

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA
Departamento de Engenharia Química e do Ambiente

LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA INDUSTRIAL

PRÁTICAS DE ENGENHARIA QUÍMICA
(4º Ano - 8º Semestre)

TOMAR, 2000



Manter um meio ambiente limpo exige novas técnicas para o tratamento de resíduos perigosos, em particular os designados Resíduos Mistos, que contém radioactividade e materiais tóxicos (normalmente químicos orgânicos). Estes materiais são facilmente gerados pela investigação médica, hospitais, indústria e operações militares.

O processo MSO (Molten Salt Oxidation) é uma alternativa promissora à incineração, para o tratamento de uma grande variedade de resíduos orgânicos.

MSO é um processo térmico, que não requer uma chama para iniciar ou continuar a reacção, com a capacidade de uma completa destruição dos compostos orgânicos existentes em misturas de resíduos, resíduos perigosos e explosivos. O processo MSO, pode tratar uma grande variedade de resíduos gasosos a temperaturas inferiores à da incineração e o gás de saída apresenta uma menor concentração de partículas.

Os radionuclídeos, metais e outros materiais inorgânicos, que podem estar presentes nos resíduos são capturados e retidos no sal para uma posterior recuperação ou armazenamento.

Os gases ácidos, como cloro, flúor, bromo, fosfatos e enxofre, vão ser separados dos resíduos e ficam retidos no sal como cloretos, fluoretos, brometos e sulfatos respectivamente .

Este método combina o tratamento térmico e químico, onde as reacções de oxidação ocorrem em contacto com o sal líquido.

No processo, os resíduos são misturados com ar oxidante num banho de sal fundido.

O princípio do processo MSO para o tratamento de resíduos, consiste em fazer reagir os resíduos e um excesso de ar, num sal fundido onde são injectados. O sal primário, que constitui o banho é o Na_2CO_3 fundido. O banho irá conter NaCl , Na_2SO_4 , outros sais de sódio e outros compostos metálicos provenientes dos produtos da reacção dos resíduos. Outros carbonatos metálicos podem ser adicionados para baixar o ponto de fusão da mistura.



I - INTRODUÇÃO

I.1 Evolução Histórica das Tecnologias de Tratamento de Resíduos

I.1.1 Armazenamento

A literatura científica oferece pouca informação sobre a eficácia dos vários métodos de armazenamento na prevenção da fuga de certos componentes químicos, tais como os designados POP's (poluentes orgânicos persistentes). O aumento dos derramamentos e escoamentos, a volatilização dos POP'S dos locais de armazenamento é problemático principalmente em climas tropicais. Como exemplo, em Bangkok, Thailand, Watanabe et al.(1996), efectuaram medidas de PCB's (Bifenis Policlorados) no ar ambiente que rodeia um edifício onde foram armazenados condensadores eléctricos. As medidas indicaram uma concentração de 820 ng/m³, alguns metros afastados do edifício, e a concentração de 570 ng/m³, apenas 5 metros acima do edifício. Estes níveis são aproximadamente 1000 vezes maiores que a concentração de PCB no ar de zonas urbanas no Reino Unido e 15000 até 48000 vezes maior que medidas no ar do Ártico.

[1]

I.1.2 Queima nos campos a céu aberto

Para substâncias persistentes, a queima nos campos a céu aberto não é uma tecnologia de destruição; é apenas um método de contenção (redução do volume dos resíduos). É um método de contenção ineficiente. Os constituintes dos resíduos queimados podem ser libertados no meio circundante, primariamente infiltrados nas águas subterrâneas e volatilizadas no ar.

Depois de décadas de estudos, inovações da engenharia, grandes custos, o mais moderno estado da arte da queima a céu aberto, continua a ser descrito como uma ameaça permanente.

Os sistemas de isolamento (aterros), são geralmente eficientes nos primeiros 10 anos e têm um efeito retardador após 25 anos, mas são comparáveis à situação verificada após 100 anos(sem isolamento).

Contudo, o sistema de isolamento para os locais de deposição e solos contaminados, sem contaminantes de imobilização, podem representar uma retardada "bomba relógio", que pode por em perigo o futuro de vidas humanas e o meio ambiente.

Os poluentes orgânicos persistentes, (tais como PCB's), são conhecidos por serem libertos dos solos de queima a céu aberto, por volatilização para o ar circundante. Até alguns metais, como o mercúrio elementar, escapam da mesma maneira. PCB's e outros contaminantes semivoláteis são conhecidos por evaporarem mais rapidamente com o aumento da humidade no solo, presença de sedimentos e com o aumento da humidade relativa do ar.

A volatilização, pode também acontecer quando tais substâncias são queimadas em campos a céu aberto, resultando na contaminação da vegetação circundante.

[1]



I. 1.3 – Injecção dos resíduos em Poços fundos

A injecção de resíduos químicos em poços fundos não é uma tecnologia vastamente usada. De facto, a FAO (Organização para a Alimentação e Agricultura) (1996), concluiu que a injecção em poços fundos não é conveniente, devido ao risco em termos ambientais e ao pouco controlo que permite.

Nos poucos países onde este método de deposição é usado, libertações de químicos provenientes destes poços são muito comuns.

Não há nenhum meio de prever em que locais, vão ocorrer as fugas de químicos para os lençóis de água ou para a superfície. Não é possível detectar pequenas fracturas verticais nas formações subterrâneas, que podem derramar químicos, através de meios não porosos para as águas subterrâneas.

Pouco é conhecido, acerca do comportamento a longo prazo dos químicos derramados nos poços fundos – podem surgir reacções entre os resíduos perigosos e rochas do subsolo, areias, água, óleos, gases, etc., dando origem a substâncias tóxicas.

[1]

I.1.4 – Sistemas de Combustão

Até à industrialização, queimar era visto como um método eficaz para a destruição de qualquer resíduo combustível.

Existem contudo alguns resíduos para os quais este método não é recomendável.

Na tabela seguinte encontram-se alguns desses métodos e os resíduos não recomendados.

Método - Incineração	Resíduos não recomendados
Incineração a alta temperatura	Pesticidas inorgânicos, pesticidas que contenham mercúrio e organometálicos
Incinerador em pequena escala sem filtro	Pesticidas que contenham cloro, fósforo, sulfato ou nitrogénio
Incinerador em pequena escala com filtro	Pesticidas que contenham cloro, bromo e outros halogéneos.
Cimenteiras	Pesticidas que contenham cloro, bromo e outros halogéneos incluindo derivados do ácido acético.

Tabela I – Método – Incineração / Resíduos não recomendados

[1]



I.1.4.1 - Incineradoras

Embora a incineração de alta tecnologia acarrete um preço demasiadamente elevado, o custo é apenas uma das importantes limitações desta tecnologia, apresentando outras igualmente muito importantes:

- Os átomos de cloro são retardadores efectivos da chama. Eles são os responsáveis pela extinção dos radicais livres de hidrogénio, que garante a propagação das reacções no incinerador. Assim é difícil obter-se uma combustão completa.
- As incineradoras têm custos de operação elevados devido a ser necessário garantir temperaturas elevadas.
- Os gases de combustão apresentam o problema de corrosão devido às altas temperaturas.
- O verdadeiro problema, é a geração de alguns produtos provenientes da combustão incompleta (em pequenas quantidades). Quando os PCB'S são queimados, formam-se dioxinas e dibenzofuranos clorados (CDF)

As incineradoras modernas são geralmente descritas, como destruidoras de POP's e químicos bastante eficiente. Contudo testes recentes sugerem que as eficiências de destruição a que as incineradoras chegaram, são consideravelmente mais baixas do que para certas tecnologias onde não existe a combustão.

Além disso, algumas incineradoras que queimam POP's e outros resíduos perigosos estão associados ao aumento de novos POP's no meio circundante, contaminando o ar, solo, vegetação, vida selvagem e a população humana.

[1]

I.1.4.2 - Cimenteiras

As cimenteiras são constituídas por cilindros rotativos forrados com tijolo refractário. Os fornos são desenhados e construídos para aquecer vários materiais a várias temperaturas, tais como: barro, pedra calcária, areia, etc., para produzir cimento.

As cimenteiras em alguns países têm vindo a substituir totalmente/parcialmente a sua fonte de combustível por resíduos perigosos. Contudo, a FAO recomenda que nem todos os pesticidas clorados sejam queimados nas cimenteiras.

[1]



I.1.4.2.1 – O impacte da queima dos resíduos perigosos nas cimenteiras

A queima dos resíduos perigosos nas cimenteiras pode ser comparada à das cimenteiras que utilizam combustível convencional nos seguintes aspectos:

- as dioxinas são emitidas através dos fornos quando estes são aquecidos com combustível convencional ou com resíduos perigosos. Contudo, de acordo com a USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), as cimenteiras que utilizam resíduos perigosos produzem oitenta vezes mais dioxinas do que as que utilizam combustíveis convencionais.

- emissões de partículas sólidas aumentam 66%, quando os resíduos perigosos são queimados nas cimenteiras e 203% quando os resíduos perigosos contêm produtos clorados.

- quando os resíduos perigosos contêm produtos clorados e metais as emissões provenientes das cimenteiras aumentam.

- a queima dos químicos industriais nas cimenteiras aumentam a probabilidade de descontrolo do processo, desde que a presença de cloros adicionais favoreça a formação de “anéis” nos fornos. Quando os anéis são quebrados, a libertação súbita de sólidos no forno é acompanhada por um aumento de emissões de resíduos não queimados e produtos resultantes da combustão incompleta.

[1]



I.2 - Tecnologias recentes

A opinião pública tem criado forte oposição à incineração e às cimenteiras devido ao impacto que estas causam ao ambiente e à saúde humana. Este factor associado ao aumento das infra-estruturas, particularmente este último associado à gestão das emissões de ar e outros resíduos, levou ao desenvolvimento de outras tecnologias de destruição.

I.2.1 - Redução química em fase gasosa

O processo baseia-se na reacção do hidrogénio com os compostos organoclorados, como os PCB's, a altas temperaturas (850°C), produzindo metano e ácido clorídrico. Apresenta uma alta eficiência de destruição. Todas as emissões e resíduos são capturados para análises e reprocessados, caso seja necessário.

Devido ao facto de a reacção ter lugar num ambiente sem O₂, a possibilidade de haver formação de dioxinas e furanos é eliminada. Mantendo uma percentagem de hidrogénio superior a 50% evita-se a formação de PAH's (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos).

Os resíduos gerados por este processo incluem gases provenientes do reactor, a água dos filtros, lamas do tratamento dos gases e pequenas quantidades de impurezas do reactor. Os produtos gasosos são igualmente catalisados para recuperar o hidrogénio, ou queimados como combustível num ou mais sistemas auxiliares (caldeira, catalisador, etc.).

[1]

I.2.2 - Oxidação Electroquímica

A baixa temperatura e pressão atmosférica, oxidantes gerados electroquimicamente reagem com os organoclorados para formar dióxido de carbono, água e iões inorgânicos. Apresenta altas eficiências de destruição. Todas as emissões e resíduos podem ser capturados para análise e reprocessados se necessário.

Uma célula electroquímica é usada para gerar espécies oxidantes no ânodo de uma solução ácida (ácido nítrico). Este oxidante e o ácido atacam qualquer composto orgânico, convertendo a maior parte deste em CO₂, H₂O e iões inorgânicos, a baixas temperaturas (<80°C) e pressão atmosférica.

Os compostos orgânicos contidos na alimentação, os quais são sólidos ou líquidos orgânicos, solúveis ou insolúveis podem variar entre 5 ou 100 % sem afectar significativamente o processo. Do mesmo modo, a água contida nos resíduos varia em grande escala. Entre os compostos que foram destruídos por este processo incluem-se hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis, organoclorados, compostos organosulfatados e compostos alifáticos clorados e aromáticos. Não foram obtidos nos resíduos, registos das concentrações de dioxinas e outros POP's.

[1]



I.2.3 - Pirólise por metais fundidos

Os organoclorados e outros materiais são oxidados num vaso que contém metais fundidos, produzindo H_2 , CO , resíduos cerâmicos e produtos metálicos. As eficiências de destruição são desconhecidas, mas a eficiência de remoção é alta.

A tecnologia por metais fundidos (MMT) é um processo de extracção catalítica onde os metais fundidos actuam simultaneamente como solventes e catalisadores. Resíduos e reagentes seleccionados são introduzidos num recipiente de metal refractário. De acordo com a DOE (Departamento de Energia) os sólidos, líquidos e o fluxo de gás de saída do reactor variam consideravelmente dependendo das variáveis de operação: oxidantes ou atmosfera reduzida.

Normalmente, as saídas incluem:

- 1) metal produzido que pode ser reciclado;
- 2) resíduos que contém metais oxidáveis;
- 3) gases provenientes dos produtos de volatilização, oxidação e decomposição;
- 4) partículas e metais contidos no gás de saída.

Existe somente resíduos líquidos se forem utilizados filtros molhados para controlar as emissões para o ar.

A MMT pode ser descrita como uma tecnologia de reciclagem que permite que os compostos orgânicos, organometálicos, metálicos e inorgânicos presentes na alimentação sejam reciclados como materiais de uso comercial.

Os gases libertados podem ser usados para a síntese de químicos orgânicos, tais como o metanol, os materiais cerâmicos podem ser reutilizados ou colocados em aterros e os produtos metálicos os quais permanecem como ligas metálicas, podem ser recuperadas para posterior utilização.

[1]

I.2.4 - Oxidação por sais fundidos

Os organoclorados e outros materiais são oxidados num vaso com sais fundidos, produzindo CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 e sais neutros. A eficiência de destruição pode ser elevada. O processo por sais fundidos tem sido usado em pequena escala desde 1950. Neste processo é utilizado um banho de sal alcalino fundido, normalmente carbonato de sódio que oxida os materiais orgânicos numa temperatura entre 900 – 1000°C. Qualquer cloro, sulfato, fósforo ou resíduos presentes na alimentação são convertidos em sais inorgânicos e ficam retidos no banho do sal.

Este processo não pode ser aplicado a solos e outros materiais que apresentam uma grande concentração de material inerte.

Os resíduos formados neste processo, não têm qualquer utilidade, devendo por isso ser depositados em aterros.

Já foram feitos vários testes com este processo, nomeadamente à escala piloto pelo LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) e à escala laboratorial pelo ORNL (Oak Ridge National Laboratorial) que serão descritos no ponto IV.



Em 1997, Molten Salt Oxidation Corp., começou a construir à escala industrial, uma unidade de tratamento que permitirá utilizar o reactor para recuperar e reutilizar os sais em vez da sua deposição. O reactor tem a capacidade de tratar 5000Lb/h.

Actualmente, Molten Salt Oxidation Corp., está a construir um protótipo do reactor MSO que irá ser usado pela Marinha dos Estados Unidos, no tratamento de resíduos explosivos.

[1] [2]

I.2.5 - Processo por electrões solvatados

A tecnologia por electrões solvatados (SET) usa uma base ou um metal alcalino dissolvido num solvente como a amónia ou algumas aminas ou éteres para produzir uma solução contendo electrões livres e catiões metálicos. Cloro e outros halogéneos são respectivamente retirados dos halogenetos orgânicos por electrões livres e capturados pelos catiões metálicos para formar sais. Por exemplo uma molécula PCB pode ser convertida em bifenil numa rápida reacção que ocorre à temperatura ambiente.

Esta tecnologia foi aplicada na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos halogenados incluindo PCB's, dioxinas, pesticidas, CFC's (cloroflúorcarbonatos). De seguida apresenta-se uma tabela, onde se indicam os materiais tratados por este método, os produtos obtidos e o seu destino.

Material tratado	Produtos	Destino
PCB's Concentrados	Bifenil, hidróxido de cálcio, Cloreto de cálcio	Disposição em aterros como sais
Solo com PCB's	Bifenil, hidróxido de cálcio, Cloreto de cálcio, solo limpo	Disposição nos solos
Superfícies com PCB's	Bifenil, hidróxido de cálcio, Cloreto de cálcio	Disposição em aterros e colectores de sais
Misturas de óleos e PCB's	Bifenil, hidróxido de cálcio, Cloreto de cálcio, óleo	Reutilização do óleo Aterros de sais
HCB concentrados	Benzeno, cloreto de sódio, hidróxido de sódio	Separação do benzeno e aterros de sais
Solo com HCB	Benzeno, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, solo limpo	Separação do benzeno e deposição no solo com sal

Tabela II – Material tratado / Produtos / Destino

É importante notar que até à data não estão disponíveis dados que identifiquem e caracterizem quimicamente todos os resíduos gasosos, líquidos e sólidos provenientes do processo, isto é, não existe informação que descreva as concentrações de dioxinas e outros POP's que podem ser formadas durante o processo.

[1]



I.2.6 - Oxidação por água supercrítica

Sobre alta pressão e temperatura, organoclorados e outros materiais são oxidados na água. A eficiência de destruição não é conhecida, mas a eficiência de remoção é elevada. Todas as emissões de resíduos são capturados para análise e são reprocessados se for necessário.

O processo oxidação por água supercrítica (SCWO) ocorre a altas temperaturas e pressão e utiliza as propriedades da água supercrítica na destruição dos compostos orgânicos e resíduos tóxicos.

Em condições super-críticas o carbono é convertido em CO_2 , H_2 em H_2O , os átomos de cloro provenientes dos compostos organoclorados são convertidos em iões cloro, compostos de nitrogénio em nitratos, enxofre em sulfatos e fósforo em fosfatos.

As propriedades únicas da água super-crítica são a chave de operação deste processo. Os gases incluindo o O_2 e as substâncias orgânicas são completamente solúveis na água super-crítica, enquanto os sais inorgânicos apresentam baixa solubilidade.

Os resíduos do processo consistem em água, gás e sólidos, se os resíduos contiverem sais inorgânicos ou orgânicos com halogéneos. O efluente gasoso não contém óxidos de nitrogénio ou gases ácidos como o ácido clorídrico ou óxido de enxofre. O processo não gera partículas e as concentrações de CO medidas foram inferiores a 10 ppm.

Este processo apresenta limitações para o tratamento de resíduos líquidos ou que tenham partículas com dimensões inferiores a 200 μm , devendo somente ser aplicada a resíduos que contenham uma concentração de compostos orgânicos a 20%.

SCWO foi aplicado a uma grande variedade de materiais, como por exemplo, fluxos de resíduos aquosos, lamas, solos contaminados, químicos orgânicos industriais, plásticos, sintéticos, tintas e produtos derivados, pesticidas, explosivos, petróleo, etc.

[1]

I.2.7 - Arco de Plasma

No tratamento por arco de plasma, os organoclorados e outros materiais são oxidados a altas temperaturas. A eficiência de destruição é desconhecida, mas a eficiência de remoção é elevada. Foram identificadas dioxinas nos resíduos do processo.

No processo arco de plasma, uma corrente eléctrica passa através de um fluxo de gás a baixa pressão criando um campo de plasma térmico. O campo gerado apresenta temperaturas entre 5000 a 15000°C. A zona de elevada temperatura pode ser usada para dissociar os resíduos nos seus elementos atómicos através da injeção de resíduos no plasma ou usando o arco de plasma como uma fonte de calor para a combustão ou pirólise.

[1]



I.2.8 - Hidrogenação Catalítica

Os compostos organoclorados reagem com o hidrogénio na presença de um metal nobre catalítico, produzindo ácido clorídrico e hidrocarbonetos leves. As eficiências de destruição são elevadas.

Uma das limitações desta tecnologia é o facto de os metais nobres catalisados serem susceptíveis de provocarem envenenamento.

Este processo permite a regeneração de fluidos de PCB's usando a hidrogenação catalítica baseada em sulfuretos metálicos, os quais são extremamente robustos e tolerantes à maior parte dos catalisadores tóxicos. Este processo permite também a destruição de uma grande variedade de hidrocarbonetos clorados, produzindo ácido clorídrico e hidrocarbonetos leves.

A maior parte dos efluentes gasosos são reciclados através do reator, também os gases provenientes da purga são aí descarregados. Neste processo não são libertados dioxinas nem furanos e as concentrações em PCB's são inferiores a 15 ng/m³.

[1]

I.2.9 - Descloração através de uma base catalisada (BCD)

Os compostos organoclorados reagem com glicol polietileno alcalino, produzindo um éter de glicol e ou um composto hidroxilado, o qual requer tratamento posterior e um sal.

Foram identificadas dioxinas como resíduos do processo. As eficiências de destruição são baixas.

O processo BCD foi desenvolvido para o tratamento de solos e sedimentos contaminados com compostos organoclorados especialmente PCB's, dioxinas e furanos.

Como o processo BCD envolve essencialmente cloro proveniente dos resíduos, o processo de tratamento pode resultar num aumento ou diminuição da concentração das espécies cloradas. Isto é um factor importante para o tratamento de dioxinas e furanos, onde os baixos congéneres são significativamente mais tóxicos que os congéneres elevados.

[1]



I.3 - Poluentes Orgânicos Persistentes

Existe um consenso generalizado quanto à necessidade de unir esforços para proteger a saúde humana e o meio ambiente dos poluentes orgânicos persistentes (POP's). Uma das principais fontes de POP's são os armazéns e depósitos (incluindo solos e sedimentos contaminados) de antigos produtos químicos (PCB's, pesticidas, etc.) e resíduos contaminados com POP's (dioxinas PCB'S etc.). Os armazéns e depósitos, de antigos produtos químicos e resíduos contaminados com POP's devem ser identificados o mais rapidamente possível, de modo a serem recolhidos e destruídos para evitar a contaminação do meio ambiente.

As dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF) constituem dois grupos de substâncias químicas que apresentam características semelhantes, conhecidas genericamente como "dioxinas", embora este termo também seja utilizado para se referir a um membro da família dos PCDD, a 2,2,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD).

A família dos PCDD é constituída por 75 congêneres enquanto a dos PCDF encerra 135 compostos que são designados de acordo com o número e disposição dos átomos de cloro na molécula. Sob o ponto de vista de importância toxicológica e ambiental, apenas os homólogos contendo 4 ou mais átomos de cloro por molécula e principalmente os que contém este elemento na posição 2,3,7 e 8 merecem especial atenção. Os demais congêneres são menos tóxicos e metabolizados mais rapidamente.

As duas principais fontes de geração dos PCDD/F são os processos químicos industriais e os processos térmicos. A formação destes compostos via processos químicos pode ocorrer quando se utiliza cloro ou compostos clorados, em processos industriais tais como a produção de papel ou a síntese orgânica. Assim os PCDD/F, que são produtos secundários destes processos, podem chegar ao meio ambiente através do fabrico do produto principal (por exemplo a produção de pentaclorofenol, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, etc.)

Entre os processos térmicos que reconhecidamente levam à produção de dioxinas podem ser citados: incineradoras municipais de lixo doméstico; incineradoras de resíduos perigosos; incineradoras de resíduos hospitalares, cremação, reciclagem de cobre, alumínio e ferro, fundição de minérios com utilização de carvão, queima de madeira e especialmente incêndios que envolvam cloreto de polivinilo (PVC) ou bifenilos policlorados (PCB).

Embora não sejam produzidas directamente para uso industrial ou comercial, estas substâncias encontram-se bastante difundidas no ambiente em virtude do grande número de processos que conduzem à sua produção, e também devido às suas características químicas e físico-químicas.

Estas substâncias apresentam elevados pontos de ebulição e baixas pressões de vapor, características de substâncias não voláteis. A estrutura aromática e o impedimento estereoquímico causado pela presença dos átomos de cloro na molécula fazem com que as dioxinas sejam termodinamicamente muito estáveis e, em grande parte, pouco sensíveis à acção de ácidos e bases. Sob condições normais não sofrem oxidação ou redução. Estas características fazem com que estes compostos apresentem elevada persistência ambiental e meia vida biológica. Abaixa solubilidade em água e os elevados coeficientes de partição octanol/água indicam um carácter lipofílico que associado às características químicas favorece a bioacumulação destas substâncias nos tecidos animais ricos em lípidos.



Por outro lado, os valores dos coeficientes de partição carbono orgânico/água sugerem elevada tendência para estas substâncias para serem absorvidas no solo, o que de facto é observado.

As dioxinas são altamente persistentes no ambiente, sendo o tempo de meia-vida dos PCDD/F no solo estimado em cerca de 10 anos.

Do exposto, conclui-se que os compostos policlorados da família das dioxinas e os dibenzofuranos constituem um problema de que só se tem vindo a tomar consciência recentemente, mas que tudo indica ser de enorme gravidade, principalmente devido à bioacumulação, persistência e toxicidade. Além disso, o seu efeito não se restringe a áreas industriais limitadas, uma vez que as fontes que os originam são muito variadas e estes contaminantes são susceptíveis de serem transportados pelo vento através da atmosfera até zonas razoavelmente afastadas da sua fonte de geração.

[3]



II - LEGISLAÇÃO

II.1 – Gestão de resíduos em geral

A gestão de resíduos em sentido amplo, englobando os resíduos sólidos urbanos, industriais e hospitalares, mereceu enquadramento legal, pela primeira vez em Portugal, em 1985.

O decreto-lei n.º 488/85, de 25 de Novembro, deu suporte legal às preocupações existentes, na década de 80, em matéria de gestão de resíduos, que se relacionavam, por um lado, com a necessidade de se criar um sistema de registo obrigatório de resíduos, que permitisse um conhecimento concreto dos quantitativos dos resíduos produzidos, sua caracterização, destino final e seus responsáveis.

Com vista a alcançar esses objectivos, o legislador definiu responsabilidades na gestão dos resíduos, atribuindo claramente ao detentor de resíduos a responsabilidade pelo seu destino.

No que toca aos resíduos industriais, o diploma atribuiu às empresas a responsabilidade de encontrar um destino adequado aos mesmos.

O novo diploma sobre a gestão de resíduos, Decreto-lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, confirma o princípio da responsabilidade do produtor de resíduos, introduz um mecanismo autónomo de autorização das operações de gestão de resíduos, distinguido-se do licenciamento industrial que, por vezes é cumulativo, e consagra uma nova categoria de resíduos, designada de “outro tipo de resíduos”, que permite abranger determinados resíduos não caracterizáveis como resíduos sólidos urbanos, industriais ou hospitalares. Estabelece, também, a obrigatoriedade do envio, pelos industriais do registo dos resíduos produzidos.

A sujeição de todas as operações de gestão de resíduos, à autorização do Ministério do Ambiente, mesmo daquelas que já estavam sujeitas a licenciamento industrial, veio permitir uma maior abrangência e fiscalização dessas operações.

A portaria n.º 335/97, de 16 de Maio, fixou as regras a que ficou sujeito o transporte interno de resíduos e que constitui um instrumento precioso de controle e fiscalização do movimento de resíduos. Através dele podemos controlar a fonte, o destino, as quantidades e o tipo de resíduos que circulam no nosso país.

II.2 –A gestão de resíduos em particular: os resíduos industriais

No que diz respeito à gestão dos resíduos industriais em particular, já foram enunciados os princípios fundamentais, que são comuns, com pequenas alterações, a todos os tipos de resíduos, como sejam, o princípio da prevenção ou da redução dos resíduos ou da sua nocividade, o princípio do poluidor pagador e o princípio da responsabilidade do produtor.

Com o surgir da opção, em matéria de resíduos industriais perigosos incineráveis, da utilização dos mesmos como combustível em unidades cimenteiras (co-incineração) e pelas vantagens ambientais e económicas revelados em estudos comparativos, houve um claro abandono da estratégia anterior que apontava para o tratamento dos mesmos resíduos industriais através de um incinerador específico.



A regulação específica da incineração e da co-incineração de resíduos foi feita através do Decreto-lei n.º 273/98, de 22 de Setembro, que estabelece as regras a que fica sujeita a incineração, incluindo a co-incineração de resíduos perigosos.

Tendo em conta o Artigo n.º 3 do Decreto-lei 273/98 define-se instalação de incineração como “qualquer equipamento técnico afecto ao tratamento de resíduos perigosos por via térmica com ou sem recuperação do calor produzido por combustão, incluindo o local de implantação e o conjunto da instalação, nomeadamente o incinerador, os seus dispositivos de alimentação por resíduos, por combustíveis ou por ar, os aparelhos e dispositivos de controlo das operações de incineração. Inclui as instalações que queimem resíduos perigosos como combustível normal ou suplementar para qualquer processo industrial. [14]

O anexo I do mesmo Decreto-lei indica os elementos passíveis de conferir características de perigosidade aos resíduos.



III – GENERALIDADES SOBRE SAIS FUNDIDOS

III.1 Definição de sais fundidos

Em termos simples, um “sal fundido” é um líquido que resulta da fusão do respectivo sólido. O sal é um composto produzido pela neutralização química de um ácido e de uma base. Pode-se definir, sal fundido, como um banho de sais inorgânicos. Os mais usuais sais inorgânicos são provenientes de halogenetos de metais alcalinos, como o cloreto de sódio, nitrato de sódio e sulfato de bário, ou de outros mais complexos como os silicatos. Estes sais podem também ser definidos como compostos resultantes de uma forte ligação iónica entre um catião metálico e um anião não metálico.

[4]

III.2 Características dos sais fundidos

De seguida apresentam-se as principais características dos sais fundidos:

III.2.1 – Físicas

- *Elevada condutividade térmica/eléctrica*

Os sais fundidos apresentam uma elevada condutividade térmica / eléctrica quando comparados com a água .

- *Elevada capacidade térmica*

Elevada capacidade térmica a altas temperaturas

- *Baixa densidade*

- *Média viscosidade e comportamento newtoniano*

Os sais fundidos apresentam valores médios de viscosidade a altas temperaturas comparáveis aos dos líquidos à temperatura ambiente

- *Opticamente transparente*

- *Miscibilidade mútua*

- *Elevada energia superficial*

a superfície molha completamente com baixo ângulo de contacto

- *Pressão de vapor baixa*

Quanto menor é a pressão de vapor a uma mesma temperatura, menor é a volatilidade

[5]



III.2.2 - Químicas / Electroquímicas

- *Estabilidade termoquímica*
ao longo de um grande intervalo de temperaturas não sofrem degradação
- *Bons solventes*
- *Proporciona elevada velocidade de reacção*
- *Baixa solubilidade em gases (excepto para interacções químicas)*
- *Constantes dieléctricas baixas*
- *Propriedades ácido-base ajustáveis*
- *Ambiente não aquoso*
- *Potenciais (padrão) dependem do sistema e diferem para escalas aquosas*
- *Higroscópico quando sólidos*

[5]



III.3 - Características mais importantes do carbonato de sódio fundido:

Como o carbonato de sódio, é o sal escolhido para o processo de MSO, de seguida apresentam-se algumas das suas principais características:

O carbonato de sódio é preparado por via sintética, envolvendo NaCl e CaCO₃ como matérias-primas, ou por meios naturais através de depósitos de calcários (Na₂CO₃.NaHCO₃.2H₂O). [6]

- Estável, não tóxico, compatível com o CO₂ e H₂O
- Reage com os produtos ácidos, tais como HCl ou Cl₂, provenientes dos compostos organoclorados, SO₂ e P₂O₅ para formar sais de sódio que permaneçam no banho
- Boa capacidade calorífica (Capacidade calorífica = 29.8 cal/K.mol (T=273K))
- O carbonato de sódio actua como catalisador ou como reagente e a destruição eficiente dos resíduos orgânicos tóxicos é tão eficiente no sal fundido (900-1000°C), como nas incineradoras, que utilizam temperaturas muito mais elevadas (1200°C).

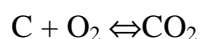
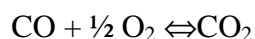
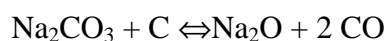
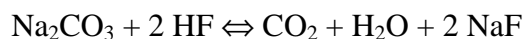
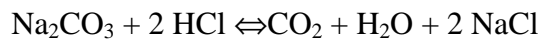
[7]

O carbonato de sódio fundido é utilizado no processo MSO devido às seguintes características:

- Fornece o calor necessário para se dar a reacção de oxidação
- Proporciona uma excelente fonte de mistura
- Promove a oxidação completa de hidrocarbonetos pesados
- Catalisa a reacção de oxidação
- Retém os gases (HCl e HF) na forma de sais de sódio
- Retém os compostos inorgânicos, como por exemplo : os metais pesados

[8]

As principais reacções que ocorrem durante o processo (no reactor) são as seguintes:





III.3.1 – Variação das propriedades Termofísicas do carbonato de sódio fundido com a temperatura

Para a caracterização e utilização no processo é necessário conhecer com rigor as propriedades do sal utilizado.

Tendo por base o programa NIST Standard Reference Database 27, e usando para cada propriedade uma equação que de seguida se explicitará, obtiveram-se os valores para cada uma das propriedades na gama de temperaturas escolhidas. Escolheu-se uma gama de temperaturas superior a 850°C, uma vez que o ponto de fusão do carbonato de sódio é 858°C.

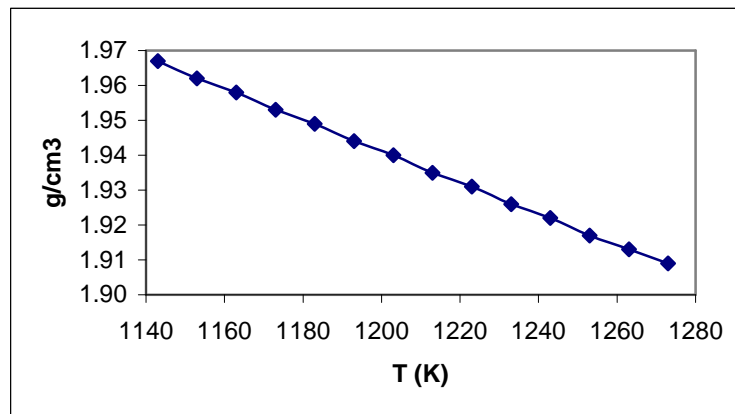


Gráfico I – Variação da densidade com a temperatura

$$d = 2.4797 - 4.487E - 4 * T$$

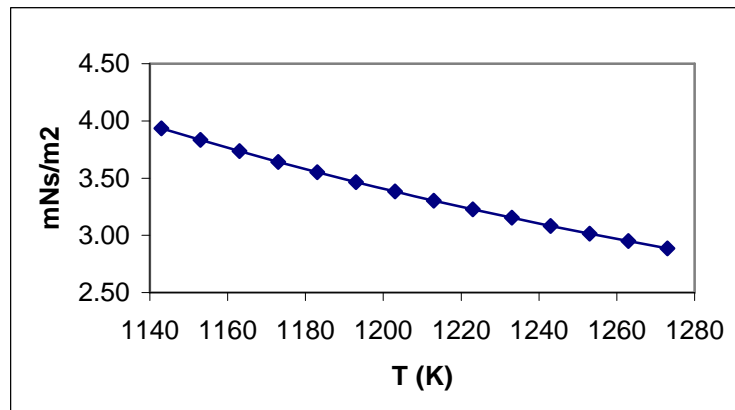


Gráfico II – Variação da viscosidade com a temperatura

$$\eta = 0.18937 \exp(28834.1 / RT)$$

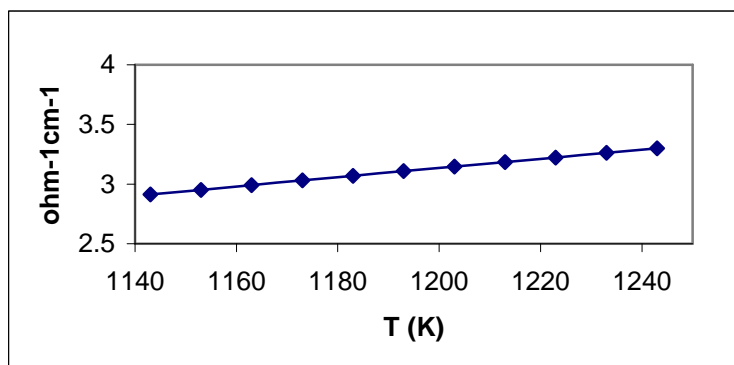


Gráfico III – Variação da condutividade eléctrica com a temperatura

$$\lambda = 13.758 \exp(-14757.21 / RT)$$

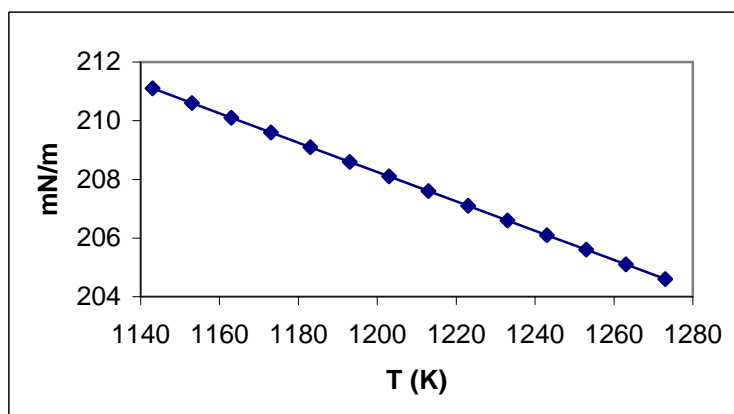


Gráfico IV – Variação da tensão superficial com a temperatura

$$\gamma = 268.5 - 0.0508 * T$$



IV – DESCRIÇÃO DO PROCESSO MSO

O processo MSO, utiliza um banho líquido arejado de um sal alcalino, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) o qual está contido num recipiente, o reactor.

O processo baseia-se na acção catalítica dos sais alcalinos na oxidação dos materiais orgânicos. O calor que é libertado pela reacção de oxidação é suficiente para manter o banho de sal

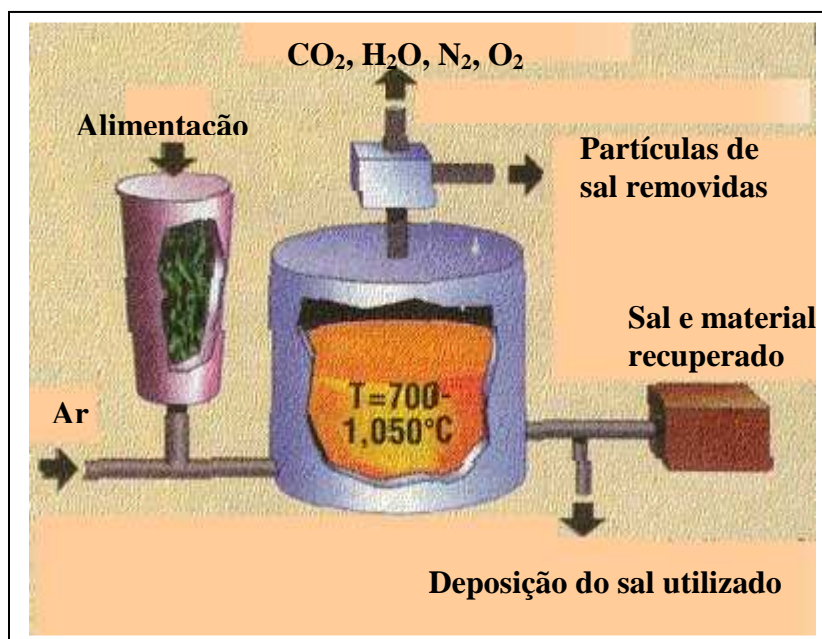


Fig. 1 – Esquema genérico do processo MSO

fundido a uma temperatura de 900 a 1000°C.

O arejamento do banho é feito através de ar, injectado directamente no interior do banho, pela parte inferior ou superior do reactor.

À medida que os resíduos são processados, é também injectado “sal fresco”, podendo-se utilizar o bocal por onde é injectado o ar.

Os resíduos a processar são introduzidos no reactor pela parte inferior do mesmo, devendo-se atender ao seu estado físico, isto é: se forem sólidos, as partículas deverão ser reduzidas (trituras), de modo a permitir o seu transporte pneumático; se líquidos são injectados através de uma bomba peristáltica, por um bocal que deverá se estender vários cms no interior do reactor; se gasosos podem ser injectados juntamente com o fluxo de ar antes de entrarem no reactor (pré-mistura parcial com ar).

Os produtos gasosos da reacção, são libertados através de um bocal situado no topo do reactor.

Situado no topo do banho fundido encontra-se o bocal de retirada do material fundido (uma vez que este emerge no banho), permitindo uma injeção contínua de carbonato de sódio e uma remoção do sal utilizado por um bocal localizado na parte inferior do reactor.

O caudal de saída do material fundido pode ser recolhido em contentores ou pode ser arrefecido para formar uma solução aquosa salina.

[9]



Algumas considerações

O controlo da deposição do banho de sal é efectuado por uma injeção contínua de carbonato de sódio e é baseado em análises periódicas às cinzas e ao carbonato existente no caudal de saída do material fundido. O controle tem por objectivo, evitar o excesso de cloreto de sódio que se produz no banho, uma vez que afecta o ponto de solidificação da mistura de sal. A percentagem de carbonato de sódio necessária é de 1.65 vezes a quantidade de cloro ou aproximadamente 4 vezes a percentagem das cinzas.

O ponto de solidificação do carbonato de sódio puro é 858°C (máximo), quando o banho se encontra puro em carbonato de sódio. Isto vai acontecer antes do pré-aquecimento e enchimento do reactor (que se encontra frio), com carbonato de sódio.

Depois de várias horas de operação com uma alimentação clorada (rica em cloretos), o ponto de solidificação é aproximadamente de 790°C, correspondendo a 90% (p/p) do cloreto de sódio. Uma gama de temperaturas de 900-1000°C é utilizada no recipiente onde se dá a reacção (reactor), permitindo uma destruição dos resíduos. A unidade normalmente não necessita de um combustível auxiliar, excepto no início, pausas ou quando se desliga, devido à existência de calor gerado pela oxidação dos resíduos. Isto é ainda mais verdade, para resíduos com calores de combustão elevados, tais como o hexa-clorobenzeno (8300 KJ/Kg).

O carbonato de sódio é processado no reactor, o enxofre, o cloro, o fósforo e os produtos contendo cinzas que existam na alimentação vão ser convertidos em sais inorgânicos e são retidos no banho de sal. Com o tempo, a composição do banho altera-se, porque o carbonato de sódio vai ser convertido em cloreto de sódio e outros sais, ao mesmo tempo que as cinzas se vão acumulando. O limite de operação máximo, para a acumulação de cinzas é aproximadamente 20% do seu peso, devido ao aumento da viscosidade do banho, causado pelas cinzas. O mínimo nominal de carbonato de sódio residual contendo 10% do seu peso é usado para obter uma utilização correcta do carbonato de sódio. A partir deste momento, resíduos com uma grande quantidade de material inerte, não podem ser tratados no reactor.

A temperatura de operação do processo MSO é determinada pela combinação de limitações física e química. O limite de temperatura mínimo é determinado pelo ponto de fusão da mistura do sal.

Com uma selecção sensata da composição do sal, é possível obter uma mistura de sal fundido mesmo com temperatura baixas na ordem dos 350°C. Contudo, a temperaturas de 650°C é necessário oxidar carbonatos suficientemente armazenados para evitar formação de alcatroes na unidade de MSO. Para grandes eficiências na destruição de material orgânico, é aconselhável submeter o sal fundido a temperaturas acima dos 800°C. O limite superior de temperatura é determinado pela volatilidade do sal fundido e pela corrosão do equipamento utilizado no processo. Geralmente, compromissos entre as eficiências aceitáveis de destruição, volatilidade do sal, e factores corrosivos resultam numa operação entre 850 e 1000°C.

[9]

As principais aplicações potenciais do processo MSO incluem:

- Resíduos hospitalares
- Resíduos nucleares
- Resíduos industriais (incluindo material electrónico, baterias e fios metálicos,
- Resíduos municipais



- Explosivos
- Pesticidas
- Armas químicas e biológicas
- Gases provenientes da incineração

[10]

Descrevem-se seguidamente alguns dos sistemas já em funcionamento.

IV.1 - Descrição de um sistema à escala piloto – Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)

O sistema MSO, é dividido em vários subsistemas. Inclui um reactor, um sistema de tratamento do gás de saída, um sistema de reciclagem do sal, um sistema para a preparação da alimentação e um sistema cerâmico para a imobilização dos resíduos finais.

A área de preparação da corrente de alimentação inclui um recipiente para receber os resíduos, um centrifugador para a separação líquido/sólido e um desfibrador para a redução da dimensão dos resíduos sólidos. Os resíduos são introduzidos no reactor juntamente com o ar oxidado, usando um sistema de injeção para fluxos de resíduos líquidos e sólidos, com uma capacidade de 7 kg/h para solventes clorados. Os produtos do gás de saída do reactor, são tratados no sistema de tratamento de gases para remover partículas de sal, vapor de água, vestígios de espécies gasosas tais como CO e NO_x (mistura de vários óxidos de nitrogénio).

Os resíduos são injectados no reactor de MSO e os componentes inorgânicos emergem no banho de sal, que necessita de uma remoção periódica do sal e de um reabastecimento com sal fresco para se manter a eficiência do processo. Devido ao facto de vários metais e/ou radionúclidos capturados no sal serem perigosos e/ou radioactivos, a remoção do sal em excesso vai criar um grande fluxo de resíduo sem tratamento suplementar.

O sistema de recirculação do sal é necessário para separar estes materiais, com o objectivo de reduzir a quantidade de resíduos secundários e para reduzir o consumo de sal fresco. Os resíduos inorgânicos separados, são colocados num recipiente de cerâmica para posterior deposição.

IV.1.1 - Reactor

A reacção MSO ocorre num recipiente processador com 2.74 m de altura. A carga normal de sal é de 160Kg e preenche o recipiente até à base da zona de transição, quando se encontra imóvel. Quando a alimentação e o ar oxidante são injectados, o nível da espuma do sal sob até ao cimo da zona de transição. A área da cota de segurança do recipiente, acima do nível do sal possui uma zona de separação que tem como objectivo separar o “spray” do sal, do gás de saída. O ar e o material de alimentação entram através da lança do injector, que se estende através da cobertura do recipiente, até ao fundo do reactor.

O injector é isolado e o ar é arrefecido para manter a temperatura da alimentação baixa, á medida que deixa o injector e contacta com o sal fundido.



O reactor encontra-se protegido contra subidas de pressão através de limitações de alimento, fechando-se o monitor do sistema do gás de saída, para evitar a formação de depósitos de sal nas tubagens, que podem conduzir ao seu “entupimento”.

IV.1.2 - Sistema de tratamento do gás de saída

O objectivo do sistema de tratamento do gás de saída é remover as partículas de sal retidas, humidade e vestígios de CO e NO_x, de modo a assegurar um gás de saída limpo. Este sistema é constituído por:

- Secção de tubagem com ar de arrefecimento
- Cilindro de ar e um recipiente para o sal
- Filtro cerâmico
- Permutador de calor e condensador
- Fonte de aquecimento eléctrica
- Filtro HEPA (high efficiency particle air)
- Conversor catalítico

O gás libertado existente no reactor é primeiro arrefecido até 500°C através do gás de arrefecimento.

O ar comprimido flui através da ranhura circular e arrefece o fluxo de gás que passa no interior do tubo. À medida que o fluxo de gás arrefece, as partículas de sal ficam retidas na parede interior do tubo.

O sal emergente é removido através de uma escova de arame, situada no fim de uma vareta e é conduzido e recolhido por um cilindro de ar. O sal expulso sai do reactor e de seguida no recipiente onde vai ficar retido. As partículas pequenas que se encontram retidas, são capturadas no pulsante - filtro cerâmico de auto limpeza. O filtro cerâmico captura partículas com 0.5 µm de tamanho e pode resistir a temperaturas de gás superiores a 700°C.

O sal capturado, retido no respectivo recipiente e nos filtros de cerâmica é removido por duplas válvulas cíclicas de esvaziamento que permitem que o sal caia dentro do recipiente.

As válvulas duplas de esvaziamento são usadas para isolar o sistema de pressão negativa, da pressão atmosférica. O gás é mantido a cerca de 300°C para assegurar que o gás esteja acima do ponto de condensação (50°C), para evitar qualquer vapor de água de modo a que o sal permaneça seco.

O gás de saída depois de filtrado é arrefecido até 100°C por um permutador de calor, usando a baixa condutividade da água. A humidade é removida quando o gás é arrefecido até 2°C, através de um condensador usando glicerol. O gás é então aquecido até 30°C através de um secador eléctrico para assegurar que o gás seco entre no filtro HEPA. O filtro HEPA tem duas funções, ele actua como um pré filtro do conversor catalítico e como uma barreira para as partículas que ainda permaneçam no gás de saída. Deste modo não há fuga de partículas de sal no sistema do gás de saída. O conversor catalítico é concebido para diminuir a concentração do CO e do NO_x em 50000 e 30000 ppm respectivamente. Ele converte CO em CO₂ no banho catalítico a temperaturas elevadas. É igualmente equipado com um sistema de injeção de amónia que converte NO_x em NO₂, através de redução catalítica selectiva. O gás de saída proveniente do conversor catalítico torna-se então muito limpo.



IV.1.3 - Sistema do sal reciclado

O sal que sai do reactor MSO é extraído, arrefecido e enviado para o subsistema de reciclagem do sal, onde os metais, radionuclídeos e outros resíduos minerais são removidos do sal. O sal limpo vai ser disposto com a água salina, ou seco para ser reutilizado no reactor de MSO.

O processo de reciclagem do sal é em seguida descrito:

Depois de uma redução de tamanho, o sal é dissolvido na água. A maioria das espécies metálicas vai precipitar sob a forma de óxidos metálicos ou hidróxidos devido à sua baixa solubilidade em soluções alcalinas, que resultam do carbonato de sódio dissolvido. Ajustes aos valores de pH da solução e a adição de agentes de precipitação são fornecidos depois para baixar a concentração de metais solúveis presentes na solução. A solução é depois filtrada para remover os materiais insolúveis e os precipitados. O material recolhido pelo filtro contém essencialmente resíduos minerais provenientes do material de alimentação que entra no reactor. Este inclui essencialmente cinzas, metais e a maioria dos radionuclídeos. O “conteúdo do filtro” vai ser transferido para o sistema cerâmico de imobilização dos últimos resíduos.

O sal presente na solução aquosa salina, que permanece depois da filtração vai ser seco e reutilizado no reactor de MSO, isto se a percentagem de carbonato de sódio for suficiente. A fornada do sal utilizado que tiver baixas concentrações de carbonato de sódio (contém concentrações elevadas de outros materiais, tais como cloreto de sódio), vai ser disposta no exterior. Contudo antes da disposição, o sal da solução aquosa salina vai ser tratada através de uma resina permutadora de iões para reduzir a concentração de radionuclídeos dissolvidos. As resinas são especialmente concebidas para remover radionuclídeos específicos. Depois deste tratamento, a concentração de metais presente na solução aquosa salina vai estar abaixo dos níveis recomendados e vai ser depositada em aterros sanitários.

IV.1.4 - Sistema de imobilização dos resíduos finais

O “conteúdo do filtro”, do sistema de reciclagem do sal vai conter os resíduos minerais de todo o processo praticamente todos os compostos inorgânicos excepto os sais solúveis. As últimas formas vão converter o conteúdo do filtro em inertes de cerâmica resistentes que vão reter os metais tóxicos e os radionuclídeos. Uma grande variedade destes elementos pode estar presentes numa maior ou menor quantidade ou poderão existir apenas vestígios. As formas finais de cerâmica para os resíduos, imobilizam os elementos perigosos e radioactivos, fazendo com que eles sejam resistentes a uma reintrodução no meio ambiente.

O “conteúdo do filtro” é misturado com outros químicos (incluindo minerais, como o caulino) e água para formar uma lama. A lama é bombeada para dentro de um forno, onde é calcinada. À medida que a mistura passa através do forno encontra temperaturas sucessivamente mais elevadas. A água e outros gases são conduzidos para fora; hidratos, nitratos, carbonatos e alguns sulfatos são decompostos; alguns metais e derivado do enxofre são oxidados. O pó resultante é tratado fazendo com que ele flua livremente, para que haja uma redução do pó, sendo de seguida encaminhado para uma prensa automática onde as bolinhas de cerâmica inertes são formadas a uma média de



100/h. O tratamento do pó é feito em equipamentos fechados para evitar a dispersão das poeiras. As pequenas quantidades de gases (H_2O , HNO_3 , CO_2 , NO_x , SO_x) gerados pelo sistema das formas finais, encontram-se abaixo dos limites regulamentares.

Todos os gases de saída passam através do filtro HEPA antes de entrarem no sistema de escape.

IV.2 - Descrição do sistema - á escala laboratorial - OAK *RIDGE NATIONAL LABORATORIAL – ORNL*

A instalação a nível laboratorial apresentada por este laboratório (ORNL) quando comparada com a apresentada anteriormente (LLNL) é muito mais simples.

A unidade principal consiste num cadinho de alumina com 15 cm de diâmetro, 90 cm de profundidade, o qual é cheio com sal até uma altura de 15 a 20 cm (nível do líquido). Este cadinho está contido por sua vez num vaso de Inconel 600 como uma contenção secundária.

O material de alimentação (resíduos) é injectado pelo bocal do vaso. Este é bombeado por baixo para o interior de 2 tubos concêntricos Inconel 600 (0.6 cm e 1.2 cm respectivamente), juntamente com o ar dispersante (N_2 ou ar). O ar oxidante é alimentado por outro tubo. Estes tubos estão fechados num tubo de alumina com 3.8 cm de diâmetro, designado por tubo de descida.

A extremidade dos tubos Inconel – 25 cm, do fundo do cadinho (acima do nível do sal estagnante), e o tubo de descida portador da alimentação e de gases no sal (é aumentado 2,5 cm no interior do cadinho). Os gases de saída provenientes do processo de oxidação passam através de um separador, onde são condensados e recolhidas num colector as partículas. Depois os gases são feitos passar por um pré-filtro e um filtro HEPA antes de entrarem no sistema de ventilação.

[7]



V – MSO – Comparação com métodos tradicionais (Vantagens /Desvantagens)

• Aterros

Aterros não controlados (Lixeiras)

Deposição de resíduos, sem qualquer controlo, logo só lhe podem ser atribuídas desvantagens, são elas:

- Poluição da água subterrânea e superficial por emissões de substâncias nocivas através da infiltração de água de precipitação (aumento da dureza e agressividade, teor em substâncias tóxicas, enriquecimento de organismos patogénicos)
- Multiplicação de parasitas e perigo de epidemias
- Poluição do ar e perigo de incêndios

Aterros sanitários controlados

Deposição controlada e permanente de resíduos domésticos; eventualmente, resíduos provenientes de instalações de redução de resíduos. Estes apresentam algumas vantagens quando comparados com os anteriormente apresentados:

- Exclusão de perigos para a água
- Consideração de aspectos higiénicos e estéticos
- Preparação de uma utilização posterior da superfície do aterro

No entanto, estes apresentam também desvantagens, nomeadamente:

- Emissões gasosas e movimentação (difusão) lateral dos gases, provenientes da oxidação química dos materiais
- Dissolução e arraste de materiais orgânicos e inorgânicos por acção da água.

[11]

•Incineração /Co – Incineração

Os processos que actualmente estão a ser postos em prática, em Portugal e no resto da Europa para o tratamento de resíduos (com especial atenção para os resíduos perigosos) são a incineração e a co-incineração. Devido a todo um conjunto de unidades e operações que envolvem o processo atrás mencionado faz com que este apresente algumas desvantagens, principalmente no que diz respeito á saúde pública, o que por sua vez leva a protestos por parte da população quanto á sua implementação.

A co-incineração consiste em aproveitar os fornos das cimenteiras tirando partido das altas temperaturas (entre 1450 e 2000 °C), para queima dos resíduos, ao mesmo tempo que se produz cimento. Os fornos rotativos das cimenteiras não têm uma temperatura uniforme porque têm uma extremidade “quente” e outra “fria”, não garantindo que se evite a formação de compostos indesejados, as dioxinas, substâncias classificadas como cancerígenas. Quando a laboração é interrompida, os filtros deixam de funcionar e os gases escapam-se praticamente sem tratamento pela chaminé, porque



os filtros de mangas previstos para as poeiras não têm capacidade para reter gases mais voláteis como o mercúrio.

Quanto á incineração, podemos dizer, quando comparada com a co-incineração que as temperaturas atingidas são inferiores (máximo 1200°C), apresentam igualmente o problema de produção de dioxinas, quanto ás poeiras produzidas têm de ser depositadas em aterro, de acordo com as normas para resíduos perigosos, enquanto na co-incineração ficam dissolvidas na estrutura do próprio cimento.

[12]

MSO tem grandes **vantagens** sobre a incineração/co-incineração:

1 - A grande capacidade calorífica do sal fundido fornece uma transferência de calor média estável, que evita fenómenos de convecção e assegura uma temperatura uniforme. Por este motivo, o processo MSO tem a capacidade de tolerar rápidas flutuações.

2 - As chamas de saída são completamente evitadas porque o processo MSO não envolve chama, porque resulta de uma reacção de oxidação catalítica em fase líquida.

3 - MSO, produz menos gases de saída, que a incineração, porque não requer um suplemento de combustível para manter a chama.

4 - A operação do sistema de MSO é feita a temperaturas centenas de graus inferiores á temperatura de combustão o que juntamente com outras coisas minimiza as emissões de materiais radioactivos provenientes das misturas de resíduos.

5 - 99.99% de destruição de compostos orgânicos

6 - não se classifica como um incinerador

7 - baixo custo

8 - MSO, tem como principal vantagem, quando comparado com a incineração convencional e os outros processos térmicos alternativos, não necessitar de um filtro aquoso para remover os gases ácidos corrosivos presentes no gás de saída.

9 - É o único processo químico para o tratamento de resíduos que evita a formação de furano-dioxinas.

[8]

Desvantagens

1 – Este processo não pode ser utilizado no tratamento de resíduos com grandes quantidades de solo e outros materiais com elevada concentração de material inorgânico.

2 – Existe o perigo de explosões, devido ao superaquecimento do vapor (que acontece quando a alimentação líquida é introduzida no reactor).

[8]



VI – EQUIPAMENTO PARA INSTALAÇÃO À ESCALA LABORATORIAL

Para se proceder à instalação do sistema MSO à escala laboratorial, são necessários os seguintes equipamentos:

Duas micro-bombas, uma para injectar o sal fresco e outra para injectar a alimentação (resíduos), que serão do tipo peristáltica, as quais são usadas em instalações laboratoriais apresentando como principais características:

- ausência de empanques
- evita o arejamento
- resiste à corrosão
- capacidade de bombeamento: 5 a 360 cm³
- tubagem de passagem (3-25mm)

O controlo destas bombas é tal que podem usar-se como bombas doseadoras em processo de dosagem.

Um reactor de cerâmica (alumina), capaz de resistir a altas temperaturas (700-1050°C) e que não sofra ataques de corrosão, por parte do oxigénio, ácidos, bases, sais e solventes orgânicos, etc.

Tubos de ligação, que também, deverão ser de um material que não sofra corrosão, podendo-se optar por tubos Inconel (liga metálica de níquel).

Válvulas do tipo retenção que serão colocadas nos tubos que fornecem o alimento, ar e o sal fresco, com a finalidade de evitar o retorno do fluído.

Cilindro de ar comprimido, que fornece o oxigénio necessário às reacções de oxidação que ocorrem no reactor.

Um forno eléctrico, que deverá atingir temperaturas maiores ou iguais a 800°C e assim permite a fusão do sal, no início do processo.

Um permutador de calor, que tem por função arrefecer os gases de saída.

Um analisador do gás de saída que permite determinar as concentrações de CO₂ e NO_x.

Um manómetro de pistão, que permite medir a pressão, com elevada precisão.

Um termopar de metal nobre (platina-ródio), o qual é indicado para medir faixas de temperaturas elevadas (705-1480°C), podendo-se no entanto optar por um termopar de Cromo-alumel, indicado para medir temperaturas em meios oxidantes, com excesso de O₂ livre, numa faixa de temperaturas entre 315 e 1260°C.



Na figura 2 encontra-se esquematizada uma instalação à escala laboratorial:

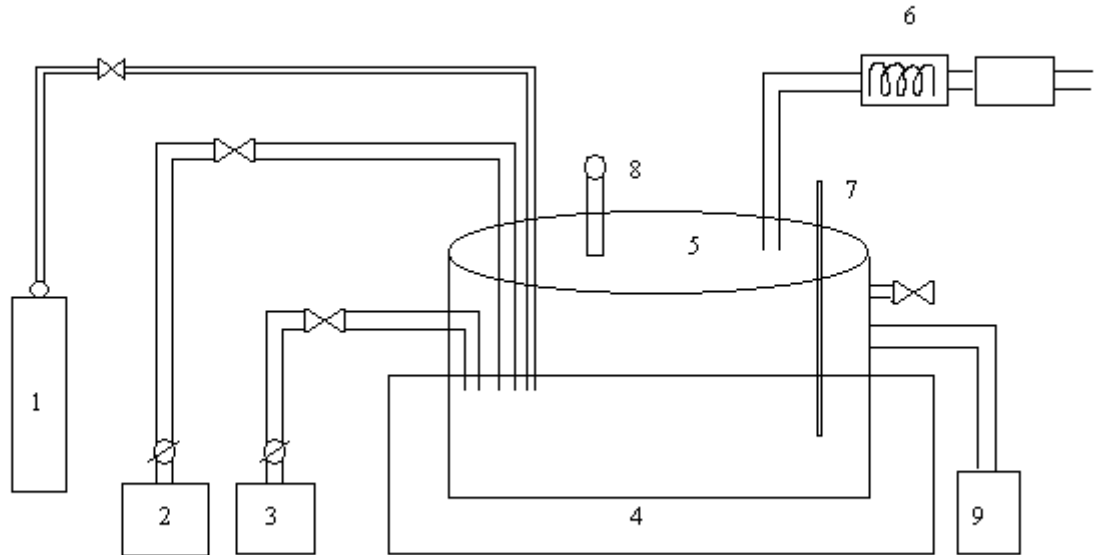


Fig. 2 – Instalação Laboratorial para ensaio do método MSO

Legenda:

- 1 – Cilindro de ar comprimido
- 2 – Recipiente da alimentação
- 3 – Recipiente do sal fresco
- 4 – Forno
- 5 – Reactor
- 6 – Permutador de calor
- 7 – Termopar
- 8 – Manómetro
- 9 – Recipiente para a deposição do sal
- 10 – Analisador de gases de saída

10

VII - BIBLIOGRAFIA

[1] – P. Costner, “*Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Polluents*”

Third Meeting of Intersessional Group Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Yokohama, 1998

[2] – A. Shanley “*Chemical Engineering*”, vol. 107 N° 1, pág. 48, 2000



[3] – Ferreira V. F. e outros, Bol. de Soc. Port. de Química : “*Dioxinas e Dibenzofuranos, Ambiente Ameaçado*”, Nº 72 , pag. 9- 13, 1999

[4] – The Society of Molten – Salt Thermal Technology, “*Fundamentals of Molten – Salt Thermal Technology*”, Status &Scope, 1980

[5] – Robert J. Gale ; David G. Lovering, “*Molten Salt Techniques*”, Plenum Press - Volume 1, N. Y., 1983

[6] - Robert J. Gale ; David G. Lovering, “*Molten Salt Techniques*”, Plenum Press - Volume 2, N. Y., 1983

[7] – P.A.Haas; J.C.Rudolph; J.T.Bell, “*Molten Salt Oxidation of Mixed Wastes : Preliminary Bench Scale Experiments Without Radioactivity*”, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, 1994

[8] – MSO – Molten Salt Oxidation Corporation (www.msocorp.com)

[9] – CMPS & F – Environment Austrália, “*Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes*”, Review Report nº 4, 1997

[10] – Hasan K. Gashu, “*Molten Salt Oxidation : An Innovative Techonology for Destruction & Recyclint of hazardous Wastes*” ([//128.164.25.200/SEAS/CAET/msotech.htm](http://128.164.25.200/SEAS/CAET/msotech.htm))