{f_{couro}}^o + 0,22(H_{f_{H_2O(liq)}}^o + H_{(vap)}) + 1,36\alpha \cdot H_{f_{O_2}}^o + 5,12\alpha H_{f_{N_2}}^o = \\ & H_{f_{CO_2}}^o + 1,26H_{f_{H_2O(vap)}}^o + 0,014H_{f_{SO_2}}^o + 0,003H_{f_{HCl}}^o + 1,36(\alpha - 1)H_{f_{O_2}}^o \\ & + (0,11 + 5,12\alpha) \cdot H_{f_{N_2}}^o + (T_{ad} - T_{ref}) \cdot (C_{p_{CO_2}} + 1,26 \cdot C_{p_{H_2O(vap)}} + 0,014 \cdot C_{p_{SO_2}} + \\ & 0,003C_{p_{HCl}} + 1,36(\alpha - 1)C_{p_{O_2}} + (0,11 + 5,12\alpha) \cdot C_{p_{N_2}}) \end{aligned} \quad (80)$$

onde:

H_f^o : calor de formação (J/mol)

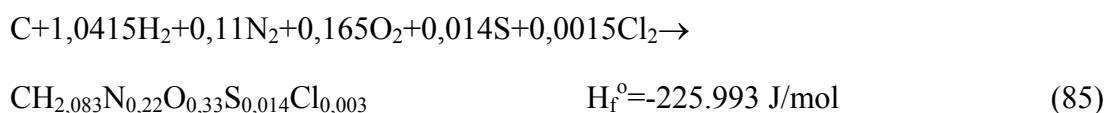
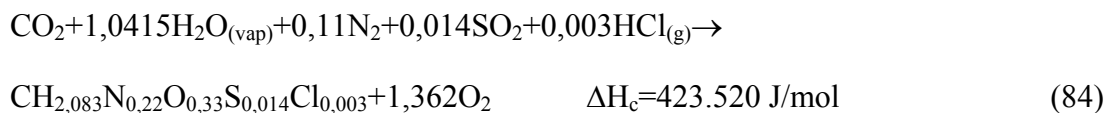
C_p : calor específico (J/mol.°C)

T_{ad} : temperatura adiabática de chama (°C)

T_{ref} : temperatura referência (25°C)

O calor de formação do resíduo (H_f^o) foi determinado a partir das reações (81) a (85).





O valor do calor de combustão (ΔH_c) do resíduo (aparas de couro), reação (84), é obtido a partir do poder calorífico superior do couro, considerando o peso molecular de 22,99 g/mol, obtido a partir da fórmula genérica da molécula de couro.

A Tabela 24 apresenta os calores de formação dos demais compostos envolvidos na reação de combustão.

Tabela 24: Calores de formação e vaporização

	H_f° (J/mol)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	-285.830
CO_2	-393.509
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$	-241.818
SO_2	-296.529
HCl	-92.210
	H_{vap} (J/mol)
H_2O	40.667

Fonte: Zainal, 2001

A partir do balanço global de energia do sistema de incineração, equação (80), foi possível estimar a temperatura do gás efluente do reator de oxidação da planta piloto. Um experimento foi realizado para determinar a variação da temperatura do gás efluente do reator de oxidação em função do excesso de oxigênio. A concentração de oxigênio foi medida no ponto A6 da planta piloto, apresentado na Figura 18. A alimentação de resíduo foi de aproximadamente 70 kg/h ao longo do experimento. A Figura 32 apresenta o comportamento da temperatura (T_5) em função do excesso de oxigênio.

A partir da Figura 32 é possível observar que a temperatura (T_5) permanece em uma faixa entre 800 e 1.000°C, apesar da variação do excesso de oxigênio. Esta relativa estabilidade deve-se possivelmente a inércia térmica provocada pelo material refratário, que funciona como um reservatório de calor, já que a temperatura (T_5) foi medida simultaneamente à amostragem de oxigênio, não havendo tempo suficiente para que o sistema atinge-se o equilíbrio (regime estacionário).

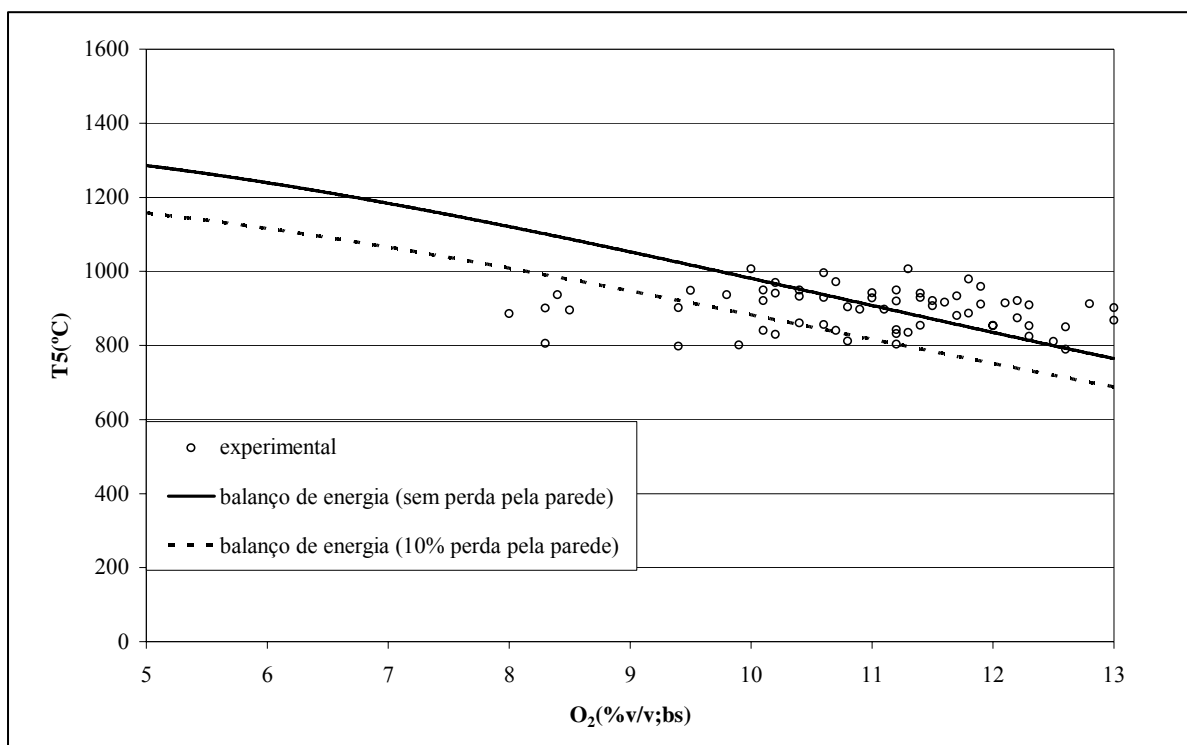


Figura 32: Variação da temperatura do gás efluente do reator de oxidação em função do excesso de oxigênio

4.1.2 Balanço de Massa e Energia do Reator de Gaseificação

O balanço de massa e energia do reator de gaseificação foi realizado com o objetivo de estimar a composição do gás combustível formado na zona de redução deste equipamento.

A resolução do sistema foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Zainal (2001) e Babu (2004). A solução do sistema de equações foi realizada no *software* EMSO (*environment for modeling simulation optimization*). A lógica de programação utilizada para a solução do sistema de equações está disponível no Anexo 3. Todos os resultados obtidos na simulação do reator de gaseificação estão disponíveis no Anexo 4. A etapa de gaseificação do resíduo de couro pode ser representada esquematicamente pela reação (86).



Para a solução do sistema é assumido que todas as reações estão em equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio químico está baseado nas reações (87) e (88). A reação (87) é chamada reação de deslocamento gás-água, sendo que o seu equilíbrio é obtido a partir das reações (1) e (2).



O sistema de equações é formado pelas equações (89) a (94).

Equilíbrio

$$K_{\text{reação}(87)} = \frac{x_3 \cdot x_1 \cdot x_2}{(x_2)^2 \cdot x_4} = \frac{x_3 \cdot x_1}{x_2 \cdot x_4} \quad \Delta H = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (89)$$

$$K_{\text{reação}(88)} = \frac{x_5}{(x_1)^2} \quad \Delta H = -75,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (90)$$

Balço de Massa

$$1 = x_2 + x_3 + x_5 \quad \text{para carbono} \quad (91)$$

$$2w + 2,08 = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \quad \text{para hidrogênio} \quad (92)$$

$$w + 0,33 + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad \text{para oxigênio} \quad (93)$$

Balço de Energia

$$\begin{aligned} H_{f_{\text{couro}}}^o + w(H_{f_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})}}^o + H_{(\text{vap})}) + mH_{f_{\text{O}_2}}^o + 3,76mH_{f_{\text{N}_2}}^o = \\ x_1H_{f_{\text{H}_2}}^o + x_2H_{f_{\text{CO}}}^o + x_3H_{f_{\text{CO}_2}}^o + x_4H_{f_{\text{H}_2\text{O}(\text{vap})}}^o + x_5H_{f_{\text{CH}_4}}^o + \\ (T_2 - T_1) \cdot (x_1C_{p_{\text{H}_2}}} + x_2C_{p_{\text{CO}}} + x_3C_{p_{\text{CO}_2}} + x_4C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{vap})}} + \\ x_5C_{p_{\text{CH}_4}} + (3,76m + 0,11)C_{p_{\text{N}_2}}) \end{aligned} \quad (94)$$

onde:

x: moles do componente i por mol de couro

w: 0,22 mol de água por mol de couro

m: mol de oxigênio por mol de couro

H_f^o : calor de formação (J/mol)

H_{vap} : calor de vaporização (J/mol)

T_1 : Temperatura ambiente (298 K)

T_2 : Temperatura da zona de redução (K)

C_p : Calor específico do componente i (J/mol.K)

K: constante de equilíbrio.

Segundo Reed (1988) um parâmetro comumente usado em processos de gaseificação é a razão de equivalência (ϕ), que pode ser definida como a razão entre o oxigênio adicionado ao processo e o oxigênio necessário para combustão completa. Para $\phi < 1$ há deficiência de oxigênio (combustão rica), enquanto para $\phi > 1$ há excesso de oxigênio (combustão pobre). A composição estimada do gás combustível, obtida através das equações (89) a (94), em função da razão de equivalência, utilizando o ar como agente de gaseificação, é apresentada na Figura 33.

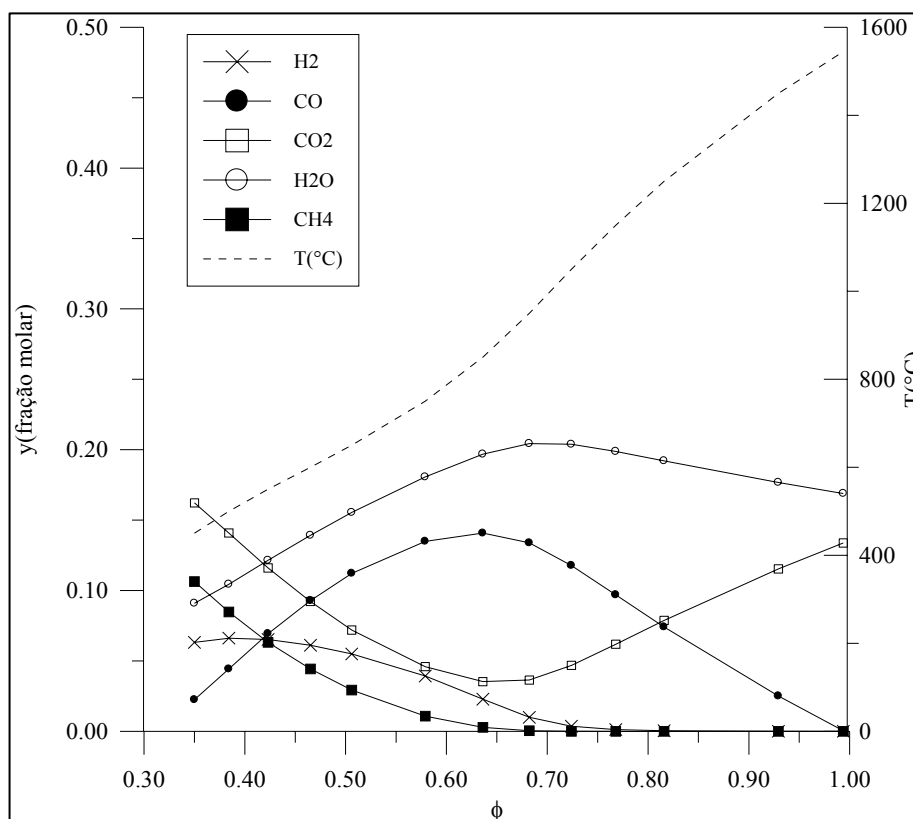


Figura 33: Composição estimada do gás combustível

As reações (87) e (88) são exotérmicas; desta forma na região de menor temperatura da zona de redução do reator de gaseificação ($0,35 < \phi < 0,65$) há uma diminuição nas concentrações de CO_2 e CH_4 com o aumento da temperatura, e consequentemente um acréscimo nas concentrações de CO e H_2O . Nesta região de operação o H_2 formado na reação (88) é consumido na reação (87), resultando uma diminuição na sua concentração.

Segundo o princípio de Le Chatelier, a diminuição na concentração de um dos produtos desloca o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos. Desta forma, para a região de maior temperatura da zona de redução ($\phi > 0,65$) ocorre o aumento na concentração de CO_2 , devido à diminuição na concentração de H_2 . A concentração de H_2O nesta região permanece relativamente constante, devido às baixas concentrações, ou ainda a ausência, de H_2 e CH_4 , conforme previsto pelo balanço de massa (equação 92).

A gaseificação de resíduos de couro desloca a operação da zona de redução para uma região de menor temperatura (maior eficiência térmica), em relação a outros tipos de biomassa (madeira), ou mesmo, para o carvão. Este fato ocorre devido ao elevado valor do calor de formação das aparas de couro. Desta forma, o gás combustível produzido a partir de aparas de couro possui elevada concentração de metano, já que, a sua formação é favorecida a baixas temperaturas, conforme reação (3).

As análises para a determinação das emissões do reator de gaseificação foram realizadas no ponto A4, apresentado na Figura 18. A razão de equivalência, ao longo das análises, ficou em torno de 0,4. As concentrações medidas neste ponto da planta piloto são apresentadas na Tabela 25. As concentrações determinadas na saída do reator de

gaseificação (ponto A4) apresentam boa concordância com os valores estimados no balanço de massa e energia, apresentados na Figura 33.

Tabela 25: Composição do gás combustível*

	x (valor médio)	s (desvio padrão)
T2(°C)	506,7	47,3
gás	fração molar	
CO	0,061	0,011
CO ₂	0,132	0,016
CH ₄	0,118	0,008

*Q_{ar}=140 Nm³/h; base seca

O poder calorífico inferior do gás combustível (PCI_{gás}), formado na zona de redução do reator de gaseificação foi calculado a partir da equação (95).

$$PCI_{gás} \left(\frac{kcal}{Nm^3} \right) = \frac{y_{H_2} \cdot (\Delta H_c)_{H_2} + y_{CO} \cdot (\Delta H_c)_{CO} + y_{CH_4} \cdot (\Delta H_c)_{CH_4}}{22,4} \quad (95)$$

Segundo Ponte Filho (1988) a eficiência térmica de um gaseificador é definida a partir relação (96):

$$E_{térmica} = \frac{\text{calor disponível nas correntes efluentes}}{\text{calor disponível nas correntes afluentes}} \quad (96)$$

Desta forma a equação (97) é utilizada para estimar a eficiência térmica (E_{térmica}) do reator de gaseificação. Os valores de m' são apresentados no Anexo 4.

$$E_{térmica} = \frac{m' \cdot PCI_{gás}}{PCS_{bscouro}} \cdot 100 \quad (97)$$

onde:

m': volume de gás gerado por kg de couro alimentado (Nm³/kg)

A Tabela 26 apresenta os valores do calor de combustão e formação dos gases gerados no reator de gaseificação.

Tabela 26: Calor de combustão e formação dos gases formados no reator de gaseificação

gás	ΔH _c (J/mol)	H _f ^o (J/mol)
H ₂	241.595	0
CO	282.718	-110.525
CH ₄	801.552	-74.520

Fonte :Perry (1999)

A Figura 34 apresenta os resultados obtidos a partir do balanço de massa e energia do reator de gaseificação, para a eficiência térmica e o poder calorífico inferior do gás combustível. A determinação da concentração de hidrogênio (H_2) no gás combustível não foi realizada, pois não havia instrumento adequado para a execução deste tipo de ensaio. Desta forma não foi possível à determinação experimental do poder calorífico inferior do gás combustível produzido no reator de gaseificação, e conseqüentemente a sua eficiência térmica. Todavia as análises para a determinação do metano (CH_4) e do monóxido de carbono (CO) no gás combustível apresentaram boa concordância com os valores calculados a partir do balanço de massa e energia do reator de gaseificação. Tendo em vista que o reator de gaseificação opera com uma razão de equivalência em torno de 0,4 é possível estimar que a sua eficiência térmica está entre 82 e 84%, com a geração de um gás combustível com poder calorífico inferior próximo a $1.000 \text{ kcal.Nm}^{-3}$. Nos experimentos de gaseificação de resíduos sólidos de curtumes, conduzidos por Bowden (2003), o valor determinado do poder calorífico do gás combustível foi de aproximadamente $1.200 \text{ kcal.Nm}^{-3}$.

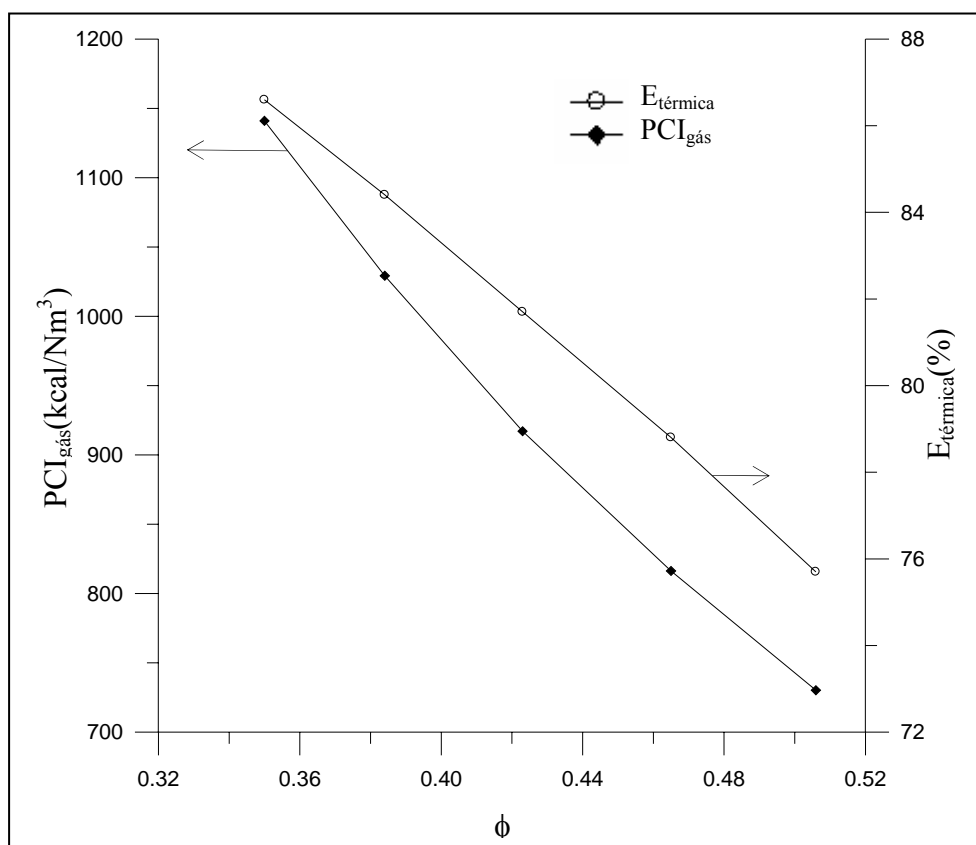


Figura 34: Eficiência térmica e poder calorífico inferior do gás combustível

4.2 Caracterização das Cinzas

Para a determinação do diâmetro das partículas (ϕ_p) recolhidas no cinzeiro (CF) foi utilizado o diâmetro médio (D_m), definido na equação (98).

$$D_m = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{D_i}} \quad (98)$$

onde:

D_i : abertura média entre duas peneiras (mm)

x_i : fração mássica retida

Nas Tabelas 27 e 28 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica das cinzas coletadas no cinzeiro(CF).

Tabela 27: Resultados obtidos no peneiramento da cinza de fundo (CF)

Peneiras (<i>mesh</i>)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	Fração mássica (x_i)	x_i/D_i
12	1,410	45,4	0,2827	0,2347
16	1,000	22,9	0,1426	0,1550
20	0,841	12,1	0,0753	0,1261
42	0,355	30,1	0,1874	0,5726
48	0,300	3,4	0,0212	0,0770
60	0,250	3,8	0,0237	0,1029
65	0,210	2,6	0,0162	0,0837
80	0,177	3,7	0,0230	0,1414
100	0,149	3,1	0,0193	0,1410
115	0,125	1,7	0,0106	0,0994
170	0,088	5,1	0,0318	0,3923
200	0,074	2,1	0,0131	0,3536
Fundo	0	24,5	0,1526	
Somas		160,5	0,9994	2,4799

Tabela 28: Distribuição granulométrica da cinza de fundo (CF)

ϕ_n	CF
médio	403 μm
< 74 μm	15,3%
< 841 μm	49,9%
< 1.410 μm	71,7%

As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados obtidos nos ensaios para a determinação da distribuição granulométrica das cinzas coletadas no ciclone da planta piloto. As amostras foram coletadas em duas operações distintas da planta, ou seja, ao final de cada operação (em torno de 10h) as amostras foram recolhidas na base do ciclone. Na Tabela 29 estão as informações obtidas nos ensaios. A amostra coletada na primeira operação foi denominada CC1, enquanto a outra amostra foi denominada CC2.

Tabela 29: Distribuição granulométrica das cinzas coletadas no ciclone.

ϕ_p	CC1	ϕ_p	CC2
médio	17,7 μm	médio	20,6 μm
< 3,3 μm	10,0%	< 3,6 μm	10,0%
< 14,1 μm	50,0%	< 16,6 μm	50,0%
< 37,3 μm	90,0%	< 43,9 μm	90,0%

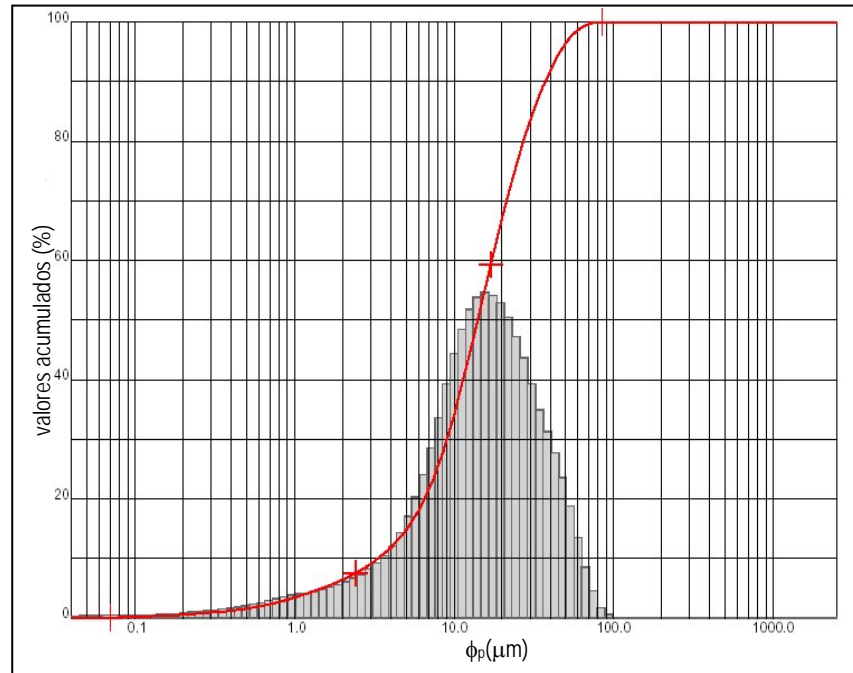


Figura 35: Distribuição granulométrica da cinza do ciclone (CC1)

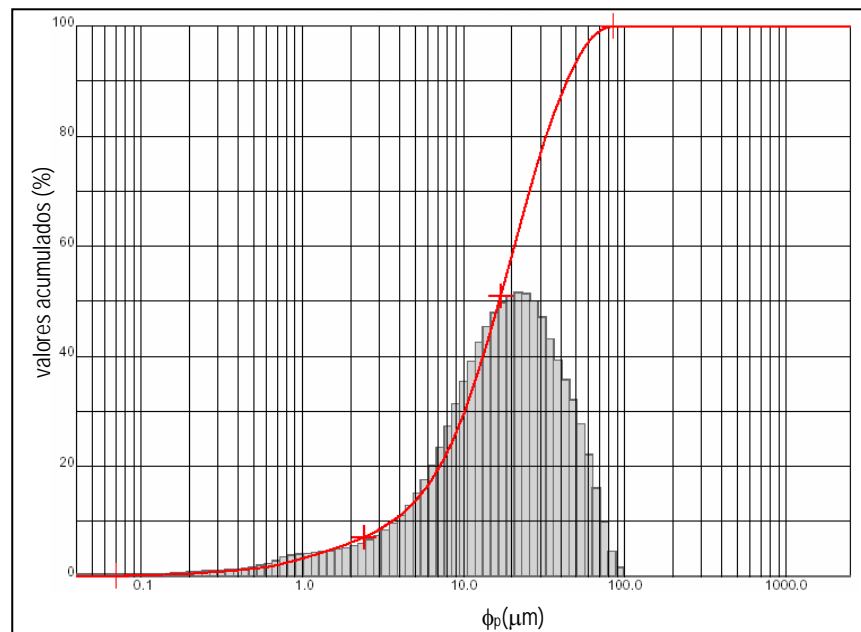


Figura 36: Distribuição granulométrica da cinza do ciclone (CC2)

As partículas coletadas no cinzeiro (CF) possuem diâmetro significativamente superior às recolhidas no ciclone (CC). A razão CF/CC (p/p) é aproximadamente 30, ou seja, para cada 30 kg de cinza depositados no cinzeiro 1 kg é coletado no ciclone.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos em ensaio realizado para a determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas cinzas geradas na planta piloto.

Tabela 30: Análise elementar das cinzas (% p/p)

	Cinza CC	Cinza CF
umidade	9,04	1,04
C*	0,70	0,03
H*	0,31	0,04
N*	0,18	0,11

*ASTM D 5373/97; resultados em base seca

Ambas as cinzas possuíam concentração inferior a 0,7 % (p/p) de carbono, sugerindo uma boa performance da combustão (Gómez-Moreno et al., 2003).

As amostras para a determinação da concentração de Cr(VI) nas cinzas foram coletadas em operações distintas da planta piloto. As operações onde foram coletadas as amostras para a determinação de Cr(VI) nas cinzas foram conduzidas com a temperatura da zona de redução do reator de gaseificação (T2) entre 500 e 550°C e a temperatura de saída do reator de oxidação (T5) entre 900 e 950°C. Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Concentração de Cr(VI) nas cinzas

m _{amostra} [g]	cinza CC		m _{amostra} [g]	cinza CF	
	Absorbância [540 nm]	Cr VI [ppm]		Absorbância [540 nm]	Cr VI [ppm]
1,07	0,0043	0,82	0,51	0,9914	244,12
2,00	0,1501	9,60	0,50	0,9209	229,99
1,50	0,0403	3,60	0,50	0,9390	236,80
1,50	0,0425	3,79	0,25	0,7910	393,11
1,50	0,1001	8,62	0,25	0,7103	351,07

A concentração de Cr(VI) na CC foi inferior a 10 ppm em todas as amostras, conforme Tabela 31. A baixa concentração de Cr(VI) na cinza coletada no ciclone pode ser atribuída a diversos fatores, entre eles destacam-se a operação em atmosfera redutora na primeira etapa do processo (gaseificação) e o estagiamento do ar na região de combustão da planta piloto.

A concentração de Cr(VI) na cinza coletada no cinzeiro (CF) foi inferior a 400 ppm em todas as amostras analisadas. A concentração mais elevada de Cr (VI) na cinza coletada no cinzeiro, em relação à coletada no ciclone, ocorre devido ao maior tempo de residência e a disponibilidade de oxigênio nesta região da planta piloto. A utilização de um sistema de retirada contínua desta cinza diminuiria significativamente esta concentração.

A fluorescência de raio-X (Tabela 32) indicou que os principais elementos presentes na cinza são o cromo, o silício e o alumínio. Taborski et al. (2005) determinou os componentes presentes nas cinzas geradas na incineração de aparas de couro, e os resultados indicaram concentrações de Al_2O_3 entre 0,1% e 6% (p/p) e de SiO_2 entre 0,07 e 22,2% (p/p). As concentrações de alumínio e silício, conforme a Tabela 33, estão de acordo com os resultados obtidos por Taborski et al. (2005).

Tabela 32: Fluorescência de raio-X (%p/p; bs)

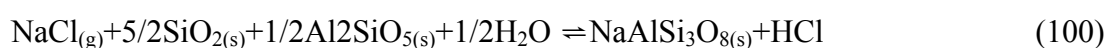
	CF	CC
Cr_2O_3	55,91	32,24
SiO_2	23,58	19,86
Al_2O_3	7,35	7,10
SO_4	2,81	9,54
Fe_2O_3	2,59	15,48
TiO_2	1,53	2,26
P_2O_5	1,59	4,09
CaO	1,20	2,51
Na_2O	1,08	2,90
K_2O	0,79	0,85
Cl	0,72	1,12
MnO	ND	0,05
MgO	ND	1,20

ND: não detectável

Os experimentos realizados por Pereira (2006) indicaram um elevado consumo de hidróxido de sódio para a produção de cromato de sódio, a partir das cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro. Este consumo pode estar associado à reação do óxido de silício (SiO_2) presente nas cinzas para a formação de silicatos.

Conforme apresentado na seção 3.2, a expectativa é que a maior parte do cloro presente no resíduo de couro esteja na forma inorgânica (NaCl).

O balanço material para o cloro indica que mais de 90% (p/p) deste composto passou para a fase gás. Duo (2004) estudou o comportamento do NaCl para altas temperaturas e as relações entre Cl_2 , HCl , $\text{NaCl}_{(g)}$ e $\text{NaCl}_{(c)}$. A pressão parcial de equilíbrio para o NaCl a 967°C é 3130 ppm. O $\text{NaCl}_{(g)}$ pode ser convertido para HCl segundo as reações (99) e (100).



O aumento na concentração de sulfato (SO_4) na CC, e a disponibilidade de oxigênio e dióxido de enxofre sugerem que a reação (99) esteja ocorrendo no reator de oxidação.

Os resultados obtidos no ensaio de difração de raio-X são apresentados nas Figuras 37 e 38. A difração de raio-X identificou a presença de eskolaita (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2) e cromita de alumínio ($\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$) em ambas as cinzas. Na cinza CF foi detectada a presença de carbonato de cálcio e potássio ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). A análise de difração de raio-X é qualitativa, e pode identificar a estrutura cristalina dos compostos presentes na amostra. Caso os cristais estejam bem definidos é possível detectar os elementos com concentração mais elevada. Os resultados obtidos na difração de raio-X confirmaram a presença dos principais elementos identificados na fluorescência de raio-X (Cr, Si, Al, Fe).

A concentração de cromo é mais elevada nas partículas de maior diâmetro (CF), enquanto a concentração de ferro é mais significativa nas partículas de menor diâmetro (CC). Segundo a difração de raio-X o cromo está presente na forma de eskolaita e cromita de alumínio, enquanto o ferro está na forma de cromita de alumínio. A densidade relativa da eskolaita é superior a da cromita de alumínio, de forma que há a tendência das partículas de eskolaita se depositarem no cinzeiro, enquanto as partículas de cromita de alumínio sejam arrastadas no gás efluente.

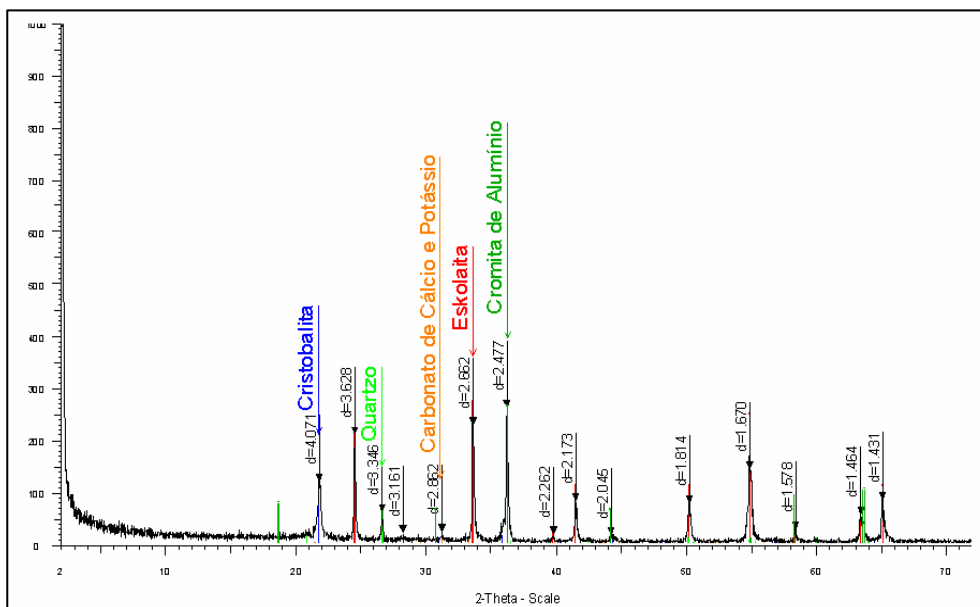


Figura 37: Difração de raio-X para a cinza de fundo

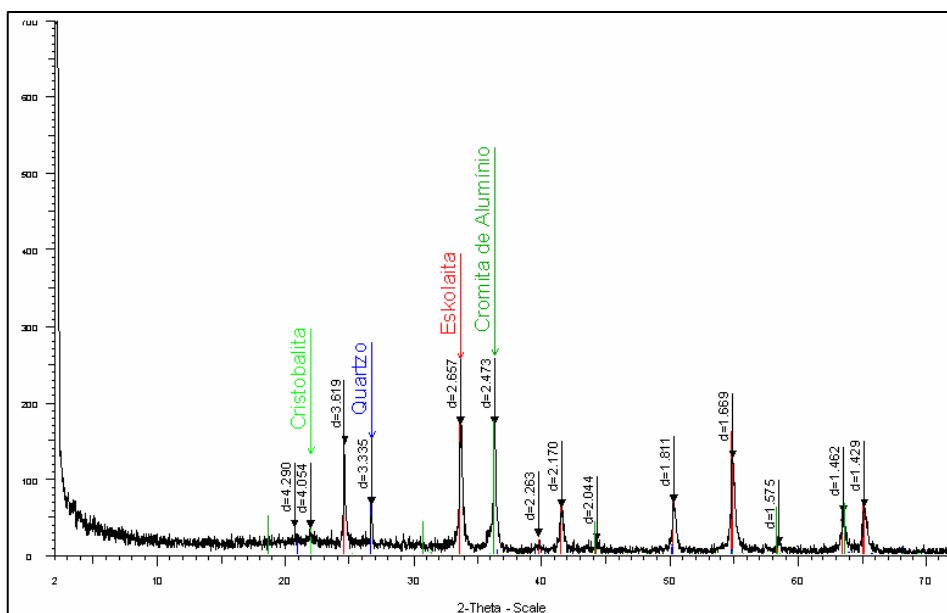


Figura 38: Difração de raio-X para a cinza do ciclone

4.3. Caracterização das Emissões Atmosféricas

4.3.1. Caracterização do Material Particulado

A caracterização do material particulado foi realizada em três pontos (A7, A8 e A9), apresentados na Figura 18, da planta piloto. As concentrações de material particulado apresentadas nesta seção são aquelas obtidas nas condições otimizadas de análise e operação da planta piloto. O valor médio (\bar{x}) apresentado na Tabela 33 refere-se a 5 amostragens realizadas no ponto A7. Na Tabela 34 são apresentados os resultados obtidos nas amostragens realizadas no ponto A8 da planta piloto, sendo que o valor médio (\bar{x}) refere-se a 3 amostragens.

Tabela 33: Caracterização do material particulado em A7

Alimentação	[kg/h]	70	
Dados Técnicos			
		x	s
Temperatura do gaseificador (T2)	[°C]	513	33,6
Temperatura do reator de oxidação (T5)	[°C]	870	42,3
Temperatura do gás efluente (T8)	[°C]	255	11,8
Umidade do gás efluente	[%v/v]	5,1	1,1
Velocidade do gás efluente	[m/s]	5,7	0,1
Vazão do gás efluente	[m ³ /h]	1.457	34,4
Vazão do gás efluente, base seca	[Nm ³ /h]	724	22,0
Caracterização do Material Particulado (A7)			
Concentração de material particulado*	[mg/Nm ³]	178	31,9

*7%O₂, base seca

Tabela 34 - Caracterização do material particulado em A8

Alimentação	[kg/h]	70	
Dados Técnicos			
		x	s
Temperatura do gaseificador (T2)	[°C]	557	21,2
Temperatura do reator de oxidação (T4)	[°C]	914	25,4
Temperatura do gás efluente (T9)	[°C]	32,3	2,2
Vazão do lavador venturi	[m ³ /h]	2,9	0,1
Vazão de NaOH 50% (p/p)	[ml/min]	50	1,4
Umidade do gás efluente	[%v/v]	4,2	0,3
Velocidade do gás efluente	[m/s]	3,4	0,2
Vazão do gás efluente	[m ³ /h]	868	52,6
Vazão do gás efluente, base seca	[Nm ³ /h]	742	43,5
Caracterização do Material Particulado (A8)			
Concentração de material particulado*	[mg/Nm ³]	140,9	29,9
(cloreto de sódio/material particulado)	[%p/p]	6,1	2,8
(sulfato de sódio/material particulado)	[%p/p]	28,3	11,6
(material solúvel/material particulado)	[%p/p]	83,7	6,1

*7%O₂, base seca

A partir dos resultados obtidos no ponto A8 foi possível identificar que grande parte do material retido nos filtros eram partículas solúveis em água. Tanto o cloreto de sódio, quanto o sulfato de sódio são formados na reação do hidróxido de sódio com o ácido clorídrico e o dióxido de enxofre, respectivamente. Todavia a massa total de material solúvel presente nos filtros é superior à massa destes compostos. Possivelmente esta diferença ocorre devido à reação do hidróxido de sódio com o dióxido de carbono formando carbonato de sódio, além do arraste de hidróxido de sódio pelo gás efluente.

O aumento na concentração de sulfato (SO₄⁻²) e de cloreto (Cl⁻¹), em relação ao incremento na concentração de sólidos em suspensão (SS) na solução de fundo do eliminador de névoa (8) pode ser vista na Tabela 35. A relação entre o sulfato e os sólidos em suspensão (SO₄/SS) ficou em torno 15, enquanto a relação entre o cloreto e os sólidos em suspensão (CL/SS) sofreu variação significativa, possivelmente devido ao maior desvio padrão observado na análise elementar para o cloro.

Tabela 35: Concentrações na solução de fundo do eliminador de névoa

tempo (h)	Cloreto (mg/L)		Sulfato (mg/L)		Sólidos Suspensos (mg/L)		CL/SS	SO ₄ /SS
	x	s	x	s	x	s		
0	525	151	719	44	55	27		
4	7.823	1.893	18.604	457	1.224	116	6,4	15,2
8	16.670	3.342	26.570	4.397	1.681	511	9,9	15,8

O ensaio para a determinação da distribuição granulométrica do material particulado coletado no ponto A8 da planta foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência de remoção do lavador venturi (7). Os resultados são apresentados na Tabela 36 e na Figura 39.

Tabela 36: Distribuição granulométrica do material particulado (A8)

ϕ_p	
médio	6,8 μm
< 0,96 μm	10,0%
< 5,0 μm	50,0%
< 15,4 μm	90,0%

A eficiência de remoção do lavador venturi (7), apresentado na Figura 18, em relação às partículas insolúveis em água, foi de 99,99% para as partículas com diâmetro superior a 40 μm . No projeto deste lavador estava prevista a remoção de 99,99% das partículas acima de 15 μm . A queda na eficiência ocorreu devido à diferença entre os valores nominais aplicados no projeto e os parâmetros reais de operação da planta piloto, em especial a diminuição da alimentação de resíduo, com a conseqüente redução na vazão de gás efluente.

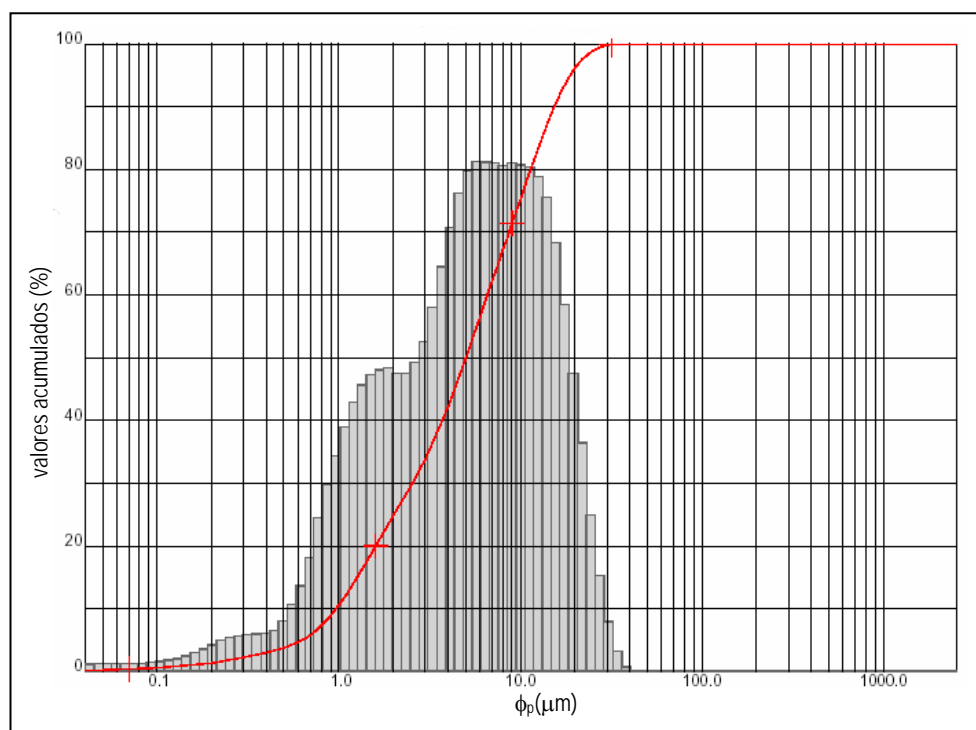


Figura 39: Distribuição granulométrica do material particulado (A8)

Como citado anteriormente o lavador venturi (9) não fazia parte da configuração inicial da planta piloto. O objetivo principal da sua instalação foi reduzir a concentração de material solúvel no gás efluente. Os valores aplicados no projeto do lavador venturi (9) foram apresentados na seção 3.1.3.3. Devido a problemas no impelidor da bomba de retorno do líquido de lavagem do lavador venturi (9), a pressão de saída ficou abaixo do previsto no projeto. Com isto não ocorreu a depressão esperada no lavador, de forma que houve uma diminuição da vazão de gás efluente devido à perda de carga adicional deste equipamento.

Com o acréscimo da perda de carga, devido à instalação do lavador venturi (9), foi necessária uma redução na alimentação do resíduo para manter o excesso de oxigênio nos gases efluentes entre 9 e 11%. A substituição dos atuais ventiladores, ou ainda a instalação de um dispositivo de tiragem forçada (exaustor), compensaria a perda de carga adicional, e conseqüentemente a perda de produtividade da planta.

A caracterização do material particulado no ponto A9 da planta está apresentada na Tabela 37. A diminuição da velocidade, ocorrida em função da redução da vazão de gás, bem como pelo aumento do diâmetro da chaminé, ocasionou a diminuição do arraste de gotículas, com a conseqüente redução da umidade do gás efluente. A solubilização dos sólidos dissolvidos no lavador venturi (9) contribuiu para a redução na concentração de material particulado na análise realizada no ponto A9.

Tabela 37: Caracterização do material particulado em A9

Alimentação	[kg/h]	60	
Dados Técnicos			
		x	s
Temperatura do gaseificador (T2)	[°C]	526	18,4
Temperatura do reator de oxidação (T4)	[°C]	905	20,1
Temperatura do gás efluente (T10)	[°C]	31,3	1,4
Vazão do lavador venturi (7)	[m ³ /h]	2,9	0,1
Vazão de NaOH 50% (p/p)	[ml/min]	25	1,4
Vazão do lavador venturi (9)	[m ³ /h]	6,0	0,1
Umidade do gás efluente	[%v/v]	3,8	0,1
Velocidade do gás efluente	[m/s]	1,1	0,1
Vazão do gás efluente	[m ³ /h]	464	1,2
Vazão do gás efluente	[Nm ³ /h]	397	0,6
Caracterização do Material Particulado (A9)			
Concentração de material particulado*	[mg/Nm ³]	55,0	20,7
(material solúvel/material particulado)	[%p/p]	48,2	5,8

*7%O₂, base seca

4.3.2. Caracterização dos Metais no Material Particulado

Os metais com baixa volatilidade são transportados na superfície da cinza volante, ou ainda com os sais formados na neutralização dos gases ácidos. Os metais de maior volatilidade (Hg, Cd, As) estão presentes no gás efluente na forma de vapor ou aerossóis de dimensões submicrométricas. Experimentos realizados em uma unidade de incineração de aparas de couro indicaram que mais de 80% dos metais pesados presentes no gás efluente encontravam-se na fase particulada (Taborski, 2005).

As análises para a determinação da concentração de metais no gás efluente foram realizadas em 2 pontos da planta piloto (A7 e A9), sendo que em cada ponto foram realizadas 2 amostragens. As análises foram realizadas nestes pontos para identificar a eficiência de remoção dos lavadores venturi em relação aos metais presentes no gás efluente. Os resultados, com os respectivos desvios padrões, são apresentados nas Figuras 40 e 41. Os resultados foram corrigidos para 11% O₂ em base seca.

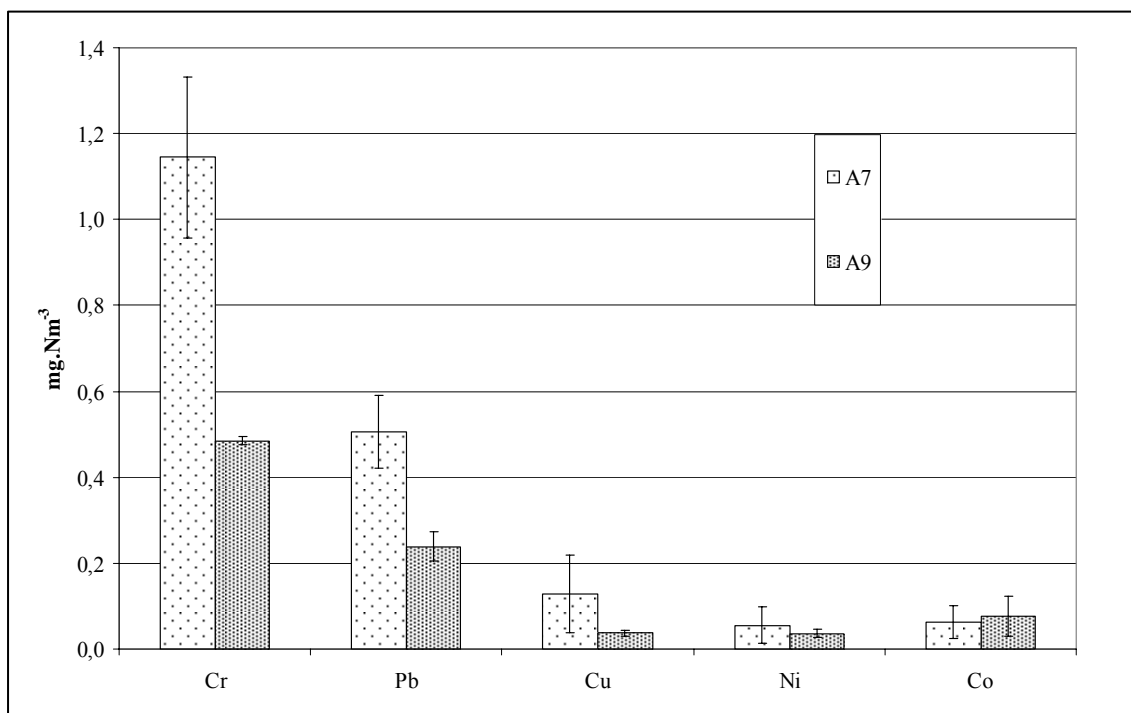


Figura 40: Concentração de metais no gás efluente

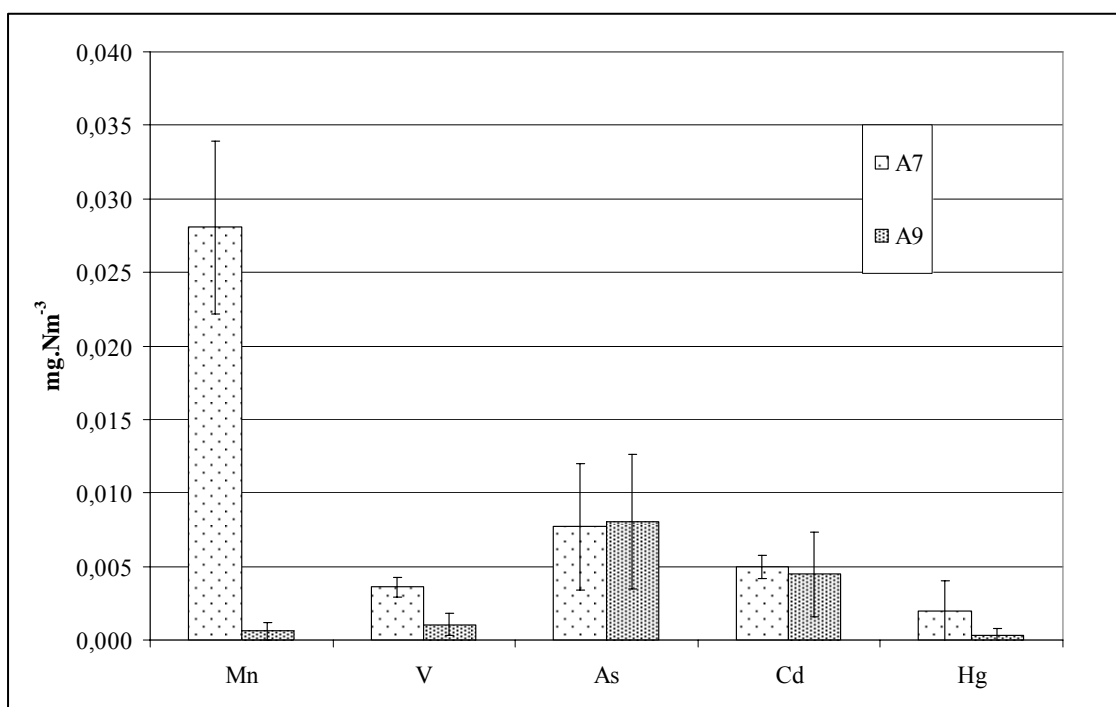


Figura 41: Concentração de metais no gás efluente

Os metais com concentração mais elevada, em ambos os pontos de amostragem, foram o cromo e o chumbo. A baixa eficiência de remoção ($\approx 50\%$) para os metais em maior concentração indica que os mesmos estão sendo transportados em partículas de pequenas

dimensões. A concentração dos metais voláteis se manteve relativamente constante nos pontos de coleta.

4.3.3. Emissões de Dióxido de Enxofre (SO₂)

A determinação da concentração de dióxido de enxofre foi realizada em dois pontos da planta piloto (A6 e A9). Os resultados são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38: Concentração de dióxido de enxofre

A6							
	T2 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)	O ₂ (%)	CO (ppmv)	SO ₂ * (mg/Nm ³)	S convertido para SO ₂ (%)
x	527,8	864,3	615,2	11,0	1,84	2810,9	94,3
s	21,7	15,4	15,3	1,3	5,34	363,7	12,2
A9**							
	T2 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)	O ₂ (%)	CO (ppmv)	SO ₂ * (mg/Nm ³)	
x	602,9	982,1	604,3	11,0	9,4	22,9	
s	105,4	67,7	14,1	1,7	22,3	38,1	

*valor corrigido para 11%O₂, em base seca

**vazão NaOH (50%p/p) no lavador venturi (7):2,6 kg/h;

**vazão NaOH (50%p/p) no lavador venturi (9):1,4 kg/h

A partir dos resultados obtidos é possível observar que a maior parte do enxofre presente no resíduo foi oxidado a dióxido de enxofre. O elevado desvio padrão para a concentração de dióxido de enxofre no ponto A9 ocorre devido a oscilações na alimentação da solução de hidróxido de sódio nos lavadores venturi, que acarreta elevações pontuais na concentração de dióxido de enxofre.

Análises realizadas no ponto A9 da planta piloto, segundo a norma CETESB-L9.228, indicaram concentrações de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e trióxido de enxofre (SO₃) inferiores a 6 mg.Nm⁻³ (valor corrigido para 7% O₂, base seca).

Devido à elevada concentração de dióxido de enxofre, bem como a disponibilidade de oxigênio e a alta temperatura do gás efluente, existe a expectativa de que os materiais empregados na construção dos equipamentos do sistema de controle de poluição do ar sofram uma oxidação superficial intensa. A partir disto foram realizados ensaios com diversos tipos de materiais para avaliar a taxa de corrosão nas condições de operação da planta piloto. Os resultados obtidos nestes experimentos são apresentados no Anexo 5.

4.3.4. Emissões de Ácido Clorídrico (HCl) e Gás Cloro (Cl₂)

Para a determinação da concentração de ácido clorídrico e do gás cloro, foram realizadas amostragens em dois pontos da planta piloto (A7 e A9). A Tabela 39 apresenta os resultados obtidos nas amostragens realizadas no ponto A7 da planta.

Tabela 39: Determinação de ácido clorídrico e gás cloro no ponto A7

Amostras		1	2	3*	4*	x	s
Temperatura do gás efluente (T8)	[°C]	270	242	263	245	255	13,6
Umidade no gás efluente	[%]	3,9	4,8	6,8	5,1	5,1	1,2
Velocidade na chaminé	[m/s]	5,8	5,8	5,8	5,5	5,7	0,1
Concentração do ácido clorídrico**	[mg/Nm ³]	91,3	97,8	137,9	112,4	109,8	20,7
Taxa de emissão do ácido clorídrico	[kg/h]	0,07	0,07	0,10	0,08	0,08	0,01
Concentração de gás cloro**	[mg/Nm ³]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Taxa de emissão de gás cloro	[kg/h]	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*determinação de ácido clorídrico por cloretos; ND:não detectado

**resultados corrigidos para 11%O₂, base seca

O gás cloro não foi identificado em nenhum dos experimentos realizados no ponto A7. Na temperatura do gás efluente nesta região (≈ 530 K) o equilíbrio da reação (43) está deslocado para a formação do gás cloro. Assim sendo, de fato a alta concentração de dióxido de enxofre nesta corrente modifica o equilíbrio da reação (43), favorecendo a formação de ácido clorídrico, segundo previsto pela reação de Griffin (45).

A concentração de ácido clorídrico no gás efluente foi inferior ao previsto pelo balanço de massa. Kuramochi (2004) avaliou o comportamento do sulfeto de hidrogênio e do ácido clorídrico na gaseificação de diversos tipos de biomassa. As emissões de ácido clorídrico não tiveram relação direta com a concentração de cloro no combustível. Para temperaturas de gaseificação inferiores a 500°C parte do cloro foi consumido para a formação de cloreto de potássio. Para temperaturas de gaseificação superiores a 600°C o cloreto de potássio passa para a fase gás. Desta forma a concentração de ácido clorídrico ficou abaixo da prevista através da concentração de cloro no combustível.

A temperatura média da zona redução do reator de gaseificação da planta piloto é de 500°C, de forma que é possível que parte do cloro presente nas aparas de couro esteja sendo emitido na forma de cristais de cloreto de potássio. Estes cristais submetidos à temperatura do reator de oxidação (≈ 800 °C) passam para a fase gás, de forma que não é possível identificá-los na análise, pois os mesmos não possuem caráter ácido.

A determinação do ácido clorídrico, a partir da concentração de cloreto, foi realizada com o objetivo de avaliar a interferência de outros gases ácidos, em especial o dióxido de enxofre, no resultado.

Conforme a norma CETESB L9.231 a concentração de ácido clorídrico deve ser determinada a partir de uma titulação ácido-base realizada no conteúdo dos borbulhadores com água, sendo que, estes estão imersos em banho de água. Nos ensaios para a determinação do ácido clorídrico a partir da concentração de cloreto, a água foi substituída por uma solução de hidróxido de sódio 5%(p/p). Não houve diferenças significativas entre os ensaios realizados com água e aqueles efetuados com a solução de hidróxido.

A solubilidade do dióxido de enxofre diminui significativamente com o aumento da temperatura, conforme pode ser visto na Figura 22. O gás na saída da sonda de amostragem possui temperatura em torno de 120°C. Como os borbulhadores estão imersos em um banho de água não há uma redução brusca de temperatura do gás amostrado ao escoar pelos

borbulhadores. Desta forma a solubilidade do dióxido de enxofre, presente no gás amostrado, é baixa, e de fato não interfere no resultado.

Foram realizados experimentos em diversas condições de operação dos lavadores venturi para avaliar a concentração de ácido clorídrico e gás cloro no ponto A9 da planta. Os resultados são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40: Determinação de ácido clorídrico e gás cloro no ponto A9

	$Q_{lv(7)}$ (m^3/h)	R	Q_R (kg/h)	$Q_{lv(9)}$ (m^3/h)	R	Q_R (kg/h)	HCl^*		Cl_2^*	
							($mg.Nm^{-3}$)	($mg.Nm^{-3}$)	X	S
A9	2,8	NaOH**	2,3	6,0	-	-	24,5	3,0	26,9	4,4
A9	2,8	NaOH**	2,7	6,0	CaO	1,60	ND	ND	37,3	2,5
A9	2,8	NaOH**	2,7	7,2	NaOH**	1,45	ND	ND	ND	ND

ND:não detectado; Q_{lv} :vazão do lavador venturi; R:reagente; Q_R : vazão mássica do reagente;

* resultados corrigidos para 11% O_2 , base seca

**solução de NaOH 50% (p/p)

A presença do gás cloro nos experimentos realizados no ponto A9 indica que a redução na concentração de dióxido de enxofre, devido a sua reação com o hidróxido de sódio, diminui o efeito da reação (45) sobre o equilíbrio da reação (43).

O gás cloro possui solubilidade limitada em água (0,0057g Cl_2/gH_2O ; 30°C), formando uma mistura de ácido hipocloroso e clorídrico, segundo a reação (101):



O gás cloro reage com uma solução de hidróxido de sódio para formar uma mistura de cloreto de sódio e hipoclorito de sódio, segundo a reação (102).



A adição de cal (CaO) no lavador venturi (9) aumentou a eficiência de remoção do HCl, porém apresentou baixa eficácia para o Cl_2 , enquanto o uso do hidróxido de sódio neste lavador eliminou a emissão de ambos os compostos.

O consumo previsto de hidróxido de sódio para a neutralização dos gases ácidos, segundo a Tabela 22, era em torno de 3 kg/h,ou ainda, 6 kg/h de uma solução de hidróxido de sódio 50%(p/p). Os resultados, tanto para a concentração de dióxido de enxofre, quanto para o ácido clorídrico indicaram um consumo inferior ao inicialmente calculado. Esta diminuição pode estar relacionada à solubilidade destes gases em água, que não é avaliada pelo balanço de massa.

4.3.5. Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Devido à ausência de regiões de alta temperatura ($T > 1.500^\circ C$) nas etapas de gaseificação e combustão da planta piloto, o principal mecanismo de formação dos óxidos de nitrogênio é o NO_x combustível. A concentração de monóxido de nitrogênio (NO) foi medida no ponto A7 da planta piloto, e os resultados são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41: concentração de NO

		x	s
NO*	[mg/Nm ³]	445,8	86,5
T2	[°C]	582,9	90,5
T5	[°C]	938,4	74,3

*11%O₂;base seca.

Os resultados encontrados na literatura para a emissão de monóxido de carbono em processos de combustão de aparas de couro, em equipamentos de leito fluidizado, divergem quanto aos resultados. Segundo Dalla Zen (2000) as emissões de monóxido de nitrogênio estão na faixa de 280 mg.Nm⁻³, enquanto os valores encontrados por Bahillo (2004) são da ordem de 1.400 mg.Nm⁻³, sendo os dois valores corrigidos para 11%O₂ em base seca.

A presença de quartzo e monóxido de carbono na região de oxidação do gás combustível indica que a redução de monóxido de nitrogênio, em relação aos valores encontrados por Bahillo, pode estar relacionada à reação (40). O char também atua como catalisador da reação (40), conforme o mecanismo proposto nas reações (36) e (39), em presença de concentrações de monóxido de carbono bem superiores a de monóxido de nitrogênio. Parte do char disponível na zona de redução do reator de gaseificação pode estar sendo arrastado para o reator de oxidação, e contribuindo para a redução do monóxido de nitrogênio.

As técnicas para a redução nas emissões de compostos nitrogenados são divididas basicamente em dois grandes grupos: a redução catalítica seletiva (SCR) e a redução não catalítica seletiva (SNCR). O principal reagente utilizado para a redução não catalítica seletiva é a amônia. Agentes indiretos, tais como a uréia, podem ser usados para a redução não catalítica seletiva. Estudos vêm sendo realizados para a aplicação deste tipo de técnica na redução dos compostos nitrogenados emitidos pela planta piloto. Todavia os resultados são preliminares e não serão incluídos neste trabalho.

4.3.6. Emissões de Produtos de Combustão Incompleta

Conforme foi apresentado na seção 2.3.2 as variáveis que determinam a eficiência de um processo de combustão são: o tempo de residência, a turbulência e a temperatura. Para alcançar um excesso de oxigênio de 11% nos gases efluentes é necessário adicionar em torno de 13 quilogramas de ar por quilograma de resíduo alimentado. Desta forma, tal como previsto no EPA (1989), os cálculos realizados para a determinação dos principais parâmetros de operação do reator de oxidação da planta piloto foram realizados a partir das vazões de ar envolvidas em cada zona de combustão, adicionadas à vazão do agente de gaseificação. Na Tabela 42 são apresentados os valores encontrados para cada parâmetro de operação.

Tabela 42: Parâmetros de operação do reator de oxidação*

Zona de Combustão	T(°C)	Q _{ar} (Nm ³ /h)	Q _{ar} (m ³ /h)	v(m/s)	Re	τ _{ideal} (s)
Primária	800-850	45-65	784	0,6	2.284	0,74
Secundária	900-960	65-85	1.167	5,6	8.358	0,13
Terciária	780-840	125-145	1.586	0,6	3.850	1,04
Quaternária	700-750	0	1.462	2,9	9.550	0,17

*Q_{agente gaseificação}: 130-150 Nm³/h

A eficiência de combustão (EC) do gás combustível produzido no reator de gaseificação da planta piloto pode ser determinada pela equação (103). Todas as variáveis envolvidas na equação (103) devem estar em base seca.

$$EC(\%) = \frac{F_a \cdot x_{CA}}{F_a x_{CA} + F_g x_{CO} + F_g x_{CH_4} + F_c x_{CC}} \cdot 100 \quad (103)$$

onde:

F_a: vazão mássica de resíduo alimentado(kg/h)

F_g: vazão mássica de gás efluente (kg/h)

F_c: vazão mássica de sólidos recuperados no ciclone (kg/h)

x_{CA}: fração mássica de carbono na alimentação

x_{CO}: fração mássica de CO no gás efluente

x_{CH₄}: fração mássica de CH₄ no gás efluente

x_{CC}: fração mássica de carbono na cinza do ciclone

Com o reator de oxidação operando conforme os parâmetros apresentados na Tabela 42 às emissões de monóxido de carbono e de metano ficaram abaixo de 20 e 100 ppmv, respectivamente. A partir disto a eficiência de combustão ficou acima de 99,9%. É importante destacar que a concentração mencionada de metano diz respeito ao limite inferior de detecção do instrumento de análise.

A zona primária de combustão opera em regime laminar, enquanto nas zonas secundária e quaternária o regime é turbulento. A zona terciária de combustão está no intervalo de transição entre os regimes, considerando o gás combustível produzido com composição semelhante ao *city gas*, apresentado na Tabela 6. Esta configuração apresentou resultados satisfatórios em relação à eficiência de combustão do gás combustível.

Na Figura 42 são apresentados os valores da razão de equivalência (ϕ) nas diversas zonas de combustão do reator de oxidação. Estes valores referem-se aos valores médios da vazão de ar em cada zona de combustão, para uma alimentação de 60 kg/h. Conforme a Figura as zonas primária e secundária de combustão operam em regime de combustão rica, ou seja, maior disponibilidade de combustível. Nas zonas terciária e quaternária ocorre uma combustão pobre, ou seja, maior disponibilidade de comburente (oxigênio).

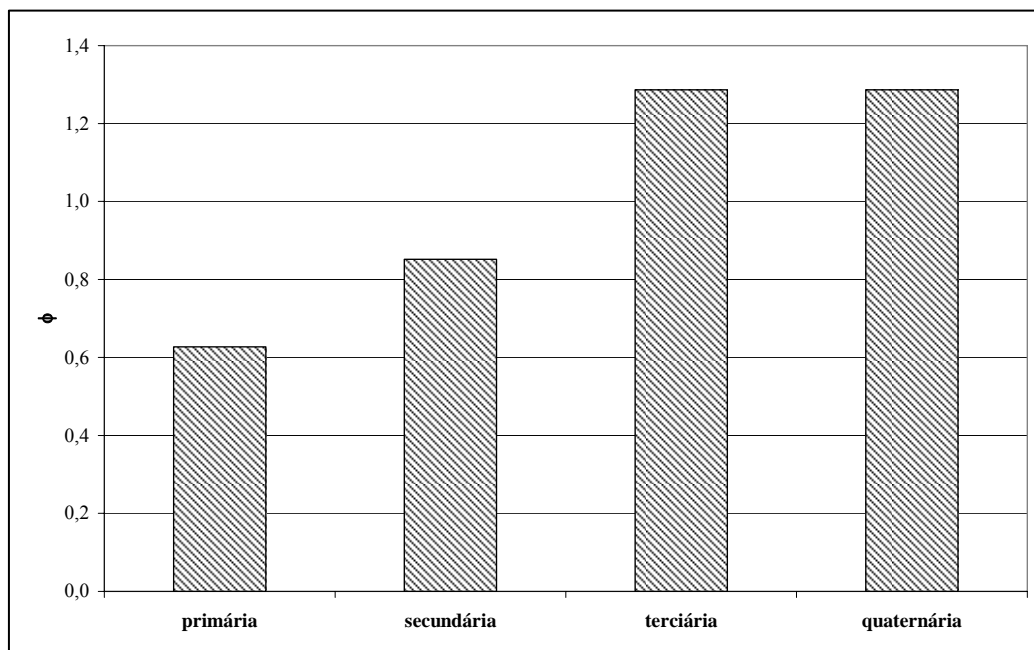


Figura 42: Variação da razão de equivalência (ϕ) nas diversas zonas de combustão

4.3.7. Emissões de Dioxinas e Furanos

Para a determinação da concentração de dioxinas e furanos (PCDD/F) foram realizados experimentos em duas condições distintas de operação da planta piloto. No primeiro experimento (amostragem 1) houve uma sobrecarga da alimentação (≈ 100 kg/h) que ocasionou a superação da capacidade térmica máxima do sistema de incineração (300.000 kcal/h). Em função disto, em diversos períodos da amostragem houve elevações na concentração de monóxido de carbono e metano nos gases efluentes. Ao longo da análise as concentrações alcançaram valores próximos a 10.000 e 1.000 ppmv para o monóxido de carbono e o metano, respectivamente. No segundo experimento (amostragem 2) a operação da planta foi conduzida com a alimentação adequada de resíduo (≈ 60 kg/h), de forma que os indicadores da qualidade da combustão ficaram dentro dos limites usuais do equipamento ($\text{CO} < 20$ ppmv; $\text{CH}_4 < 100$ ppmv). Na Tabela 43 são apresentadas às condições operacionais durante as amostragens realizadas para a determinação da concentração de PCDD/F no gás efluente. As amostragens foram realizadas no ponto A9, e os resultados são apresentados na Tabela 44.

Tabela 43: Condições operacionais durante a amostragem de PCDD/F no gás efluente

		Amostragem 1		Amostragem 2	
		X	S	X	S
Temperatura do gaseificador (T2)	[°C]	502	25,6	542	25,6
Temperatura do reator de oxidação (T4)	[°C]	935	40,5	815	40,5
Temperatura do gás efluente (T10)	[°C]	32,1	1,8	31,1	1,6
Vazão do lavador venturi (7)	[m ³ /h]	3,0	-	3,0	-
Vazão de NaOH 50% (p/p)	[ml/min]	25	-	25	-
Vazão do lavador venturi (9)	[m ³ /h]	6,0	-	6,0	-
Umidade do gás efluente	[%v/v]	3,2	-	3,8	-
Velocidade do gás efluente	[m/s]	1,0	0,1	1,1	0,1
Vazão do gás efluente	[m ³ /h]	443	-	448	-
Vazão do gás efluente	[Nm ³ /h]	397	-	403	-
Volume de gás amostrado	[Nm ³]	0,77	-	0,80	-
Tempo de amostragem	[min]	90	-	90	-

Conforme o mecanismo proposto na seção 2.3.1, a combustão de uma partícula de carbono ocorre segundo as reações (2) e (104), sendo que a reação (2) ocorre na superfície da partícula e a reação (104) a uma certa distância da superfície.



Com a sobrecarga da alimentação da planta ocorre uma diminuição da razão de equivalência no reator de gaseificação, com o conseqüente aumento no poder calorífico inferior do gás combustível, e finalmente um maior consumo de oxigênio no reator de oxidação. A menor disponibilidade de oxigênio na zona de combustão (baixo excesso de oxigênio) diminui a taxa da reação (104), bem como a temperatura na região próxima à superfície da partícula, já que, esta reação é exotérmica. Com isto o equilíbrio da reação (2) é deslocado para a formação de reagentes, ou seja, a concentração de carbono residual será elevada na partícula.

A formação das PCDD/F está associada ao carbono residual presente na cinza volante, de forma que os resultados obtidos na amostragem 1 confirmam que a operação adequada do sistema possui papel fundamental para a prevenção da formação das PCDD/F.

O resfriador gás-ar (6), apresentado na Figura 18, opera na faixa de temperatura onde ocorrem as reações de formação das PCDD/F. A ausência de gás cloro nas análises realizadas no ponto A7 contribui para a diminuição na formação das PCDD/F. Todavia nas análises para a determinação da concentração de metais neste ponto foi detectada a presença de cobre, metal que atua como catalisador das reações de substituição do cloro no anel aromático.

Tabela 44: Concentração de PCDD/F no gás efluente (valores corrigidos para 11%O₂;bs)

	TEQ		Amostragem 1			Amostragem 2			
	Conama	WHO	ng/amostra	ng.Nm ^{-3*}	ng.Nm ^{-3**}	ng/amostra	ng.Nm ^{-3*}	ng.Nm ^{-3**}	
Dioxinas									
2,3,7,8 - TCDD	1	1	0,0552	0,0717	0,0717	0,0134	0,0168	0,0168	
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5	1	0,1790	0,2325	0,1162	0,0494	0,0618	0,0309	
outros PeCDDs	0	0	0,1620	0,0000	0,0000	0,0423	0,0000	0,0000	
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	0,1	0,7150	0,0929	0,0929	0,1880	0,0235	0,0235	
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	0,1	0,4510	0,0586	0,0586	0,1230	0,0154	0,0154	
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	0,1	0,0512	0,0066	0,0066	0,0447	0,0056	0,0056	
outros HxCDDs	0	0	0,4060	0,0000	0,0000	0,1190	0,0000	0,0000	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	-	0,01	0,01	1,7400	0,0226	0,0226	0,4790	0,0060	0,0060
outros HpCDDs	0	0	0,2910	0,0000	0,0000	0,0770	0,0000	0,0000	
OCDD	0,001	0,0001	0,6800	0,0001	0,0009	0,1920	0,0000	0,0002	
ΣPCDD			4,7304	0,4849	0,3695	1,3278	0,1290	0,0983	
Furanos									
2,3,7,8 - TCDF	0,1	0,1	0,0084	0,0011	0,0011	0,0015	0,0002	0,0002	
outros TCDFs	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05	0,05	0,0363	0,0024	0,0024	0,0104	0,0007	0,0007	
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5	0,5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
outros PeCDDs	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,0461	0,0060	0,0060	0,0135	0,0017	0,0017	
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,0660	0,0086	0,0086	0,0196	0,0025	0,0025	
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	0,1	0,0681	0,0088	0,0088	0,0229	0,0029	0,0029	
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
outros HxCDDs	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	-	0,01	0,01	0,5290	0,0069	0,0069	0,1730	0,0022	0,0022
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	-	0,01	0,01	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
outros HpCDFs	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
OCDF	0,001	0,0001	0,6520	0,0001	0,0008	0,2540	0,0000	0,0003	
ΣPCDF			1,4059	0,0338	0,0346	0,4949	0,0100	0,0103	
ΣPCDD/F			6,1363	0,5187	0,4040	1,8227	0,1390	0,1086	

*valores referentes a TEQ estabelecida pela WHO (*World Health Organization*)

**valores referentes a TEQ estabelecida pela Resolução Conama 316/02

A concentração de cloro nas aparas de couro é 0,45% (p/p), enquanto que a taxa Cl/S é aproximadamente 0,25. Embora as aparas de couro possuam concentrações de cloro semelhantes a do resíduo impregnado, utilizado nos experimentos de Pandompatam (1997), as emissões de PCDD/F foram significativamente inferiores às encontradas pelo autor, apresentadas na Tabela 11. Este fato evidencia que a redução na taxa Cl/S diminui as emissões de PCDD/F.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no balanço global de massa da planta piloto apresentaram boa concordância com os valores encontrados no experimento realizado para a determinação da concentração de dióxido de carbono em função do excesso de oxigênio. Os resultados experimentais do perfil de temperatura do gás efluente do reator de oxidação indicam que o material refratário atua como um reservatório de calor, impedindo variações bruscas de temperatura em função da variação do excesso de oxigênio.

A composição do gás combustível formado no reator de gaseificação, definida pelo balanço de massa e energia, apresentou boa concordância com os valores experimentais determinados na saída deste reator. O reator de gaseificação opera com eficiência térmica entre 82 e 84%, com a geração de um gás combustível com poder calorífico inferior próximo a $1.000 \text{ kcal.Nm}^{-3}$.

Os principais elementos presentes nas cinzas geradas no processo de gaseificação e combustão de aparas de couro são o cromo, o silício, o alumínio e o ferro. O cromo está presente na forma de eskolaita (Cr_2O_3) e cromita de alumínio ($\text{Fe(Al,Cr)}_2\text{O}_4$), enquanto o silício está presente na forma de quartzo e cristobalita. As condições operacionais aplicadas no processo, entre elas a operação em regime subestequiométrico durante a gaseificação do resíduo, mas em especial ao estagiamento do ar na região de combustão, proporcionaram baixo grau de oxidação do cromo presente no resíduo.

Os resultados obtidos nas análises realizadas na saída do lavador venturi (7) indicaram a significativa participação dos compostos solúveis em água no material particulado. A instalação do lavador venturi (9) proporcionou um menor arraste de gotículas, e a conseqüente diminuição da concentração de compostos solúveis no material particulado. Os metais em maior concentração no material particulado são o cromo, o chumbo e o cobre. A baixa eficiência de remoção ($\approx 50\%$) destes metais nos lavadores venturi indica que os mesmos estão sendo transportados em partículas de pequenas dimensões.

As análises no ponto A7 indicaram que quase a totalidade do enxofre presente no resíduo é lançado na forma de dióxido de enxofre no gás efluente. A partir das análises realizadas no ponto A9 foi possível determinar que a eficiência de remoção deste poluente é superior a 99%.

A análise elementar do resíduo (aparas de couro) indica uma quantidade significativa de cloro em sua composição. A partir da concentração de cloro verificada nas cinzas, é possível concluir que mais de 90% deste elemento foi volatilizado durante o processo, ou seja, foi transferido para a fase gás.

Nas análises realizadas no ponto A7 a concentração de ácido clorídrico ficou abaixo do previsto pelo balanço global de massa e não foi detectada a presença de gás cloro. A ausência de gás cloro neste ponto está associada a sua reação, segundo a reação de Griffin (45), com o dióxido de enxofre para a formação de ácido clorídrico. A concentração de ácido clorídrico (ponto A7), inferior à prevista pelo balanço global de massa, sugere a formação do cloreto de potássio na zona de gaseificação do resíduo, com a sua posterior volatilização na zona de oxidação.

Os ensaios realizados para a determinação da concentração das PCDD/F no gás efluente confirmaram que a formação destes compostos orgânicos está intimamente ligada à qualidade do processo de combustão, ou seja, ocorre uma elevação significativa na sua concentração em sistemas com baixa eficiência de combustão. O deslocamento no equilíbrio da reação Deacon, devido à alta concentração de dióxido de enxofre no gás efluente, inibe a formação das PCDD/F.

A baixa concentração de carbono nas cinzas recolhidas na base do ciclone, bem como a baixa concentração de monóxido de carbono e metano no gás efluente, resultou em uma elevada eficiência de combustão ($EC > 99,9\%$).

Apesar da alta concentração de nitrogênio nas aparas de couro, os resultados obtidos indicaram uma baixa conversão do nitrogênio presente no resíduo (*Fuel-N*) em monóxido de nitrogênio ($\approx 1,5\%$). A baixa conversão pode ser atribuída à reação do monóxido de carbono com o monóxido de nitrogênio, catalisada por quartzo, ou ainda, pelo char.

Todas as emissões atmosféricas avaliadas neste trabalho estão abaixo dos limites máximos previstos pela Resolução CONAMA 316/02, que regulamenta o tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional.

O resíduo da indústria calçadista (biomassa) se apresenta como uma fonte alternativa para a geração de energia. Pode ser usado para a produção de energia elétrica, através da utilização de turbinas a vapor, ou ainda, motores térmicos. Outra alternativa é a geração de vapor saturado para ser utilizado no processo produtivo de indústrias do setor Coureiro-Calçadista.

A seguir seguem algumas sugestões para a continuidade deste trabalho:

Avaliação do perfil de concentração do HCN e da NH_3 ao longo do reator de gaseificação com o objetivo de um maior detalhamento do mecanismo de formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

Modelagem numérica rigorosa dos reatores de gaseificação e oxidação da planta piloto com o objetivo de otimizar as variáveis de operação.

Aplicação e avaliação de técnicas de redução dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

Desenvolvimento de um sistema para a neutralização dos gases ácidos formados no processo sem a utilização de água (seco).

Instalação e avaliação de um sistema para a recuperação do calor gerado no processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICALÇADOS **Resenha estatística 2005**. 2005a.

ABICALÇADOS **Pólos nacionais de produção de calçados**. 2005b.

ADDINK, R.; OLIE, K. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds. **Carbon**, v.33, p. 1463-1471, 1995a.

ADDINK, R.; BAKKER, W. C. M.; OLIE, K. Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture. **Environmental Science Technology**, v.29, p. 2055-2058, 1995b.

ALOY, M. Recomendações de IUE para produção do couro. **Revista do Couro**, v.20, n.97, p. 67-69, 1994.

BABU, B. V.; SHETH, P. N. Modeling and simulation of downdraft biomass gasifier. In: **BIOCHEMICAL ENGINEERING, CHEMCON'04**, Mumbai. 2004.

BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. **Waste Management**, v.24; p. 935-944, 2004.

BASF Pocket book for the leather technologist; 3^oed.

BELGIORNO, V.; FEO, G. D.; ROCCA, C. D.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v.23, p. 1-15, 2003.

BERGER, A; ROTOZOLL, G. Kinetics of NO reduction by CO on quartz glass surfaces. **Fuel**. v.74, pag 452-455, 1995.

BIOACTIVES Processo de recuperação do cromo e do colágeno do pó de rebaixadeira. <http://www.bioativo.com.br/couro.htm>, 2005.

BOWDEN, W. Gasification-achieving zero waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 98, p. 19-25, 2003.

BUEKENS, A.; HUANG, H. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. **Journal of Hazardous Materials**, v.62, p. 1-33, 1998.

CARNEIRO, S.; ALMEIDA, M. F.; FERREIRA, M. J. Factors influencing chromium recovery from chromium sulphate tanned leather scrap. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v.87, p. 1-10, 2002.

CARVALHO, J. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão**. UNESP, 2003. 135 p.

CASTRO, F. Gaúchos criam central de resíduos. **Química e Derivados**. n. 399, Nov. 2001.

CHEREMISINOFF, P. N. **Air pollution control and design for industry**. Marcel Dekker, 1993. 589 p.

COLLS, J. **Air pollution**, 2st ed, Clay's Library of Health and the Enviroment, 2002. 560 p.

COMTE, P. Valorização de subprodutos de curtumes. **Tecnicouro**. v.4, n.6, p. 36-43, 1982.

CORRÊA, A.R. O complexo coureiro-calçadista brasileiro. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 14, p. 65-92, 2001.

DALLA ZEN, L. **Aproveitamento energético de resíduos de couro curtidos ao cromo através do processo de combustão em leito fluidizado**. Porto Alegre, 2000. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica da UFRGS.

DUO, W.; LECLEERC, D. Thermodynamic and kinetic studies of dioxin formation and emissions from power boilers burning salt-laden wood waste. **Organohalogen Compounds**, v. 66, p. 1008-1017, 2004.

EVTEC (Estudo de Viabilidade Técnica, Econômica E Comercial) **Recuperação do cromo contido nas cinzas do processo de incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a produção do sal curtente sulfato básico de cromo**, FAPERGS, 2005.

EPA - Environmental Protection Agency **Guidance on setting permit conditions and reporting trial burn results**, 1989.

EPA - Environmental Protection Agency **Control techniques for NO emissions from stationary sources**, 1983.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do estado do Rio Grande do Sul **Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no estado do Rio Grande do Sul**, 2003.

FURUSAWA, T.; TSUNODA, M. ; TSUJIMURA, M. ; ADSCHIRI, T. Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide. **Fuel**, v.64, p 1306-1309, 1985.

GODOLPHIM, R. R.; **Incineração em leito fixo de resíduos de couro “wet-blue” (projeto do incinerador, emissões de NO e cromo VI)**. Porto Alegre, 2000. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

GÓMEZ-MORENO, F. J.; SANZ-RIVERA, D.; MARTÍN-ESPIGARES, M.; PAPAMELETIOU, D.; SANTI, G. D.; KASPER, G. Characterization of particulate emissions during pyrolysis and incineration of refuse derived fuel. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, p. 1267-1275, 2003.

GONÇALVES, J. A. S.; ALONSO, D. F.; COSTA, M. A. M.; AZZOPARDI, B. J.; COURY, J. R. Evaluation of the models available for the prediction of pressure drop in venturi scrubbers. **Journal of Hazardous Materials**, v.81, p. 123-140, 2001.

- GRIFFIN, R. D. A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. **Chemosphere**, v. 15, p. 1987-1990, 1986.
- HAMESTER, P. R. Resíduos sólidos na indústria coureiro-calçadista. **Técnicouro**. v.8, n.1, pg. 34-44, 1986.
- HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacturing**. Eduard Roether KG Druckerei and Verlag, 1993. 647 p.
- HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill, 1997. 620 p.
- HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia química: princípios e cálculos**. Prentice-Hall do Brasil, 1984. 506 p.
- HOFF, C. S. **Metodologia de análise de dioxinas em cinzas obtidas da incineração de couro wet-blue**. Porto Alegre, 2002. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.
- HOIANACKI, E. **Peles e couros: origens, defeitos e industrialização**. SENAI/RS, 1989. 319 p.
- HOIANACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. **Manual básico de processamento do couro**. SENAI/RS, 1994.
- KANURI, A. M. **Introduction to combustion phenomena**. Gordon and Breach Science Publishers, 1975. 411 p.
- KREITH, F. **Princípios da transmissão de calor**. Editora Edgard Blücher, 1991. 641 p.
- KURAMOCHI, H.; WU, W.; KAWAMOTO, K. Prediction of the behaviors of H₂S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation. **Fuel**, v.84, p. 377-387, 2005,
- LEPPÄLAHTI, J.; KOLJONEN, T. Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review. **Fuel Processing Technology**, v.43, p.1-45, 1995.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3st. ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.
- LIU, H.; HAMPARTSOUMIAN, E.; GIBBS, B. M. Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning. **Fuel**, v.76, p. 985-993, 1997.
- LOWRY, H. H. **Chemistry of coal utilization**, New York, 1963.
- MATHIEU, P.; DUBUISSON, R.; Performance analysis of a biomass gasifier. **Energy Conversion and Management**, v.43, p. 1291-1299, 2002.
- MINCHENER, A. J. Coal gasification for advanced power generation. **Fuel**, v. 84, p. 2222-2235, 2005.

NORONHA, E. G.; TURCHI, L. M. Cooperação e conflito: estudo de caso do complexo coureiro-calçadista no Brasil. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**, Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2002.

ORGILÉS, A. C.; MARTÍNEZ, M. A.; FERRER, J. Recuperación de cromo y energía a partir de residuos de piel curtida. **Curtido e Calzado**, Tombridge, p. 7-12, 1995.

PAK, S.I.; CHANG K.S. Performance estimation of a venturi scrubber using a computational model for capturing dust particles with liquid spray. **Journal of Hazardous Materials**, article in press, 2006.

PANDOMPATAN, B.; KUMAR, Y.; GUO, I.; LIEM, A. J. Comparison of PCDD and PCDF emissions from hog fuel boilers and hospital waste incinerators. **Chemosphere**, v.34, p. 1065-1073, 1997.

PEREIRA, S.V. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo**. Porto Alegre, 2006. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

PERRY; R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. McGraw-Hill, 1999.

PONTE FILHO, F. **Gaseificadores de leito fixo, análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas**. Editora do centro gráfico do Senado Federal, 1988. 165 p.

PORTEOUS, A. Energy from waste incineration-a state of the art emissions review with an emphasis on public acceptability. **Applied Energy**, v.70, p. 157-167, 2001.

REED, T. B.; DAS, A.; **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**; The biomass energy foundation press, second edition; 1988. 140 p.

ROCCA, A. C. C. et al. **Resíduos sólidos industriais**. CETESB, 2ª edição, 1993. 233 p.

ROTA, R.; ANTOS, D.; ZANOELO, É. F.; MORBIDELLI, M. Experimental and modeling analysis of the NO_xOUT process. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 27-38, 2002.

RUTLAND, F.H. Environmental compatibility of chromium – containing tannery and other leather product waste at land disposal sites. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v.86, p. 364-375, 1991.

SCHÄFER, S.; BONN, B Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidized combustion. Part 1. Homogeneous reactions. **Fuel**, v.79, p.1239-1246, 2000.

SERRANO, C.L.R.; REICHERT, I.K.; METZ, L.E.G. Levantamento dos resíduos sólidos gerados pela indústria calçadista. **Tecnicouro**, novembro, p. 123-131, 2001.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr, J.A. **Indústrias de processos químicos**. 4 ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, 1977.

TELLES, P. C. S.; **Materiais para equipamentos de processo**. Interciência, 1976. 157 p.

SPRINGER H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. **Tecnicouro**, v.4, n. 4, p. 28-34, 1982.

TABORSKI, W.; KOWALSKI, Z.; WZOREK, Z.; KONOPKA, M. Thermal utilization of leather scrap after chrome tanning. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 100, p. 344-353, 2005.

UNISINOS Couro e calçados: sustentação econômica do Vale dos Sinos. **Responsabilidade Ambiental- UNISINOS**, v. 160, Janeiro/Fevereiro, 2003.

UTRESA: Dez anos trabalhando com resíduos. **Revista do Couro**, v. 135, p. 30-31, 1999.

VÄRNAMO **A demonstration plant for biofuel-fired combined heat and power generation based on pressurized gasification**, Berlings Skogs, Trelleborg, 2001.

VIEIRA, M.S. **Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)**. Porto Alegre, 2004. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1499-1515, 2001.

Anexo1

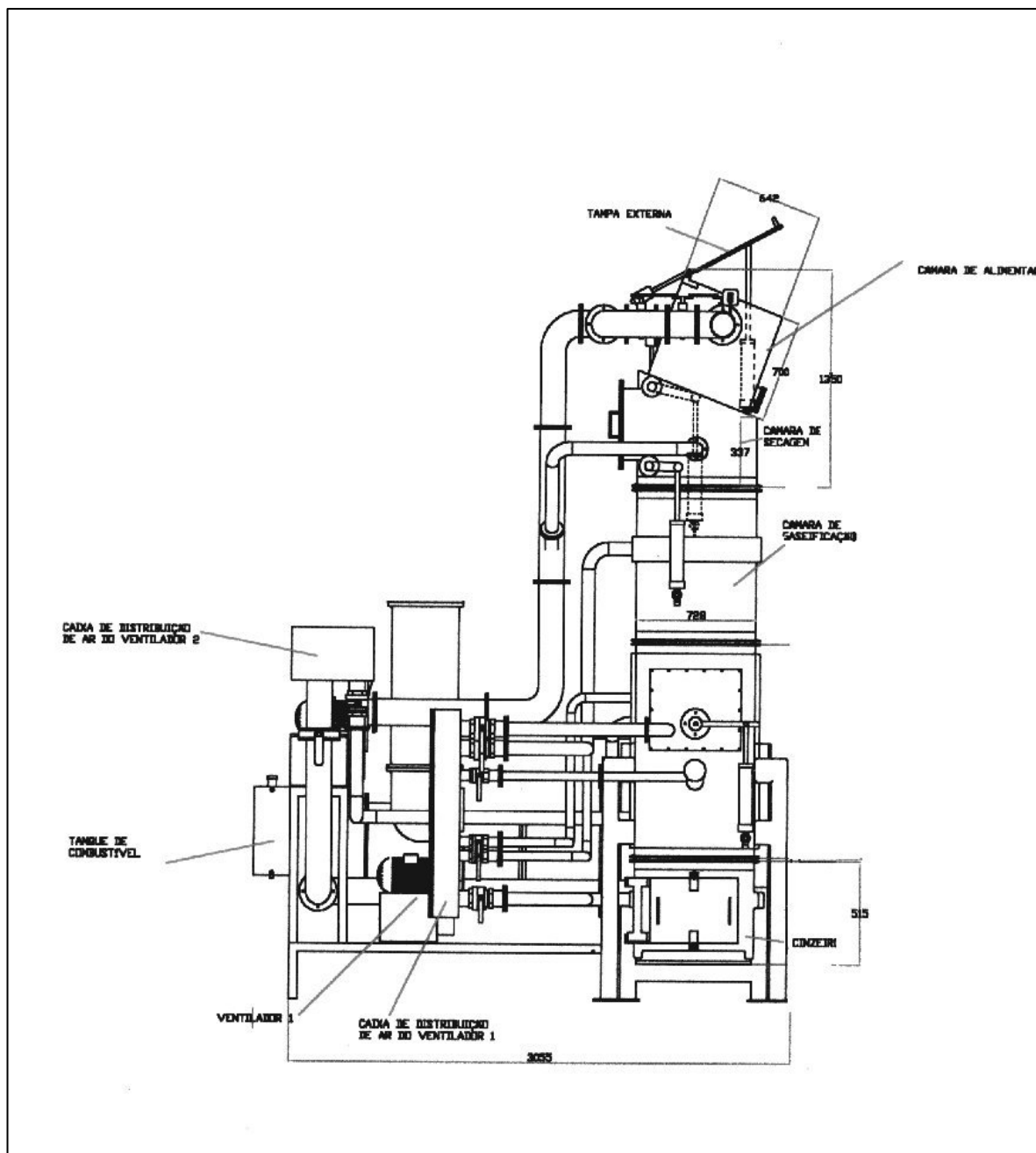


Planta piloto para a gaseificação e combustão de resíduos da indústria Calçadista

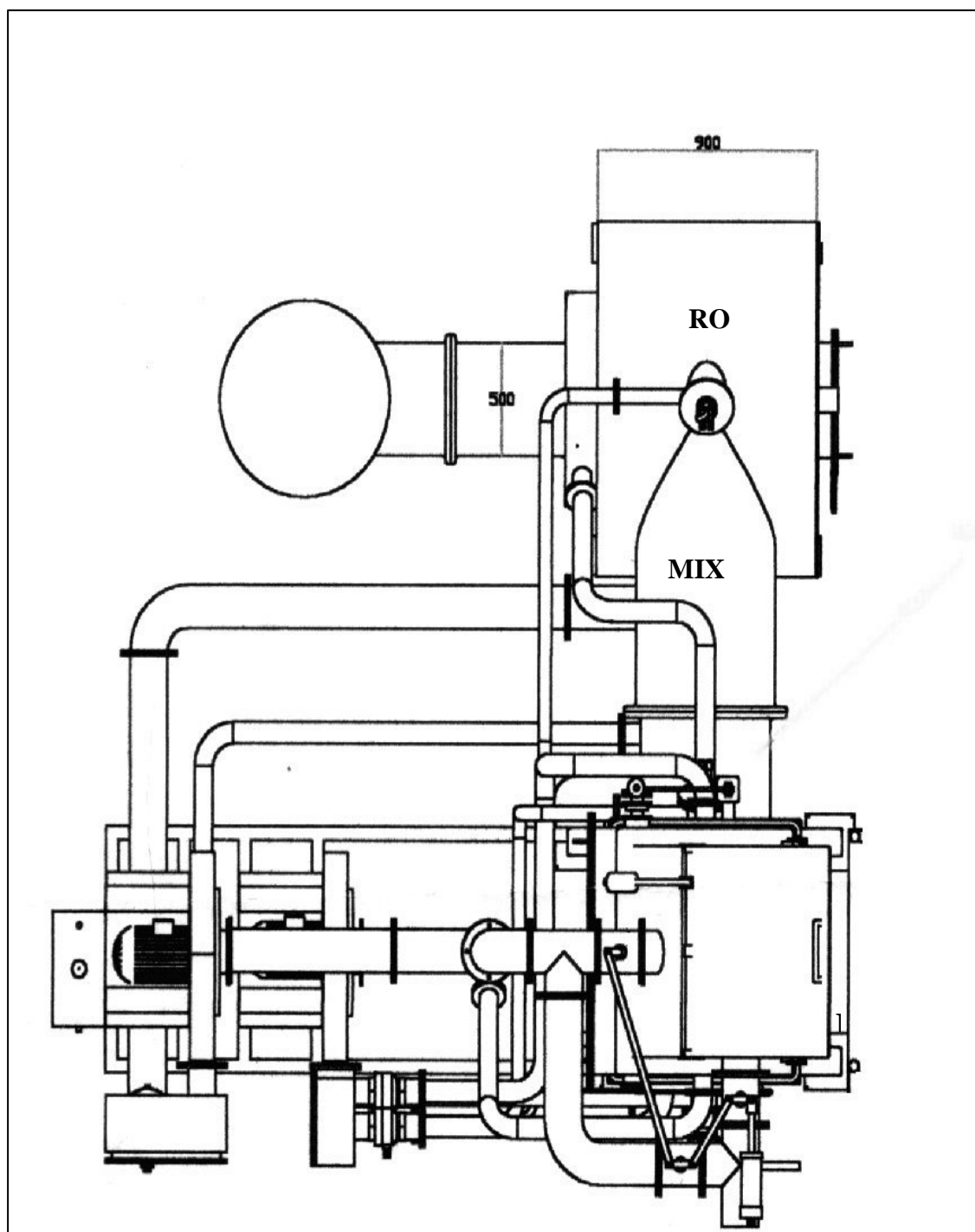


Vista do lavador venturi (9)

Anexo 2



Vista lateral do reator de gaseificaco



Vista superior dos reatores de gaseificação (RG) e de oxidação (RO)

Anexo 3

FlowSheet downdraft_gasifier

PARAMETERS

NComp as Integer (Brief="Number of constituents");

NReac as Integer (Brief="Number of reactions");

x_ as mol (Brief="Numbers of atoms of hydrogen of biomass");

y_ as mol (Brief="Numbers of atoms of oxygen of biomass");

z_ as mol (Brief="Numbers of atoms of nitrogen of biomass");

VARIABLES

x(NComp) as mol (Brief="coefficients of constituents of products", Unit="kmol", Lower=0);

x_molar(NComp) as fraction;

K(NReac) as Real (Brief="Equilibrium constant", Lower=0);

T1 as temperature (Brief="Temperature of inlet");

T2 as temperature (Brief="Temperature of reduction zone");

Ta as temperature (Brief="Arithmetic mean temperature");

cp(NComp) as cp_mol (Brief="Specific heat of component", Unit="kJ/kmol/K", Lower=0);

H(NComp) as enth_mol (Brief="Heat of formation of component", Unit="kJ/mol");

Hv as enth_mol (Brief="Heat of formation of vapour water", Unit="kJ/mol");

Hw as enth_mol (Brief="Heat of formation of wood", Unit="kJ/mol");

Hl as enth_mol (Brief="Heat of formation of liquid water", Unit="kJ/mol");

w as mol (Brief="Moles of water per mole of wood");

m as mol (Brief="Moles of oxygen per mole of wood");

F as mol;

EQUATIONS

"Equilibrium constant expression"

$\ln(K) = k_coeff(1, :)/(T2/"K") + k_coeff(2, :)*\ln((T2/"K")) + k_coeff(3, :)*(T2/"K") + k_coeff(4, :)*(T2/"K")^2 + k_coeff(5, :)/(T2/"K")^2 + k_coeff(6, :);$

"Ambient temperature"

$Ta = (T1 + T2)/2;$

"Specific heat of H2"

$cp(1) = 8.314*(3.249 + 0.422e-3*Ta/"K" + 0.083e5*"K^2"/(T1*T2))*"kJ/kmol/K";$

"Specific heat of CO"

$cp(2) = 8.314*(3.376 + 0.557e-3*Ta/"K" - 0.031e5*"K^2"/(T1*T2))*"kJ/kmol/K";$

"Specific heat of CO2"

$cp(3) = 8.314*(5.457 + 1.047e-3*Ta/"K" - 1.157e5*"K^2"/(T1*T2))*"kJ/kmol/K";$

"Specific heat of H2O"

$cp(4) = 8.314*(3.470 + 1.450e-3*Ta/"K" + 0.121e5*"K^2"/(T1*T2))*"kJ/kmol/K";$

"Specific heat of CH4"

$cp(5) = 8.314*(1.702 + 9.081e-3*Ta/"K" - 2.164e-6*(4*Ta^2 - T1*T2)/3/"K^2")*"kJ/kmol/K";$

"Specific heat of N2"

$cp(6) = 8.314*(3.280 + 0.593e-3*Ta/"K" + 0.040e5*"K^2"/(T1*T2))*"kJ/kmol/K";$

"Equilibrium constant expression 1"

$\ln(K(1)) = 7082.848/(T2/"K") - 6.567*\ln(T2/"K") + (7.466e-3/2)*(T2/"K") - (2.164e-6/6)*(T2/"K")^2 + (0.701e-5/2)/(T2/"K")^2 + 32.541;$

"Equilibrium constant expression 2"

$$\ln(K(2)) = 5870.53/(T2/"K") + 1.86*\ln(T2/"K") - 2.7e-4*(T2/"K") - 58200/(T2/"K")^2 - 18.007;$$

"Equilibrium constant for shift reaction"

$$K(1)*(x(2)*x(4)) = x(3)*x(1);$$

"Methane generation"

$$K(2)/"kmol"*(x(1)*x(1)) = x(5);$$

"Carbon balance"

$$x(2) + x(3) + x(5) = 1*"kmol";$$

"Hydrogen balance"

$$2*x(1) + 2*x(4) + 4*x(5) = 2*w + x_;$$

"Oxygen balance"

$$x(2) + 2*x(3) + x(4) = w + y_ + 2*m;$$

"Heat balance"

$$1*"kmol"*Hw + w*(Hl + Hv) = \text{sum}(x*H) + (T2 - T1)*\text{sum}(x*cp);$$

$$x_molar*\text{sum}(x) = x;$$

$$F = m/1.362;$$

SET

NComp = 6; # 1:H2, 2:CO, 3:CO2, 4:H2O, 5:CH4, 6:N2

NReac = 2; # CO + H2O <-> CO2 + H2; C + 2H2 <-> CH4

x_ = 2.08*"kmol"; # for leather

y_ = 0.33*"kmol"; # for leather

z_ = 0.22*"kmol"; # for leather

SPECIFY

$$x(6) = 3.76*m + 0.5*z_;$$

w = 0.22*"kmol";# for leather

T1 = 298*"K";

T2 = 1818*"K";

"Heat of formation of component"

$$H = [0, -110525, -393509, -241818, -74520, 0]*"kJ/kmol";$$

"Heat of formation of liquid water"

$$Hl = -285830*"kJ/kmol";$$

"Heat of vaporization of water"

$$Hv = 9729*"kcal/kmol";$$

Hw = -225993*"kJ/kmol";# for leather

OPTIONS

mode="steady";

end

Anexo 4**450°C**

	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,2167	0,0631	0,0695
CO	0,0770	0,0224	0,0247
CO2	0,5570	0,1623	0,1785
H2O	0,3120	0,0909	0,0000
CH4	0,3650	0,1063	0,1170
N2	1,9045	0,5549	0,6104
somas	3,4322	1,0000	1,0000
ϕ	0,3500		
PM(kg/kmol)=	26,770		
m(kggás/kgcouro)=	3,996		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	3,344		

500°C

	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,245	0,0661	0,0738
CO	0,164	0,0442	0,0494
CO2	0,522	0,1408	0,1572
H2O	0,387	0,1044	0,0000
CH4	0,314	0,0847	0,0946
N2	2,075	0,5598	0,6250
somas	3,7070	1,0000	1,0000
ϕ	0,384		
PM(kg/kmol)=	26,474		
m(kggás/kgcouro)=	4,269		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	3,612		

550°C

	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,262	0,0651	0,0741
CO	0,279	0,0693	0,0789
CO2	0,467	0,1160	0,1320
H2O	0,489	0,1214	0,0000
CH4	0,254	0,0631	0,0718
N2	2,276	0,5652	0,6433
somas	4,0270	1,0000	1,0000
ϕ	0,423		
PM(kg/kmol)=	26,193		
m(kggás/kgcouro)=	4,588		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	3,924		

600°C

	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,266	0,0610	0,0708
CO	0,405	0,0928	0,1078
CO2	0,402	0,0921	0,1070
H2O	0,607	0,1391	0,0000
CH4	0,193	0,0442	0,0514
N2	2,49	0,5707	0,6629
somas	4,3630	1,0000	1,0000
ϕ	0,465		
PM(kg/kmol)=	25,967		
m(kggás/kgcouro)=	4,928		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	4,251		

650°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,257	0,0549	0,0649
CO	0,525	0,1121	0,1327
CO2	0,337	0,0719	0,0852
H2O	0,728	0,1554	0,0000
CH4	0,137	0,0292	0,0346
N2	2,701	0,5765	0,6826
somas	4,6850	1,0000	1,0000
φ	0,506		
PM(kg/kmol)=	25,820		
m(kggás/kgcouro)=	5,262		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	4,565		
750°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,2046	0,0392	0,0478
CO	0,7044	0,1349	0,1646
CO2	0,2396	0,0459	0,0560
H2O	0,9433	0,1806	0,0000
CH4	0,0560	0,0107	0,0131
N2	3,0740	0,5887	0,7185
somas	5,2219	1,0000	1,0000
φ	0,5789		
PM(kg/kmol)=	25,780		
m(kggás/kgcouro)=	5,856		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	5,088		
850°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,1278	0,0228	0,0284
CO	0,7877	0,1407	0,1752
CO2	0,1970	0,0352	0,0438
H2O	1,1015	0,1968	0,0000
CH4	0,0153	0,0027	0,0034
N2	3,3684	0,6017	0,7492
somas	5,5977	1,0000	1,0000
φ	0,6362		
PM(kg/kmol)=	25,969		
m(kggás/kgcouro)=	6,323		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	5,454		
950°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,0581	0,0099	0,0125
CO	0,7841	0,1338	0,1682
CO2	0,2135	0,0364	0,0458
H2O	1,1972	0,2043	0,0000
CH4	0,0024	0,0004	0,0005
N2	3,6037	0,6151	0,7730
somas	5,8590	1,0000	1,0000
φ	0,6822		
PM(kg/kmol)=	26,277		
m(kggás/kgcouro)=	6,697		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	5,709		

1.050°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,021	0,0035	0,0043
CO	0,7153	0,1177	0,1478
CO2	0,2844	0,0468	0,0588
H2O	1,2385	0,2038	0,0000
CH4	0,0002	0,0000	0,0000
N2	3,8186	0,6283	0,7890
somas	6,0780	1,0000	1,0000
ϕ	0,724		
PM(kg/kmol)=	26,621		
m(kggás/kgcouro)=	7,038		
m'(Nm ³ gás/kgcouro)=	5,922		

1.150°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,0074	0,0012	0,0015
CO	0,6106	0,0969	0,1209
CO2	0,3893	0,0618	0,0771
H2O	1,2525	0,1987	0,0000
CH4	0,00002	0,0000	0,0000
N2	4,0426	0,6414	0,8005
somas	6,3024	1,0000	1,0000
ϕ	0,768		
PM(kg/kmol)=	26,970		
m(kggás/kgcouro)=	7,394		
m'(Nm ³ gás/kgcouro)=	6,141		

1.250°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,0027	0,0004	0,0005
CO	0,4848	0,0740	0,0916
CO2	0,5151	0,0787	0,0974
H2O	1,2573	0,1920	0,0000
CH4	0,0000	0,0000	0,0000
N2	4,2883	0,6549	0,8105
somas	6,5482	1,0000	1,0000
ϕ	0,8159		
PM(kg/kmol)=	27,328		
m(kggás/kgcouro)=	7,784		
m'(Nm ³ gás/kgcouro)=	6,380		

1.450°C			
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,0003	0,0000	0,0001
CO	0,1781	0,0250	0,0303
CO2	0,8218	0,1153	0,1400
H2O	1,2597	0,1767	0,0000
CH4	0,0000	0,0000	0,0000
N2	4,8693	0,6830	0,8296
somas	7,1292	1,0000	1,0000
ϕ	0,9293		
PM(kg/kmol)=	28,076		
m(kggás/kgcouro)=	8,706		
m'(Nm ³ gás/kgcouro)=	6,946		

		1.545°C	
	n°moles	fração molar	fração molar(bs)
H2	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,0031	0,0004	0,0005
CO2	0,9969	0,1337	0,1608
H2O	1,2600	0,1689	0,0000
CH4	0,0000	0,0000	0,0000
N2	5,1990	0,6970	0,8387
somas	7,4590	1,0000	1,0000
ϕ	0,9937		
PM(kg/kmol)=	28,449		
m(kggás/kgcouro)=	9,230		
m'(Nm3gás/kgcouro)=	7,268		

Anexo 5

Avaliação da Resistência à Corrosão

No intuito de avaliar a resistência à corrosão de diferentes materiais nas condições operacionais da planta piloto foi inserido no fluxo do processo corpos de provas dos seguintes metais:

- Aço carbono 1020;
- Aço inox 304 2B laminado a frio;
- Aço inox 430 2B laminado a frio;
- Aço inox 439 2B laminado a frio.

A Tabela abaixo apresenta a caracterização dos aços utilizados nos corpos de prova ensaiados.

Características dos aços utilizados nos corpos de prova.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	OUTROS	ρ (g/cm ³)
Aço Carbono 1020	0,08	0,49	0,007	0,010	0,006	< 0,001	0,009	0,01		7,87
Aço Inoxidável 439 2B laminado	0,03	1,00	1,00	0,04	0,03	17,0 a 19,0	0,50	-	$0,20+4(C+N_2)$ $Ti \leq + Nb \leq 0,75$	7,70
Aço Inoxidável 430 2B laminado	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	16,0 a 18,0	0,75	-	-	7,89
Aço Inoxidável 304 2B laminado	0,08	2,00	0,75	0,045	0,03	18,0 a 20,0	8,0 a 10,5	-	-	7,90

Os corpos de prova dos materiais selecionados foram confeccionados, medidos, pesados e montados conforme mostrado na Figura abaixo. Este conjunto foi inserido no resfriador gás-ar (6) da planta piloto, que opera com temperatura média de 500°C.



Montagem dos corpos de prova

A partir do período no qual os corpos de prova ficaram expostos às condições de operação da planta e a sua respectiva perda de massa, pode-se traçar um gráfico da taxa de corrosão de cada material em função do tempo. Os resultados são apresentados nas Figuras seguintes. A taxa de corrosão foi obtida a partir da equação abaixo.

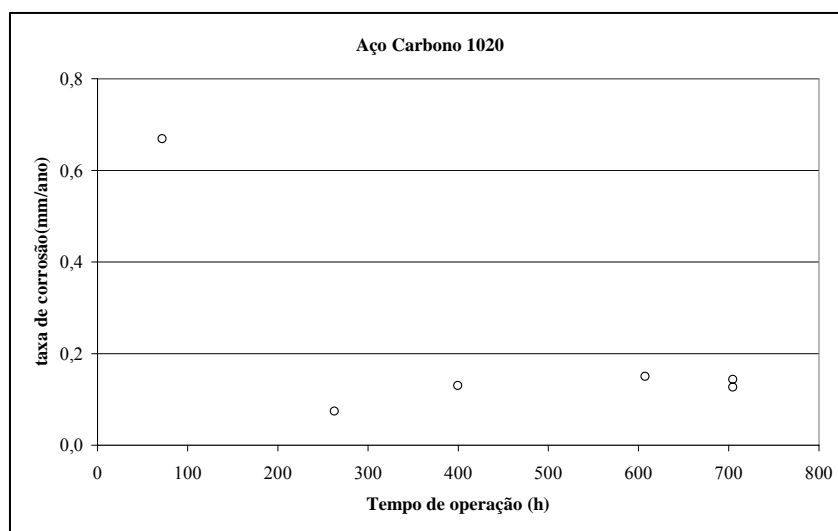
$$\text{taxa de corrosão}(\text{mm/ano}) = \frac{13,56 \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho}$$

onde: Δm : perda de massa (mg)

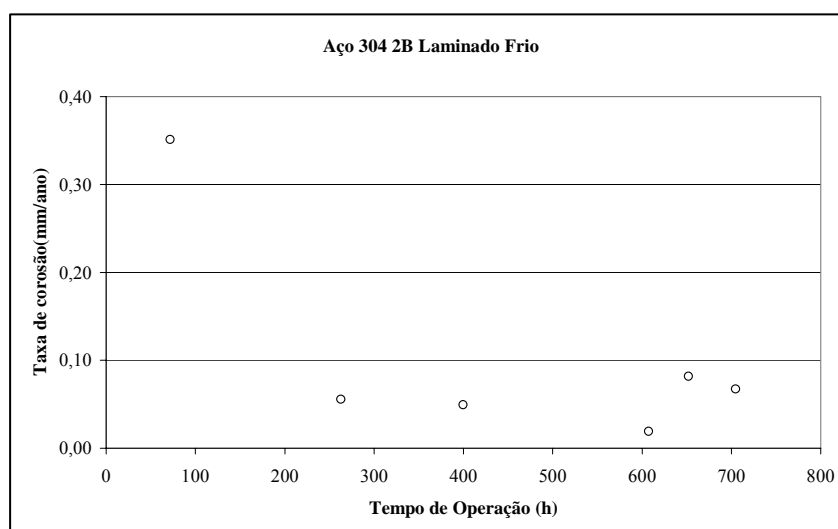
A: área exposta do corpo de prova (in^2)

t: tempo de exposição (h)

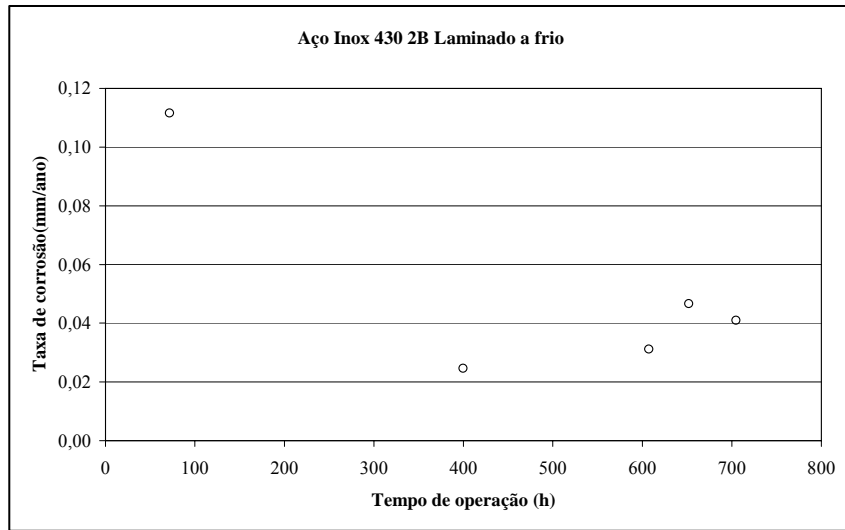
ρ : massa específica do metal (g/cm^3)



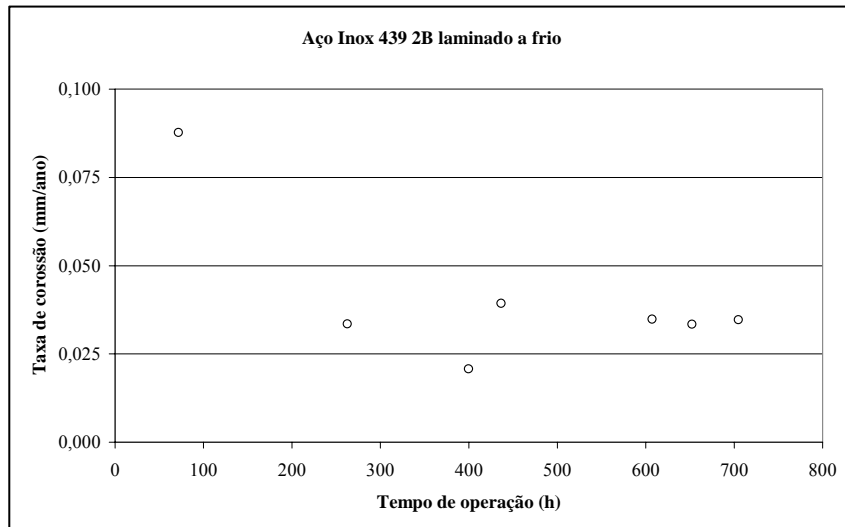
Taxa de corrosão do aço carbono 1020



Taxa de corrosão do aço inox 304 2B laminado a frio.



Taxa de corrosão do aço inox 430 2B laminado a frio.



Taxa de corrosão do aço inox 439 2B laminado a frio.

Como pode ser observado nos gráficos acima o comportamento da taxa de corrosão está dentro do esperado, ou seja, apresenta-se relativamente constante após 200 h de exposição. Para todos os materiais a primeira amostra recolhida apresenta taxa de corrosão mais elevada. Isto pode ser atribuído ao fato que neste período não havia sido formada a camada protetora de óxido de cromo na superfície do material.

Na Figura abaixo são mostradas as imagens obtidas nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde é possível observar as superfícies metálicas completamente recobertas pelas cinzas. As cinzas possuem composição química similar àquela recolhida na base do ciclone (CC). A concentração dos gases em contato com os corpos de prova é similar àquela verificada no ponto A7 da planta piloto.

Nas imagens observa-se que no aço carbono o depósito formado não é homogêneo, sendo que em algumas partes esta característica fica mais acentuada, como observado no detalhamento desta Figura -A1, que é um aumento da Figura -A. Isto pode ter gerado áreas anódicas e catódicas na superfície do aço, que leva a uma perda de massa mais significativa

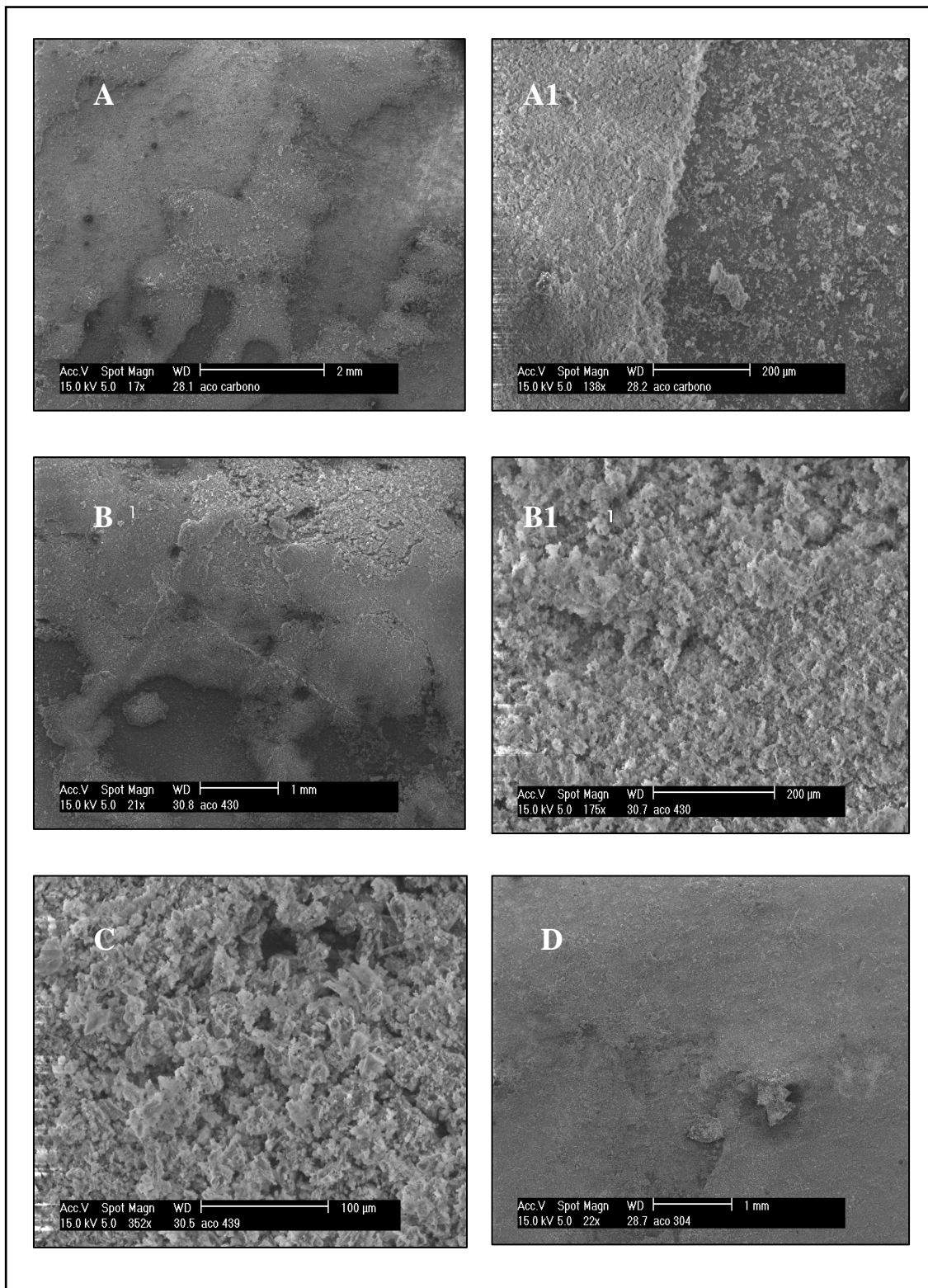
do que se o depósito fosse contínuo. Nos aços inoxidáveis o filme de óxido de cromo apresenta características bem distintas em relação ao do aço carbono, apresentando plasticidade, boa aderência e resistência à oxidação.

A temperatura na região onde foram inseridos os corpos de prova sugere a possibilidade de esteja ocorrendo à difusão do óxido de cromo, como acontece com o alumínio e o carbono, para o interior da superfície metálica, melhorando as propriedades do material.

Observou-se uma camada extremamente aderente sobre todas as amostras metálicas, formada pelas cinzas geradas no processo. A barreira formada por esta camada pode ter inibido o processo de oxidação, de forma que não se observou os produtos de corrosão característicos do aço carbono (óxidos de ferro).

Cabe destacar que os aços 430 2B e 439 2B apresentaram melhores desempenhos do que o 304 2B. Segundo Telles (1976) o aço carbono 1020, na presença de compostos de enxofre, exposto a temperatura de 500°C, apresenta taxa de corrosão em torno de 5 mm/ano. A partir disto pode se concluir que a taxa de corrosão observada nos experimentos com o aço carbono diminuiu significativamente.

Os ensaios realizados para avaliar a resistência de diversos materiais nas condições de operação da planta indicaram uma redução significativa na taxa de corrosão, em especial do aço carbono 1020, devido às características da cinza volante presente no gás efluente. O cromo presente nas cinzas atua como inibidor de corrosão. A taxa de corrosão encontrada para o aço carbono, após 200 h de exposição, é similar a verificada para os aços inoxidáveis.



MEV da superfície das amostras metálicas recobertas pela cinza, após 267 horas de operação (A e A1: aço carbono; B e B1: aço inoxidável 430 2B; C: aço 439 2B; D: aço 304 2B)