



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA
DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS POR
OXIDAÇÃO SUBMERSA EM BANHO DE SAIS FUNDIDOS,
COM ESTUDOS DE CASO: 1,2-DICLOROETANO,
DIFLUORDICLOROMETANO E TOLUENO**

PAULO ERNESTO DE OLIVEIRA LAINETTI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo
2005**



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA
DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS POR
OXIDAÇÃO SUBMERSA EM BANHO DE SAIS FUNDIDOS,
COM ESTUDOS DE CASO: 1,2-DICLOROETANO,
DIFLUORDICLOROMETANO E TOLUENO**

PAULO ERNESTO DE OLIVEIRA LAINETTI



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador: Prof. Dr. Alcídio Abrão

**São Paulo
2005**

“Science never solves a problem without creating ten more.”

George Bernard Shaw

À Elizabeth e nossas filhas, à memória de meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, a minha gratidão, pelo privilégio concedido, orientando-me neste trabalho e, sobretudo, pelo seu exemplo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao seu Superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues, pelas oportunidades de contínuo aprendizado.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente, e aos seus Gerentes durante o desenvolvimento deste trabalho, respectivamente, Dr. Ademar B. Lugão e Dra. Maria Aparecida F. Pires, pela disponibilidade de instalações e laboratórios, além do incentivo e compreensão.

Ao saudoso bolsista de doutorado André Sassine, a minha gratidão *in memoriam*, pelo apoio nas análises no CG/MS e, sobretudo, pelas discussões extremamente úteis quanto ao desenvolvimento do método de amostragem e análise.

Aos colegas do CQMA: Marycel E. B. Cotrim, Dra. Elizabeth S. Keiko Dantas, Vera Lúcia R. Salvador, Marcos Antônio Scapin, Dra. Duclerc F. Parra, Dr. José Oscar W. V. Bustillos e Dra. Luciana V. Gatti, pelo inestimável apoio nas análises de caracterização química.

Aos técnicos Edson Takeshi Osaki, João Batista de Andrade, Pedro Vicente de Oliveira, Renato Giordano e Ricardo Cavaleiro, pelo imprescindível apoio na construção e na operação do equipamento.

À Luciana Massi da UNESP-Araraquara, pelas informações enviadas sobre o livro *Molten Salt Handbook*.

Às colegas Ana C. Mindrisz, Dra. Elaine A. J. Martins, Dra. Fátima M. S. de Carvalho, Dra. Maria Cláudia C. Felinto, Ruth L. Camilo, Dra. Celina Lopes Duarte – CTR e ao Dr. Ademar B. Lugão, pelas sugestões, apoio e amizade.

À minha avó e tios maternos, pelo apoio ao meu estudo, na minha juventude.

À minha esposa, Elizabeth, e às minhas filhas, Fabiana e Patrícia, pelo incentivo, compreensão e, principalmente, pela paciência que demonstraram ao longo de todo o trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS POR OXIDAÇÃO SUBMERSA EM BANHO DE SAIS FUNDIDOS, COM ESTUDOS DE CASO: 1,2-DICLOROETANO, DIFLUORDICLOROMETANO E TOLUENO

RESUMO

Nas últimas décadas, houve mudanças significativas na percepção da necessidade de preservação do meio ambiente. As principais ações que têm sido usadas para impedir a migração de poluentes para o meio ambiente são: a identificação dos estoques de compostos químicos perigosos, a sua coleta segura e o seu tratamento adequado. Um dos conceitos predominantes atualmente é que os resíduos, particularmente os perigosos, deverão ser destruídos em algum ponto do seu ciclo de uso, em razão do risco que representam para o ser humano, animais e plantas. O interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias avançadas de decomposição de resíduos decorre, principalmente, dos problemas criados pelos denominados POPs - poluentes orgânicos persistentes. A decomposição térmica tem sido comercialmente empregada na disposição de resíduos, principalmente a incineração, cuja característica mais importante é a combustão com chama. Contudo, as tecnologias de incineração têm falhado quanto ao atendimento de alguns critérios de desempenho. Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos ou não, é a decomposição térmica por meio da oxidação submersa em banhos de sais fundidos. Não existia experiência quanto à técnica no IPEN, nem foram encontradas referências sobre seu uso no Brasil. O objetivo principal deste trabalho foi a concepção, a construção e o desenvolvimento de um equipamento com essa finalidade. Durante o programa foram realizados a seleção e os testes de desempenho dos materiais utilizados, a construção dos componentes e sistemas auxiliares, a montagem do conjunto e os testes operacionais. A eficácia do equipamento foi verificada com estudos de caso, com a obtenção de dados quanto à decomposição, em sais fundidos, relativos a três resíduos orgânicos, a saber: 1,2-dicloroetano, difluordiclorometano e tolueno. Foi investigado o comportamento do mercúrio em relação ao sal fundido, com a construção de um reator de menores dimensões. Também foi realizado um estudo sobre o emprego da tiouréia para retenção do mercúrio eventualmente presente nas emissões gasosas do processo.

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO PARA DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS POR OXIDAÇÃO SUBMERSA EM BANHO DE SAIS FUNDIDOS, COM ESTUDOS DE CASO: 1,2-DICLOROETANO, DIFLUORDICLOROMETANO E TOLUENO

RESUMO

Nas últimas décadas, houve mudanças significativas na percepção da necessidade de preservação do meio ambiente. As principais ações que têm sido usadas para impedir a migração de poluentes para o meio ambiente são: a identificação dos estoques de compostos químicos perigosos, a sua coleta segura e o seu tratamento adequado. Um dos conceitos predominantes atualmente é que os resíduos, particularmente os perigosos, deverão ser destruídos em algum ponto do seu ciclo de uso, em razão do risco que representam para o ser humano, animais e plantas. O interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias avançadas de decomposição de resíduos decorre, principalmente, dos problemas criados pelos denominados POPs - poluentes orgânicos persistentes. A decomposição térmica tem sido comercialmente empregada na disposição de resíduos, principalmente a incineração, cuja característica mais importante é a combustão com chama. Contudo, as tecnologias de incineração têm falhado quanto ao atendimento de alguns critérios de desempenho. Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos ou não, é a decomposição térmica por meio da oxidação submersa em banhos de sais fundidos. Não existia experiência quanto à técnica no IPEN, nem foram encontradas referências sobre seu uso no Brasil. O objetivo principal deste trabalho foi a concepção, a construção e o desenvolvimento de um equipamento com essa finalidade. Durante o programa foram realizados a seleção e os testes de desempenho dos materiais utilizados, a construção dos componentes e sistemas auxiliares, a montagem do conjunto e os testes operacionais. A eficácia do equipamento foi verificada com estudos de caso, com a obtenção de dados quanto à decomposição, em sais fundidos, relativos a três resíduos orgânicos, a saber: 1,2-dicloroetano, difluordiclorometano e tolueno. Foi investigado o comportamento do mercúrio em relação ao sal fundido, com a construção de um reator de menores dimensões. Também foi realizado um estudo sobre o emprego da tiouréia para retenção do mercúrio eventualmente presente nas emissões gasosas do processo.

DEVELOPMENT OF EQUIPMENT FOR DECOMPOSITION OF ORGANIC WASTES BY SUBMERGED OXIDATION IN MOLTEN SALTS BATH, WITH CASE STUDIES: 1,2-DICHLORO-ETHANE, DIFLUORODICHLOROMETHANE AND TOLUENE

ABSTRACT

In the last decades, there were significant changes in the perception of the necessity of environmental preservation. The main actions that have been used to impede the migration of pollutants to the environment are: the inventory of the hazardous chemical compounds, their safety collection and their suitable treatment. One of the predominant concepts currently is that the wastes should be destroyed in some point of their cycle of use, specially the dangerous ones, in reason of the risk that they represent for human beings, animals and plants. The worldwide interest in the development of advanced decomposition technologies of wastes elapses, mainly, of the problems created by the denominated POPs - persistent organic pollutants. The thermal decomposition has been commercially used in the disposal of hazardous wastes, mainly the incineration, whose most important characteristic is the combustion with flame. However, the incineration technologies have failed to meet some performance criteria. An alternative to the incineration, for the treatment of a vast range of dangerous wastes or not, it is the thermal decomposition by means of the submerged oxidation in molten salt baths. Experience in this technique did not exist at IPEN, nor have references been found about its use in Brazil. The main objective of this work was the conception, construction and the development of equipment with this purpose. During the program the selection and the performance tests of the employed materials, the construction of components and auxiliary systems, their assembly and the operational tests have been carried out. The effectiveness of the equipment was verified with cases studied, with the attainment of data about decomposition, in molten salts, of three organic wastes: 1,2-dichloro-ethane, difluorodichloromethane and toluene. The behavior of the mercury was investigated in relation to the molten salt bath, with the construction of a reactor of smaller dimensions. A study about the thiourea use for the retention of mercury eventually present in the process gaseous emissions was carried out too.

SUMÁRIO

| | Página |
|--|---------------|
| LISTA DE FIGURAS | V |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | XIV |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA | 9 |
| 1.1 Objetivos | 9 |
| 1.2 Justificativa | 10 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 2.1 Tecnologias de Tratamento de Resíduos Perigosos | 16 |
| 2.2 Incineração e Outros Processos de Decomposição Térmica | 19 |
| 2.3 Processos de Decomposição de Resíduos em Fase Líquida | 22 |
| 2.3.1 Oxidação submersa em banho de metal fundido | 23 |
| 2.3.2 Oxidação submersa em banho de escória fundida | 24 |
| 2.3.3 Oxidação submersa em banho de sais fundidos | 25 |
| 2.3.3.1 Histórico da oxidação em sais fundidos | 28 |
| 2.3.3.2 Descrição da técnica | 30 |
| 2.4 Injeção de Gases em Banhos Líquidos a Alta Temperatura | 31 |
| 2.5 Eficiência de Destruição em Processos de Decomposição Térmica | 32 |
| 2.6 Decomposição Térmica de Resíduos – Monitoração do Processo | 34 |
| 2.6.1 Monitoração dos gases da exaustão | 35 |
| 2.6.2 Emissões de metais | 41 |
| 2.6.3 Emissões de compostos de Cl, F, Br, I, S, P, N | 43 |
| 2.6.4 Produtos da combustão incompleta | 44 |
| 2.6.5 Emissões de material particulado | 44 |
| 2.7 Mercúrio – Hg | 44 |
| 2.7.1 Principais propriedades e aplicações | 44 |
| 2.7.2 Riscos biológicos | 46 |
| 2.7.3 Principais reações | 46 |

| | | |
|----------------|---|------------|
| 2.7.4 | Remoção do mercúrio das emissões gasosas | 47 |
| 2.8 | Tiouréia | 49 |
| 3 | MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS | 51 |
| 3.1 | Equipamentos | 51 |
| 3.1.1 | Equipamentos Analíticos | 51 |
| 3.1.2 | Equipamentos de processo e de controle de processo | 52 |
| 3.2 | Materiais e Reagentes | 53 |
| 3.3 | Métodos | 54 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 55 |
| 4.1 | Desenvolvimento dos equipamentos | 56 |
| 4.1.1 | Construção do protótipo 1 | 57 |
| 4.1.1.1 | Construção do vaso do reator | 59 |
| 4.1.1.2 | Testes de desempenho dos materiais utilizados | 62 |
| 4.1.2 | Construção do protótipo 2 | 66 |
| 4.1.2.1 | Parâmetros considerados nas modificações do reator | 69 |
| 4.1.3 | Lança e sistema de injeção de resíduos | 72 |
| 4.1.3.1 | Lanças constituídas por um único tubo | 74 |
| 4.1.3.2 | Lanças constituídas por dois tubos concêntricos | 77 |
| 4.1.3.3 | Lanças constituídas por dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais | 79 |
| 4.1.3.4 | Lanças constituídas por dois tubos concêntricos e bico aspersor | 81 |
| 4.1.4 | Sistema de amostragem | 94 |
| 4.1.4.1 | Retenção de amostras em ampolas de aço removíveis | 95 |
| 4.1.4.2 | Retenção de amostras por meio de seringa cromatográfica | 95 |
| 4.1.4.3 | Retenção de amostras por meio de borbulhamento dos gases em solvente | 98 |
| 4.1.4.4 | Retenção de amostras por meio de adsorção dos gases em resina | 100 |
| 4.1.4.5 | Retirada de amostras de gases em balão de aço – “<i>canister</i>” | 105 |
| 4.1.5 | Configuração final do equipamento | 108 |
| 4.1.6 | Protótipo 3 - reator de dimensões reduzidas | 111 |

| | | |
|----------------|---|------------|
| 4.2 | Experimentos de decomposição e de interação do mercúrio com o banho salino | 116 |
| 4.2.1 | Experimentos preliminares | 120 |
| 4.2.2 | Experimentos de decomposição de óleo de soja e de bomba vácuo | 120 |
| 4.2.3 | Experimentos de decomposição de 1,2 dicloroetano | 121 |
| 4.2.3.1 | Amostragem com seringa cromatográfica | 121 |
| 4.2.3.2 | Amostragem por borbulhamento | 122 |
| 4.2.3.3 | Amostragem por adsorção em resina | 123 |
| 4.2.4 | Experimentos de decomposição de difluordiclorometano – Forane® 12 | 124 |
| 4.2.4.1 | Experimentos de decomposição com lança dotada de bocal | 124 |
| 4.2.4.2 | Experimentos de decomposição com lança dotada de bico aspersor | 126 |
| 4.2.5 | Experimentos de decomposição de tolueno | 127 |
| 4.2.5.1 | Experimentos de decomposição com lança dotada de bocal | 127 |
| 4.2.5.2 | Experimentos de decomposição com lança dotada de bico aspersor | 128 |
| 4.2.6 | Experimentos para avaliação da resina | 130 |
| 4.2.7 | Calibração dos rotâmetros | 131 |
| 4.2.8 | Preparação das soluções de referência | 132 |
| 4.2.9 | Efeitos da decomposição de resíduos nas propriedades do banho salino | 133 |
| 4.2.10 | Estudo das condições de precipitação do mercúrio | 134 |
| 4.2.11 | Estudo da retenção do mercúrio no banho salino | 136 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 138 |
| 5.1 | Considerações Preliminares | 138 |
| 5.1.1 | Escolha dos resíduos para os testes de decomposição | 140 |
| 5.1.2 | Procedimentos operacionais x problemas | 143 |
| 5.2 | Resultados da Decomposição de Resíduos | 144 |
| 5.2.1 | Decomposição do 1,2- dicloroetano | 144 |
| 5.2.2 | Decomposição do difluordiclorometano | 153 |
| 5.2.3 | Decomposição do tolueno | 156 |

| | | |
|------------------|--|------------|
| 5.2.3.1 | Lança com dois tubos concêntricos, agulha injetora e bocal | 156 |
| 5.2.3.2 | Lança com dois tubos concêntricos, agulha injetora e bico aspersor | 164 |
| 5.2.3.2.1 | Bico aspersor com um orifício para o resíduo e três para o O₂ | 164 |
| 5.2.3.2.2 | Bico aspersor com sete orifícios para o resíduo e seis para o O₂ | 174 |
| 5.3 | Preparação de Soluções de Referência de Benzeno e Tolueno | 180 |
| 5.4 | Testes de Lavagem e Comportamento da Resina | 185 |
| 5.5 | Aumento da Temperatura do Banho Salino | 186 |
| 5.6 | Comportamento do Banho Salino | 190 |
| 5.7 | Comportamento do Mercúrio | 199 |
| 5.7.1 | Resultados da precipitação do mercúrio com tiouréia | 199 |
| 5.7.2 | Injeção do mercúrio no banho salino | 203 |
| 5.7.2.1 | Previsão do comportamento do mercúrio no sal | 203 |
| 5.7.2.2 | Resultados do comportamento do mercúrio | 204 |
| 5.8 | Discussão Quanto aos Parâmetros Relevantes na Oxidação em Sais Fundidos | 211 |
| 5.8.1 | Injeção de gases no banho líquido | 212 |
| 5.8.2 | Velocidade ascensional das bolhas | 216 |
| 5.8.3 | Diâmetro das bolhas | 220 |
| 5.8.4 | Validade dos experimentos com água | 221 |
| 5.8.5 | Mecanismo das reações de oxidação em sais fundidos | 224 |
| 5.8.6 | Paradoxo da temperatura | 225 |
| 5.8.7 | Recombinação de fragmentos moleculares | 226 |
| 5.8.8 | Metodologia de amostragem utilizada | 227 |
| 5.8.9 | Cálculo da eficiência de destruição | 229 |
| 5.9 | Considerações Gerais sobre o Processo Desenvolvido | 230 |
| 6. | CONCLUSÕES | 237 |
| | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 238 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 240 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 2.1 - Sacos Tedlar® para coleta de amostras de gases. | 37 |
| Figura 4.1 - Desenho ilustrativo do processo de oxidação submersa em sais fundidos. | 61 |
| Figura 4.2 - Vaso do reator e lança para introdução do resíduo. | 61 |
| Figura 4.3 - Sistema de aquecimento e reator (esquerda) e reator aberto, com sal a cerca de 1000°C (direita). | 63 |
| Figura 4.4 - Corrosão observada em lança constituída de tubo de aço inoxidável AISI 304 e carbonato de sódio em fusão. | 63 |
| Figura 4.5 - Oclusões do reator na região do flange (dir. e centro) e “plug” de sal solidificado, provocado por arraste de sal no duto de exaustão. | 67 |
| Figura 4.6 - Vaso do reator do segundo protótipo (foto maior); vaso do primeiro protótipo (foto menor). A relação entre as alturas é próxima da real. | 67 |
| Figura 4.7 - Interior do forno-poço Combustol, com resistências dispostas circunferencialmente, e forno em testes a aproximadamente 800°C. | 70 |
| Figura 4.8 - Vista do reator montado no sistema de aquecimento e reator aberto contendo carbonato de sódio fundido a cerca de 1000°C. | 70 |
| Figura 4.9 - Fratura de tubo de alumina cristalizada, utilizado como lança de injeção. | 76 |
| Figura 4.10 - Tubo de aço inoxidável inutilizado após um único ciclo de operação no sal. | 76 |
| Figura 4.11 - Bico nebulizador, anéis para acoplamento e lanças interna e externa (esq.), lanças montadas no reator (direita). | 78 |
| Figura 4.12 - Lança interna, anel de acoplamento, agulha injetora e conexão com a linha de alimentação do resíduo (esq.); montagem da lança (dir.). | 78 |
| Figura 4.13 - Padrão de formação de bolhas em lança constituída por dois tubos concêntricos. | 81 |
| Figura 4.14 - Lanças externa e interna (foto à esq.), lanças montadas | 81 |

| | |
|--|-----|
| no reator (centro) e bocal da lança externa (à dir.). | |
| Figura 4.15 - Padrão de formação de bolhas em lança constituída de dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais. | 82 |
| Figura 4.16 - Lança externa antes da utilização (esq.); deterioração da lança por excesso de aquecimento na região próxima ao bocal (dir.). | 82 |
| Figura 4.17 - Desenho com a configuração da lança constituída por dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais. | 83 |
| Figura 4.18 - Desenho esquemático da lança de injeção com bico aspersor. | 85 |
| Figura 4.19 - Desenho esquemático da montagem das lanças interna e externa. | 86 |
| Figura 4.20 - Detalhe A com desenho do bico aspersor. | 88 |
| Figura 4.21 - Bico aspersor, configuração de um furo para a mistura resíduo – gás de arraste e três furos para oxidante, montado na lança. | 90 |
| Figura 4.22 - Padrão de bolhas obtido com lança constituída de dois tubos concêntricos e a configuração de bico aspersor da figura anterior. | 90 |
| Figura 4.23 - Diferentes concepções desenvolvidas de bicos aspersores. | 92 |
| Figura 4.24 - Bico aspersor cônico, com 7 furos para introdução da mistura resíduo – gás de arraste, e respectivo padrão de bolhas. | 92 |
| Figura 4.25 - Bico aspersor sendo montado com inserto de alumina (esquerda) e lança com bico aspersor com inserto cerâmico dotado de dois furos. | 94 |
| Figura 4.26 - Ampolas de aço para coleta de amostra de gases (esq.) e montagem na derivação da linha de gases (dir.). | 96 |
| Figura 4.27 - Retirada de amostra de gases por meio do septo na linha de exaustão (esquerda) e respectiva seringa. | 96 |
| Figura 4.28 - Cromatógrafo gasoso Intralab 3000 FID (esquerda) e cromatógrafo Varian Star 3400 série CX / espectrômetro de massas Varian Saturn 3 - CG/MS (direita); introdução de amostra por meio do septo existente nos aparelhos (centro). | 98 |
| Figura 4.29 - Sistema de coleta de amostras por meio de absorção em solvente orgânico. | 99 |
| Figura 4.30 - Lavagem da resina XAD-4 com metanol em coluna de vidro. | 102 |
| Figura 4.31 - Amostrador de Teflon® e respectiva tampa perfurada | 104 |

| | |
|---|-----|
| (esquerda) e vista inferior com os furos de passagem dos gases (direita). | |
| Figura 4.32 - Posicionamento dos amostradores de Teflon® (esq.), na entrada e saída do “U” do sistema de amostragem (dir.). | 104 |
| Figura 4.33 - “U” removível, onde são colocados os amostradores (esq.); válvulas e “by-pass” para direcionar os gases para o amostrador (direita). | 104 |
| Figura 4.34 - Balão de aço (esq.), derivação da linha e válvula (centro) e retirada de amostra (dir). | 108 |
| Figura 4.35 - Ampolas para coleta de amostras e bomba de vácuo (esq.); forno resistivo para limpeza das ampolas (dir.). | 108 |
| Figura 4.36 - Sistema pressurizado para alimentação do resíduo no reator. | 110 |
| Figura 4.37 - Chuveiro para lavagem de gases (esq.); “trap” de H ₂ O e sal, coluna de lavagem e rotâmetros para controle da vazão de ar e O ₂ (dir.). | 110 |
| Figura 4.38 - Fotografia do sistema montado sob coifa de exaustão. | 110 |
| Figura 4.39 - Desenho esquemático com os principais sistemas que compõem o equipamento de oxidação em sais fundidos. | 112 |
| Figura 4.40 - Fluxograma mecânico e de instrumentação do equipamento desenvolvido para oxidação em sais fundidos. | 113 |
| Figura 4.41 - Vaso do reator e sistema de aquecimento com potência de 4kW (esq.), lança e acoplamento (dir.). | 115 |
| Figura 4.42 - Sistema de pré-aquecimento do ar e reservatório de Hg (esq.), aquecimento dos gases para evitar condensação (dir.). | 115 |
| Figura 4.43 - Conjunto montado (esq.) e condensador em banho de água com gelo (dir.). | 115 |
| Figura 4.44 - Curva de calibração para dicloroetano do rotâmetro Lamda. | 132 |
| Figura 4.45 - Curva de calibração para diclorodifluormetano do rotâmetro Cole Parmer. | 132 |
| Figura 4.46 - Curva de calibração para tolueno do rotâmetro Applitech. | 133 |
| Figura 5.1 - Lança danificada e bocal com furos circunferenciais. | 144 |
| Figura 5.2 - Padrão das bolhas formadas com lança constituída por um único tubo e bocal nebulizador de dois fluidos na região | 145 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| | superior da lança. | |
| Figura 5.3 - | Cromatogramas obtidos da análise dos gases resultantes da queima de 1,2- dicloroetano com diferentes quantidades de oxigênio. | 146 |
| Figura 5.4 - | Influência da quantidade de oxigênio, em termos de porcentagem em relação ao volume estequiométrico teórico, na eficácia da queima de dicloroetano em carbonato de sódio a 950°C. | 148 |
| Figura 5.5 - | Cromatogramas obtidos da decomposição do 1,2- dicloroetano com diferentes quantidades totais de oxigênio. | 150 |
| Figura 5.6 - | Botijão com Forane [®] , controlador de pressão e rotâmetro para gases. | 153 |
| Figura 5.7 - | Lança com dois tubos concêntricos e bocal (esquerda); padrão das bolhas formadas pela injeção de ar comprimido em água (dir.). | 153 |
| Figura 5.8 - | Cromatogramas obtidos nos testes LAI12603 a LAI13003 na decomposição de difluordiclorometano. | 155 |
| Figura 5.9 - | Resultados da decomposição de difluordiclorometano a diferentes temperaturas com cerca de 1200% de excesso de O ₂ . | 157 |
| Figura 5.10 - | Cromatogramas obtidos nos testes LAI9403 a LAI9803 | 158 |
| Figura 5.11 - | Resultados da decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 50 % de excesso de O ₂ . | 159 |
| Figura 5.12 - | Cromatogramas obtidos nos testes LAI10003 a LAI10403. | 161 |
| Figura 5.13 - | Cromatogramas obtidos nos testes LAI10603 a LAI11003. | 162 |
| Figura 5.14 - | Parte dos resultados obtidos na decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 150 % de excesso de O ₂ . | 165 |
| Figura 5.15 - | Parte dos resultados obtidos na decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 150 % de excesso de O ₂ . | 165 |
| Figura 5.16 - | Tolueno presente nos gases da queima de tolueno com 50 e 150% de excesso de oxigênio (séries LAI9403 a LAI9803 e LAI10603 a LAI11003). | 166 |
| Figura 5.17 - | Naftaleno presente nos gases da queima de tolueno com 50 e 150% de excesso de oxigênio (séries LAI9403 a LAI9803 e LAI10603 a LAI11003). | 166 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.18 - Padrão das bolhas (esquerda) formadas com lança constituída de dois tubos e bico aspersor (direita). | 167 |
| Figura 5.19 - Cromatogramas obtidos nos testes LAI12103 a LAI12503, com 80% de excesso de O ₂ em relação ao volume estequiométrico teórico. | 168 |
| Figura 5.20 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13104 (branco) e LAI 13204 (subestequiométrico). | 170 |
| Figura 5.21 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13304 a LAI 13704. | 172 |
| Figura 5.22- Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13804 a LAI14204. | 173 |
| Figura 5.23 - Bico aspersor novo, montado na lança (à esquerda) e bico desgastado já removido da lança. | 174 |
| Figura 5.24 - Bico aspersor cônico (à esquerda) e padrão de bolhas Formado (dir). | 175 |
| Figura 5.25 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI14604 a LAI 15004. | 176 |
| Figura 5.26 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI15104 a LAI 15504. | 177 |
| Figura 5.27 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI15603a LAI 15803. | 178 |
| Figura 5.28 - Resultados da decomposição de tolueno a diferentes temperaturas - série LAI15104 a LAI15504. | 179 |
| Figura 5.29 - Resultados do tolueno presente da decomposição de tolueno a diferentes temperaturas - série LAI15104 a LAI15504. | 180 |
| Figura 5.30 - Cromatogramas das soluções de referência obtidos no CG/MS os para testes LAI16004 a LAI16504, contendo benzeno e tolueno Diluídos em n-hexano. | 181 |
| Figura 5.31- Área dos picos de intensidade em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g ⁻¹ . | 182 |
| Figura 5.32 - Área dos picos de intensidade em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g ⁻¹ . | 183 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.33 - Área dos picos de intensidade em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g^{-1} . | 183 |
| Figura 5.34 - Cromatogramas obtidos após sucessivas lavagens de XAD-4 com metanol. | 185 |
| Figura 5.35 - Cromatogramas LAI9203 e LAI9303 do CG/MS obtidos para um mesmo teste de queima e dois amostradores. | 187 |
| Figura 5.36 - Cromatogramas dos testes LAI14304 e LAI14404 do CG/MS obtidos para um mesmo teste de queima e duas lavagens sucessivas da mesma resina. | 188 |
| Figura 5.37 - Variação da temperatura (ΔT) em função da temperatura inicial. | 189 |
| Figura 5.38 - Análise termogravimétrica – TGA - de três condições da massa salina: pura (como recebida), após fusão (sem queima de resíduos) e após queima de composto clorado. | 192 |
| Figura 5.39 - Análise TGA comparando a diferença no comportamento do sal após a queima de resíduo à base de hidrocarbonetos. | 192 |
| Figura 5.40 - Análise TGA comparando a diferença no comportamento do sal após a adição de 10 % em massa de sulfato de sódio. | 193 |
| Figura 5.41 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de 100% do dicloroetano. | 194 |
| Figura 5.42 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de cerca de 50% do dicloroetano. | 195 |
| Figura 5.43 - Espectro obtido por difração de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de dicloroetano (esq.) e identificação dos principais picos de intensidade (direita). | 196 |
| Figura 5.44 - Concentração final de mercúrio em função da concentração e do pH da solução de tiouréia utilizada para a remoção do mercúrio. | 200 |
| Figura 5.45 - Concentração final de mercúrio – testes complementares. | 200 |
| Figura 5.46 - Concentração final de mercúrio em função da concentração da solução de tiouréia para pH 11. | 201 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.47 - Ilustração do comportamento da remoção de mercúrio de soluções aquosas com soluções de tiouréia de diferentes concentrações e pH. | 202 |
| Figura 5.48 - Suspensões resultantes da mistura da solução aquosa de mercúrio com soluções com diferentes concentrações de tiouréia e pH 11. | 202 |
| Figura 5.49 - Sal recuperado após dissolução, filtração e precipitação a partir do filtrado (esq.) e material retido no filtro, principalmente na forma de óxidos metálicos (direita). | 205 |
| Figura 5.50 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de material retido na filtração, após a dissolução do sal. | 206 |
| Figura 5.51— Espectros obtidos por difração de raios-x a partir de amostras de material retido na filtração, após a dissolução do sal (esquerda) e identificação dos principais picos de intensidade (direita). | 207 |
| Figura 5.52 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras do sal retiradas antes da dissolução. | 208 |
| Figura 5.53- Mercúrio condensado a partir dos gases da exaustão, após passagem pelo banho salino. | 210 |
| Figura 5.54 - Desenhos esquemáticos das diferentes concepções de lanças de injeção e os respectivos padrões de formação de bolhas. | 224 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|---|--------|
| Tabela 2.1 - Propriedades de alguns sais e algumas composições salinas eutéticas. | 27 |
| Tabela 2.2 - Temperatura de volatilização de metais/compostos formados na incineração. | 42 |
| Tabela 2.3 - Propriedades físico-químicas do mercúrio e de seus principais compostos. | 46 |
| Tabela 4.1 - Propriedades físicas e mecânicas típicas das ligas do tipo Alloy 600®. | 60 |
| Tabela 4.2 - Composição química nominal de uma liga do tipo Alloy 600® e a do certificado de fornecimento. | 60 |
| Tabela 4.3 - Caracterização físico-química do carbonato de sódio utilizado. | 64 |
| Tabela 4.4 - Dimensões e as funções dos tubos da lança de injeção. | 77 |
| Tabela 4.5 - Temperatura do banho salino - experimentos preliminares e experimentos rotineiros. | 119 |
| Tabela 4.6 - Percentual do volume de oxigênio injetado em relação ao volume teórico necessário nos experimentos realizados. | 119 |
| Tabela 4.7 - Massa de tiouréia utilizada na preparação das soluções e o pH obtido. | 135 |
| Tabela 4.8 - Resultados de ajuste do pH das soluções de tiouréia de diferentes concentrações. | 136 |
| Tabela 5.1- Compostos identificados nos gases da exaustão da decomposição de 1,2 dicloroetano – $(C_2H_2)_2Cl_2$ – em Na_2CO_3 a 950°C. | 147 |
| Tabela 5.2 - Vazões de oxigênio e percentuais em relação ao volume teórico. | 151 |
| Tabela 5.3 - Resultados do teste LAI-2203, decomposição de 1,2 dicloroetano em Na_2CO_3 a 950°C.com 80 % do volume de oxigênio estequiométrico. | 152 |
| Tabela 5.4 - Área dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI12603 a LAI13003 – decomposição de Forane®. | 157 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.5 - Área dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI9403 a LAI9803 de decomposição de tolueno. | 159 |
| Tabela 5.6 - Área dos picos de intensidade para os principais compostos identificados nos experimentos LAI10603 a LAI11003 - decomposição de tolueno. | 163 |
| Tabela 5.7 - Áreas dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI15104 a LAI15504. | 179 |
| Tabela 5.8 - Áreas dos picos de intensidade para as soluções de referência de benzeno e tolueno. | 182 |
| Tabela 5.9 - Análise semi-quantitativa de tolueno nos gases da exaustão da série de experimentos LAI15104 a LAI15504 - queima de tolueno. | 184 |
| Tabela 5.10 - Resultados da fluorescência de raios-x – amostras de sal. | 197 |
| Tabela 5.11 - Identificação das fases presentes na amostra de carbonato de sódio após decomposição do dicloroetano. | 198 |
| Tabela 5.12 - Concentração final de mercúrio no filtrado em função da concentração e do pH da solução de tiouréia utilizada. | 199 |
| Tabela 5.13 - Resultados da fluorescência de raios-x – amostras dos insolúveis. | 209 |
| Tabela 5.14 - Identificação das fases por difração de raios-x dos insolúveis no sal. | 209 |
| Tabela 5.15 - Resultados da fluorescência de raios-x – amostras de sal | 209 |
| Tabela 5.16 - Velocidades finais de uma bolha de ar subindo na água a 20°C. | 218 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------------|--|
| AISI - | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| ASME - | <i>American Society of Mechanical Engineers</i> |
| ASTM – | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| AFNOR - | <i>Association Française de Normalisation</i> |
| BSI – | <i>British Standards Institution</i> |
| BTX | Benzeno, tolueno e xileno |
| CAS# – | <i>Chemical Fact Sheet</i> |
| CEN – | <i>Comité Européen de Normalisation</i> |
| CG/MS | Cromatógrafo a gás / espectrômetro de massa |
| DIN – | <i>Deutsches Institut für Normung</i> |
| GC/FID - | <i>Gas chromatography / flame ionization detection</i> |
| ICDD - | <i>International Centre for Diffraction Data</i> |
| ICSC – | <i>International Chemical Safety Cards</i> |
| INEEL - | <i>Idaho National Engineering and Environmental Laboratory</i> |
| INCONEL™ 600 - | Liga níquel-crômio, ASTM B163; ASME SB-163; UNS N06600. |
| ISO – | <i>International Standardisation Organisation</i> |
| MSO - | <i>Molten salt oxidation</i> |
| PAH - | Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos |
| PCBs - | Bifenilas policloradas |
| PCDDs - | Dibenzodioxinas policloradas |
| PCDFs - | Dibenzofuranos policlorados |
| PCIs - | Produtos da combustão incompleta |
| POPs- | <i>Persistent organic pollutants</i> |
| PVC - | Cloreto de polivinila |
| TCO – | <i>Total chromatographable organics</i> |
| TO – | <i>Total organics</i> |
| U.K.EA | <i>United Kingdom Environmental Agency</i> |
| UNIDO - | <i>United Nations Industrial Development Organization</i> |
| US DOE - | <i>United States - Department of Energy</i> |
| US EPA – | <i>United States Environmental Protection Agency</i> |

INTRODUÇÃO

A proposta e a execução deste trabalho decorreram, em grande parte, das alterações no Programa Autônomo de domínio tecnológico do Ciclo do Combustível Nuclear, ocorridas no IPEN, ao longo dos anos 90. Durante as décadas de 50 a 80, muitas das pesquisas realizadas no IPEN tinham o objetivo de dominar o ciclo do combustível. Com a interrupção dessas atividades, houve uma profunda discussão, em nível institucional, com relação à continuidade das pesquisas nas áreas mais afetadas pelas mudanças. Da mesma forma que em outros centros de pesquisa nuclear de vários países, afetados por problemas semelhantes de desaceleração de programas na área nuclear, houve necessidade de buscar novos objetivos e mecanismos de financiamento à pesquisa, mas preservando, dentro do possível, os conhecimentos existentes.

Como em muitos destes centros, a solução de problemas da área ambiental foi escolhida, não somente pela sua relevância social e atualidade, mas também por permitir a aplicação de conhecimentos e técnicas existentes, comumente empregados nos processos químicos e metalúrgicos das diferentes etapas do Ciclo do Combustível Nuclear. Também foi considerada a necessidade de priorizar o desenvolvimento de tecnologias avançadas e inovadoras na área ambiental, em particular no que diz respeito ao tratamento de resíduos, sejam eles de origem nuclear ou industrial.

O interesse na decomposição de resíduos perigosos por métodos avançados, como alternativa à incineração e, em particular, por meio de oxidação submersa em sais fundidos, decorreu em grande parte da sugestão de um especialista da Agência Internacional de Energia Atômica – AIEA, Dr. James Navratil (na época, ligado ao "*Idaho National Engineering and Environmental Laboratory*" – INEEL / US DOE), em uma Visita Técnica ao IPEN no ano de 1997. Este laboratório, cujas atividades sempre estiveram profundamente ligadas à área nuclear, também passara por mudanças no foco de suas atividades, semelhantes às que estavam em curso no IPEN, e que culminaram com a inclusão da palavra

"*environmental*" no seu nome. Em meados dos anos 90, eram realizadas no INEEL algumas atividades de desenvolvimento de processos de tratamento de resíduos e de efluentes, dentre as quais a destruição de resíduos orgânicos perigosos por meio de oxidação submersa em sais fundidos, com aplicações na área nuclear e na indústria de modo geral.

Apesar de não existir experiência prévia quanto à oxidação submersa de resíduos perigosos em sais fundidos, seja no IPEN, seja no país (não foram encontradas referências relativas à técnica por ocasião da elaboração do plano de trabalho, nem qualquer menção nos Congressos e ou Seminários da área ambiental, dos quais participamos, ao longo do período de execução do programa), considerou-se que seria relevante o início do estudo deste tema, apesar de as dificuldades inerentes a toda nova atividade. Outro aspecto que influenciou no interesse pela decomposição de resíduos em sais fundidos foi a necessidade de iniciar estudos e propor novas técnicas para a disposição de alguns resíduos orgânicos, na forma de soluções contendo radionuclídeos, existentes no IPEN. Esta abordagem antecipa necessidades futuras, inclusive para o descomissionamento de instalações do Ciclo do Combustível Nuclear, como é o caso do Laboratório de Reprocessamento. Ou seja, apesar de a técnica em estudo apresentar uma gama variada de aplicações, ela tem um grande potencial para solucionar problemas específicos de determinados resíduos, relacionados ao Ciclo do Combustível. Para isso concorrem características particulares da técnica, como será comentado nas seções subseqüentes.

Neste trabalho são descritas as atividades de concepção, construção e desenvolvimento de um equipamento para decomposição de resíduos em sais fundidos, bem como os resultados obtidos nos estudos de caso com decomposição de três tipos de resíduos, a saber: dicloroetano, diclorodifluormetano e tolueno. Também são descritas as atividades para investigar o comportamento do mercúrio no banho salino e o uso da tiouréia para tratamento dos efluentes contendo este metal pesado.

O trabalho desenvolvido vem ao encontro de uma nova postura global quanto à necessidade de preservar o meio ambiente. Para compreender melhor o interesse mundial no desenvolvimento de novas tecnologias de disposição de

resíduos e, em particular, da técnica desenvolvida neste trabalho, é necessário comentar o cenário em que elas se inserem.

Principalmente nas últimas duas décadas, houve mudanças significativas na percepção, pela população em geral, da necessidade de preservação do meio ambiente e da busca do desenvolvimento sustentável. Contribuíram para isso as diversas catástrofes ambientais, resultantes de métodos inadequados de disposição de resíduos adotados no passado. [1]

Estas preocupações crescentes, que afetam a opinião pública, têm tido como reflexo diversas ações de grupos não-governamentais e a mudança da legislação de muitos países, nos diversos níveis de governo, com a adoção de normas progressivamente mais restritivas quanto aos procedimentos de disposição de resíduos e, particularmente, quanto aos parâmetros usados no controle das emissões. Como consequência, os métodos mais tradicionais e baratos de disposição dos resíduos em aterros comuns, aterros sanitários e poços profundos, bastante difundidos no passado, vêm sendo substituídos por outros nos quais predominam preocupações não só com a redução da geração e/ou reutilização do resíduo, mas também com tratamentos de decomposição físico-química, biológica e de estabilização / inertização.

Um modo importante de contaminação do meio ambiente é o escape de poluentes conhecidos como POPs – “*persistent organic pollutants*” (poluentes orgânicos persistentes) dos seus locais de armazenamento. Estes poluentes são constituídos, principalmente, por compostos químicos em desuso, tais como, por exemplo, solventes, tintas, pesticidas, óleo, materiais reativos e altamente energéticos, resíduos perigosos que contenham metais tóxicos, etc. Há agora um consenso mundial quanto à necessidade, não só de identificar os estoques e locais de armazenamento de produtos químicos perigosos e de resíduos contaminados com POPs, mas também de coletá-los e destruí-los adequadamente, de maneira a estancar a sua contínua migração para o meio ambiente.[2] Um dos conceitos predominantes atualmente é que os resíduos, particularmente os perigosos, deverão ser destruídos em algum ponto do seu ciclo de uso, em razão do risco que representam para o ser humano, animais e plantas. Esta abordagem está bem definida na expressão em inglês “*cradle to*

grave” (literalmente, “do berço ao túmulo”), que compreende desde a geração do resíduo perigoso até a sua disposição final. Os processos de decomposição são especialmente desenvolvidos - “*tailored*” – para cada resíduo, em razão das suas especificidades.

O interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de resíduos decorre, principalmente, do problema criado pelos principais POPs, dentre os quais poderiam ser citados os pesticidas, as dioxinas e os PCBs que representam, segundo a *United Nations Industrial Development Organization* – UNIDO [3] um dos problemas mais sérios e urgentes a serem enfrentados devido, por um lado, à sua ampla difusão no meio ambiente e, por outro, em virtude das suas propriedades e características particulares, as quais determinam sua persistência em águas e solos. A United Nations Environmental Protection - UNEP, por exemplo, iniciou uma ação global para o estabelecimento de um tratado internacional para reduzir e/ou eliminar emissões e descargas de 12 POPs específicos, além de estabelecer critérios científicos para a possível inclusão de outros [4,5]. A partir do final dos anos 70, alguns países baniram os pesticidas organoclorados, além dos PCBs, ou submeteram seu uso a severas restrições. Há ainda diversos problemas por resolver neste campo. Uma das questões importantes é desenvolver tecnologias limpas e eficientes, capazes de reduzir ou eliminar as liberações de POPs, além de tecnologias eficientes e seguras para destruição dos POPs já produzidos.

Historicamente, os POPs, e outras substâncias de difícil destruição, têm sido gerenciados, freqüentemente, por meio de:

- armazenamento;
- estocagem em aterros;
- injeção em poços profundos;
- queima em sistemas de combustão.

Há pouca literatura disponível quanto à eficácia dos métodos de armazenamento e disposição em aterros, com relação ao escape e vazamentos dos produtos químicos estocados. Além disso, a volatilização de POPs dos locais de estocagem é problemática, particularmente nos climas tropicais, em razão das

temperaturas mais elevadas [2]. É importante ressaltar que a erradicação dos poluentes orgânicos persistentes do meio ambiente requer a eliminação de suas fontes, sejam elas processos ou materiais que os utilizem. Também requer a destruição dos estoques existentes. A redução do espaço disponível para a criação de aterros levou, nas últimas décadas, ao crescimento do interesse em processos de decomposição, como resposta à necessidade de redução do volume dos rejeitos.

Cabe aqui explicar o termo destruição, comumente utilizado na bibliografia, para os processos de decomposição de resíduos. O termo destruição é aplicado, neste contexto, com respeito à eliminação dos riscos ambientais ou toxicidade, presentes e futuros, e não à matéria, obviamente. Em outras palavras, a destruição neste caso significa que as substâncias tóxicas devem ser transformadas em substâncias mais simples e inócuas. Um dos critérios para avaliação de tecnologias de tratamento de resíduos é denominado Eficiência de Destruição. Uma tecnologia de destruição de resíduos perigosos deve ter índices de eficiência muito elevados, o que significa que deve ser idealmente de 100 %, com presença de concentrações muito baixas e próximas de zero, nas emissões, dos constituintes do resíduo e de outros compostos perigosos eventualmente formados no processo. Contudo, uma abordagem que estabeleça o zero absoluto nas emissões pode não ser exequível, prevalecendo uma abordagem gradualmente mais restritiva, à medida que novos conhecimentos e tecnologias sejam agregados.

A decomposição térmica tem sido comercialmente empregada na disposição de resíduos, principalmente a incineração, cuja característica mais importante é a combustão com chama. O conceito da utilização do fogo como agente de purificação é conhecido desde a pré-história, com resíduos agrícolas e domésticos sendo queimados a céu aberto, no solo ou em buracos, prática que ainda é bastante comum em diversos países, mesmo os mais desenvolvidos [6].

A incineração pode ser definida como a queima controlada de substâncias em uma área fechada. Durante a queima, os resíduos são introduzidos na câmara de combustão do incinerador. À medida que os resíduos são aquecidos, eles são convertidos de sólidos ou líquidos para gases. Estes

gases passam através da chama e são aquecidos ainda mais. Eventualmente, os gases tornam-se tão quentes que os componentes orgânicos presentes nos gases são decompostos nos respectivos átomos constituintes. Estes combinam-se com oxigênio, formando cinzas e gases estáveis. Os gases são liberados para a atmosfera, após passagem por dispositivos de controle da poluição.

Além dos incineradores dedicados ao tratamento de resíduos, também são utilizados os fornos rotativos para produção de clínquer (fabricação de cimento), método conhecido como co-processamento de resíduos, além da queima em caldeiras industriais [7,8]. Contudo, a incineração convencional e o co-processamento, como meios de destruição, apresentam algumas restrições, considerando-se a tendência atual, por parte dos organismos ambientais, de implantar legislação mais restritiva quanto às emissões geradas nos processos de destruição de resíduos.

As tecnologias de incineração têm falhado quanto ao atendimento de alguns critérios de desempenho [9,10]. De fato, têm sido identificadas como uma das principais fontes pelas quais POPs e substâncias perigosas têm sido liberadas no meio ambiente. Para proporcionar uma proteção adequada da população e da vida selvagem, local ou em regiões remotas, as tecnologias utilizadas para destruição dos estoques de POPs devem atender a alguns critérios técnicos fundamentais quanto ao seu desempenho. Incineradores podem liberar pelas chaminés substâncias químicas tóxicas, dentre as quais poderiam ser citadas: metais tóxicos, material orgânico parcialmente queimado como cloreto de polivinila (PVC) ou outros produtos resultantes da combustão incompleta (PCIs), como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). [10]

O cloro é encontrado na natureza principalmente na forma de sal (cloreto de sódio), um composto estável que é essencial a alguns dos processos naturais. Com a utilização intensa de eletricidade, a indústria química pode alterar a estabilidade dos compostos de cloro, criando compostos extremamente reativos contendo este elemento e que não são comuns na natureza. O uso industrial do cloro resulta na formação de produtos e rejeitos, alguns dos quais são tóxicos para a vida selvagem e seres humanos.

Quando colocado em contato com moléculas orgânicas, o cloro forma ligações fortes com os átomos de carbono, criando novas substâncias denominadas organoclorados. Alguns organoclorados são tóxicos, persistentes e bioacumuláveis. Organoclorados são úteis à indústria porque eles tendem a ser muito estáveis e resistentes aos processos naturais de degradação. Mas isto também significa que eles podem persistir no meio ambiente por décadas, movendo-se na cadeia alimentar (geralmente, os níveis mais altos de contaminação ocorrem no topo da cadeia alimentar), já que são lipossolúveis [2,10].

Alguns produtos da combustão incompleta de organoclorados, identificáveis nas emissões dos processos de decomposição, são as dioxinas e os furanos. Dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs) são grupos de substâncias extremamente tóxicas, sendo possível a formação de 75 tipos de compostos diferentes (isômeros ou congêneres) no primeiro caso e 135 no segundo [2]. Estes compostos extremamente perigosos podem ser formados durante o resfriamento dos gases (produtos da recombinação de fragmentos moleculares), exigindo sistemas capazes de reduzir bruscamente - cerca de 1200 para 80°C em poucos segundos - a temperatura dos produtos finais da combustão [7,11]. Portanto, o tratamento de resíduos contendo cloro constitui um problema adicional.

Há três fatores críticos na combustão em um incinerador [12,13]:

- 1- a temperatura da câmara de combustão;
- 2- o tempo de residência em que os resíduos são mantidos a alta temperatura;
- 3- a turbulência, ou intensidade, da mistura dos resíduos com o ar.

Embora a incineração seja uma técnica disseminada para disposição de rejeitos combustíveis, uma desvantagem do processo são as suas elevadas temperaturas de operação. Além disso, alguns problemas associados à incineração decorrem da ineficiência com que as espécies químicas reagentes são colocadas em contato direto com o oxigênio, o que provoca a necessidade do uso de excesso de oxigênio e combustível auxiliar, com impacto nos custos operacionais [7,14,15].

As evidências dos impactos da operação dos incineradores, e sistemas de combustão similares, na saúde do público e no meio ambiente, vêm ocasionando forte oposição à incineração [16,17]. Este fator, assim como um aumento das exigências quanto ao controle das emissões gasosas e outros resíduos, tem encorajado o desenvolvimento de outras tecnologias de destruição de resíduos. Algumas das tecnologias desenvolvidas mais recentemente oferecem vantagens significativas, em termos de desempenho, quando comparadas aos processos de decomposição em incineradores e fornos de cimento.

Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos ou não, é a decomposição por meio da oxidação submersa em banhos de sais fundidos [18]. A técnica consiste de uma oxidação, abaixo da superfície de um banho salino, de materiais orgânicos que permite que as moléculas dos hidrocarbonetos sejam imediatamente oxidadas a dióxido de carbono e água na forma de vapor. Neste processo, o resíduo e o oxidante (normalmente ar) são misturados em um leito turbulento de sais em estado de fusão. Não há formação de chama, como na incineração e outros processos envolvendo combustão. Neste caso, a oxidação ocorre a temperaturas de processo mais baixas que as da incineração convencional, que, associadas à fase líquida em que ocorrem as reações, permitem uma redução significativa na produção de óxidos de nitrogênio, além da retenção de componentes inorgânicos, inclusive materiais radioativos, halogênios e metais tóxicos, no banho salino [18].

As informações acima têm apenas o propósito de situar para o leitor, com fins introdutórios, o contexto do trabalho. Na revisão bibliográfica será aprofundada a questão da incineração e das tecnologias mais modernas de tratamento de resíduos perigosos, com ênfase nos sais fundidos. Também será abordada uma revisão sobre o mercúrio e a tiouréia, que constituem uma das vertentes deste estudo.

1 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a construção e o desenvolvimento de um equipamento para decomposição de resíduos orgânicos perigosos por meio de oxidação submersa em um leito de sais em fusão. Outro objetivo foi a obtenção de dados quanto à decomposição, em sais fundidos, de três resíduos orgânicos diferentes (estudo de caso), a saber: dicloroetano, diclorodifluormetano e tolueno. As razões da escolha destes resíduos serão abordadas nas seções subseqüentes.

Como objetivos complementares, foi abordado o desenvolvimento de um sistema de amostragem de gases e do respectivo método de análise, a investigação do comportamento do mercúrio em relação ao sal em fusão, nas condições usuais do processo e a determinação das condições ótimas de precipitação do mercúrio presente em uma solução aquosa, com emprego de tiouréia. Para este estudo, foi desenvolvido um equipamento para oxidação em sais fundidos de menores dimensões.

A concepção e a construção do equipamento, assim como os aperfeiçoamentos introduzidos, constituem parcela importante e original do programa. Como não havia possibilidade de aquisição, nem a disponibilidade de qualquer equipamento semelhante, a sua construção foi imprescindível, seja para o programa de doutorado proposto, seja para uso posterior em outros trabalhos de decomposição de resíduos. Uma vez desenvolvido o equipamento, pretende-se dar continuidade à linha de pesquisa e utilizá-lo no futuro para estudos de decomposição de outros resíduos, além daqueles abordados neste trabalho, bem como a introdução de novos aperfeiçoamentos, à medida que seja obtida a compreensão mais abrangente dos vários fenômenos envolvidos.

1.2 Justificativa

O trabalho de doutorado proposto compreendeu basicamente três fases. Na primeira fase foi realizada a concepção e a construção do equipamento, a seleção e os testes de desempenho dos materiais utilizados no vaso do reator e no sistema de injeção, a construção dos componentes e dos sistemas auxiliares, a montagem do conjunto e os testes operacionais. Nesta fase, utilizou-se óleo de soja puro, ou diluído com querosene, para os testes, por razões de segurança.

Na segunda fase foram realizados testes de decomposição, com variação dos principais parâmetros do processo e análises dos gases resultantes, dos três resíduos orgânicos mencionados, escolhidos pela sua relevância do ponto de vista do problema ambiental que causam e pelo fato de não terem sido encontradas informações, na literatura, a respeito da sua decomposição em sais fundidos.

A terceira fase consistiu na investigação do comportamento do mercúrio em relação ao sal fundido, o que determinou a necessidade de construção de um reator de menores dimensões, além da investigação da viabilidade do emprego da tiouréia para retenção do mercúrio eventualmente presente nas emissões gasosas.

Deve ser destacado que, embora a tecnologia de oxidação de compostos orgânicos em sais fundidos não seja nova, a concepção e a construção de um equipamento totalmente nacional, com soluções próprias para determinados problemas e componentes do sistema, especialmente para o sistema de injeção, constituiu uma atividade inovadora e uma contribuição original, de cunho predominantemente tecnológico. O sistema desenvolvido para injeção do resíduo e do gás oxidante, em particular, foi alvo de um pedido de patente, ora em tramitação. É oportuno mencionar que a literatura sobre o assunto é relativamente escassa e os poucos artigos encontrados restringem, ou omitem deliberadamente, as informações quanto aos detalhes construtivos dos equipamentos utilizados, bem como quanto aos procedimentos operacionais

adotados. A escassez de informações na literatura implicou em dispêndio de trabalho e de tempo consideráveis na concepção dos diferentes sistemas que compõem o equipamento. Contudo, as dificuldades iniciais com a construção de um protótipo, os testes de operacionalidade e os aperfeiçoamentos subseqüentes, bem como o desenvolvimento de um sistema e um procedimento de coleta de amostras, revelaram-se de grande valia para a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

Uma vez que não foram encontradas referências quanto ao emprego da oxidação em sais fundidos no Brasil, um outro objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento, no País, de um equipamento que permitisse a realização de diversos trabalhos voltados à tecnologia de decomposição de resíduos. Além da construção do equipamento e a implantação desta técnica terem permitido a aquisição de conhecimentos específicos, com a disponibilidade do equipamento, tornou-se possível a realização de pesquisas futuras de decomposição de uma vasta gama de resíduos orgânicos perigosos.

Como forma de avaliar o equipamento e o processo desenvolvidos, foram realizados estudos de casos, com decomposição de algumas substâncias orgânicas puras, cuja finalidade é a simulação dos resíduos orgânicos, e a caracterização química dos compostos orgânicos presentes nos gases liberados, em consequência da variação dos parâmetros operacionais. Para estes estudos de caso, foram escolhidos compostos para os quais não se encontraram referências na literatura quanto à sua decomposição em sais fundidos, a saber: dicloroetano, diclorodifluormetano e tolueno. A relevância dos dois primeiros deve-se à presença de cloro e flúor, halogênios que são importantes do ponto de vista ambiental por serem formadores de POPs – *“persistent organic pollutants”*, alguns de elevada toxicidade e outros prejudiciais à camada de ozônio. Além disso, como a principal ferramenta utilizada para caracterizar os gases do processo é o espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo a gás, a eventual presença dos halogênios permite uma identificação mais precisa dos eventuais fragmentos moleculares. Já o tolueno é relevante do ponto de vista da disposição de resíduos radioativos, em particular no caso do IPEN, uma vez que são utilizados em cintiladores líquidos, contendo carbono 14 e trítio. Por causa da presença de radionuclídeos, a despeito da pequena quantidade, estes resíduos

não são aceitos em incineradores. Ainda que, pelas normas vigentes, a pequena quantidade de radionuclídeos presente permitisse a liberação no esgoto, também não podem ser descartados desta forma, em razão do resíduo ser constituído basicamente por tolueno.

O método de desenvolvimento do programa foi bastante interativo, com avanços sucessivos, ora no equipamento, ora na metodologia analítica. A evolução, em paralelo, dos métodos de amostragem e de análise dos gases (produtos das reações), foi utilizada para aperfeiçoar o equipamento, principalmente o sistema de injeção de resíduos/oxidante. Como conseqüência, houve alterações significativas, e até radicais, na concepção dos diversos sistemas e no procedimento operacional. Cabe ressaltar que o desenvolvimento de um método de coleta de amostras e de análise não estava entre os objetivos iniciais do programa.

Por outro lado, Cooley e Knight afirmam [18], em um excelente trabalho de revisão, relativamente recente (1998), que não há dados reais sobre a decomposição de resíduos contendo mercúrio em sais fundidos. Foi realizada uma extensa revisão da bibliografia, tanto para os processos de destruição de resíduos, como também na busca de informações do sistema carbonatos alcalinos – mercúrio. De fato, não foi encontrada referência quanto aos resultados da técnica em questão para destruição de resíduos contendo este elemento pesado. O comportamento do Hg na presença de carbonatos alcalinos, ou mistura deste com outros sais, praticamente não existe na literatura. O sistema mercúrio-carbonato alcalino ainda está para ser estudado. Uma das aplicações tecnológicas potenciais da oxidação em sais fundidos é a queima de resíduos hospitalares, bem como a destruição de compostos orgânicos em desuso, tais como: pesticidas, fungicidas, compostos farmacêuticos, desinfetantes (por exemplo: thimerosal – $C_9H_9HgNaO_2S$, usado como conservante em produtos farmacêuticos e cosméticos; acetato fenilmercúrico - $C_6H_5HgCH_3COO$, usado em fungicidas e herbicidas) [19-21]. Estes resíduos têm, em comum, a presença de mercúrio na sua composição ou proveniente de outros produtos, misturados ao lixo hospitalar. Nestes casos, é de fundamental importância o conhecimento do comportamento do mercúrio em relação ao banho salino e à eficácia dos possíveis métodos de remoção do metal dos gases da decomposição térmica.

Uma questão investigada foi a capacidade de retenção do mercúrio pelo sal em fusão. Isto porque, em razão da elevada pressão de vapor deste elemento e às altas temperaturas envolvidas, ocorre volatilização e/ou dissociação dos compostos presentes, tendo sido previsto, nas fases iniciais deste trabalho que a retenção do Hg pelo sal em fusão, dissolvido ou precipitado na forma de óxido, seria pouco provável, por razões termodinâmicas.

Uma das vantagens da oxidação em sais fundidos é a possibilidade de emprego de unidades de pequenas dimensões, quando comparadas às de outros processos de decomposição térmica. Além disso, a sua operação libera volumes de gases muito menores que a dos incineradores. Portanto, um sistema de remoção de mercúrio, neste caso, deve ser simples e de dimensões reduzidas, compatíveis com as do equipamento de decomposição em sais fundidos, para que as vantagens sejam mantidas. Já na incineração, em razão dos grandes volumes de gases liberados, o controle mais efetivo das emissões de mercúrio é obtido adotando-se um sistema complexo. Nesta configuração de equipamentos [19], relacionados abaixo, pode-se atingir até 98 % de remoção do Hg:

- Resfriador de gases;
- Ciclone;
- Lavador seco;
- Segundo ciclone;
- Precipitador eletrostático;
- Filtro de tecido.

Contudo, um sistema como este, complexo e de grandes dimensões relativas, seria incompatível com a proposta de um equipamento compacto e simples.

Foi verificada a eficiência da tiouréia (também conhecida como tiocarbamida) – NH_2CSNH_2 - em solução aquosa, como meio de lavagem dos gases. A vantagem do uso da tiouréia está na formação do sulfeto de mercúrio, que é extremamente insolúvel, sendo separado por precipitação [22,23]. Em razão dos baixos volumes relativos de gases liberados no processo de sais fundidos, foi adotado um sistema lavador de gases. O uso da tiouréia, com o objetivo de remover o mercúrio das emissões gasosas em processos de

decomposição térmica, também consiste em uma investigação inédita, uma vez que não foram encontradas referências quanto ao seu emprego com essa finalidade, particularmente para os processos que empregam sais fundidos. Neste trabalho, foi investigada a influência da concentração de tiouréia em soluções aquosas e do pH destas soluções nas condições de remoção do mercúrio dissolvido em água, por precipitação na forma de sulfeto de mercúrio.

Além de a literatura disponível sobre a decomposição de resíduos em sais fundidos ser bastante restrita, a abordagem existente para o processo é primordialmente tecnológica e visa, sobretudo, a verificação do atendimento das normas ambientais. Em outras palavras, maior ênfase tem sido dada à verificação do preenchimento, pelo processo, dos requisitos das agências ambientais quanto à presença de poluentes nas emissões gasosas. Nos trabalhos da literatura, referentes ao assunto, não foram encontradas tentativas de estabelecerem-se os mecanismos de reação envolvidos, nem a cinética do processo de destruição.

Existem problemas relativos à decomposição de determinados resíduos perigosos, para os quais o emprego de um incinerador é insatisfatório e, até mesmo, inaceitável, do ponto de vista da legislação ambiental e das emissões atmosféricas. Estes resíduos requerem soluções específicas. A oxidação em sais fundidos pode ser satisfatória para uma vasta gama de resíduos orgânicos perigosos, sendo viável mesmo em pequena escala e com equipamentos de pequeno porte. Deve ser enfatizado que o processo de oxidação em sais fundidos não tem por objetivo substituir a incineração, mas consistir numa alternativa potencial para aqueles resíduos cuja incineração não preencha os requisitos dos organismos reguladores. Deste ponto de vista, esta tecnologia de tratamento de resíduos perigosos é inovadora e vem sendo desenvolvida e adotada, por ora, em poucos países.

Segundo o Anexo I da Lei 10933 que dispõe sobre o Programa Plurianual 2004-2007 *Brasil de Todos*, do Governo Federal, "são geradas no Brasil, anualmente, 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos. Deste total, apenas 600 mil toneladas recebem tratamento adequado. Os 78 % restantes são indevidamente e irregularmente despejados em lixões, gerando na última década um passivo ambiental de R\$ 5 bilhões" [24]. Portanto, em um plano mais

geral, a demanda por produtos e/ou processos mais limpos, com redução dos custos como um todo, combinada com a necessidade de melhorar a qualidade do ar e da água, cria fortes incentivos para a inovação tecnológica e um mercado crescente para tais inovações. À medida que aumentar a demanda da sociedade por tecnologias inovadoras, mais efetivas do ponto de vista da redução de custos e/ou do preenchimento de requisitos mais exigentes do ponto de vista das emissões, mais tecnologias mover-se-ão da fase de pesquisa e desenvolvimento, ou programa piloto, para a disponibilidade comercial.

Contudo, o estudo da destruição de resíduos, por se tratar de uma atividade nova na Instituição, e até mesmo no País, apresentou dificuldades inerentes associadas a todas as atividades novas. A infra-estrutura analítica necessária é relativamente cara e complexa. É oportuno destacar que há algumas dificuldades associadas ao estudo de destruição de alguns tipos de resíduos orgânicos, como os PVCs, por exemplo. A título de exemplo, havia apenas dois laboratórios no País capacitados para análise de dioxinas e furanos em 2000 [7].

Com a unidade já desenvolvida, poder-se-á proceder a estudos gradualmente mais complexos e abrangentes, em associação com outros laboratórios e eventuais interessados, para que o apoio financeiro necessário seja obtido. Posteriormente, pretende-se, aplicar o processo a outros resíduos químicos halogenados destacando-se pesticidas, compostos reativos, material hospitalar e outros que sejam considerados inadequados para tratamento por meio da incineração.

Em resumo, as contribuições originais do trabalho foram: o desenvolvimento de um equipamento para estudos de decomposição de resíduos orgânicos por meio da oxidação submersa em sais fundidos, com soluções e abordagens inéditas para determinados problemas, em especial, do sistema constituído de lanças - bico aspensor, para introdução do resíduo e dos gases oxidantes; a obtenção de dados relativos à decomposição de dicloroetano, diclorodifluormetano e tolueno; a investigação das condições ótimas de precipitação do mercúrio em soluções aquosas com uso da tiouréia e o comportamento do mercúrio, quando introduzido no banho salino, às temperaturas em que o processo foi realizado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são abordados, além da revisão dos processos de decomposição de resíduos e, em especial, de decomposição por meio da oxidação em sais fundidos, outros assuntos, como os processos de monitoração de emissões gasosas, o mercúrio, a tiouréia e os processos de injeção de gases em banhos líquidos. A intenção é fornecer subsídios para o capítulo da discussão dos resultados.

2.1 Tecnologias de Tratamento de Resíduos Perigosos [2-4,9-15]

Uma visão geral dos diferentes processos de tratamento de resíduos orgânicos perigosos é de fundamental importância para avaliar a atenção que vem sendo atribuída, em todo o mundo, à busca de alternativas aos métodos tradicionais. Contudo, em consequência da diversidade de métodos em desenvolvimento, limitar-nos-emos a um breve resumo de cada um, detendo-nos apenas naqueles de maior relevância para a compreensão deste trabalho.

As tecnologias de gerenciamento de resíduos perigosos podem ser organizadas de acordo com critérios de aceitação geral e com os métodos sendo apresentados em uma ordem hierárquica desde os menos até os mais saudáveis, do ponto de vista ambiental, ou seja:

- Dispersão no meio ambiente;
- Isolamento ou contenção;
- Estabilização do resíduo por meios físico-químicos;
- Destruição ou tratamento do resíduo para reduzir a toxicidade;
- Recuperação do resíduo para reciclagem, reutilização dos materiais ou geração de energia;
- Redução da geração do resíduo com respeito tanto ao volume como à toxicidade.

Uma tecnologia em particular pode, de fato, conter elementos de mais de um dos itens da ordem hierárquica. Uma vasta gama de novas tecnologias de

gerenciamento de resíduos vem sendo desenvolvida. Mas, para este trabalho, são de particular interesse as tecnologias aplicáveis aos denominados resíduos perigosos incineráveis, nos quais se incluem óleos, solventes halogenados e não-halogenados e outros materiais orgânicos.

Grandes quantidades de resíduos, que poderiam ser incinerados, estão atualmente sendo dispostas em aterros sanitários, ou injetadas no subsolo ou em poços profundos ("*underground injection / deep well injection*"), ou ainda colocados em lagoas de contenção na superfície. Embora estes métodos signifiquem o isolamento e a contenção dos resíduos, têm ocorrido dispersões freqüentes dos mesmos, por vazamentos e migração dos locais de disposição. Em alguns casos, os resíduos são imobilizados, antes da disposição, para diminuir o risco ou o grau de dispersão. A tendência geral é que as restrições à disposição acarretem em maiores quantidades de resíduos perigosos sendo incinerados ou decompostos pelos processos alternativos.

As principais tecnologias de destruição avançadas, ou modernas, são citadas a seguir: [2, 9,10,13,15]

- Redução Química em Fase Gasosa – "*Gas-phase Chemical Reduction*" Hidrogênio reagindo com os compostos orgânicos clorados a altas temperaturas;
- Oxidação Eletroquímica – "*Electrochemical Oxidation*" – A baixas temperaturas, oxidantes gerados eletroquimicamente reagem com os organoclorados;
- Processo de Elétrons Solvatados – "*Solvated Electron Process*" – Elétrons livres, em uma solução solvatada, convertem os contaminantes em substâncias praticamente inofensivas e sais;
- Oxidação em Água em Estado Supercrítico – "*Supercritical Water Oxidation*" – Organoclorados e outros materiais são oxidados em água a alta pressão e a alta temperatura;
- Hidrogenação Catalítica – "*Catalytic Hydrogenation*" – Organoclorados reagem com hidrogênio na presença de catalisadores de metais nobres, formando cloreto de hidrogênio e hidrocarbonetos leves;

- Remoção de cloro Base-catalisada – “*Base-catalyzed Dechlorination*” – Organoclorados reagem com polietileno glicol alcalino, formando éter glicol ou um composto hidroxilado (que requer tratamento posterior) e um sal;
- Tecnologia Ultrasônica – “*Ultrasonic Technology*” – Redução na concentração de PCBs em solos e água com o uso de ultra-som;
- Processo Oxidativo Avançado – “*Advanced Oxidative Process*” – Utilização de O₂, H₂O₂, TiO₂, luz UV (ultravioleta), elétrons, ferro (III) ou outros compostos oxidantes para degradar PCBs e VOCs. Os agentes oxidantes produzem radicais livres que destroem os materiais orgânicos;
- Degradação Fotoquímica – “*Photochemical Degradation*” – Energia proveniente de luz solar é utilizada para degradar compostos orgânicos por decomposição térmica ou reações fotoquímicas;
- Tecnologias Integradas de Dessorção Térmica - “*Thermal Desorption Integrated Technologies*” - tecnologias de pré-tratamento de resíduos contendo organoclorados, que preparam o material para posterior tratamento final utilizando outra tecnologia;
- Tecnologias Biológicas – “*Biological Technologies*” – A degradação dos compostos organoclorados presentes, principalmente em solos, ocorre pela ação de microorganismos, tanto os naturais como os geneticamente modificados;
- Oxidação em Arco de Plasma – “*Plasma Arc Oxidation*” – Organoclorados e outros materiais são oxidados a temperaturas muito altas, geradas por gases submetidos a um arco elétrico, com a formação de plasma. Este processo apresenta algumas variantes;
- Oxidação em Metal Fundido – “*Molten Metal Oxidation*” – Organoclorados e outros materiais são oxidados em uma panela contendo metais em fusão (por exemplo, em panelas com aço líquido – “*steel ladles*”);
- Oxidação em Escória Fundida – “*Molten Slag Oxidation*” - Organoclorados e outros materiais são oxidados em panelas com

aço líquido de um forno elétrico a arco, introduzidos na camada de escória sobrenadante (acima do aço líquido);

- Oxidação em Sais Fundidos – “*Molten Salt Oxidation*” - organoclorados e outros materiais são oxidados em um vaso contendo sais em fusão como, por exemplo, carbonato de sódio.

Cabe ressaltar que a existência de uma gama tão grande de alternativas em desenvolvimento é uma evidência de que cada método apresenta vantagens e limitações ou incertezas (ao menos nos estágios em que se encontram). Para os objetivos deste trabalho, são particularmente importantes os processos de decomposição térmica, como a incineração, e aqueles realizados em meio líquido a alta temperatura.

2.2 Incineração e Outros Processos de Decomposição Térmica [6-9,14,25-28]

A incineração convencional é um processo de engenharia para decomposição térmica de compostos, por meio de oxidação à alta temperatura (em geral maior que 900°C), que reduz a toxicidade e o volume dos resíduos. Esta redução ocorre após a geração do resíduo. Deve ser diferenciada de um processo clássico de redução de resíduos, no qual a redução ocorre antes da geração do mesmo, como por exemplo, quando são empregados a reciclagem interna ou o emprego mais eficiente dos estoques. Nestes processos também se inclui uma segunda categoria de redução de resíduos, com substituição de produtos ou de componentes tóxicos / poluentes por outros mais seguros.

Embora a queima de resíduos agrícolas e domésticos venha sendo utilizada há milênios, a incineração propriamente dita teve início há cerca de um século, quando foi instalado um primeiro incinerador de lixo doméstico municipal na Inglaterra. A partir daí, o crescimento do número de incineradores foi rápido, aceitando-se como um mal necessário os odores e fumaça emitidos, característicos da sua operação, que privilegiava a máxima economia. A partir dos anos 50, houve uma melhoria considerável nos sistemas de incineração, com o surgimento de regulamentação quanto à poluição do ar. Deve-se recordar que a natureza dos materiais descartados, gerados com base nas atividades humanas, tem passado por mudanças dramáticas nas últimas décadas, o que tem

determinado a construção de sistemas especialmente dedicados à queima de resíduos, e cuja complexidade e custo de operação têm aumentado consideravelmente.

Geralmente, resíduos combustíveis ou resíduos com conteúdo expressivo de orgânicos são considerados os mais apropriados à incineração. Entretanto, qualquer resíduo que contenha uma fração orgânica perigosa, independentemente de quão pequena ela seja, é um candidato potencial à incineração. Um exemplo deste caso é o tratamento térmico de solo contaminado, que tem sido empregado recentemente como forma de remediação.

Parte considerável dos resíduos perigosos é incinerada em caldeiras industriais, fornos de cimento e incineradores de diferentes tipos. Algumas tecnologias utilizam resíduos incineráveis como fonte de energia. Entretanto, é necessário distinguir entre tecnologias térmicas, cujo propósito primário é a geração de energia, valendo-se da que está contida nos resíduos, das tecnologias de incineração típicas, cujo propósito principal é a destruição dos resíduos. Além disso, estas instalações tendem a queimar apenas resíduos perigosos que são relativamente limpos e tem elevado conteúdo energético.

Outro fator limitante, quanto a algumas instalações cujo propósito principal é o aproveitamento energético, diz respeito à relativa ausência de testes ambientais rigorosos e/ou disponibilidade de equipamento apropriados para controle da poluição. Por exemplo, a ausência de equipamentos para lavagem de gases (“scrubbers”) em caldeiras impediria a queima de resíduos com conteúdo significativo de cloro e cinzas. Além disso, a corrosividade dos gases resultantes da queima danificaria as caldeiras. Neste caso, resíduos com conteúdo de cloro intermediário podem ser queimados em fornos de cimento e outros fornos industriais, nos quais os gases corrosivos são diretamente empregados no processo de produção. Contudo, a queima de resíduos clorados em fornos industriais tende a aumentar a liberação de material particulado, o que determina a necessidade de modificações prévias para adequação das instalações. Estes e outros fatores limitam a quantidade de cloro presente nos resíduos que podem ser queimados nestes equipamentos [8].

Portanto, dependendo do resíduo e da legislação ambiental, que tende a ser progressivamente mais restritiva em relação ao emprego destas opções de gerenciamento, em razão de preocupações com relação a impactos adversos na saúde humana e ao meio ambiente, há necessidade de adoção de métodos novos e/ou mais específicos que a simples incineração.

Na incineração, a eficiência da destruição de resíduos orgânicos pode atingir valores maiores que 99,99 %. Todavia, alguns problemas associados à incineração decorrem da baixa eficiência, em nível molecular, com que as espécies químicas reagentes são colocadas em contato direto com o oxigênio. Como resultado desta ineficiência, há necessidade do uso de excesso de oxigênio e combustível auxiliar, com impacto nos custos operacionais [15].

Sendo assim, algumas limitações estão associadas ao processo de incineração de resíduos. Incineradores podem liberar pelas chaminés substâncias químicas tóxicas, dentre as quais poderiam ser citadas: metais tóxicos, material orgânico parcialmente queimado como cloreto de polivinila (PVC) ou outros produtos resultantes da combustão incompleta (PCIs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Além disso, compostos extremamente perigosos, como dioxinas e furanos, podem ser formados durante o resfriamento dos gases (produtos da recombinação de fragmentos moleculares), exigindo sistemas capazes de reduzir muito rapidamente a temperatura dos produtos finais da combustão. Esta redução brusca da temperatura - cerca de 1200 para 80°C em poucos segundos - seria um meio de evitar a formação dos citados compostos, exigindo um controle rígido do processo e equipamentos especiais como, por exemplo, o denominado "*quencher*" [7], que realiza um resfriamento ultra rápido.

Condições de operação anormais dos incineradores (decorrentes, por exemplo, de um aumento na velocidade de alimentação do resíduo, liberações de calor inesperadamente elevadas, tempo de residência insuficiente ou falta de oxigênio) podem levar à liberação de produtos indesejáveis, consequência da destruição incompleta dos resíduos [10,15,16]. Mesmo adotando-se as Melhores Práticas Operacionais – "*Best Operational Practices*", estes produtos podem ser liberados pelas chaminés dos incineradores. Nos Estados Unidos, um único

incinerador independente estava autorizado a queimar resíduos que contivessem PCBs e dioxinas [29].

Sabe-se que diversos PAHs, dioxinas e furanos são agentes cancerígenos para seres humanos, além de serem considerados tóxicos em valores na faixa de partes por trilhão. Já foram associados aumentos significativos de casos de câncer entre a população moradora nas vizinhanças de incineradores [16].

A comprovação de impactos no meio ambiente e na saúde humana causados por incineradores, fornos de cimento e outros sistemas de combustão tem provocado forte oposição à incineração. Estes fatores, bem como as crescentes necessidades associadas ao gerenciamento das emissões atmosféricas e de outros resíduos, têm estimulado o desenvolvimento de outras tecnologias.

Como alternativa à incineração, diversos processos baseados na decomposição térmica vêm sendo desenvolvidos para emprego no tratamento de resíduos perigosos. Embora já tenham sido mencionados, é conveniente relacioná-los novamente, para permitir a melhor compreensão do contexto dos métodos de decomposição térmica:

- Reator Elétrico de Alta Temperatura;
- Plasma Gerado por Arco Elétrico;
- Oxidação em Água em Estado Supercrítico;
- Oxidação em Metais Fundidos;
- Oxidação em Escórias Fundidas;
- Oxidação em Sais Fundidos.

2.3 Processos de Decomposição de Resíduos em Fase Líquida

Os processos de decomposição de resíduos em meio líquido baseiam-se no uso de um material inorgânico fundido, mantido em temperaturas elevadas. A fase líquida proporciona intensa transferência de calor para o resíduo e estabilidade térmica ao processo. Em alguns casos, o material em fusão pode atuar como um catalisador, aumentando a taxa de decomposição térmica dos

resíduos. O conceito básico destes processos é a dissociação das moléculas de um resíduo, pelas altas temperaturas envolvidas, nos seus constituintes atômicos, que reagem e formam substâncias inócuas ou menos agressivas. Em teoria, os processos de oxidação em fase líquida são capazes de promover um contato mais intenso e completo entre o resíduo e a fonte de calor. Os principais processos de oxidação em fase líquida são:

- Metal fundido;
- Escória fundida;
- Sais fundidos.

2.3.1 Oxidação Submersa em Banho de Metal Fundido

O processo de oxidação de resíduos em metal fundido foi proposto pela empresa Molten Metal Technology Inc. (MMT) da Austrália, com apoio da Du Pont [30]. O processo utiliza um conversor de aço comum com metal fundido para aquecer o resíduo. O banho de ferro, ou aço, fundido, mantido a temperaturas de cerca de 1650°C, é a fonte de calor do processo. O metal tem elevada capacidade térmica, o que significa que aquece lentamente, retém calor e resfria lentamente. Neste processo, o resíduo e oxigênio são injetados pela parte inferior, por meio de ventaneiras - "tuyeres" - em um reator contendo o metal em fusão. O banho atinge a temperatura requerida, inicialmente por meio de energia elétrica, seguindo as práticas convencionais de fusão, mantida depois pelo calor liberado nas reações do resíduo com o oxigênio.

Ainda que o cloro e o flúor eventualmente presentes nos resíduos possam ser recuperados, o processo não assegura intrinsecamente a reação destes componentes, que serão liberados nas emissões. Metais constituintes do resíduo também podem ser recuperados. Já a escória pode ser utilizada como um agregado ou pode requerer disposição em aterros. O método é aplicável a diversos tipos de resíduos, inclusive organoclorados. Não se aplica, contudo, a resíduos com elevadas frações de material inerte, como solo contaminado.

O processo libera grandes volumes de gases, o que implica na necessidade de equipamentos de limpeza (lavagem) destes efluentes,

envolvendo custos de capital elevados. O uso de oxigênio em vez de ar pode reduzir significativamente as dimensões do equipamento, o volume de gases liberado e os custos de investimento, principalmente com o sistema de tratamento de gases.

2.3.2 Oxidação Submersa em Banho de Escória Fundida

O processo de escória fundida foi desenvolvido inicialmente para processamento de lama residual e finos de aciarias [30]. O processo pode tratar resíduos tais como lama de esgoto, lamas industriais, e outros resíduos contendo metais pesados, plásticos e hidrocarbonetos. No processo, o resíduo a ser tratado é misturado com poeira de aciaria e agentes fluxantes. É seco com o calor dos gases de exaustão dos fornos e é adicionado à camada de escória espumante, que se forma na parte superior do aço em fusão em um forno elétrico a arco, a temperaturas ao redor de 1500°C.

O resíduo afunda na escória, os óxidos dos metais são reduzidos à forma metálica e os materiais orgânicos são decompostos nos seus elementos básicos, que se transformam em vapor d'água e dióxido de carbono. Os materiais inorgânicos ficam retidos na camada de escória, ao passo que o ferro e os metais mais pesados são dissolvidos no metal em fusão. Metais com maiores pressões de vapor (mais voláteis), tais como zinco, chumbo e cádmio são vaporizados e escapam da escória, sendo capturados no sistema de tratamento de gases do forno.

Comparado com sistemas de incineração, o processo que utiliza escória fundida requer um forno muito menor e produz emissões gasosas muito menores. Não há formação de chama e a temperatura é mantida estável. A transferência de calor entre a fase líquida e o resíduo é muito mais eficiente que a que ocorre em incineradores de alta temperatura, onde a energia é transferida da fase gasosa (chama) para o material. A volatilização de alguns compostos clorados é possível. Há limitações quanto ao tratamento de resíduos como solos e quanto à eficiência de decomposição de alguns resíduos.

2.3.3 Oxidação Submersa em Banho de Sais Fundidos

Sais fundidos constituem um ambiente de trabalho muito particular. O conceito mais difundido acerca de um sal fundido está associado a um meio muito quente e muito agressivo. Contudo, contrariando a crença popular, existem banhos de sais líquidos numa gama de temperaturas, com formação de líquidos estáveis, de valores abaixo de 0°C como, por exemplo, no caso de misturas de nitrato de amônio e N-metil acetamida, até acima dos 2000°C [30].

O uso de sais fundidos também tem uma vasta gama de aplicações. Estas vão desde processos muito antigos, como a indústria do vidro, processos metalúrgicos importantes como têmpera e cementação de aços ou redução eletrolítica de alumina calcinada, obtida da bauxita, para produção de alumínio, titânio e metais refratários, redução de metais da série dos lantanídeos e actinídeos, até aplicações mais modernas como células a combustível –“*Fuel Cells*” - e armazenamento de energia solar ou geotérmica.

Na área nuclear, por exemplo, sais fundidos já foram utilizados em reatores homogêneos, reatores regeneradores rápidos refrigerados a sais fundidos e no reprocessamento de combustíveis irradiados. Embora já tenha completado mais de meio século (1954), o primeiro reator nuclear de sais fundidos “*Molten Salt Reactor*” – MSR é digno de nota já que o denominado “*Aircraft Reactor Experiment*” – ARE, no Oak Ridge National Laboratory - US DOE, foi desenvolvido para demonstrar o conceito de um reator operando na faixa de temperaturas ao rubro - “red heat” - (~750°C) [31]. Esta é uma aplicação notável, uma vez que o reator seria o sistema de propulsão de um avião bombardeio com grande autonomia, durante a Guerra Fria. Neste caso, o combustível, que era ao mesmo tempo o fluido refrigerante, era constituído de fluoretos fundidos (fluoreto de sódio, NaF, fluoreto de zircônio, ZrF₄ e tetrafluoreto de urânio, UF₄, enriquecido em ²³⁵U).

Na área ambiental, os sais fundidos apresentam potencial de utilização na disposição controlada de uma gama de resíduos e materiais, desde explosivos e propelentes, cujo período de estocagem é bem definido, sendo imperativa a sua disposição segura após este prazo, até a degradação segura de outros agentes perigosos, tanto químicos quanto biológicos.

Entretanto, não se pode negar que os sistemas de sais fundidos estão associados, em geral, a temperaturas elevadas, havendo sérios problemas de compatibilidade de materiais, em consequência da corrosão, e de segurança. Incêndios, piroforicidade, explosões e toxicidade são alguns dos riscos potenciais existentes, quando da utilização de banhos de sais a altas temperaturas.

As aplicações possíveis dos sais fundidos constituem um campo muito vasto. Então, neste trabalho, concentrar-nos-emos nas questões relativas às aplicações com a finalidade de oxidação de resíduos. A princípio, algumas propriedades físico-químicas seriam desejáveis nos sais a serem utilizados. Poder-se-iam destacar, entre elas, elevada estabilidade térmica, elevados coeficientes de transferência de calor, compatibilidade química com os produtos das reações de oxidação, ausência de toxicidade, compatibilidade com os materiais do vaso de contenção, alguma atividade catalítica e capacidade de retenção de metais e cinzas, além de neutralização de ácidos eventualmente presentes.

De uma forma geral, sais são compostos estáveis e, geralmente possuem ligações simples do tipo iônico. Sais fundidos conduzem eletricidade, da mesma forma que o fariam se estivessem dissolvidos em água, já que os sais em fusão têm suas moléculas dissociadas em íons. Como já foi comentado, é possível encontrar sais ou misturas salinas com temperaturas de fusão muito baixas [32]. Determinadas aplicações, realizadas a temperaturas relativamente mais baixas, como a pirólise ou o armazenamento de energia poderiam, por exemplo, utilizar sais hidratados. Contudo, a decomposição térmica de um resíduo implica na adoção de temperaturas relativamente altas, o que restringe a seleção do sal, ou de suas misturas. Na tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades de sais e misturas salinas a título de comparação.

A inércia térmica do sal fundido, associada à capacidade calorífica relativamente alta de alguns sais previne a ocorrência de mudanças rápidas de temperatura. A agitação promovida pela injeção da mistura constituída de ar e de resíduo, no banho, assegura a uniformidade da temperatura no sal.

Tabela 2.1 - Propriedades de alguns sais e algumas composições salinas eutéticas [33].

| Sal e Composição (% molar) | T_f (°C) | $\rho(s)$ (kg.dm ⁻³) | $\rho(l)$ (kg.dm ⁻³) | $C_p(l)$ (kJ.K ⁻¹ .kg ⁻¹) |
|--|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| LiNO ₃ 100 | 253 | 2,16 | 1,78 | 1,61 |
| NaNO ₃ 100 | 307 | 2,13 | 1,92 | 1,65 |
| KNO ₃ 100 | 337 | 1,93 | 1,87 | 1,39 |
| LiOH 100 | 462 | 1,46 | - | 3,93 |
| NaOH 100 | 322 | 2,20 | 2,13 | - |
| KOH 100 | 360 | 2,00 | - | 1,49 |
| Li ₂ CO ₃ 100 | 723 | 1,96 | 1,83 | 2,37 |
| Na ₂ CO ₃ 100 | 858 | 2,29 | 1,97 | 1,79 |
| K ₂ CO ₃ 100 | 898 | 2,21 | 1,90 | 1,48 |
| NaCl 100 | 801 | - | - | - |
| LiF 100 | 848 | 2,34 | 1,81 | 2,46 |
| NaF 100 | 995 | 2,42 | 1,95 | 1,67 |
| KF 100 | 856 | 2,24 | 1,91 | 1,07 |
| MgF ₂ 100 | 1396 | 3,00 | - | - |
| CaF ₂ 100 | 1392 | 3,20 | - | - |
| MgCl ₂ .6H ₂ O 100 | 117 | 1,55 | - | - |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O 100 | 100 | 2,07 | - | - |
| 26,6 LiNO ₃ + 73,4 NH ₄ NO ₃ | 90 | - | - | - |
| 50 NaNO ₃ + 50 KNO ₃ | 221 | 1,81 | 1,77 | 1,49 |
| 63 LiOH + 37LiCl | 262 | - | - | - |
| 67 KCl + 33MgCl ₂ | 435 | 2,11 | - | 0,96 |
| 67 LiF + 33MgF ₂ | 746 | 2,63 | 2,31 | - |
| 43 Li ₂ CO ₃ + 25,5K ₂ CO ₃ + 31,5Na ₂ CO ₃ | 397 | 2,23 | 1,90 | 1,63 |

T_f – temperatura de fusão; $\rho(s)$ – massa específica do sólido; $\rho(l)$ – massa específica do líquido; $C_p(l)$ – calor específico do líquido.

2.3.3.1 Histórico da oxidação em sais fundidos

A oxidação em sais fundidos foi desenvolvida, nos anos 50, pela Rockwell International para a U.S. Atomic Energy Commission. Inicialmente, foi desenvolvida para atividades do ciclo do combustível não voltadas à destruição de resíduos. Este trabalho evoluiu posteriormente para experimentos empregando carbonato de sódio para a lavagem de dióxido de enxofre proveniente de gases da combustão do carvão e como catalisador da gaseificação do carvão. Em virtude da capacidade do processo de oxidar completamente materiais orgânicos ou à base de carbono, a Rockwell Int. tentou a oxidação de resíduos orgânicos perigosos, mas a atividade foi interrompida em 1982 [18].

Os trabalhos mais antigos encontrados na literatura, nos quais sais fundidos são empregados com o objetivo específico de decompor resíduos perigosos [34], foram realizados por Yosim et alii, citados em [35], em meados dos anos 70. Nestes trabalhos, foram avaliados os resultados do emprego de sais fundidos na decomposição de pesticidas organoclorados obsoletos. De acordo com Yosim, a destruição de pesticidas como DDT e Malathion foi maior que 99,99 %. Não puderam ser detectados pesticidas no sal. Havia traços de pesticidas nos gases de saída do processo, mas com valores muito abaixo dos limites estabelecidos. Também não puderam ser detectados organoclorados ou cloretos hidrogenados no banho de sal ou nos gases de exaustão do processo. Em testes com cloreto de polivinila, não pôde ser detectado qualquer cloreto hidrogenado. Os resultados foram obtidos em um reator de testes com um leito de sais fundidos com cerca de 150 mm de profundidade.

Em 1977, Dustin et alii [36] avaliaram o emprego dos sais fundidos na decomposição de materiais altamente energéticos, como munição e propelentes obsoletos. As condições do processo permitem a oxidação controlada e segura de compostos com riscos potenciais de explosão elevados.

Apesar de o desenvolvimento inicial ter ocorrido nos anos 50, a técnica foi abandonada em razão da disseminação de incineradores convencionais e o seu emprego na destruição de resíduos a um custo relativamente baixo. Graças à existência de tecnologias de incineração de resíduos menos onerosas, tendência

a estocar resíduos em vez de dispô-los adequadamente e preocupações ambientais menos severas com relação aos produtos perigosos da incineração, o desenvolvimento da técnica permaneceu estagnado praticamente até o início dos anos 90. Diante do enfoque mais restritivo nas questões ambientais, o processo foi objeto de interesse renovado.

Em 1993, Stelman e Gay [37] compararam as características da incineração convencional e a decomposição de resíduos em banho de sais fundidos. Apesar de ser um processo de decomposição térmica, este último não é considerado pela US EPA um processo de incineração, já que não requer chama para a reação.

Em 1996, Navratil e Stewart [38] descreveram resultados obtidos na destruição de diferentes tipos de resíduos. Dentre os que podem ser satisfatoriamente tratados, destacar-se-iam: PCBs, lixo hospitalar, propelentes, explosivos, agentes de guerra químicos e biológicos, fogos de artifício, rejeitos radioativos mistos de baixa atividade, gases, óleos, plásticos, pesticidas, etc.

Cooley e Knight, já citados em [18], afirmaram em um excelente trabalho de revisão, relativamente recente (1998), no qual são comparados os prós e contras da oxidação em sais fundidos, que não há dados reais sobre a decomposição de resíduos contendo mercúrio. De fato, não foi encontrada ainda referência quanto aos resultados da técnica em questão para destruição de resíduos contendo este elemento pesado.

Hsu et alii [39,40] investigaram (1998-99) a aplicação dos sais fundidos na decomposição de resíduos mistos (resíduos orgânicos contendo radionuclídeos) de baixa atividade.

Pandetti e Buckley [41] publicaram recentemente (2004) um trabalho sobre a oxidação de clorobenzeno - C_6H_5Cl - em sais fundidos, empregando um banho de carbonato de sódio. O benzeno, o etileno, o metano e CO foram observados nos produtos da oxidação. Contudo, não observaram a formação de subprodutos clorados. A conversão de CO em CO_2 aumentou com o aumento da temperatura.

2.3.3.2 Descrição da técnica [18,37-46]

Na oxidação em sais fundidos, um sal alcalino fundido como, por exemplo, carbonato de sódio - Na_2CO_3 - age como catalisador da conversão de um material orgânico e oxigênio em água e dióxido de carbono. Este sal, sendo de natureza alcalina, "lava" e neutraliza quaisquer gases ácidos como, por exemplo, SO_3 e HCl anidro (cloridreto), eventualmente produzidos na oxidação, retendo-os na forma dos sais correspondentes: Na_2SO_4 e NaCl .

Espécies ácidas como flúor, cloro, bromo, iodo, enxofre, fósforo e arsênio presentes no resíduo orgânico reagem com o sal fundido para formar os sais normais correspondentes: NaF , NaCl , NaBr , NaI , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaAsO_2 ou Na_3AsO_4 . Estes são retidos no banho como sais inorgânicos, em vez de serem liberados como gases e/ou partículas na atmosfera. Elementos metálicos, radioativos ou não, reagem com o sal fundido e o oxigênio, formando óxidos metálicos ou sais, e são retidos no banho como cinzas, evitando-se os processos de lavagem dos gases de exaustão e, conseqüentemente, a geração de resíduos líquidos no processo. Pelas suas características químicas e de projeto, a formação de dioxinas e furanos pode ser negligenciada. Portanto, a oxidação em banho de sais fundidos proporciona uma queima muito mais eficiente de resíduos orgânicos considerados perigosos que a incineração convencional.

A temperatura de operação do processo de sais fundidos é determinada pela combinação de limitações físicas e químicas. O limite inferior de temperatura é determinado pelo ponto de fusão da mistura salina. Com uma escolha criteriosa da composição salina é possível obter misturas fundidas a temperaturas baixas (menores que 350°C), aplicáveis a processos de pirólise. Entretanto, são necessárias temperaturas acima de 650°C para oxidar suficientemente resíduos contendo carbono. Para altas eficiências de destruição de materiais orgânicos é aconselhável operar o sal fundido a temperaturas superiores a 800°C . O limite superior é determinado pela volatilidade do sal fundido e pela corrosão dos componentes da unidade. Os compromissos entre eficiências de destruição aceitáveis, volatilidade do sal e fatores de corrosão

resultam, na prática, em uma faixa de temperaturas de operação entre 850 e 1000°C [18,38].

O banho de carbonato de sódio, em particular, apresenta características importantes:

- É estável, sua temperatura de fusão é de 852 °C, segundo [38], ou 858°C, segundo [32], não é tóxico e é compatível com o CO₂ e o H₂O resultantes do processo de oxidação e de custo relativamente baixo;
- Reage com produtos ácidos, dos compostos orgânicos, para formar sais de sódio que permanecem no banho;
- É um excelente reservatório de calor, com elevadas taxas de transferência deste.

Os sistemas de oxidação em sais fundidos apresentam flexibilidade quanto aos materiais a serem decompostos. Tanto podem ser utilizados gases, líquidos, materiais pastosos ou sólidos. Em resumo, o processo de oxidação submersa em banho de sais fundidos pode proporcionar simultaneamente:

- Um meio eficiente de transferência de calor;
- A catálise da reação de oxidação;
- A prevenção da liberação de gases ácidos, pela neutralização e formação de sais;
- A retenção eficiente de partículas de cinzas e de materiais radioativos;
- Um meio no qual os produtos da decomposição dos resíduos podem ser encapsulados e armazenados seguramente após a solidificação, ou do qual podem ser, eventualmente, recuperados.

2.4 Injeção de gases em banhos líquidos a alta temperatura [47-49]

Para tentar compreender melhor o fenômeno da formação das bolhas recorreu-se a alguns modelos matemáticos desenvolvidos, principalmente, em razão dos diversos processos que utilizam a injeção de gases. De fato, diversos processos industriais utilizam métodos de injeção de materiais em líquidos

mantidos a altas temperaturas. Algumas operações de fusão e refino de metais, por exemplo, empregam a injeção de gases com o propósito de aumentar a agitação do banho, de promover reações químicas e como um carreador para adição de componentes.

Diversos destes processos podem ser citados, alguns de enorme importância econômica, como é o caso dos processos atuais da fabricação de aço em conversores do tipo LD. Neste exemplo, o oxigênio é injetado em vasos de grandes dimensões (conversor LD) contendo ferro-gusa e escória líquidos. Ainda tomando a produção de aço como exemplo do uso de métodos de injeção, poder-se-iam citar os chamados tratamentos de panela (*"ladle treatment"*), tais como: desfosforação, dessulfuração, formação de ligas e globalização de inclusões, nos quais a injeção dos gases, além de carrear materiais para o interior do banho, também promove a sua agitação, o que contribui para maior homogeneidade de composição e, conseqüentemente, das propriedades mecânicas do produto. O interesse no uso destes processos de injeção de gás decorre da possibilidade de se obter maior produtividade por unidade de volume do vaso onde são realizadas as reações.

Outra aplicação industrial de processos de injeção de materiais em banhos líquidos a alta temperatura é a decomposição de resíduos orgânicos em materiais no estado de fusão (por exemplo, metais líquidos, sais fundidos e escórias), com a finalidade de eliminar emissões de produtos da combustão incompleta – PCIs - eventualmente presentes em outros processos de tratamento de resíduos.

A tentativa de compreender o fenômeno da injeção de um gás em um líquido não só é de fundamental importância para obter a máxima eficácia no processo de decomposição de resíduos, mas também para proporcionar uma abordagem mais científica e menos empírica do problema. Contudo, o fenômeno é bastante complexo. No capítulo 5, serão discutidos os modelos existentes para os processos de injeção e sua relevância para este trabalho.

2.5 Eficiência de destruição em processos de decomposição térmica [6]

Nos primórdios da operação dos incineradores de alta temperatura, supunha-se que os compostos químicos à base de carbono estavam sendo destruídos com eficiências de 100 por cento. Entretanto, com o desenvolvimento de métodos relativamente confiáveis de coleta e análise dos gases de exaustão do processo, constatou-se que quantidades variáveis dos compostos químicos alimentados nos incineradores não eram destruídas, sendo liberadas pelo sistema de exaustão.

Dois índices podem ser empregados para determinar a eficiência da destruição de um determinado composto em um sistema de decomposição de resíduos:

Eficiência de Destruição e Remoção:

$$DRE = \frac{M_i - M_s}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2.1})$$

Na qual:

M_i - massa de um composto químico alimentada em um sistema de decomposição durante um determinado período de tempo

M_s - massa deste composto químico liberada nos gases de exaustão do sistema de decomposição no mesmo período de tempo

Eficiência de Destruição:

$$DE = \frac{M_i - M_0}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2.2})$$

M_i - massa de um composto químico alimentada em um sistema de decomposição em um determinado período de tempo

M₀ - massa deste composto químico liberada nos gases de exaustão, na poeira das cinzas, na água do sistema de lavagem de gases, e em qualquer outro resíduo da queima provenientes do sistema de decomposição no mesmo período de tempo.

O emprego destes índices permite a comparação entre incineradores e/ou entre diferentes sistemas de decomposição. Entretanto, há necessidade de alguns cuidados na aplicação destes índices, particularmente para o **DRE**. Um sistema de exaustão que possua um sistema muito eficiente de limpeza dos gases do processo pode apresentar um elevado **DRE** mesmo que pouca, ou nenhuma, destruição ocorra. Com essa finalidade, o **DE** é um índice mais adequado para avaliar-se a eficiência de destruição de um determinado processo, já que os compostos não destruídos podem ser liberados não somente nos gases de saída, mas também nas poeiras das cinzas (particulados liberados juntamente com os gases), na água dos sistemas de lavagem e de resfriamento dos gases, nas cinzas de soleira e na escória. Dessa forma, o **DRE** reflete o desempenho combinado de uma cadeia de dispositivos, não somente do incinerador ou sistema de decomposição térmica em questão.

2.6 Decomposição térmica de resíduos – monitoração do processo [50-52]

Idealmente, os produtos primários da combustão são dióxido de carbono, vapor de água e cinzas. Entretanto, o processo é muito mais complexo, envolvendo inúmeras interações físico-químicas, diferentes cinéticas de reação, catálises, aerodinâmica e transferência de calor. A variação do tipo de resíduo alimentado no processo e sua heterogeneidade são fatores que complicam ainda mais o problema. Como resultado, na prática, as reações de decomposição não atingem a idealidade. Pequenas quantidades de outros produtos podem ser formadas, dependendo da composição do resíduo e das condições de combustão encontradas. Estes produtos, os produtos primários da combustão citados acima, o excesso de oxigênio e nitrogênio do ar, além da parcela do resíduo que eventualmente não reagiu, constituem as emissões do incinerador.

Para melhor compreensão do problema das emissões atmosféricas de sistemas de decomposição de resíduos, poder-se-ia dividir as emissões em algumas categorias, a saber:

- Material particulado em suspensão;

- Cl, outros halogênios, S, P, N;
- Produtos da combustão e da combustão incompleta - PCIs;
- Metais;
- Dioxinas e furanos.

2.6.1 Monitoração dos gases da exaustão

Para que seja melhor compreendido o método utilizado para amostragem e análise dos gases liberados no processo desenvolvido, é necessário situar o problema, além de apresentar alguns comentários e observações.

A monitoração das emissões das chaminés de diversos processos industriais é um problema relevante do ponto de vista social e interessa particularmente aos organismos ambientais. As instalações de incineração de resíduos perigosos, em especial, podem liberar produtos orgânicos nos gases emitidos pelas chaminés. Portanto, a monitoração das emissões é aplicável, principalmente, no caso de incineradores e de outros processos de decomposição térmica de resíduos, particularmente aqueles destinados a resíduos perigosos, pelo risco que representam para a saúde dos seres humanos e para o meio ambiente.

Como conseqüência das diferenças existentes entre os diversos países, seja em termos de legislação, recursos para a pesquisa e tecnologias disponíveis para controle de poluição e validação de metodologias, são adotadas diferentes abordagens no que se refere à monitoração dessas emissões, à estratégia de amostragem, à hierarquia dos métodos analíticos e aos propósitos do controle.

Não há dúvida que as legislações de alguns países e os respectivos organismos ambientais ainda não abordam alguns problemas relativos ao controle da poluição, e que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - U.S. EPA – representa um paradigma em termos de metodologias aplicáveis a esse controle, principalmente quando há lacunas. Portanto, recorreremos aqui às recomendações da EPA, e de outros organismos ambientais, tais como a Agência

Ambiental do Reino Unido – “U. K. Environment Agency”, quanto aos métodos que são utilizados para quantificar as emissões de compostos orgânicos e a alguns trabalhos para elucidar eventuais questionamentos quanto aos métodos utilizados e validá-los.

Cabe ainda mencionar que estas preocupações ambientais e as respectivas metodologias analíticas são relativamente recentes e que há uma atividade considerável em organizações voltadas à normatização e à padronização, como a CEN, da Comunidade Européia, e a ISO, Internacional, contemplando estas questões. Também há um intenso trabalho sendo desenvolvido quanto à comparação interlaboratorial e a validação de metodologias analíticas. O trabalho desenvolvido por Gratz *et alii* [51] é de particular interesse para este trabalho, pois adaptou uma metodologia de amostragem para análise dos gases de exaustão de motores a diesel, de forma semelhante à que foi adaptada para o desenvolvimento deste trabalho, como será visto nas próximas secções.

As amostras de material particulado e da fase vapor foram coletadas por meio de filtros de fibra de vidro revestidos com Teflon e resina XAD-2 (40 g) colocada em um amostrador. As amostras foram retiradas por meio de um equipamento de diluição parcial de fluxo, com uma relação de diluição de 13:1. Após a exposição, foi realizada a extração dos filtros e da resina XAD-2, utilizando-se diclorometano (180 ml para os filtros e 350 ml para a resina).

Em 1997, a EPA implantou uma estratégia para caracterizar as emissões das chaminés de unidades de combustão quanto ao total de compostos orgânicos – TO (“Total Organics”). Algumas questões quanto aos procedimentos de amostragem e análise foram levantadas por Carswell *et alii* [52]. Parâmetros que afetam a determinação de compostos voláteis (C1-C7) são a temperatura durante o transporte e armazenagem, bem como a duração do armazenamento.

Amostras de voláteis, retiradas por meio de sacos denominados Tedlar[®], conforme mostrado na figura 2.1, podem ser analisadas por cromatografia gasosa no próprio local, dentro de um período de 2 horas após a coleta da amostra. Alguns estudos mostraram que, se a amostra for mantida em

locais de estocagem escuros e a temperaturas de 60°C, após 4 horas, o benzeno poderá diminuir 25%. Para sacos resfriados até a temperatura ambiente ou menos, as perdas foram muito maiores. Outros estudos concluíram que perdas significativas ocorrem quando há umidade presente e que as válvulas e o sistema de admissão dos sacos de amostra contribuem para as perdas.

Algumas razões para a condução de um programa de monitoração das emissões, poderiam ser, por exemplo:

- Compatibilidade com a legislação ambiental;
- Coletânea de dados para um inventário das emissões;
- Calibração de sistemas de monitoração contínua das exaustões;
- Coletânea de dados para avaliações de impacto ambiental;
- Coletânea de dados para avaliação da eficácia de um processo ou o controle do processo;
- Avaliação do desempenho de um dispositivo de controle da poluição.



Figura 2.1: Sacos Tedlar® para coleta de amostras de gases.

Um comentário inicial, relevante no contexto deste trabalho, é referente aos propósitos da monitoração. Há uma distinção clara, com relação aos métodos de monitoração, entre aqueles cujo propósito é a regulamentação e o licenciamento perante os organismos ambientais e aqueles voltados para atividades de pesquisa. Obviamente, sempre que possível, métodos de análise

padronizados e reconhecidos por instituições voltadas à certificação deveriam ser adotados.

A técnica de monitoração deve ser adequada aos propósitos. A monitoração do ar realizada com propósitos de regulamentação deve ser boa o suficiente para preencher os requisitos exigidos pelo órgão regulador [52]. De acordo com a referência, dois tipos de abordagens de monitoração das emissões podem ser adotados: medições periódicas e uso de sistemas de monitoração contínua. No caso das monitorações periódicas, a amostra pode ser retirada da chaminé e analisada em outro local ou pode ser retirada e analisada imediatamente por meio de uma técnica instrumental automática. Contudo, o impacto dos custos tem que ser levado em consideração, principalmente nas atividades de pesquisa e desenvolvimento.

Um dos problemas básicos, seja qual for a técnica, método ou equipamento escolhido para a monitoração, é a representatividade da amostra coletada. Dependendo da homogeneidade dos gases da chaminé, o número de amostras e de locais de coleta pode ser reduzido. Deve ser levado em conta que as incertezas da amostragem são frequentemente muito maiores que as incertezas da técnica analítica.

Portanto, algumas questões podem ser levantadas quanto à metodologia de amostragem de um processo em particular: o que, onde e quando amostrar?, Por quanto tempo? Quantas amostras retirar? Por qual método? A duração de uma amostragem deve ser longa o suficiente para permitir que os resultados sejam expressos como uma média durante o período especificado.

Há algumas técnicas para medição das emissões de poluentes, cada uma delas com vantagens e desvantagens em termos de desempenho e confiabilidade. Contudo, a escolha depende de alguns fatores, tais como: faixa de medição, limites de detecção, interferências, incertezas, ser portátil, complexidade, etc.

A massa total de compostos orgânicos (TO – “*Total Organics*”) liberada consiste de três frações distintas: hidrocarbonetos leves e compostos orgânicos voláteis (ponto de ebulição < 100°C), semi-voláteis (ponto de ebulição 100-300°C)

e não-voláteis (ponto de ebulição > 300°C). A quantificação destes compostos emprega técnicas específicas, de acordo com o ponto de ebulição de cada componente.

A caracterização das emissões, em termos da massa total de compostos orgânicos emitidos, é uma questão fundamental no processo de licenciamento de um combustor de resíduos perigosos, como forma de preservar a saúde humana e o meio ambiente. A metodologia TO é uma abordagem que adota múltiplas análises e múltiplas amostras para medir o total das emissões de compostos orgânicos, como função do ponto de ebulição do composto. O propósito primário para a realização de uma avaliação TO é obter uma estimativa quantitativa do total de compostos orgânicos emitidos e então avaliar quanto desta massa pode ser identificada e quantificada por meio de técnicas analíticas específicas [53].

A metodologia TO utiliza dois métodos de amostragem: “tedlar bags” (*Method 0040 – EPA*) para compostos orgânicos voláteis; Método Modificado 5 (“*Modified Method 5*”, como descrito no “*Method 0010 – EPA*”), para compostos orgânicos semivoláteis e não voláteis. As análises são realizadas utilizando-se três métodos:

- injeção de uma amostra gasosa em um cromatógrafo a gás com detecção via ionização por chama (“*gás chromatography / flame ionization detection*” – GC/FID);
- injeção de uma amostra de líquido em um cromatógrafo a gás com detecção via ionização por chama (*gás chromatography / flame ionization detection* – GC/FID) para determinação do TCO – “*Total Chromatographable Organics*”;
- determinação por método gravimétrico da massa residual.

Os compostos orgânicos voláteis podem ser analisados em campo por meio de GC/FID. Já os compostos orgânicos semivoláteis, ou TCO, são determinados pela análise de amostras extraídas dos componentes do dispositivo de amostragem denominado “*MM5 Train*” (disponível comercialmente) por meio de GC/FID. Uma mistura de hidrocarbonetos n-alcenos (C7 a C17) é utilizada para estabelecer um intervalo de tempos de retenção no GC/FID com

pontos de ebulição na faixa de 98-303°C. A soma de todos os compostos eluídos observados no intervalo é quantificada com base na resposta média dos alcanos no GC/FID. Para determinação gravimétrica dos não voláteis, uma alíquota do solvente utilizado na eluição da amostra retirada pelo amostrador MM5 é evaporada até massa constante, a temperatura ambiente, e pesada.

Esta abordagem não é isenta de críticas. Algumas vantagens e desvantagens estão associadas com os métodos utilizados para determinar a massa de compostos orgânicos em cada fração TO. Por exemplo, o uso de GC/FID para determinar TO não é isento de questionamentos. O FID é um detector extremamente sensível para a maioria dos hidrocarbonetos e responde uniformemente a todos os hidrocarbonetos contendo somente carbono e hidrogênio. Entretanto, o FID apresenta respostas variadas e reduzidas para hidrocarbonetos contendo outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios, o que poderia representar um resultado subestimado. O método gravimétrico também pode medir sais inorgânicos e materiais particulados finos, não havendo meio de assegurar que a medida obtida apenas pelo método gravimétrico corresponda somente a compostos orgânicos.

Uma alternativa seria ampliar o espectro da medida do TCO, que é muito mais sensível. Contudo, em virtude das limitações da cromatografia, a quantificação de compostos com elevada massa molecular pode não ser possível. Há uma solução analítica padrão, disponível comercialmente e de acordo com o "*Method 8270 – US EPA*", contendo 112 compostos a uma concentração nominal de 160 µg.L⁻¹. A solução padrão contém uma variedade de hidrocarbonetos halogenados, oxigenados, nitrogenados e sulfonados, além daqueles constituídos apenas de hidrogênio e carbono, numa faixa de pontos de ebulição de 132 a mais de 400°C que podem ser identificados por cromatografia.

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) representam uma vasta gama de substâncias incluindo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e compostos halogenados. Eles podem ocorrer no ar pela liberação oriunda de fontes naturais e de processos industriais, principalmente os que utilizam a combustão. O principal foco de preocupação é o papel que eles desempenham na formação da camada de ozônio e o aumento do

risco de câncer em consequência da exposição ao benzeno, além de outros efeitos potenciais sobre a saúde. Um problema é a presença dos VOCs no ar existente no interior das construções e residências, com concentrações típicas 10 vezes maiores que as dos ambientes externos [54].

Para medir a liberação de VOCs no interior de edificações, os métodos de determinação devem ser capazes de detecção na faixa de ppb. Isto significa que para obter suficiente sensibilidade, é necessário capturar numa "armadilha" os compostos de interesse e realizar posteriormente a análise por meio de técnicas cromatográficas. Existem métodos que utilizam bombas de sucção para amostragem do ar, forçando-o através de adsorventes tais como Tenax TA, contido em tubos de aço, que pode então ser desadsorvido termicamente e analisado por GC para determinar os VOCs, além de métodos que não requerem bombas.

2.6.2 Emissões de metais

Os metais são uma das preocupações na incineração de resíduos em vista de sua presença em vários resíduos perigosos e, também, por seus possíveis efeitos adversos à saúde humana, quando da exposição às emissões. Dos metais que apresentam risco de câncer incluem-se: arsênio, cádmio, crômio e berílio. Entre os metais tóxicos não-carcinogênicos estão: antimônio, bário, chumbo, mercúrio, prata, tálio, selênio e níquel. [9]

A maior preocupação ambiental reside na emissão atmosférica e *como* estes metais podem deixar o sistema de combustão, ou seja, a forma física e/ou química de um lado, e *onde* (partição dos metais no processo): cinzas de fundo, resíduos do sistema de controle de poluição do ar ou nas emissões atmosféricas. Uma fração relativamente pequena dos metais é liberada nos gases de combustão, sendo a maior parte retida nas cinzas de fundo do equipamento. Contudo, alguns metais são voláteis e vaporizam nas condições encontradas nos incineradores.

Espécies metálicas também podem reagir para formar novos compostos, tais como cloretos, fluoretos e óxidos metálicos. Por vezes, estes

compostos são mais voláteis que o metal na forma elementar. Um dos principais parâmetros para auxiliar a previsão da distribuição dos metais na descarga dos sistemas de tratamento de resíduos por decomposição térmica é a temperatura de volatilização do metal, que corresponde à temperatura a que a pressão de vapor efetiva do metal é igual a 10^{-6} atm. Na Tabela 2.2 podem ser observadas as temperaturas de volatilização dos principais metais sujeitos à regulamentação pelos organismos ambientais e os principais compostos que podem ser formados na incineração. A pressão de vapor efetiva é a soma das pressões de vapor de equilíbrio de todas as espécies contendo o metal.

Tabela 2.2 - Temperatura de volatilização de metais/compostos formados na incineração [6]

| Metal | Temperatura de volatilização (°C) | Principais Compostos |
|--------------|--|------------------------------------|
| Crômio | 1613 | CrO ₂ /CrO ₃ |
| Níquel | 1210 | Ni(OH) ₂ |
| Berílio | 1054 | Be(OH) ₂ |
| Prata | 904 | Ag |
| Bário | 849 | Ba(OH) ₂ |
| Tálio | 721 | Tl ₂ O ₃ |
| Antimônio | 660 | Sb ₂ O ₃ |
| Chumbo | 627 | Pb |
| Selênio | 318 | SeO ₂ |
| Cádmio | 214 | Cd |
| Arsênio | 32 | As ₂ O ₃ |
| Mercúrio | 14 | Hg |

Quanto mais baixa a temperatura de volatilização, mais facilmente o metal é volatilizado. Alguns metais têm a sua temperatura de volatilização reduzida na presença de cloro, como é o caso do chumbo e do níquel, cujos respectivos cloretos são mais voláteis do que as espécies que poderiam existir

sem o cloro. Esses parâmetros refletem a quantidade de metal que poderia vaporizar em determinadas condições do processo. Na prática, há diversos fatores que afetam a partição dos metais em sistemas de combustão:

- Composição dos resíduos (concentração de metais, de cloro, outras matrizes);
- Projeto do incinerador (câmara de combustão, equipamentos de controle de poluição do ar);
- Condições operacionais do processo (perfis de temperatura, concentração de oxigênio, velocidade dos gases, tempo de residência).

Estes fatores podem afetar significativamente a partição dos metais e as respectivas eficiências de coleta. Cabe ainda ressaltar que taxas de emissão similares, para duas instalações diferentes, podem resultar em taxas de exposição humanas bem diferentes, como consequência dos fatores de dispersão, que dependem das características de localização da instalação.

2.6.3 Emissões de compostos de Cl, F, Br, I, S, P, N

Na incineração de hidrocarbonetos clorados pode ser formado cloreto de hidrogênio - HCl, além de pequenas quantidades de cloro livre - Cl₂. Na incineração de fluoretos orgânicos e brometos orgânicos são formados, respectivamente, fluoreto de hidrogênio - HF, brometo de hidrogênio - HBr, brometos e Br₂.

O enxofre presente no resíduo ou no combustível auxiliar dá origem aos óxidos de enxofre: principalmente na forma de SO₂ (dióxido de enxofre), e cerca de 1-5% de SO₃ (trióxido de enxofre). Já a incineração de organofosforados dá origem ao pentóxido de fósforo - P₂O₅, que é altamente corrosivo. Óxidos de nitrogênio também podem ser formados com base em compostos nitrogenados do resíduo ou nitrogênio do ar de combustão.

2.6.4 Produtos da combustão incompleta

Uma grande variedade de compostos orgânicos também pode ser formada, em quantidades traços, com base na destruição térmica incompleta de compostos orgânicos do resíduo e do combustível auxiliar. A identificação destes compostos é de grande interesse para este trabalho.

2.6.5 Emissões de material particulado

Material particulado suspenso pode estar presente nas emissões gasosas dos processos. Este material é constituído por partículas de óxidos e de sais dos constituintes do resíduo. Não é o foco deste trabalho.

2.7 Mercúrio – Hg [19-21,55-57]

O mercúrio é uma das espécies químicas de interesse deste trabalho. Portanto, é fundamental apresentar algumas de suas propriedades e discutir os principais problemas associados.

O mercúrio é um metal tóxico que tem sido usado por milênios em virtude da sua combinação singular de propriedades físico-químicas. O mercúrio ocorre na natureza principalmente como sulfeto - HgS , sendo produzido principalmente pelo aquecimento dos minérios, com liberação de Hg^0 (v), e posterior condensação. O mercúrio é considerado altamente tóxico para os organismos vivos. A alta toxicidade dos compostos de mercúrio (II) já é conhecida há muito tempo. A conversão do mercúrio inorgânico a compostos mais tóxicos, como o metil-mercúrio, foi detectada pela primeira vez em sedimentos de aquários. Mesmo em baixas concentrações, o mercúrio e seus compostos apresentam riscos em consequência do enriquecimento que ocorre ao longo da cadeia alimentar.

O emprego generalizado do mercúrio, e subsequente liberação no meio ambiente, combinado com sua alta toxicidade, persistência no ambiente e propensão à bioacumulação e à biomagnificação na cadeia alimentar aquática, tornam-no um contaminante que requer atenção especial.

2.7.1 Principais propriedades e aplicações

O mercúrio elementar – Hg⁰ - encontra-se na forma líquida em um grande espectro de temperaturas. O ponto de ebulição do Hg é de 356,9 °C, correspondendo a uma Pressão de Vapor de 760 mm de Hg. Algumas formas químicas importantes do mercúrio no meio ambiente, além da forma elementar, são os óxidos de mercúrio, o seu minério na forma de sulfeto de mercúrio - HgS e o mercúrio na forma orgânica, muito tóxica, conhecida como metil-mercúrio – CH₃Hg, que ocorre tipicamente como cloreto metil-mercúrico – CH₃HgCl ou hidróxido metil-mercúrico - CH₃HgOH. Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas propriedades do mercúrio e de alguns dos seus principais compostos.

Como o Hg é líquido à temperatura ambiente, expande a uma taxa uniforme com o aumento da temperatura, tem massa específica relativamente elevada (13,53 g.cm⁻³ a 25°C) e baixa tensão superficial, tem sido empregado em dispositivos de medida, tais como termômetros, manômetros e barômetros. Também é empregado em dispositivos elétricos e lâmpadas. A facilidade com que forma ligas metálicas, denominadas amálgamas, tem sido explorada por diversas indústrias para fabricação de produtos químicos, na mineração de ouro e na odontologia.

Mercúrio é utilizado para produzir fungicidas, pesticidas e tintas; para produção de hidróxido de sódio e cloro; sendo alguns dos seus compostos utilizados como catalisadores. Além disso, está presente como traços no carvão e no petróleo.

O mercúrio é liberado na atmosfera proveniente de fontes naturais e de atividades antropogênicas. Um exemplo de fonte natural seriam os vulcões, os incêndios naturais, liberação de gases da crosta terrestre e evaporação dos oceanos. Já as termoelétricas a carvão mineral e os incineradores de resíduos seriam fontes antropogênicas. O inventário global de Hg estimado é de: 6 000 t na troposfera e 10 800 t nos corpos d'água [19].

2.7.2 Riscos biológicos

O envenenamento pelos compostos de metil-mercúrio apresenta um quadro neurológico bizarro, como foi constatado em eventos no Japão (Minamata) e Iraque. Os danos ocorrem principalmente no cerebelo e no sistema nervoso, com lesões no córtex cerebral dos seres humanos (Förstner e Wittmann, 1981, citados em [21]). Atualmente, o mercúrio é considerado uma das substâncias mais nocivas ao meio ambiente.

Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas do mercúrio e de seus principais compostos

| Propriedade | Hg° | HgCl ₂ | HgO | HgS | CH ₃ HgCl | (CH ₃) ₂ Hg |
|---|-----------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|
| Ponto de Fusão (°C) | - 39 | 277 | Dec. 500 | 584 subl. | 167 subl. | - |
| Ponto de Ebulição (°C) a 1 atm | 357 | 303 | - | - | - | 96 |
| Pressão de Vapor (Pa) a 20°C | 0,180 | 0,899 | 9,2x10 ⁻¹² * | n.d. | 1,76 * | 8,3x10 ³ * |
| Solubilidade em água (g L ⁻¹) a 20°C | 49,4x10 ⁻⁶ | 66 | 5,3x10 ⁻² * | 2x10 ⁻²⁴ * | 5 – 6 * | 2,95 ** |

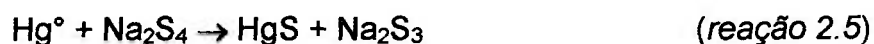
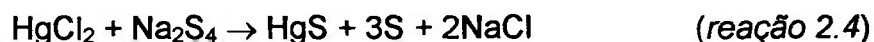
Fonte: Shroeder et alii, 1991 (citado em [19]). * a 25 °C ** a 24 °C

Dec. – decompõe; subl. – sublima; n.d. - não determinado.

2.7.3 Principais reações

O mercúrio metálico reage com o oxigênio do ar a cerca de 350 °C para formar óxido de mercúrio (II) . Mercúrio não reage com bases, mas reage com F₂, Cl₂, Br₂ e I₂ e alguns compostos, sendo as principais reações de interesse apresentadas em seguida.





2.7.4 Remoção do mercúrio das emissões gasosas

Um controle efetivo das emissões de mercúrio requer uma combinação de estratégias. São necessárias mudanças desde a substituição de materiais por outros ambientalmente mais adequados, e adoção de métodos de segregação de determinados resíduos, até o desenvolvimento de tecnologias de controle nos sistemas de exaustão dos gases de processo.

Da observação da Tabela 2.2 e das suas propriedades físicas, pode-se concluir que o mercúrio será volatilizado nos processos de decomposição térmica de resíduos. Além disso, mesmo que ocorra a oxidação do Hg a temperaturas mais baixas, haverá decomposição do óxido às temperaturas usuais dos processos. Em razão da instabilidade termoquímica dos compostos de mercúrio a temperaturas acima de 700°C, somente o mercúrio na forma elementar - Hg[°] - e na fase vapor estará presente nos gases que saem de um incinerador. À medida que os gases resfriam ao longo do sistema de exaustão, podem ser formados compostos de mercúrio, dependendo da composição dos gases e da temperatura. Por outro lado, em razão da sua alta pressão de vapor, o mercúrio não é satisfatoriamente retido em dispositivos de controle das emissões que operem a temperaturas superiores a 150°C.

O mercúrio presente nos gases liberados em incineradores de lixo municipal, de lixo hospitalar e de resíduos perigosos não pode ser removido por meio de métodos convencionais. A "Environmental Protection Agency – EPA / US" exige 90% de eficiência de remoção nos processos de combustão regulamentados. O emprego de um adsorvedor de Hg eficaz, na forma particulada, é seguido de um dispositivo de remoção do material particulado das emissões. Em geral, a presença de níveis elevados de carbono nas poeiras

(cinzas) favorece a adsorção do Hg. Além disso, a presença de cloreto de hidrogênio – HCl – nos gases resulta na formação de cloreto mercúrico – HgCl₂ – altamente solúvel em água (69 g.L⁻¹ a 20°C) que é facilmente adsorvido por material particulado contendo carbono. Por outro lado, o dióxido de enxofre – SO₂ – presente nos gases liberados, atua como um agente redutor, convertendo óxido de mercúrio em mercúrio elementar, o que dificulta a remoção.

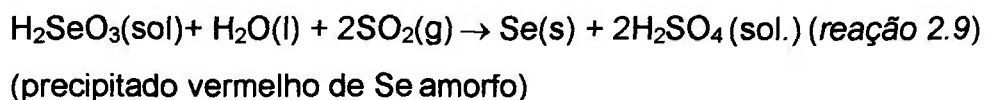
De forma resumida, portanto, podem-se relacionar os principais fatores que afetam a remoção do mercúrio dos gases de combustão:

- Volume do gás da combustão;
- Temperatura do gás de combustão;
- Conteúdo de cloro do gás de combustão;
- Concentração de mercúrio no gás;
- Forma química do mercúrio das emissões.

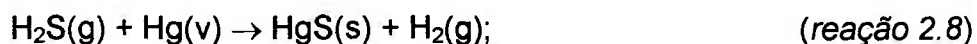
O mercúrio pode ser removido pelo uso de diferentes processos, dentre os quais podem ser citados:

- Leitos de carbono ativado (remoção > 90% quando combinado com filtros, e de 93-96 % quando o filtro é impregnado com S);
- Injeção de partículas de carbono ativado nos gases de combustão (processo de tratamento exigido pela EPA para incineradores de resíduos perigosos);

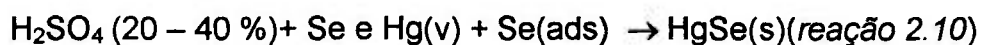
- Filtros de selênio:



- Injeção de H₂S :



- Sistemas de lavagem a úmido:



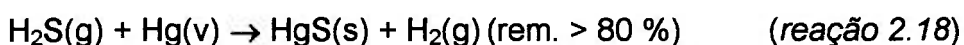
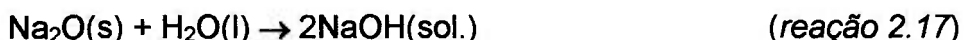
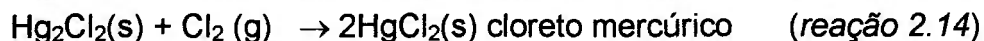
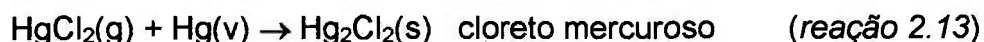
- Processo Outokumpu: (H₂SO₄ 80-90%, 150-180°C)



- Processo Bolkem: (H₂SO₄ a 80%, T < 50°C seguido de H₂SO₄ a 93%)



- Processo Boliden Norzink :



Neste último caso, forma-se sulfeto de mercúrio - HgS, que é extremamente insolúvel em água. A injeção de partículas de carvão ativado significa um aumento na quantidade de material particulado necessitando de um processo de disposição. Deve-se ressaltar que nenhum processo individualmente foi identificado como capaz de remover todas as formas possíveis de mercúrio.

2.8 Tiouréia [22,23,58]

Tiouréia – NH₂CSNH₂ (às vezes representada como CH₄N₂S ou (NH₂)₂CS), também conhecida como tiocarbamida, é um composto cristalino branco, solúvel em água e em álcool, com M.M. de 76,12; massa específica de 1,405 kg.dm⁻³ e ponto de fusão de 180°C. Seu número de referência ICSC – “*International Chemical Safety Cards*” é 0680. O seu CAS# – “*Chemical Fact Sheet*” é 62-56-6.

Alguns perigos associados à tiouréia são a decomposição, em caso de incêndio, com a liberação de fumos tóxicos de óxidos de enxofre e de nitrogênio. Os efeitos de exposição de curta duração são irritações das mucosas, dos olhos e das vias respiratórias. Já a exposição prolongada, além de sensibilização da pele, pode provocar efeitos sobre a medula óssea, podendo ocorrer anemia e bócio. Há evidências, baseadas em testes com ratos, de que esta substância pode ser carcinogênica para seres humanos, embora não existam dados disponíveis.

Apresenta a propriedade de formar complexos com os íons metálicos em solução ácida. Em particular, a tiouréia forma complexos bastante estáveis com o mercúrio - Hg^{2+} , que podem ter 2,3 ou 4 moléculas de tiouréia:

- $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2^{++}$
- $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3^{++}$
- $\text{Hg}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4^{++}$

A tiouréia também pode formar complexos solúveis com Hg bastante estáveis, a ponto de poder ser usada como um reagente “mascarador” para este elemento. Tiouréia é estável em solução aquosa à temperatura ambiente, mas decompõe lentamente a altas temperaturas. Um dos produtos da hidrólise é H_2S . Este H_2S pode ser usado para a precipitação do Hg. Outra propriedade importante, com o intuito de remover mercúrio, é a redução, pela tiouréia, de soluções ácidas de selenitos e selenatos, originando selênio elementar (vermelho). Este selênio pode reagir com o mercúrio, com a formação de HgSe .

3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

3.1.1 Equipamentos Analíticos

- CG/MS Cromatógrafo a gás Varian Star 3400 série CX acoplado a um espectrômetro de massas Varian Saturn 3 do L. Gases do CQMA;
- CG/MS Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Modelo QP5000 da Shimadzu Co. com coluna DB-5 capilar de sílica fundida J&W Scientific do Centro de Tecnologia das Radiações - CTR;
- Cromatógrafo a gás Intralab Mod. 3000 do tipo FID do Lab. de Gases, CQMA;
- Espectrômetro de emissão com fonte de plasma induzido ICP-AES - M120E – Spectro do Lab. de Análises Químicas e Ambientais do CQMA;
- Espectrômetro de absorção atômica – chama com forno de grafita e gerador de hidreto - AAS-GF AAnalyst 800 – Perkin Elmer do Lab. de Análises Químicas e Ambientais do CQMA;
- Termobalança marca Mettler Toledo, módulo TGA/SDTA851^e acoplado a um controlador de fluxo de gases módulo TSO800GC1, com um software Star^e (gerenciador do sistema), do Laboratório de Caracterização de Polímeros do CQMA;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), Modelo RIX-3000 da Rigaku Co. Ltd., do Laboratório de Fluorescência de Raios-X do CQMA;
- Difrátômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880, do Laboratório de Caracterização tecnológica do Dep. de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

3.1.2 Equipamentos de processo e de controle de processo

- Forno vertical de aquecimento resistivo FEE 136 - 71 Combustol, com três grupos de resistências e potência nominal de 12 kW, câmara de aquecimento com diâmetro interno de 250 mm e comprimento de 1000 mm;
- Forno de aquecimento resistivo marca FEL potência nominal 4 kW, câmara de aquecimento com diâmetro interno de 120 mm e comprimento útil de 500 mm;
- Forno de aquecimento resistivo marca FEL potência nominal 2 kW, câmara de aquecimento com diâmetro interno de 50 mm e comprimento de 350 mm;
- Forno tubular de aquecimento resistivo marca FEL potência nominal 0,5 kW, diâmetro interno da câmara 30 mm e comprimento de 200 mm;
- Controlador/indicador de temperatura Shimaden Model. SR73 com termopar do tipo K (cromel-alumel);
- Rotâmetro Omel 168 773 B para oxigênio, escala de 0 - 30 NL.min⁻¹ a 1 kgf.cm⁻² e a 21°C, com divisões de 1 L.min⁻¹;
- Rotâmetro Omel 167 288 para ar comprimido, escala de 0 - 50 NL.min⁻¹ com divisões de 1 L.min⁻¹, a 1,5 kgf.cm⁻² e 21°C;
- Rotâmetro Omel para líquidos, escala de leitura de 0 a 10 L.H⁻¹, com divisões de 0,2 L.min⁻¹;
- Rotâmetro Lamda 13757 1D para líquidos, escala de 0 a 9 L.H⁻¹, com divisões de 0,2 L.min⁻¹;
- Rotâmetro Applitech Mod.1900 para líquidos, escala de 0 a 2 L.H⁻¹, com divisões de 0,1 L.H⁻¹;
- Rotâmetro Cole Parmer para gases, escala de 0 a 150 mL.min⁻¹, com divisões de 1 mL.min⁻¹, pressão máxima de trabalho 200 psig;
- Manômetros (marca e escala de leitura, respectivamente): Record 0 - 2 kgf.cm⁻², Bourdon 0 - 10 kgf.cm⁻², Dimapri 0 - 4 kgf.cm⁻², Salcas 0 - 2500 mm CA e 0 -1500 mm CA.

3.2 Materiais e Reagentes

- Acetona - C_3H_6O - PA da Merck;
- Ácido nítrico - HNO_3 - 65% PA da Merck;
- Ácido clorídrico – HCl - fumegante 37% PA da Merck;
- Álcool metílico (metanol) – CH_3OH – PA, mín. 99,8%, da Reactif e da Synth, para lavagem da resina XAD4;
- Benzeno – C_6H_6 - PA da Merck, mín. 99,0%, para preparação de soluções de referência para o CG/MS;
- Carbonato de sódio - Na_2CO_3 - comercial (ou barrilha leve), fornecido pela empresa Usiquímica;
- Hidróxido de amônio – NH_4OH – PA (dosagem NH_3 28 a 30%);
- Junta grafitada Grafoil® GH R, com tela de aço inoxidável ASTM 316;
- Chapas e tubos de liga níquel-crômio Alloy 600® (similar ao Inconel® 600), fabricados por “Philip Cornes Group” - Inglaterra e fornecidos pelas empresas Multialloy Engenharia de Materiais Ltda e Camacam Industrial Ltda.
- Mercúrio metálico Hg^0 PA, com impurezas máximas de 0,0005%, fornecido pela Carlo Erba;
- Naftaleno – $C_{10}H_8$ – (na forma de naftalina em cristais) com pureza mín. 98,5% fornecido pela fornecido pela Casa Americana, para preparação de soluções de referência para o CG/MS;
- N-hexano – $CH_3(CH_2)_4CH_3$ – PA da Merck para eluição da resina;
- Resina absorvente polimérica Amberlite™ XAD™4, com área de superfície específica $\geq 750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, fornecida pela empresa Sigma-Aldrich;
- Seringas cromatográficas com capacidades de 10 μL e 30 μL ;
- Sulfato de sódio – Na_2SO_4 – PA da Vetec, fornecido pela empresa Hypperquímica;
- Termopares Cromel (+) Alumel (-) do tipo K, com limite de erro $\pm 0,75\%$ da temperatura medida e isolamento cerâmico, fornecidos pela Salvi Casagrande;

- Tiouréia (cristais) – H_2NCSNH_2 - PA Baker Analyzed Reagents. mín. 99,4%;
- Tolueno (toluol) PA da Merck, para preparação de soluções de referência para o CG/MS;
- Tolueno (toluol) purificado no IPEN (para simulação do resíduo em testes de oxidação);
- 1,2 Dicloroetano – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ – PA fornecido pela Merck AG (para simulação do resíduo em testes de oxidação);
- Forane[®] 12 (similar ao Freon[®] 12) ou diclorodifluormetano - $\text{Cl}_2\text{F}_2\text{C}$ - fornecido pela Atochem em recipientes com 22,1 litros de capacidade, peso líquido de 23 kg e pressão máxima de 200 psi (~ $14,6 \text{ kgf.cm}^{-2}$) (para simulação do resíduo em testes de oxidação).

3.3 Métodos

- Método 0010 – US EPA*, para determinação de compostos orgânicos semivoláteis e não voláteis.
- * O método em questão foi simplificado e adaptado às condições existentes, sendo utilizado apenas como orientação.
- Procedimento para determinação de Hg em amostras de água do CQMA – IPEN – CNEN/SP.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para tornar mais clara e mais didática a linha evolutiva pela qual o programa foi desenvolvido, este capítulo será dividido em duas partes. Uma vez que o projeto, a construção e os testes iniciais do equipamento constituem parte substancial do programa de trabalho, optou-se por agrupar, de um lado, os problemas que envolvem o desenvolvimento do equipamento e, de outro, os relacionados à decomposição de resíduos e aos demais experimentos realizados. Cabe enfatizar que, na realidade, as duas linhas de trabalho não estiveram separadas de forma tão nítida, já que observações e resultados de experimentos levaram a aperfeiçoamentos no equipamento, que por sua vez proporcionaram a realização de experimentos em condições progressivamente mais controladas e reprodutíveis.

Na primeira parte, serão descritas as atividades relacionadas ao desenvolvimento do equipamento e de seus sistemas principais, os testes preliminares, o desenvolvimento do método de amostragem e a construção do equipamento de menores dimensões para testes com mercúrio. Na segunda parte, serão descritos os experimentos de decomposição em sais fundidos, com variação dos principais parâmetros de processo, realizados inicialmente com óleos de soja e de vácuo, puros ou diluídos com querosene, e com três substâncias orgânicas puras, cuja finalidade foi simular os resíduos. Nesta segunda parte também serão descritos experimentos relacionados ao comportamento do carbonato de sódio, testes de recuperação do sal e sua caracterização após a decomposição de resíduos orgânicos clorados e fluorclorados; testes para verificação do comportamento do mercúrio em relação ao banho salino e otimização das condições de precipitação do mercúrio em soluções aquosas com emprego de soluções de tiouréia.

Como observação final a respeito da estrutura deste capítulo, alguns resultados e a respectiva discussão são apresentados antecipadamente. Considerou-se que seria mais relevante apresentá-los em conjunto, por se

tratarem de aspectos relacionados ao equipamento e que implicaram em alterações na sua concepção.

A nosso ver, a inclusão, em um mesmo capítulo, dos aspectos envolvidos na construção do equipamento, mais os resultados dos testes relacionados, a discussão dos problemas e as alterações introduzidas, facilita a correlação das observações e o acompanhamento da linha evolutiva do programa. Não seria o caso de falta de estrutura do documento, mas informações deliberadamente incluídas para facilitar a compreensão por parte do leitor. De outra forma, este seria obrigado a retornar frequentemente ao presente texto, nos próximos capítulos,.

4.1 Desenvolvimento dos equipamentos

Para que fosse possível o estudo da decomposição de resíduos em sais fundidos, a execução do programa previa, como etapa fundamental, a construção e o desenvolvimento de um equipamento para os testes de oxidação submersa de compostos orgânicos, uma vez que se trata de um processo novo na Instituição. Além do vaso do reator, onde seria mantido o sal em fusão para injeção dos resíduos, o equipamento teria de ser constituído por um conjunto de sistemas, cada qual com funções bastante específicas. Posteriormente, verificou-se a necessidade de construir um segundo reator, com características especiais para possibilitar os testes com mercúrio.

Inicialmente, foi abordado o problema da construção de um protótipo de concepção bastante simples que permitisse a realização de testes preliminares de desempenho dos materiais construtivos e de decomposição segura de resíduos. Estes testes forneceriam subsídios para o desenvolvimento ulterior do equipamento, já que não havia experiência anterior, no IPEN, quanto à oxidação submersa em sais fundidos, nem qualquer outro equipamento que permitisse a realização das primeiras observações. Deve ser levado em conta que, apesar de existir literatura sobre o tema, ela é relativamente escassa e não são fornecidas informações quanto aos detalhes construtivos dos equipamentos utilizados e, tampouco, quanto aos procedimentos operacionais adotados.

Portanto, a execução de um projeto completo e definitivo da unidade, dispendo-se de poucos parâmetros e sem experiência operacional, era impossível. Isto implicou na adoção, no início do programa, de uma metodologia de abordagem empírica do problema, com tentativas e erros. Contudo, as observações realizadas a partir dos primeiros testes operacionais, ainda que elementares, permitiram a compreensão de determinados fenômenos e, com a introdução das modificações necessárias no equipamento, solucionar os problemas detectados. Dessa forma, houve sucessivos avanços, ora na evolução do equipamento, ora na compreensão dos fenômenos. Cabe destacar que, somente com a evolução do equipamento e do procedimento operacional foi possível a realização de observações confiáveis e reprodutíveis.

O desenvolvimento do equipamento para a realização dos testes de decomposição pode ser relatado segundo a seguinte abordagem:

- Concepção e construção do protótipo 1;
- Concepção e construção do protótipo 2;
- Lança e sistema de injeção de resíduos;
- Sistemas auxiliares;
- Sistema de amostragem;
- Configuração final do sistema de oxidação de resíduos em sais fundidos;
- Reator para testes com mercúrio – protótipo 3.

4.1.1 Construção do protótipo 1

As atividades do programa tiveram início com a concepção e a montagem de uma unidade de dimensões reduzidas - "*bench scale*", para realização de testes de operacionalidade de alguns sistemas e verificação do desempenho dos materiais selecionados. Informações gerais, desenhos muito esquemáticos e descritivos operacionais bastante elementares foram obtidos na literatura [18, 34-46].

Sendo assim, a concepção da unidade deste estudo foi realizada sem que estivessem disponíveis, na bibliografia, os dados técnicos necessários ao projeto. Além disso, as soluções concebidas tiveram de adequar-se aos recursos

existentes. Como os recursos financeiros eram escassos, foi necessário localizar equipamentos ociosos que pudessem ser aproveitados. Felizmente, diversos equipamentos e materiais puderam ser utilizados, em consequência da interrupção das atividades do ciclo do combustível.

Dessa forma, o primeiro protótipo foi, de fato, bastante simples, e até mesmo rudimentar, quando comparado ao estágio em que se encontra atualmente. Sem dúvida, boa parte das atividades relativas à construção deste primeiro reator foi conduzida de maneira empírica. Apesar disto, ele proporcionou a compreensão de alguns fenômenos, imprescindível para que ocorresse a evolução obtida no segundo protótipo.

O primeiro protótipo era constituído basicamente de:

- Reator confeccionado em Alloy 600[®], com 188 mm de diâmetro interno (cerca de 200 mm de diâmetro externo) e 400 mm de altura;
- "Lança", com altura regulável, para introdução da mistura ar-rejeito no banho salino;
- Bocal atomizador de dois fluídos na extremidade superior da lança (em oposição à extremidade imersa no sal);
- Sistema pressurizado para alimentação de líquidos, dotado de um reservatório com controle de pressão (pressurizado com ar comprimido e controlado por manômetro) e de rotâmetro para controle de vazão do resíduo;
- Sistema de introdução de ar comprimido, para oxidação dos rejeitos, dotado de rotâmetro para controle de vazão;
- Sistema de aquecimento resistivo com potência de cerca de 6 kW;
- "Trap" para condensação do mercúrio e retenção de sal eventualmente arrastado;
- Sistema de exaustão dotado de dispositivo para resfriamento dos gases e de uma coluna de lavagem com anéis de "Raschig", para retenção do mercúrio não retido no "trap";
- Sistema para coleta de amostras de gases, dotado de "by pass" e ampolas removíveis;

- Um sistema de exaustão, tipo coifa, para emissão segura dos gases liberados.

Um desenho ilustrativo do processo de decomposição de resíduos em banho de sais fundidos, com o vaso de reação e o sistema de aquecimento, pode ser observado na figura 4.1.

4.1.1.1 Construção do vaso do reator

Um problema fundamental neste desenvolvimento foi a construção do vaso do reator, já que as condições de operação (alta temperatura e corrosividade dos sais em fusão) determinavam a necessidade de materiais especiais. Dever-se-ia escolher um material que apresentasse boa resistência a um ambiente constituído de sais alcalinos e, eventualmente suas misturas, em estado de fusão. A liga também deveria possuir boa resistência a uma mistura de ar, vapor d'água e dióxido de carbono a temperatura elevada, já que estes são os principais produtos das reações.

As ligas com elevado conteúdo de níquel foram consideradas em razão da sua elevada resistência em ambientes corrosivos, tais como os que ocorrem na presença de, por exemplo, cloretos ou soluções alcalinas. Já a presença do cromo proporciona boa resistência aos ambientes oxidantes.

O material construtivo escolhido do vaso do reator foi uma liga níquel-cromo denominada comercialmente de Alloy 600[®], fabricada por "Philip Cornes Group", e fornecida pela empresa Multialloy Engenharia de Materiais Ltda. A liga comercialmente conhecida como Alloy 600[®] é similar ao Inconel[™] 600, e sua classificação segundo algumas normas internacionais é a seguinte: ASTM (EUA) B168 (chapa) e B163 (tubo); UNS (EUA) N06600; ASME (EUA) SB-168 (chapa) e SB-163(tubo); DIN (Alemanha) Werkstoff Nr. 2.4816 17750 (chapa) e 17751 (tubo); BS (Reino Unido) NA14 3072 (chapa) e 3074 (tubo) [59-61].

Entre as principais propriedades desta liga destacam-se a boa resistência à oxidação a altas temperaturas e em ambientes corrosivos. A temperatura máxima de utilização recomendada é de 1100°C e o material não

apresenta maiores dificuldades quanto à soldagem. Outras propriedades físicas e mecânicas importantes podem ser observadas na Tabela 4.1 [61].

Tabela 4.1 - Propriedades físicas e mecânicas típicas das ligas do tipo Alloy 600®.

| Densidade (kg.dm ⁻³) | Coefficiente de Dilatação (μm.°K ⁻¹ .m ⁻¹) | Condutividade Térmica (W.m ⁻¹ °K ⁻¹) | Limite de Escoamento* (MPa) | Dureza (Rockwell B) |
|-------------------------------------|--|--|--------------------------------|------------------------|
| 8,4 – 8,5 | 13,3 | 14,9 | 310 | 79 a 88 |

* Medido no estado recozido a temperatura ambiente; (já a 550°C cai para 180 MPa).

A composição química nominal da liga e a composição obtida da análise química do material fornecido (do certificado de composição química do fornecedor) podem ser observadas na Tabela 4.2.

Como houve dificuldade quanto à aquisição, no mercado nacional, de um tubo de Alloy 600® com as dimensões desejadas, a construção do vaso do reator foi realizada a partir de chapas calandradas e soldadas. O emprego de solda no vaso do reator implicou na necessidade de verificar o seu desempenho nas condições em que o processo foi realizado.

Tabela 4.2 – Composição química nominal de uma liga do tipo Alloy 600® e a do certificado de fornecimento [60, 62].

| Elemento % ** | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Si | C |
|------------------------|---------|---------|--------|-----|-------|-------|-------|
| Nominal | 72 mín. | 14 a 17 | 6 a 10 | 1 * | 0,5 * | 0,5 * | 0,15* |
| Certificado de análise | 74,2 | 15,5 | 8,9 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,01 |

* Valores máximos ** Porcentagens em massa

As dimensões adotadas para o primeiro protótipo do reator foram:

- Diâmetro externo: $\Phi_{ext} = 200 \text{ mm};$
- Diâmetro interno: $\Phi_{int} = 188 \text{ mm};$
- Altura útil: $h_{util} = 400 \text{ mm}.$
- Diâmetro externo da lança: $\Phi_{ext} = 21,3 \text{ mm}$
- Diâmetro interno da lança: $\Phi_{int} = 15,9 \text{ mm}$

Na figura 4.2 pode ser observado o vaso do reator montado com a lança para introdução da mistura resíduo-ar. A lança era móvel, deslocando-se

verticalmente no interior de um tubo soldado ao flange da lança. Na extremidade superior deste tubo, estava localizado o sistema de vedação, que proporcionava a movimentação da lança sem vazamentos de gases. Este sistema era constituído por uma porca, ou anel, de aperto, com seção interna cônica e rosca, e um cordão de amianto grafitado.

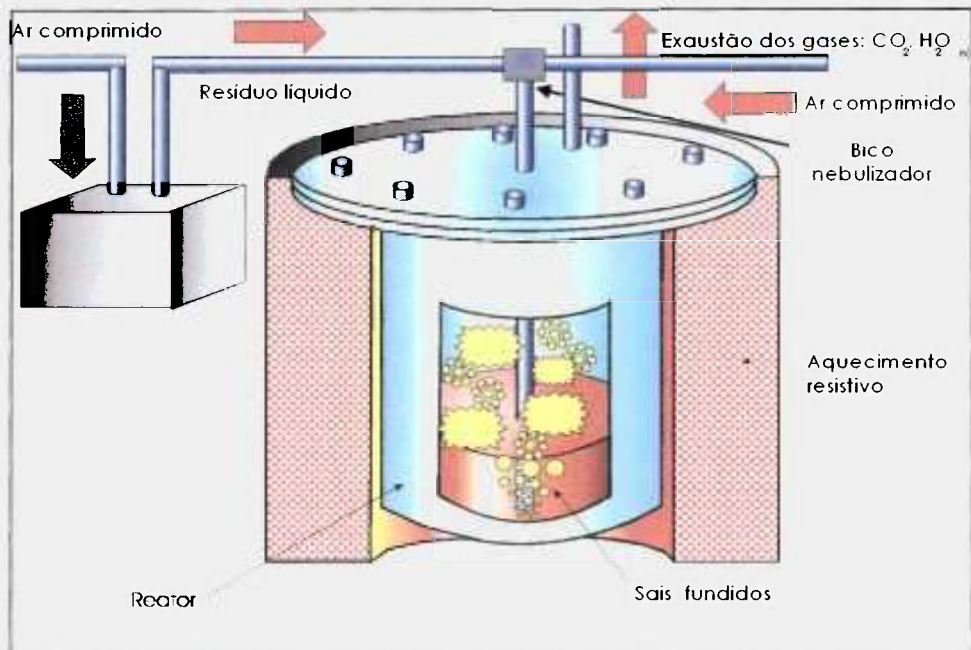


Figura 4.1 - Desenho ilustrativo do processo de oxidação submersa em sais fundidos.



Figura 4.2 - Vaso do reator e lança para introdução do resíduo.

4.1.1.2 Testes de desempenho dos materiais utilizados

Após a montagem, foram realizados diversos testes, como forma de avaliação operacional da unidade e dos diversos sistemas que a compõem. Foram realizados testes de aquecimento, com fusão do carbonato de sódio às temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. O aquecimento do reator foi obtido por meio de um forno resistivo do tipo poço, com potência de cerca de 6 kW. Na figura 4.3 pode ser observado o sistema de aquecimento utilizado e o reator aberto mostrando o carbonato de sódio em fusão a cerca de 1000°C.

Estes testes, nos quais o banho salino foi mantido em fusão por períodos de até 8 horas, tinham por objetivo principal verificar o desempenho da liga escolhida para o material do reator, bem como o desempenho dos cordões de solda. A verificação prévia do comportamento do vaso do reator em contato com o sal a alta temperatura foi uma informação de vital importância, obtida a partir deste protótipo, face aos riscos envolvidos em caso de falha do material. As conseqüências de um colapso da contenção seriam desastrosas, em razão das altas temperaturas do sal em fusão e da sua corrosividade. Nos testes realizados, o desempenho da liga foi totalmente satisfatório.

Quanto às soldas, houve alguns problemas iniciais nos cordões depositados no fundo do reator, o que determinou a necessidade de refazê-los com uma técnica diferente. Havia sido feita uma soldagem de topo, que não se mostrou satisfatória, já que apresentou um pequeno vazamento. O problema foi solucionado com a usinagem de chanfros a 45° no disco e no corpo do reator. Foi depositado um primeiro cordão de solda, utilizando-se material de adição depositado por meio de solda TIG, na junção do disco (do fundo) com o tubo cilíndrico. A seguir foram depositados diversos cordões de solda, utilizando-se solda elétrica e eletrodos revestidos, até o total preenchimento do chanfro. Com este procedimento de soldagem, não foram mais observados problemas de corrosão nos cordões de solda.

Para que seja possível compreender a importância da seleção do material de construção adequado, vale a pena descrever um problema ocorrido com a lança de injeção. Após o insucesso do emprego de uma lança de alumina, causado pela sua fratura, e em conseqüência das dificuldades iniciais para

aquisição de um tubo de Alloy 600® para o sistema de injeção, foi testada uma lança de aço inoxidável AISI 304. Após um único teste operacional, com duração de cerca de oito horas a 950°C (contato efetivo da lança com o banho salino), o tubo foi retirado do reator apresentando acentuada corrosão. A corrosão provocou o aparecimento de furos de dimensões variadas ao longo de todo o comprimento do tubo, que esteve em contato com o sal. O resultado pode ser observado na figura 4.4. Ficou demonstrada a impossibilidade do emprego de ligas de ferro, mesmo em testes específicos e de curta duração.



Figura 4.3 - Sistema de aquecimento e reator (esquerda) e reator aberto, com sal a cerca de 1000°C (direita).



Figura 4.4 - Corrosão observada em lança constituída de tubo de aço inoxidável AISI 304 e carbonato de sódio em fusão.

Também foi testada a compatibilidade do material do vaso de reação com uma mistura carbonato de sódio-10% em massa de sulfato de sódio. Foram realizados diferentes testes nos quais a mistura salina em fusão foi mantida no reator por períodos de até 8 horas. Nestes testes, não foi observada diferença apreciável de desempenho do material em relação ao carbonato puro.

O carbonato de sódio, Na_2CO_3 , utilizado nos testes não possuía um grau de pureza especial. Pelo contrário, o material é o mesmo normalmente utilizado em processos de produção em larga escala e foi fornecido pela Usiquímica. Comercialmente, o material é designado como barrilha leve. A razão da opção por este tipo de carbonato de sódio, em vez de um material de elevada pureza, deve-se a razões de custo que certamente serão de fundamental importância em qualquer processo que envolva tratamento de resíduos. A densidade aparente do material é de $0,55 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$. A fração da massa do material com tamanho de partícula abaixo de 1 mm (passante em malha 18 mesh) foi de 97,15%. A caracterização química do material utilizado, fornecida pela empresa no certificado de análise, pode ser observada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Caracterização físico-química do carbonato de sódio utilizado. [63]

| Componente | Na_2CO_3 | NaCl | Sulfatos | Fe_2O_3 | Insolúveis* em H_2O |
|------------|--------------------------|---------------|----------|-------------------------|-------------------------------------|
| % * | 99,61 | 0,16 | 0,04 | 0,001 | 0,006 |

* porcentagens em massa.

Concluída a montagem do equipamento em sua primeira versão, foram realizados diversos testes de operacionalidade. Com base nos testes iniciais e nas dificuldades observadas, foi constatada a necessidade de introduzir algumas modificações no protótipo, antes de iniciar os testes de decomposição do resíduo de forma sistemática. Também pôde ser verificado o desempenho de alguns sistemas auxiliares, destacando-se o sistema de injeção, constituído de lança, reservatório pressurizado, rotâmetros, válvula anti-retorno e dutos.

Após passar pelo rotâmetro, o líquido foi injetado no reator por meio de um bocal de nebulização do tipo dois fluidos (líquido-gás) e de uma lança de injeção. O bocal possui dois furos concêntricos, sendo o líquido injetado pelo furo

interno e o gás (no caso, ar comprimido) pelo furo externo. O gás fragmenta o líquido em pequenas gotículas. Um aumento da pressão e/ou vazão do gás proporciona a fragmentação do líquido em gotículas menores. A energia cinética do gás é parcialmente transformada em energia de superfície no líquido. Após a fragmentação do líquido pelo gás, a mistura foi introduzida no sal em fusão por meio da lança de injeção. Como já foi mencionado, inicialmente a lança era móvel, deslocando-se verticalmente no interior de um tubo dotado de sistema de vedação por meio de aperto, como forma de permitir a alteração da profundidade de injeção. Posteriormente, optou-se por uma lança fixa por razões que serão discutidas nas próximas seções.

Óleo de soja como simulador do resíduo (por razões de segurança) e banhos salinos de carbonato de sódio puro foram utilizados para os testes de operacionalidade. Nesta fase, como medida de segurança, foi escolhido o óleo de soja, uma vez que, na eventualidade de vazamentos e/ou escape inadvertido dos gases gerados no processo, não haveria riscos de contaminação.

Um dos maiores problemas técnicos constatados foi o desgaste prematuro das juntas de vedação do flange do reator, decorrente da elevada temperatura de trabalho. Esta temperatura elevada, por sua vez, era consequência da pequena distância entre o flange do vaso do reator e a zona do sistema de aquecimento que atingia temperaturas superiores a 1000°C. Medidas da temperatura do flange nestas condições, realizadas com termopar tipo K (cromel-alumel) introduzido entre os flanges, mostraram que foram atingidas temperaturas no intervalo de 750-800°C.

A indisponibilidade dos materiais construtivos nas dimensões adequadas também provocou a fabricação da tampa do reator e do flange com espessuras inadequadas e com pequeno diâmetro. Foram confeccionados com espessura de cerca de 6 mm, o que provocou empenamento após a soldagem. Os diâmetros externos dos flanges eram de 250 mm, sendo o diâmetro interno do flange do reator de cerca de 190 mm, o que proporcionou uma área insuficiente de vedação. Este empenamento, associado à pequena área das vedações e ao seu desgaste prematuro, provocava o escape de gases.

Outro problema importante desta primeira fase do desenvolvimento foi o arraste de sal, mesmo em vazões de resíduo/oxidante relativamente baixas, o que provocava obstrução dos dutos de saída de gases, pela solidificação do carbonato de sódio nos mesmos. À medida que a vazão de resíduo e/ou gases era aumentada, agravava-se a situação pela possibilidade de oclusão nos dutos de exaustão dos gases do processo. Também foi um problema relevante a pequena profundidade máxima de sal fundido, com que o equipamento podia ser operado. O nível do sal no interior do reator estava limitado a cerca de 300 mm, restando uma região vazia de apenas 100 mm de altura entre a superfície do sal e a tampa.

Essas limitações restringiam bastante a faixa de valores de profundidades e de vazões, nos testes com vistas à verificação da influência da profundidade de injeção no banho e do excesso de oxigênio. Estas primeiras informações, não disponíveis na literatura e relativas ao arraste de sal para os dutos de exaustão de gases, foram obtidas da prática operacional com o protótipo. Na figura 4.5 pode ser observado o sal solidificado na região do flange do reator e uma oclusão da linha de gases.

4.1.2 Construção do protótipo 2

Em razão dos problemas citados, optou-se pela introdução de algumas modificações e/ou aperfeiçoamentos. A principal delas consistiu do aumento da altura do reator, além do aumento da espessura e do diâmetro do flange. Este aumento da altura teve o propósito de evitar que o sal fosse projetado, em vazões de ar mais elevadas, na direção dos dutos de saída. Outra vantagem foi a localização do flange em região mais fria, ou seja, mais distante da zona de alta temperatura, aumentando a vida útil das vedações. Como terceira vantagem deste aumento, obtinha-se maior flexibilidade operacional, já que permitia a variação da altura do banho de sal fundido em um intervalo mais amplo.

É oportuno comentar que um fator relevante, relacionado às dimensões do vaso do reator, é a altura do banho salino em relação à profundidade de injeção da lança (que pode chegar quase ao fundo do reator). Em tese, quanto maior a altura do banho, maior o tempo de residência dos reagentes no meio

salino e tanto maior a probabilidade das reações ocorrerem. Por outro lado, caso não seja mantida uma distância suficiente entre a superfície do sal e os dutos de saída de gases, aumenta a probabilidade de arraste do sal fundido, podendo levar à obstrução desses dutos. O aumento da altura do banho, por sua vez, implica em necessidade de maior pressão de injeção.



Figura 4.5 - Oclusões do reator na região do flange (esq. e centro) e "plug" de sal solidificado(dir.), provocado por arraste de sal no duto de exaustão.

Como, durante os experimentos preliminares, foi verificada a necessidade de aumentar a distância entre a superfície do banho e os dutos de saída de gases, o reator teve a sua altura total ampliada de 400 mm para 1000 mm. Na figura 4.6 pode ser observada o vaso do reator modificado e o sistema de aquecimento Combustol, bem como o vaso do reator do primeiro protótipo. As fotos foram apresentadas deliberadamente em tamanhos diferentes, para proporcionar uma comparação das dimensões dos reatores.



Figura 4.6 - Vaso do reator do segundo protótipo (foto maior); vaso do primeiro protótipo (foto menor). A relação entre as alturas é próxima da real.

Também foi introduzida uma modificação no duto de saída de gases, com aumento da área útil da secção do tubo acoplado ao flange do reator. Dificuldades quanto à obtenção de material para a confecção do vaso do reator e quanto à disponibilidade de um sistema de aquecimento compatível, impediram que fosse promovido um aumento maior.

A principal dificuldade decorrente deste aumento da altura do reator foi a necessidade de alterar também o sistema de aquecimento, com aumento da sua altura útil e da sua potência. Pode-se observar, na figura 4.6, o aumento de espessura do flange de 6 mm para 12,5 mm e o aumento do seu diâmetro de 250 mm para 350 mm. Essas modificações solucionaram definitivamente os problemas de vazamentos e degradação rápida do material de vedação.

O aquecimento do reator do primeiro protótipo foi obtido por meio de um forno com potência de cerca de 6 kW. Para efetuar as mudanças houve necessidade de alterar o sistema de aquecimento. Passou a ser utilizado um forno cilíndrico resistivo tipo poço, modelo FEE 136 - 71 fabricado pela Combustol, potência nominal de 12 kW, câmara interna com 250 mm de diâmetro e comprimento de 1000 mm (altura útil de 900 mm), compatível com as dimensões do novo vaso do reator. Na figura 4.7, observa-se o interior do sistema de aquecimento. Já na figura 4.8, observa-se o vaso do reator, cujo comprimento foi aumentado para 1000 mm, montado no novo sistema de aquecimento e o reator aberto com carbonato de sódio fundido a cerca de 1000°C.

Poder-se-ia questionar que, diante dos problemas de indisponibilidade de materiais, seria mais viável a redução dos volumes de resíduo processados e, conseqüentemente, o volume de gases oxidantes necessário, de maneira a permitir o emprego de um reator de pequenas dimensões, principalmente pelo custo adicional decorrente do aumento do vaso do reator e do sistema de aquecimento. Contudo, os testes operacionais do primeiro protótipo foram realizados com os instrumentos de medida de vazão de líquido e gases (rotâmetros) disponíveis, já que esses são itens de custo relativamente muito mais elevado que a própria construção de um vaso do reator maior.

Os testes iniciais permitiram concluir que um vaso do reator com 400 mm de altura e as vazões mínimas obtidas dos instrumentos existentes eram totalmente incompatíveis. O emprego de um reator de pequenas dimensões exigiria instrumentos bastante precisos, operando em vazões suficientemente baixas, o que implica em aumento ainda maior de custos para a sua aquisição.

Caso estivessem disponíveis equipamentos de controle (rotâmetros para controle de vazões do resíduo e do oxidante) suficientemente precisos e operando em escalas muito baixas, compatíveis com este primeiro protótipo, seria possível prosseguir nos testes sem alteração das dimensões iniciais do reator. Como só estavam disponíveis rotâmetros para vazões mais elevadas, anteriormente utilizados em outros processos do Ciclo do Combustível, e como a aquisição de equipamento mais preciso seria muito onerosa, optou-se por aumentar as dimensões do reator e do sistema de aquecimento, compatíveis com os equipamentos de controle disponíveis. O aumento do reator, porém, estava condicionado ao sistema de aquecimento disponível.

4.1.2.1 Parâmetros considerados nas modificações do reator

O aumento do tempo de residência favorece as trocas térmicas e, conseqüentemente, a eficácia de destruição do resíduo. Em outras palavras, quanto maior a altura útil do banho, maior o tempo de residência dos reagentes no meio salino e tanto maior a probabilidade das reações ocorrerem. Dessa forma, um parâmetro considerado foi a velocidade nominal dos gases no interior do reator. Com um diâmetro interno de 0,188 m, a área útil do reator é de 0,0278 m².

Supos-se, para o cálculo que a faixa a ser testada, dos volumes relativos de ar/oxigênio introduzidos no processo, seria, em princípio, da quantidade estequiométrica necessária à reação de decomposição total do resíduo até cerca de 100 % de excesso de oxigênio. Dessa forma, as vazões típicas de trabalho da mistura ar/oxigênio situar-se-iam entre 60 a 120 L.min⁻¹, para vazões de resíduo situando-se entre 10 a 20 mL.min⁻¹. Estes valores correspondem a velocidades superficiais de cerca de (por simplificação, supos-se

que o volume dos gases estaria distribuído uniformemente em toda a área interna do reator):

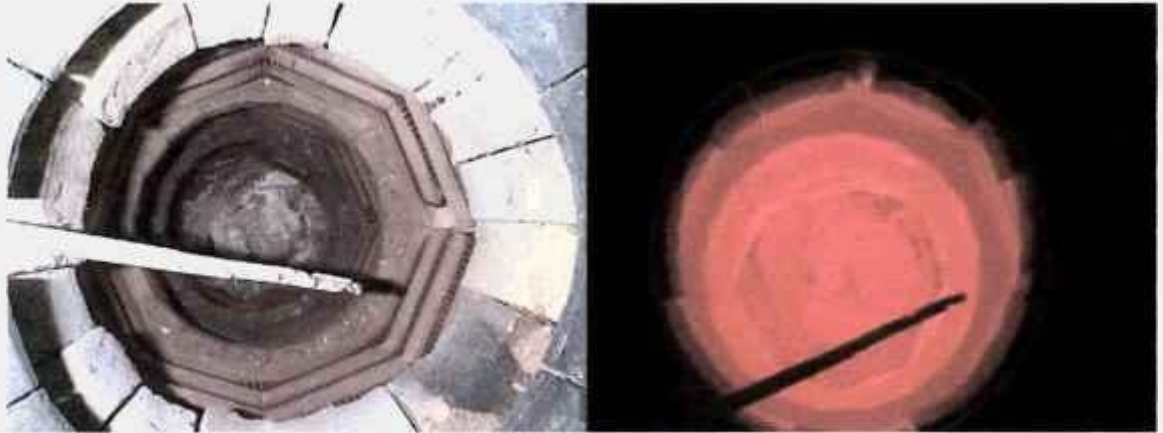


Figura 4.7 - Interior do forno-poço Combustol, com resistências dispostas circunferencialmente, e forno em testes a aproximadamente 800°C.



Figura 4.8 - Vista do reator montado no sistema de aquecimento e reator aberto contendo carbonato de sódio fundido a cerca de 1000°C.

Vazão dos gases = 60 a 120 L.min⁻¹ (ou 1 a 2 L.s⁻¹) ou 1000 a 2000 cm³.s⁻¹

Área interna do reator = $\pi \cdot D^2/4 = \pi \cdot 0,188^2/4 = 0,0278 \text{ m}^2 = 278 \text{ cm}^2$

Portanto, a velocidade dos gases - V_g - no interior do reator seria de, no mínimo:

$V_g = \text{Volume dos gases} \cdot \text{s}^{-1} : \text{área do reator} \Rightarrow 2000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} : 278 \text{ cm}^2 = \sim 7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Para uma altura útil - $h_{\text{útil}}$ - do leito de sal fundido de 28 cm (correspondente ao nível do sal de 30 cm e 2 cm da distância do fundo à extremidade da lança), teríamos um tempo de residência máximo de:

$$\text{Tempo de residência máx. } _1 = h_{\text{útil}} : \text{velocidade gases} = 28 \text{ cm} / 7 \text{ cm.s}^{-1} = 4 \text{ s}$$

Com o aumento da altura de sal para cerca de 700 mm, o tempo de residência, segundo o cálculo acima seria de:

$$\text{Tempo de residência máx. } _2 = h_{\text{útil}} : \text{velocidade gases} = 70 \text{ cm} / 7 \text{ cm.s}^{-1} = 10 \text{ s}$$

Contudo, este seria apenas um valor de referência, visto que a velocidade real dos gases no leito salino é muito maior, porque nos cálculos foi assumido que o volume das bolhas não ocupa toda a área da secção interna do reator, o que implica em um tempo de residência real muito menor.

Em resumo, na configuração geométrica do primeiro protótipo, foi observado um arraste de sal em quantidades além do esperado, criando obstruções nos dutos de saída. Uma solução aceitável para o problema foi obtida aumentando-se a altura do vaso do reator de 400 para 1000 mm. Nesta configuração, a altura útil de sal é de 700 mm, mantendo-se um vazio com altura de 300 mm entre a superfície do sal e o flange do reator. Além de aumentar o tempo de residência, houve uma diminuição sensível no arraste de sal para os dutos por respingos e por condensação.

Entretanto, mesmo com o aumento da altura do vaso do reator, o problema não foi solucionado completamente. Haveria necessidade de aumentar ainda mais a distância entre a superfície do sal e o flange, para que o intervalo de vazões admissível no equipamento fosse aumentado. Além disso, mesmo não havendo sal nesta região, ela deveria ser aquecida a temperaturas acima da temperatura de fusão do sal. Com isso, respingos de sal não solidificariam nas paredes, retornando ao banho na forma líquida, por escorrimento. Estima-se, pela prática operacional, que a região livre de sal, em vez de 300 mm, deveria ser de 1,0 a 1,5 vezes a altura do sal, ou seja, de 700 a 1000 mm. Em outras palavras, o reator deveria ter uma altura de 1500 a 2000 mm, assim como a altura útil do sistema de aquecimento. Só dessa forma, solucionar-se-iam de forma totalmente

satisfatória os problemas constatados de restrição dos volumes máximos de gases injetados.

Como não havia disponibilidade de materiais para este novo aumento do reator, nem sistema de aquecimento com a altura útil adequada, decidiu-se prosseguir com os testes, apesar de algumas limitações. Testes operacionais demonstraram que, mesmo com o aumento da altura vaso do reator para 1000 mm, vazões de gases maiores que 100 L.min⁻¹ já provocavam arraste de sal para os dutos. Portanto, para atingir os valores desejados de excesso estequiométrico de oxigênio, haveria necessidade de substituir o ar por oxigênio e utilizar vazões suficientemente baixas dos resíduos. Entretanto, como já foi exposto, havia uma limitação inferior, decorrente dos instrumentos de medida de vazão disponíveis.

4.1.3 Lança e sistema de injeção de resíduos

A evolução do sistema de injeção merece atenção especial, em virtude da sua importância para o processo. Com a experiência e o conhecimento adquiridos durante a montagem e com os testes realizados, constatou-se que os detalhes geométricos e construtivos da lança de injeção são a chave para o domínio tecnológico do processo de decomposição térmica de resíduos perigosos em sais fundidos. Esta constatação é corroborada pelo fato de não terem sido encontradas quaisquer informações a respeito da construção da lança, nas publicações consultadas. A lança de injeção sempre é mostrada de maneira esquemática e superficial.

O sistema de injeção foi, inquestionavelmente, o que sofreu maiores alterações em relação à concepção inicial. Além disso, é o sistema que opera em condições mais severas e o que está sujeito a desgaste mais acentuado. Em consequência, houve muitos insucessos. Somente a progressiva compreensão de alguns fenômenos permitiu que fossem alterados a sua concepção e o modo de operação. Da mesma forma que o desenvolvimento do sistema de amostragem de gases e dos respectivos métodos de análise, o tempo efetivamente dedicado ao desenvolvimento do sistema de injeção não foi previsto no programa inicial, já que não havia uma compreensão clara do processo. Somente após o

cumprimento de parte substancial do programa foi possível compreender a complexidade do problema da injeção da mistura resíduo-oxidante e da importância da lança para a eficácia da decomposição.

A lança de injeção controla o tamanho e o formato das bolhas de gases que, por sua vez, controlam o tempo de residência e as transferências de calor entre o sal e os reagentes. Basicamente, o tamanho das bolhas é controlado pelo tamanho/forma do orifício de injeção e a velocidade dos gases no orifício. Somente após a solução de alguns problemas operacionais (entupimentos, condições de desligamento do aquecimento – solidificação do sal, etc.) é que foi possível a concepção, construção e a operação de uma lança com orifícios suficientemente pequenos. Com este tipo de lança foi possível constatar uma sensível evolução na eficácia da decomposição térmica, por meio da análise do cromatograma obtido do CG/MS, com os fragmentos moleculares existentes nos gases gerados no processo. Abaixo, são enumeradas as diferentes abordagens e/ou configurações adotadas para a lança de injeção ao longo do programa:

1. Lança móvel de alumina com bico nebulizador de dois fluídos na entrada e tubo único;
2. Lança móvel de aço inoxidável com bico nebulizador de dois fluídos na entrada e tubo único;
3. Lança fixa de Alloy 600[®] com bico nebulizador de dois fluídos na entrada e tubo único;
4. Lança fixa de Alloy 600[®] com bico nebulizador de dois fluídos na entrada e com dois tubos concêntricos para injeção;
5. Lança fixa de Alloy 600[®] com agulha injetora, dois tubos concêntricos para injeção e bocal com furos circunferenciais na saída;
6. Lança fixa de Alloy 600[®] com agulha injetora, dois tubos concêntricos para injeção e bico aspersor na saída (com diferentes geometrias de bico).

Apesar de várias modificações menores terem sido testadas, por simplificação, poder-se-iam agrupar as concepções de lança em três gerações principais, a saber:

- Lança constituída de um único tubo;
- Lança constituída de dois tubos concêntricos e bocal;
- Lança constituída de dois tubos concêntricos e bico aspersor.

4.1.3.1 Lanças constituídas por um único tubo

Basicamente, nesta configuração de lança, foram testados diferentes materiais, a saber: alumina, aço inoxidável e Alloy 600®. Adotou-se sempre um bico nebulizador de dois fluidos, montado na entrada (ou região superior) da lança. Estas concepções iniciais proporcionaram, como principal resultado, a compreensão de alguns problemas da injeção, apesar de os resultados obtidos na queima de resíduos terem sido até bastante satisfatórios, considerando-se o estágio inicial em que o programa se encontrava.

A concepção inicial da lança, adotando-se a alumina na sua confecção, resultou da necessidade de dispor de material que suportasse as temperaturas do processo (900 a 1100°C) e que resistisse ao ataque do sal sob atmosfera oxidante. Na sua extremidade superior (isto é, fora do vaso do reator), foi montado um bico nebulizador de dois fluídos, tipo líquido-gás. A entrada do gás ocorre por um anel concêntrico a um furo de seção circular por onde entra o resíduo. O gás, no caso, é o ar comprimido (ou misturas ar-oxigênio), que fragmenta o líquido em pequenas gotículas, permitindo um contato eficiente entre o resíduo e o oxidante.

Contudo, esta opção teve de ser abandonada, uma vez que a lança não resistiu ao choque térmico ou às tensões geradas pela diferença de temperaturas ao longo do seu comprimento, como pode ser observado na figura 4.9. É possível que a lança tenha quebrado em razão das elevadas temperaturas resultantes da reação do oxidante e do resíduo. O bico nebulizador pode ter provocado uma chama semelhante à de um maçarico, resultando em tensões térmicas, em razão do gradiente de temperatura no sentido longitudinal, que provocou a fratura do material.

O fenômeno que evidenciou o colapso da lança foi a repentina liberação de grande quantidade de fuligem, durante a decomposição de óleo de soja, quando a queima estava transcorrendo normalmente. A explicação encontrada para a mudança nas condições de queima foi a quebra do tubo (constatada depois da abertura do reator), acarretando o contato do resíduo apenas com a superfície do banho salino. Até aquele instante, o resíduo estava sendo injetado no fundo do reator, isto é, a cerca de 300 mm de profundidade na massa fundida.

Embora fosse até mais provável que a quebra da lança tivesse ocorrido em consequência da solidificação do sal, criando tensões que levaram à fratura do tubo, já que este não apresenta, na prática, capacidade de deformação, este fato não explicaria a repentina liberação de fuligem, já que a queima estava ocorrendo normalmente.

Em razão da dificuldade de encontrar, no mercado nacional, tubos de Alloy 600[®] (ou Inconel 600), com as dimensões adequadas, foi realizado um experimento com a mesma configuração básica, substituindo-se o tubo de alumina por um tubo de aço inoxidável AISI 304 com grande espessura de parede (cerca de 4 mm). A expectativa era que esta lança sofresse um desgaste acentuado mas que, ainda assim, resistisse a algumas operações. No entanto, uma única operação, com ciclo de aquecimento (até cerca de 950°C) / injeção da mistura oxidante e resíduo / resfriamento (ciclo total de aproximadamente 8 horas), foi suficiente para inutilizar o tubo citado, como pode ser observado na figura 4.10.

O passo seguinte foi dado a partir da aquisição de um tubo de Alloy 600[®]. Com a disponibilidade desse material, foi testada uma configuração com um único tubo, dotado de um bocal nebulizador de dois fluídos (resíduo e a mistura ar/oxigênio), para introdução da mistura no sal.

Este sistema apresentou bons resultados iniciais. Foram obtidos resultados satisfatórios quando o excesso de oxigênio em relação ao estequiométrico era baixo. Contudo, a introdução de maiores quantidades do oxidante (acima de cerca de 20 % de excesso), provocava uma intensa liberação

de calor e um superaquecimento na lança localizado a cerca de 150 a 200 mm abaixo do bocal. Após algumas operações, a lança foi danificada irremediavelmente. A liga Alloy 600[®] resiste bem até cerca de 1100°C em condições de operação contínua. Deduz-se daí que temperaturas bem mais altas podem ter sido atingidas em determinadas regiões do tubo de alumina, o que reforça a hipótese da fratura ter ocorrido em razão das tensões térmicas provocadas pelo gradiente de temperatura.



Figura 4.9 - Fratura de tubo de alumina cristalizada, utilizado como lança de injeção.



Figura 4.10 - Tubo de aço inoxidável inutilizado após um único ciclo de operação no sal.

4.1.3.2 Lanças constituídas por dois tubos concêntricos

Após os problemas observados nos testes anteriores, foi concebida uma configuração diferente de lança, para evitar os danos causados ao tubo, constituída de dois tubos concêntricos Alloy 600[®]. Uma grande dificuldade foi a obtenção destes tubos, no mercado nacional, com dimensões compatíveis em termos de diâmetro, para possibilitar a montagem do conjunto. Em razão da maior complexidade desta configuração, optou-se por utilizar, a partir desta mudança, um sistema de lança fixa, ou seja, sem variação da profundidade de injeção. O resíduo e o ar (ou ar + N₂) foram injetados pelo tubo interno, enquanto o oxigênio era injetado pelo tubo externo. Inicialmente, manteve-se o bico nebulizador acoplado à lança interna. As dimensões e as funções dos tubos da lança podem ser observados na tabela 4.4 .

Parte das lanças fica no lado externo do vaso do reator, onde são conectadas as linhas de alimentação do resíduo, do ar e do oxigênio. Nesta configuração, a lança externa (maior) tem a sua extremidade a cerca de 20 mm do fundo do vaso do reator. Por sua vez, a extremidade da lança interna fica a cerca de 40 mm da extremidade da lança externa (ou 60 mm do fundo do reator). Na figura 4.11 pode ser observada a geometria das extremidades das lanças externa e interna, o bico nebulizador, e a montagem do conjunto na parte superior do vaso do reator.

Tabela 4.4 - Dimensões e as funções dos tubos da lança de injeção.

| Posição | Composição da Injeção | Diâmetro externo mm | Diâmetro interno mm | Comprimento mm |
|--------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Tubo interno | resíduo + ar comprimido | 16,1 | 11,7 | 1130 |
| Tubo externo | ar comprimido e/ou oxigênio | 25,4 | 22,2 | 1160 |

Apesar de a adoção de dois tubos concêntricos ter melhorado sensivelmente o problema do desgaste da lança, o uso do bico nebulizador ainda causava alguns transtornos. Após alguns testes, optou-se pela adoção da injeção

por meio de uma agulha injetora em substituição ao bico nebulizador, conforme pode ser observado na figura 4.12.



Figura 4.11- Bico nebulizador, anéis para acoplamento e lanças interna e externa (esq.), lanças montadas no reator (direita).

Nesta configuração, a lança interna teria a finalidade de conduzir o resíduo, injetado pela agulha, e o ar (ou ar + gás inerte), introduzido por uma entrada oblíqua à lança, até próximo da extremidade da lança externa. Sem o emprego do bico nebulizador, não ocorre uma mistura intensa entre o resíduo e o ar no interior da lança. Além disso, a maior quantidade de oxigênio só entra em contato com o resíduo na extremidade do tubo interno, onde ocorre a reação de oxidação mais intensa.



Figura 4.12 - Lança interna, anel de acoplamento, agulha injetora e conexão com a linha de alimentação do resíduo (esq.); montagem da lança (dir.).

A liberação de calor decorrente da reação de oxidação do resíduo é dissipada em região mais próxima do sal em fusão, e não no interior da lança interna, o que causava os danos ao material. Com a agitação do banho salino, provocada pela introdução dos gases, o calor é dissipado mais rapidamente. Com

esta configuração, foi possível corrigir o problema de danos sérios à lança interna, causados pelo superaquecimento localizado da parede do tubo, já que foi possível obter uma distribuição de calor mais uniforme. Foi observado, entretanto, um desgaste mais acentuado na extremidade da lança externa.

O estágio seguinte de desenvolvimento, uma vez que o emprego de dois tubos concêntricos mostrou-se satisfatório, foi a observação das bolhas formadas durante a injeção. As observações foram realizadas em um tanque com água e injeção apenas de ar comprimido, com vazões equivalentes às que foram utilizadas no reator, em razão da impossibilidade da realização das observações com o sal em fusão.

No processo, a injeção é realizada com a mistura do resíduo e do oxidante ocorrendo na extremidade da lança interna, mas ainda no interior da lança externa (que é um pouco mais longa), imediatamente antes do contato com o sal fundido. Portanto, o diâmetro da lança externa é que determina o padrão de formação de bolhas, que pode ser observado na figura 4.13.

4.1.3.3 Lanças constituídas por dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais

Para compreender melhor o fenômeno da formação das bolhas, foram realizados testes com água e tubos de PVC simulando as lanças, sendo testados bocais com tamanhos de furos diferentes. Pôde ser observado que existe uma distribuição de tamanhos de bolhas para diferentes vazões de ar e configurações da extremidade da lança. Embora o experimento tenha sido de caráter qualitativo, visto que não havia como medir o tamanho das bolhas, foi possível concluir que o tamanho médio das bolhas diminui consideravelmente com a diminuição do diâmetro dos furos, como seria esperado. Em relação à concepção anterior, isto é, lança sem bocal, houve uma redução acentuada no diâmetro das bolhas. Avaliações qualitativas, realizadas a partir das fotografias, indicam uma redução de cerca de 40 a 50 mm de diâmetro para algo em torno de 10 a 20 mm.

As medidas são aproximadas em consequência de diversos fatores, tais como: há uma população de bolhas, com diversos tamanhos; as bolhas

interagem entre si, por coalescência; as bolhas expandem à medida que sobem no líquido, pela diminuição da pressão. Na situação real, ou seja, no sal em fusão, haveria ainda a expansão dos gases no interior da bolha pelo aquecimento, além da expansão devida à formação de gases e vapores a partir das reações do resíduo com o oxigênio.

Os experimentos com água determinaram um aperfeiçoamento na lança, soldando-se na extremidade inferior da lança externa um bocal confeccionado com chapa calandrada de liga Alloy 600[®]. O bocal foi confeccionado com as seguintes dimensões: diâmetro, 40 mm; altura, 60 mm; espessura, 6 mm e duas séries de furos distribuídos na circunferência, com 10 mm de distância entre cada série e furos com 1,5 mm de diâmetro.

Na figura 4.14 podem ser observadas a geometria da extremidade da lança externa e a lança interna montada (configuração número 5, pág.73). Foi bastante perceptível a melhora nas condições de decomposição térmica, avaliadas pelo CG/MS. Ainda que não se dispusesse de padrões para quantificar os resultados obtidos, houve uma redução sensível na presença de fragmentos moleculares em relação a outros experimentos realizados nas mesmas condições, isto é, às mesmas temperaturas, vazões relativas, composição do sal e profundidade da lança. Na figura 4.15 pode ser observado o padrão de bolhas obtido com o emprego da lança constituída de dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais.

O emprego deste tipo de lança, apesar dos progressos obtidos, ainda apresentou algumas dificuldades. Durante uma série de experimentos, foi constatado um aumento progressivo inexplicável na presença de fragmentos moleculares nos gases da exaustão (testes com Forane[®]). Contudo, após inspeção, foi constatado um dano na lança externa, na região próxima ao bocal, como pode ser observado na figura 4.16. O dano provocou o escape dos gases injetados em profundidades menores, com formação de bolhas com maiores diâmetros médios que os normais, o que explicou a degradação dos resultados que vinham sendo obtidos. Na figura 4.17 pode ser observado um desenho com a configuração e a montagem deste tipo de lança.



Figura 4.13 - Padrão de formação de bolhas em lança constituída por dois tubos concêntricos.

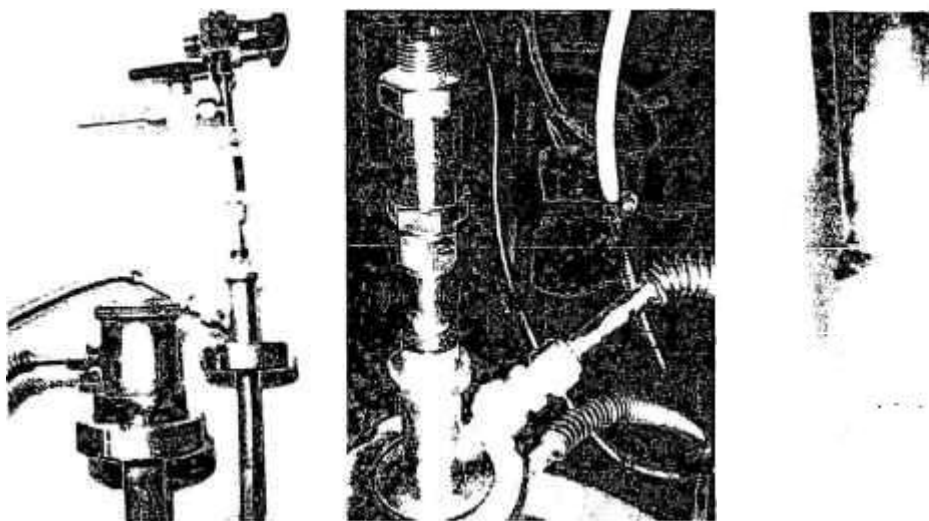


Figura 4.14 - Lanças externa e interna (foto à esq.), lanças montadas no reator (centro) e bocal da lança externa (à dir.).

4.1.3.4 Lanças constituídas por dois tubos concêntricos e bico aspersor

Após os problemas constatados com a concepção de lança anterior, com desgaste do tubo e prejuízo dos resultados, optou-se por uma mudança radical. Seria necessária uma concepção de lança que permitisse a mistura dos reagentes apenas no interior do sal em fusão, para dissipar o calor de reação. A lança também deveria proporcionar, concomitantemente, uma redução no

tamanho médio das bolhas da mistura resíduo orgânico - gás de arraste - comburente.



Figura 4.15 - Padrão de formação de bolhas em lança constituída de dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais.

Além destas duas características, a lança também deveria executar outras funções, tais como permitir a diluição da concentração de compostos muito reativos e proporcionar turbulência pela agitação do meio líquido. Embora sejam fenômenos cuja análise, de forma isolada, seja praticamente impossível, pode-se afirmar que são de vital importância para a eficácia do processo em desenvolvimento.



Figura 4.16 - Lança externa antes da utilização (esq.); deterioração da lança por excesso de aquecimento na região próxima ao bocal (dir.).

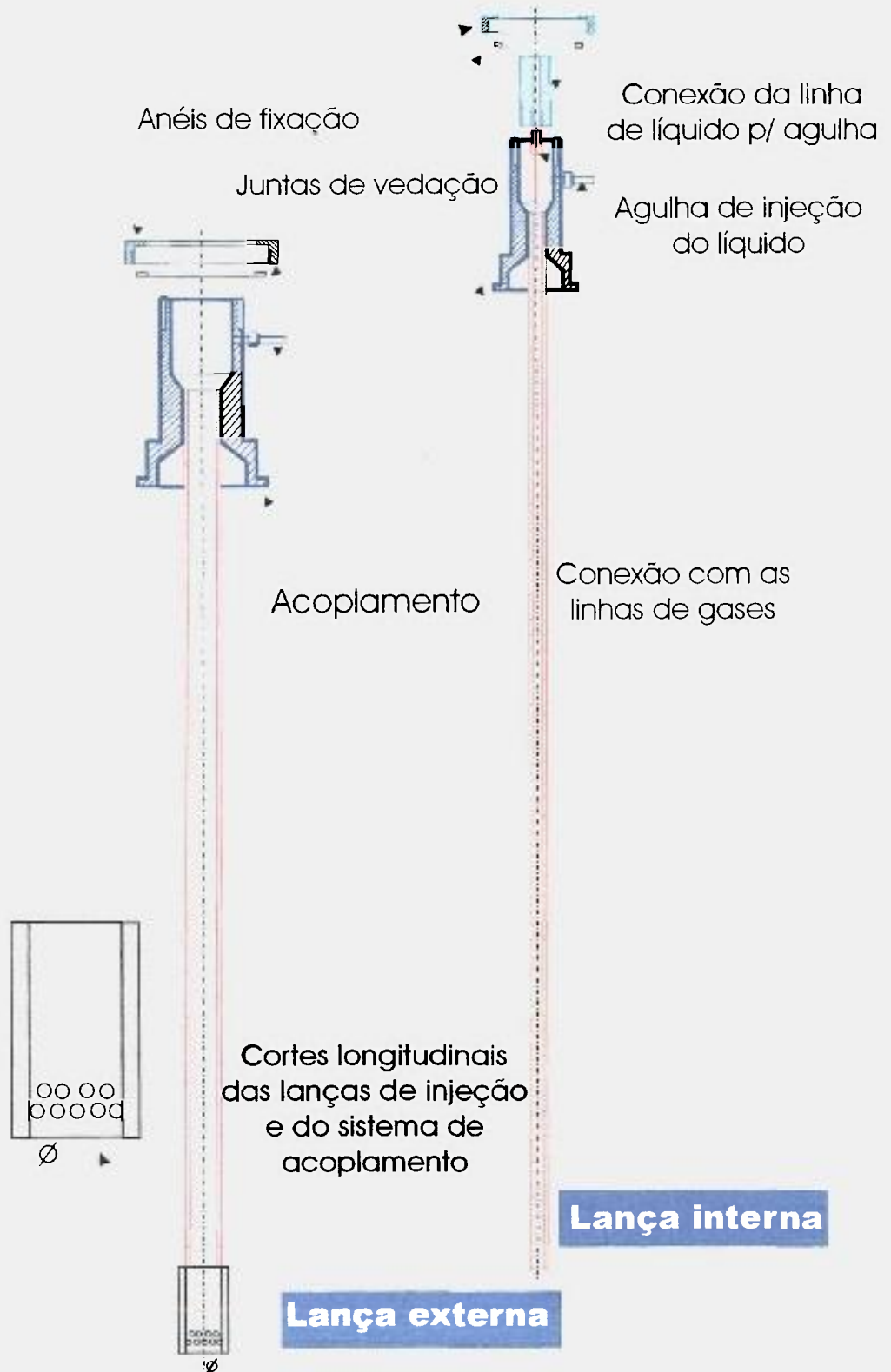


Figura 4.17 - Desenho com a configuração da lança constituída por dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais.

A lança desenvolvida neste estágio caracterizou-se por ser uma combinação única e inédita de diferentes componentes, com o propósito de injetar materiais de maneira controlada, em banhos a altas temperaturas, estejam no estado líquido, estejam no estado gasoso, sejam inflamáveis ou muito reativos, para decompô-los termicamente de maneira completa, isto é, sem que sejam gerados novos compostos considerados potencialmente poluentes ou perigosos. A lança desenvolvida também se caracteriza pelo fato de permitir que as reações de oxidação somente ocorram no interior do banho salino, isto é, sem a formação de chama e sem que a reação se desenvolva no interior da lança, o que poderia danificá-la. O dispositivo foi objeto de um pedido de patente depositado no INPI, ora tramitando sob protocolo provisório nº 020050098261.

Na figura 4.18, observa-se um desenho esquemático das lanças interna e externa. Na figura 4.19 é apresentado um desenho com a montagem do conjunto de lanças interna e externa, correspondendo ao último estágio de desenvolvimento atingido pelo sistema de injeção, dentro das atividades deste trabalho.

A lança é constituída por um tubo externo (lança externa - LE) e por um tubo interno (lança interna - LI), que são montados de forma que estejam concêntricos (LE + LI). Esse conjunto é montado por meio dos respectivos sistemas de acoplamento - 1, anéis rosqueáveis - 2 e gaxetas (ou juntas) de vedação - 3 da lança interna. Já a montagem da lança no reator também é realizada por meio dos acoplamentos de maior diâmetro da lança externa - 1, e respectivos anéis rosqueáveis - 2 e gaxetas de vedação - 3, que são fixados em um dispositivo soldado ao flange de fechamento do vaso de reação.

Além de prevenir vazamentos, esta montagem permite que a lança seja removida para inspeção e/ou substituição sem que o vaso do reator tenha que ser esvaziado e praticamente sem interrupção do processo. Os gases inerte e oxidante entram nas lanças interna e externa, pelos respectivos acoplamentos da linha de alimentação e as lanças - 4. O resíduo entra na lança interna por uma agulha injetora - 5 e um suporte rosqueável da agulha - 6.

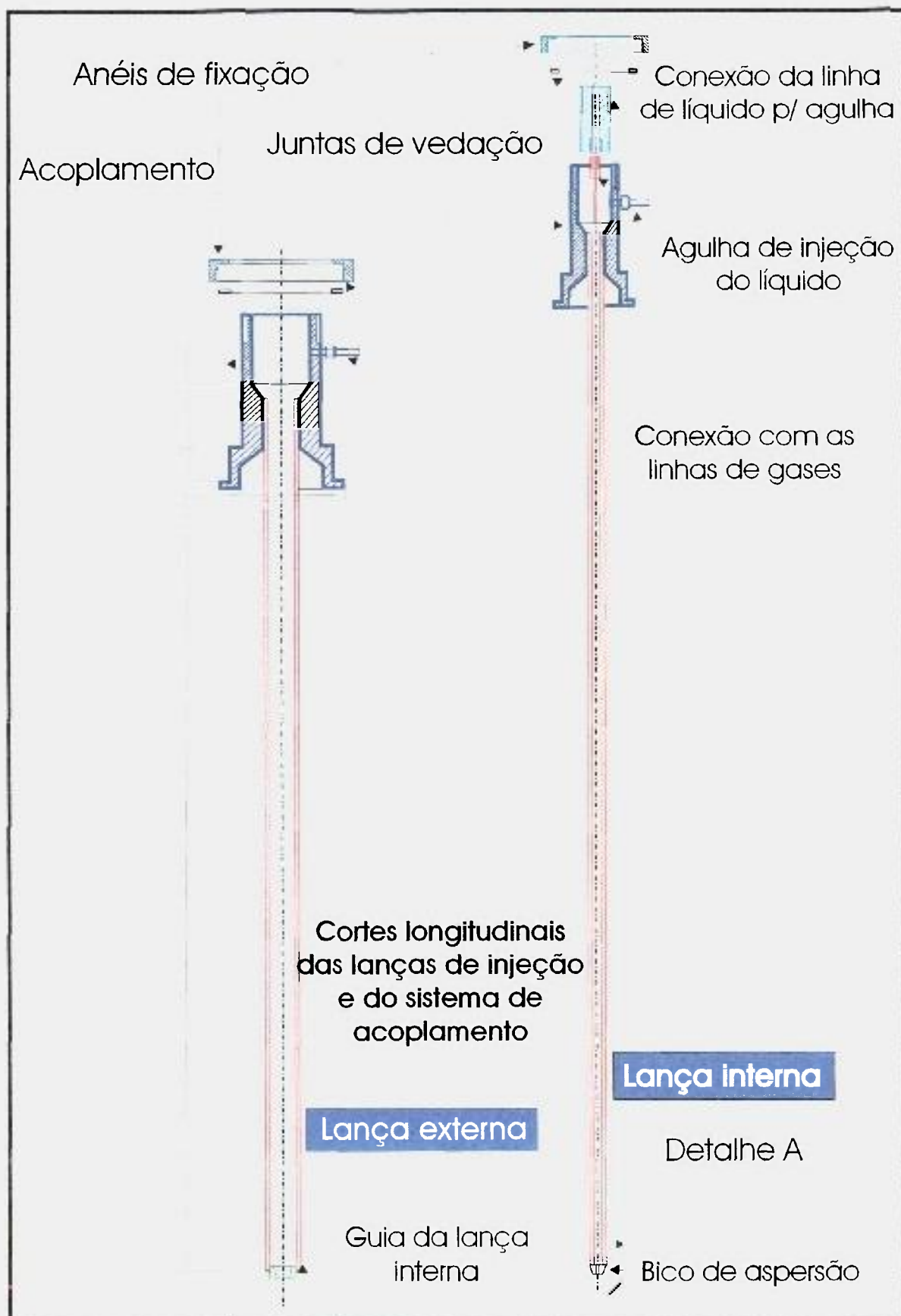


Figura 4.18 - Desenho esquemático da lança de injeção com bico aspersor.

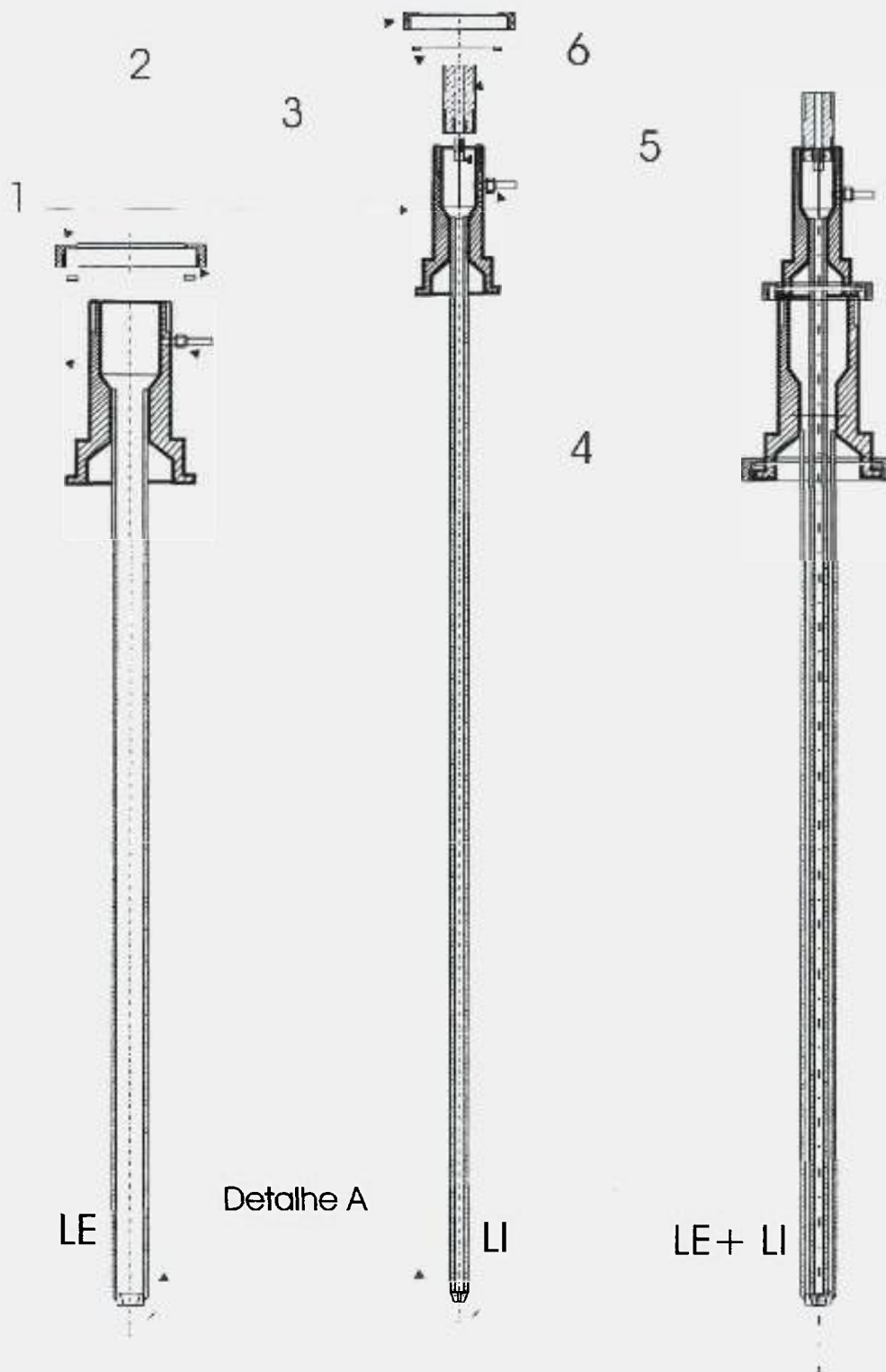


Figura 4.19 – Desenho esquemático da montagem das lanças interna e externa.

O resíduo e o gás de arraste são injetados no banho salino pela lança interna, passando pelo furo (ou furos) do bico aspersor, o qual é soldado à extremidade inferior da lança interna. Já o gás oxidante (ar, oxigênio ou ar enriquecido com oxigênio) é injetado pela lança externa, através do espaço

formado entre a parede externa do tubo interno e a parede interna do tubo externo. Ao passar por este espaço, o gás oxidante é pré-aquecido, mas também refrigera o conjunto da lança. Na montagem do conjunto, o posicionamento correto das lanças é obtido pela conicidade do bico aspersor da lança interna, que se ajusta à conicidade interna existente na extremidade da lança externa. O gás oxidante é injetado no banho passando pelos furos distribuídos na parte mais externa do bico aspersor, como pode ser observado na figura 4.20. A mistura constituída do resíduo e do gás de arraste só entra em contato com o gás oxidante após a injeção de ambos no banho líquido, por meio do bico aspersor (detalhe A mostrado na figura 4.20), localizado na parte inferior da lança.

A principal característica da lança desenvolvida é constituída pela associação (arranjo) inédita do bico aspersor à lança composta por dois tubos concêntricos, sendo um a lança externa e outro a lança interna, da figura 4.18. O bico aspersor é fixado na lança interna, na extremidade que fica imersa no banho. A lança, além de introduzir as espécies reagentes na forma de bolhas de pequeno diâmetro (menores que 3 mm) no interior do leito em fusão, proporciona a obtenção de um regime extremamente turbulento no meio salino.

Este é um aspecto fundamental, por possibilitar a redução de tamanhos das bolhas da mistura que está sendo injetada. Além disso, como a injeção é realizada de forma que as reações ocorram predominantemente no interior do banho, não há pontos na lança com picos de temperatura, reduzindo acentuadamente o desgaste dos seus componentes, principalmente na extremidade de injeção. A redução do tamanho médio das bolhas proporciona, por sua vez, trocas térmicas mais eficientes entre o banho em fusão e as bolhas gasosas, não só com uma transferência mais rápida de calor para as espécies reagentes, como também com uma rápida distribuição do calor gerado nas reações. O tempo de residência das espécies reagentes, no interior do banho, também é aumentado, já que bolhas menores demandam mais tempo para atingir a superfície a partir do ponto de liberação.

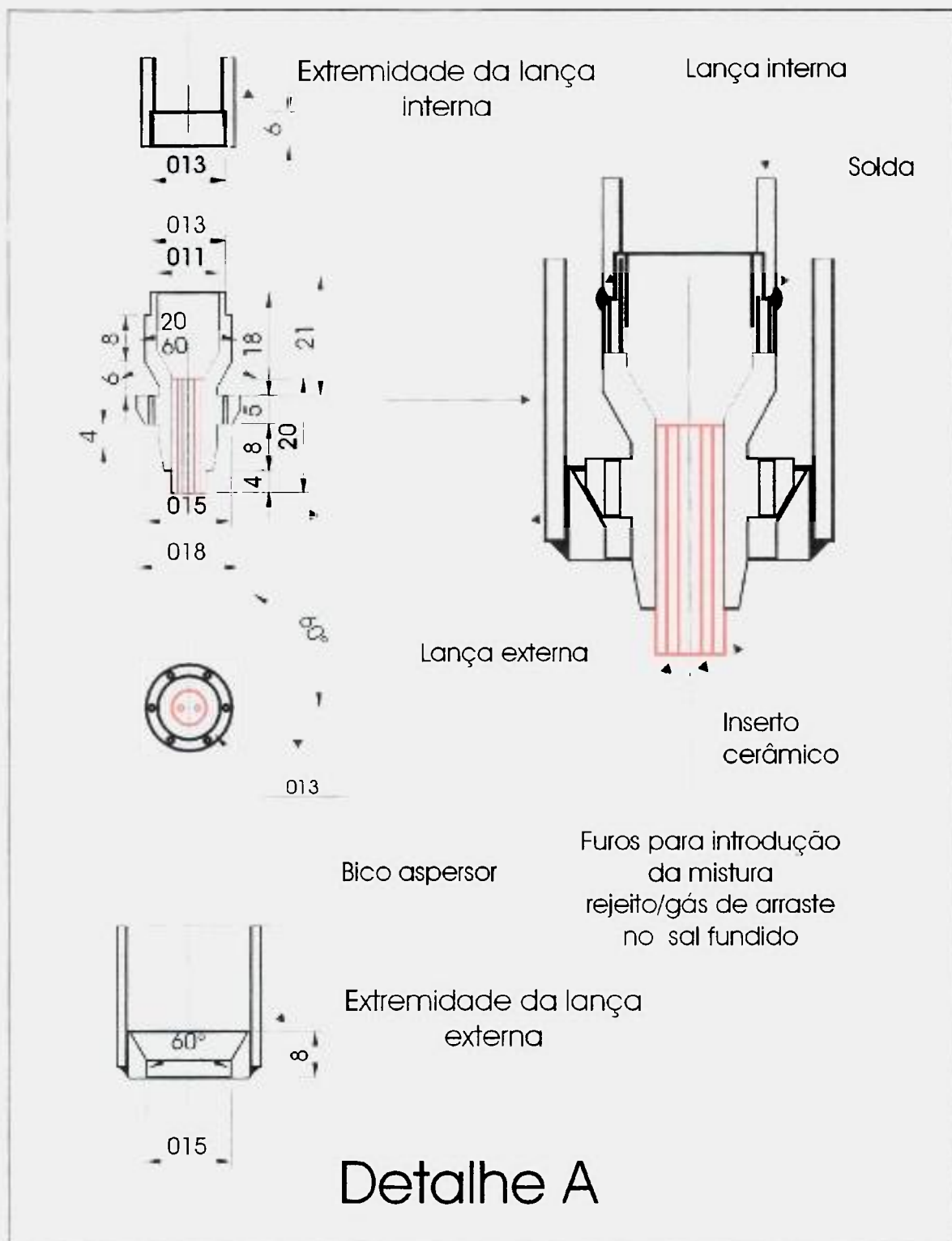


Figura 4.20 - Detalhe A com desenho do bico aspersor.

Na figura 4.21 observa-se um bico aspersor montado na extremidade das lanças. A injeção do resíduo – gás de arraste ocorre pela lança interna, passando, neste caso através de um único furo central. Já os três furos externos

são responsáveis pela passagem de oxigênio. Na figura 4.22 pode ser observado o padrão de bolhas obtido com lança constituída de dois tubos concêntricos e a configuração de bico aspersor da figura anterior.

As lanças do sistema de injeção são os componentes do equipamento que operam em condições mais severas, dentre os que compõem o processo de oxidação submersa, estando sujeitas a desgaste mais acentuado. Por essa razão, as lanças foram construídas com superligas de níquel, cromo e ferro, que apresentam simultaneamente maior resistência, em relação a outros metais e ligas, às condições de temperatura elevada e à corrosão do banho salino. Os bicos aspersores também foram construídos com a mesma liga das lanças, ou seja, Alloy 600®.

Como resultado da mudança do projeto das lanças de injeção e do bico aspersor, foram eliminados os pontos com picos de temperatura no interior das mesmas, que provocavam o desgaste prematuro desses componentes. Contudo, foi observado um desgaste do bico aspersor, com aumento gradual do diâmetro dos furos de passagem da mistura resíduo - gás de arraste e do gás oxidante, como pode ser visto na figura 4.23. Outras configurações desenvolvidas para os bicos aspersores também são apresentadas na mesma figura.

O desgaste constatado ocorreu ao longo de um período de cerca de 40 horas de contato efetivo com o sal fundido, sendo realizadas cerca de 20 corridas com duração de 10 minutos cada. No entanto, ar é injetado ininterruptamente, por ambas as lanças, durante todo o ciclo, que compreende o aquecimento e a fusão do sal, os experimentos de injeção do resíduo e do oxidante, o resfriamento do vaso do reator e, por fim, a solidificação do sal.

O período compreendido entre o momento em que o sistema de aquecimento é ligado e quando o banho salino atinge 1020°C é de, aproximadamente, 7 horas (para uma massa de sal de cerca de 40 kg). Já o período compreendido entre o desligamento do forno e a temperatura atingir a temperatura ambiente é de cerca de 20 horas. A introdução constante de ar evita que o sal penetre nas lanças e as entupa.

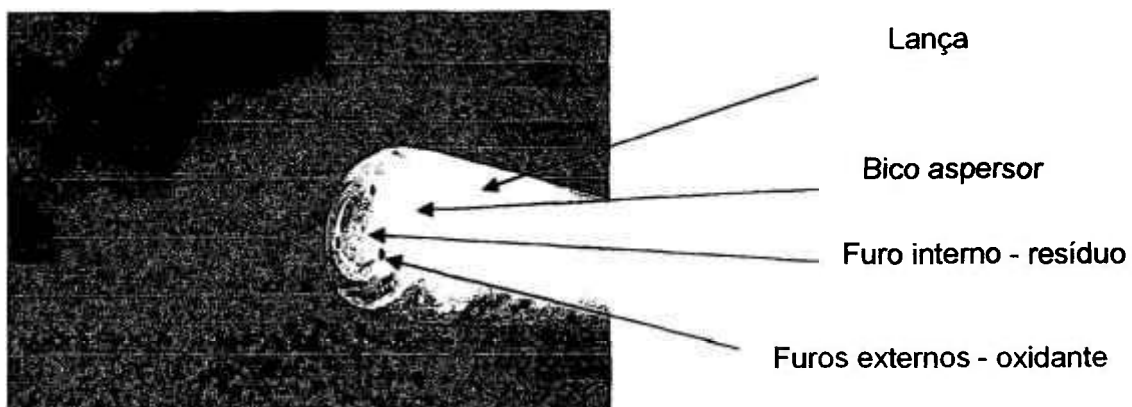


Figura 4.21 - Bico aspersor, configuração de um furo para a mistura resíduo - gás de arraste e três furos para oxidante, montado na lança.



Figura 4.22 - Padrão de bolhas obtido com lança constituída por dois tubos concêntricos e a configuração de bico aspersor da figura anterior.

O bico aspersor pode ser construído com algumas modificações de seus parâmetros geométricos, tais como o ângulo de injeção e/ou diâmetros dos furos, dependendo do tipo e quantidade de resíduo processados, sem prejuízo da sua concepção básica. As diversas combinações de ângulos de injeção e dimensões dos furos podem ser utilizadas de maneira a ajustarem-se a diferentes vazões relativas dos gases ou, ainda, proporcionarem diversas interações entre o jato da mistura resíduo - gás de arraste e o jato do gás oxidante.

Como forma de contornar o problema do desgaste, foram introduzidas modificações no desenho dos bicos, com adoção de um número maior de furos de pequeno diâmetro. Para obter uma configuração de bico que permitisse este maior número de furos, foi adotada uma região cônica, projetadas para fora do bico aspersor de bolhas obtido com este bico aspersor. Esta configuração permitiu a confecção do bico aspersor com um furo central e seis furos oblíquos em relação ao eixo de injeção. Com esta configuração, a mistura ar-resíduo foi projetada em sete direções diferentes, aproveitando melhor a área da secção do reator.

Na figura 4.23, podem ser observadas outras configurações de bico aspersor, inclusive o do tipo cônico, com maior número de furos para introdução da mistura resíduo – gás de arraste. Na mesma figura pode ser observado um bico aspersor com uma região cilíndrica em vez de cônica, com direção de projeção das bolhas perpendicular ao eixo da lança.

Foram realizados testes dos bicos aspersores em água. Observando-se o padrão do jato de bolhas de ar em água, ficou constatado que o aumento do diâmetro do furo, causado pelo desgaste, provocava um aumento no tamanho médio das bolhas e uma redução na profundidade atingida pelo jato de bolhas, quando comparados aos resultados obtidos com o bico aspersor novo.

Por outro lado, o aumento do número de furos foi a maneira encontrada para tentar reduzir a taxa de desgaste observada na configuração com um único furo, já que a vazão total dos gases seria distribuída. Contudo, este aumento do número de furos, que por sua vez representa um aumento da área total da secção dos orifícios de injeção, provoca a queda da velocidade dos gases no bico aspersor, aumentando o tamanho médio das bolhas e diminuindo a distância atingida pelo jato no líquido (observação qualitativa). Uma fotografia em detalhe do bico aspersor cônico, e do respectivo padrão de bolhas formado, pode ser observada na figura 4.24.

Constatou-se que o aumento do número de furos poderia proporcionar, por um lado, a redução do desgaste dos bicos aspersores com um único furo. Por outro lado, contudo, provocava aumento no tamanho das bolhas e redução do

tempo de residência. Em outras palavras, aumentando-se o diâmetro do furo, ou o número de furos, é necessário um aumento correspondente da vazão, para que o padrão do jato seja mantido. Contudo, haveria necessidade do emprego de vazões de gases muito elevadas, o que está limitado pelo problema da altura do reator e arraste de sal. Além disso, o aumento do número de orifícios aumenta a vida útil do bico aspersor, mas não impede o seu desgaste.



Bico da figura 4.21
desgastado pelo
uso

Figura 4.23 - Diferentes concepções desenvolvidas de bicos aspersores.

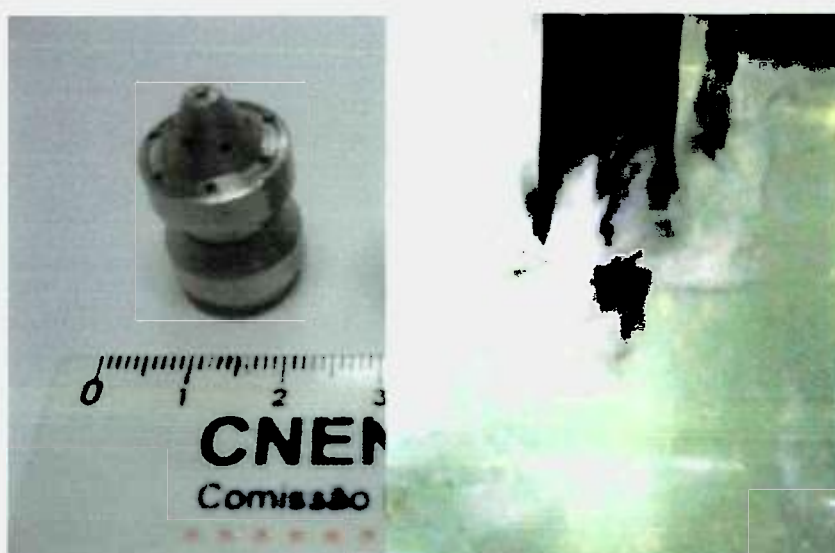


Figura 4.24 - Bico aspersor cônico, com 7 furos para introdução da mistura resíduo – gás de arraste, e respectivo padrão de bolhas.

Foi possível prever, com base nas observações qualitativas proporcionadas pelos testes em água, que o bico cônico, com maior área de secção dos respectivos furos de injeção, apresentaria um resultado pior em termos da presença de fragmentos moleculares, já que o diâmetro das bolhas aumentou e a distância do jato de bolhas no sal diminuiu, com conseqüente redução no tempo de residência.

Testes reais de decomposição de resíduos foram realizados com as duas concepções de bico aspersor. De fato, a adoção de maior número de furos no bico aspersor reduziu o desgaste. Contudo, foram confirmadas as previsões baseadas nas observações realizadas com água, quanto ao resultado da decomposição térmica. Isto será apresentado no próximo capítulo deste documento.

Estas previsões, proporcionadas pelos testes na água, foram de extrema valia para compreender os fenômenos envolvidos e aprimorar o projeto do dispositivo de injeção. Embora não traduzidas em grandezas, estas observações possibilitaram uma análise do comportamento das diferentes configurações de bico aspersor, para diferentes vazões de ar. Ainda que realizadas a partir de resultados qualitativos, já que não dispomos de meios para medir o tamanho das bolhas, permitiram prever que a eficácia do processo de decomposição seria prejudicada à medida que os diâmetros dos furos do bico aspersor aumentassem. Com isso, foi possível aumentar a eficácia da oxidação e reduzir, tanto quanto possível, o desgaste do bico aspersor.

Para manter um diâmetro suficientemente pequeno dos furos do bico aspersor e, ao mesmo tempo, solucionar o problema do seu desgaste acentuado, foi tentado o uso de um inserto cerâmico no bico, como alternativa a um inteiramente metálico. Na figura 4.25, são apresentadas fotografias de um bico aspersor, em montagem, dotado de inserto de alumina, e a lança montada com bico aspersor com inserto de alumina de alta pureza e dois furos paralelos.

Na figura 4.20, mostrada anteriormente, pode ser observado um desenho esquemático do bico dotado de um inserto cerâmico. O uso de inserto cerâmico, que pode ser, por exemplo, de alumina ou zircônia, permite aumentar

significativamente a vida útil do bocal aspersor, reduzindo o desgaste provocado pela passagem dos gases. O inserto pode ser dotado de um ou mais furos (canais) com diâmetro adequado, sendo fixado ao bico por meio de um pino soldado. Este tipo de lança, embora testado em contato com o sal, com injeção de diferentes vazões de ar e oxigênio, não chegou a ser utilizado em testes de decomposição de resíduos.

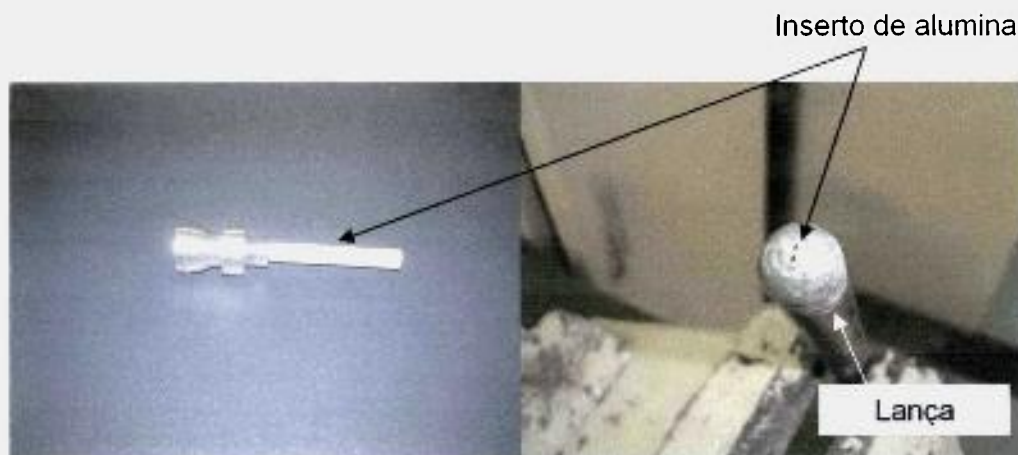


Figura 4.25 - Bico aspersor sendo montado com inserto de alumina (esquerda) e lança com bico aspersor com inserto cerâmico dotado de dois furos.

4.1.4 Sistema de amostragem

Embora o desenvolvimento dos procedimentos de coleta e de análise de amostras não estivesse previsto no plano de trabalho, parte importante das atividades concentrou-se no aperfeiçoamento do sistema de amostragem dos gases liberados no processo. Deve ser destacado que não havia metodologia implantada, nos laboratórios utilizados, quanto aos procedimentos de coleta de amostras e análise de gases, resultantes da emissão de processos de decomposição térmica.

O sistema de amostragem evoluiu à medida que aumentou a compreensão de alguns fenômenos envolvidos no processo e em decorrência da necessidade de obter maior confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados. Basicamente, o procedimento de amostragem passou por cinco estágios. Para possibilitar as mudanças nestes procedimentos, houve as correspondentes alterações do equipamento, no que diz respeito ao sistema de coleta de amostras necessário. Estes estágios são enumerados em seguida:

1. Retenção de amostras em ampolas de aço removíveis, colocadas em um “by pass” na linha de exaustão dos gases do processo;
2. Retirada das amostras por meio de seringa cromatográfica diretamente da linha de exaustão, através de um septo de borracha;
3. Retenção dos compostos presentes nos gases da exaustão, dissolvendo-os em um solvente contido numa coluna de vidro;
4. Retenção dos compostos por adsorção em uma resina (XAD-4) e a posterior eluição desta com um solvente (n-hexano);
5. Retirada de uma alíquota de gases em um balão de aço – “canister” – previamente evacuado.

4.1.4.1 Retenção de amostras em ampolas de aço removíveis

O sistema de coleta de amostras foi concebido inicialmente com o uso de uma derivação dos dutos de exaustão - “by-pass”, válvulas e ampolas de aço removíveis. Em tese, o volume pré-estabelecido das ampolas permitiria retirar sempre, ou seja, em cada experimento, a mesma alíquota dos gases da exaustão – 0,250 L. Este método se mostrou pouco prático, em razão das dificuldades de remoção das ampolas da linha e de problemas de vedação, provocados pelos freqüentes apertos das conexões. Também foi constatada a dificuldade de transferir o conteúdo das ampolas para o cromatógrafo. Com isso, o método foi abandonado ainda na fase preliminar de testes com o equipamento. Na figura 4.26, pode ser observado o conjunto das ampolas e válvulas.

4.1.4.2 Retenção de amostras por meio de seringa cromatográfica

O método desenvolvido a seguir baseava-se exclusivamente na retirada de uma alíquota, por meio de uma seringa cromatográfica, dos gases provenientes da decomposição do resíduo. Nestes testes de queima, foram retiradas amostras dos gases da exaustão em intervalos de tempo regulares, por meio de um septo de borracha, acoplado à linha de gases, no qual era introduzida a agulha da seringa de amostragem, como pode ser observado na figura 4.27.



Figura 4.26 - Ampolas de aço para coleta de amostra de gases (esq.) e montagem na derivação da linha de gases (dir.).



Figura 4.27 - Retirada de amostra de gases por meio do septo na linha de exaustão (esquerda) e respectiva seringa.

Os gases resultantes do processo de decomposição do resíduo, após saírem do reator, passaram primeiro por um "trap" para redução da temperatura (resfriado por meio de circulação de água). Nos testes preliminares, amostras resultantes da queima de óleo de soja e óleo de soja diluído com querosene foram analisadas em termos da eficiência da queima, com o emprego do Cromatógrafo a Gás Varian 3400 FID, com detector de ionização de chama. Empregando estes métodos de amostragem e de análise, foram realizados testes

em diferentes condições de processo. Posteriormente, para as análises, foi utilizado o cromatógrafo de gases acoplado ao espectrômetro de massas (cromatógrafo Varian Star 3400 série CX acoplado a um espectrômetro de massas Varian Saturn 3).

Em ambos os casos, as análises sempre foram realizadas imediatamente após a coleta da amostra. Toda análise foi precedida por um teste em branco, isto é, injetava-se no equipamento o mesmo volume da amostra, porém constituído apenas de ar, estabelecendo-se desta forma o "background" ou, daqui por diante, o BG do aparelho. Este BG era obtido imediatamente antes da introdução das amostras reais, isto é, obtidas em uma determinada condição de queima. Os equipamentos utilizados para realização das análises e o procedimento de injeção da amostra, podem ser observados na figura 4.28. O procedimento de coleta das amostras utilizou seringas de vidro com capacidade de 10, 30 e 50 μL .

Durante os testes subseqüentes, realizados segundo este método de amostragem, foi percebido um problema de reprodutibilidade. Uma das razões levantadas foi a alíquota de gases muito pequena, insuficiente para uma amostragem confiável. Em outras palavras, as seringas cromatográficas utilizadas (10, 30 e 50 μL) tinham uma capacidade insuficiente para que fosse obtida uma amostra representativa. A tentativa de utilizar seringas cromatográficas de maior capacidade (superior a 50 μL) esbarrou em duas dificuldades: entupimento das agulhas com maior diâmetro interno, provocado pela entrada de material do septo (borracha nitrílica) existente na linha de gases; impossibilidade de introduzir agulhas de maior diâmetro no sistema de injeção do CG/MS (agulhas com diâmetros externos maiores que o diâmetro do canal de injeção do aparelho).

Em ambos os casos, a análise dos gases da exaustão ficou impossibilitada. Outra limitação do método utilizando seringas estava relacionada a um intervalo de coleta muito curto, em relação à duração do experimento, já que a coleta era quase instantânea em testes de oxidação com duração de 10 minutos. Em virtude destes problemas, verificou-se que alguns compostos presentes nas emissões poderiam não ser identificados por este método.

Este método de amostragem criava uma outra dificuldade, já que a introdução da amostra, no equipamento analítico, tem de ocorrer imediatamente após a sua coleta. Sendo assim, o equipamento analítico tem de estar disponível durante todos os experimentos. Os testes de decomposição de resíduos, portanto, só podiam ser realizados quando houvesse esta disponibilidade, o que limitava os experimentos a somente um dia por semana, na melhor das hipóteses.

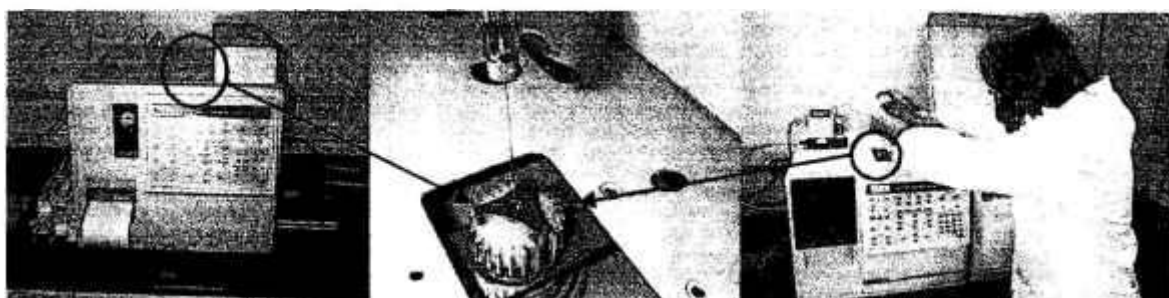


Figura 4.28 - Cromatógrafo a gás Intralab 3000 do tipo FID (esquerda) e cromatógrafo Varian Star 3400 série CX / espectrômetro de massas Varian Saturn 3 - CG/MS (direita); no centro introdução de amostra por meio do septo existente nos aparelhos.

4.1.4.3 Retenção de amostras por meio de borbulhamento dos gases em solvente

De maneira a melhorar a reprodutibilidade dos testes e a permitir a realização de um maior número de ensaios, foi tentado um procedimento de amostragem diferente. De um lado, procurou-se adotar um método que retivesse os compostos presentes nos gases (compostos formados e/ou não decompostos completamente) liberados durante todo o experimento, concentrando-os em um solvente que pudesse ser diretamente injetado no equipamento de análise. Também estava entre os objetivos permitir o armazenamento das amostras coletadas, possibilitando não somente a desvinculação dos testes de processo em relação à disponibilidade simultânea do equipamento analítico, mas também a execução das análises em outros equipamentos. A solução destes problemas permitiria a realização de maior número de testes, com melhor aproveitamento do tempo.

Foram executadas algumas modificações no equipamento, mais especificamente no sistema de exaustão, para permitir que os gases liberados borbulhassem em uma coluna contendo um solvente orgânico utilizado em cromatografia gasosa e repleta de anéis de Raschig. Os anéis de Raschig foram utilizados para aumentar o tempo de contato entre os gases da exaustão e o solvente, com o objetivo de reter, no solvente, os compostos eventualmente presentes. Uma alíquota do solvente seria então diretamente analisada no CG/MS. Os solventes testados foram o trimetilpentano e o n-hexano. Na figura 4.29 pode ser observado o sistema desenvolvido.

Contudo, o volume de gases variava de 50 a 100 L.min⁻¹, sendo muito grande para a quantidade de solvente utilizado, 30 mL. Este volume de gases, passando pela coluna, evaporava ou arrastava o solvente. Para contornar este problema, foi construído um “by pass”, sendo introduzida na coluna apenas uma fração dos gases da exaustão. Esta vazão era controlada por meio de um rotâmetro. Desta forma, poderiam ser correlacionadas as quantidades de compostos presentes nas amostras analisadas e as quantidades totais presentes nos gases liberados no processo.

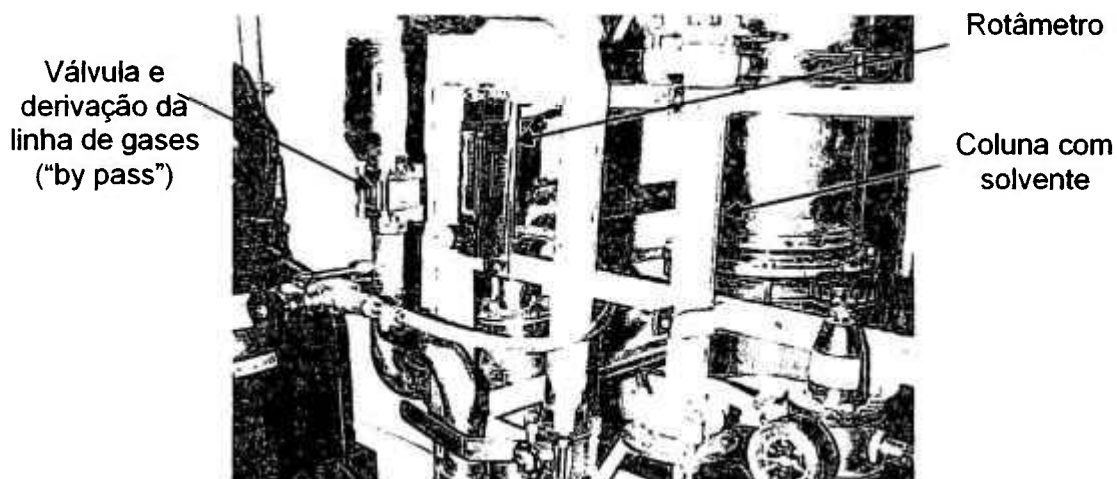


Figura 4.29 - Sistema de coleta de amostras por meio de absorção em solvente orgânico.

Foram realizados testes preliminares com diferentes tempos de duração do borbulhamento. Após o borbulhamento, uma alíquota de 50 µL era retirada com seringa cromatográfica e injetada diretamente no CG/MS. Inicialmente foram testados volumes de 10 e de 30 µL, que não apresentaram boa

resposta. Este método não apresentou os resultados esperados, já que o solvente absorve uma parcela muito pequena dos compostos eventualmente liberados.

4.1.4.4 Retenção de amostras por meio de adsorção dos gases em resina

O insucesso do sistema de borbulhamento dos gases levou à busca de um método mais elaborado. Em consultas bibliográficas anteriores, havia sido identificado um método utilizado pela “*EPA – U. S. Environmental Protection Agency*”, para coleta de amostras de fontes estacionárias, tais como incineradores e caldeiras. Trata-se do *Method 0010 – Modified Method 5 Sampling Train* [64]. O método não fora adotado na ocasião, porque utiliza um equipamento de coleta de amostra não disponível. Trata-se de equipamento padronizado e comercializado nos Estados Unidos, mas não havia perspectivas de aquisição.

Contudo, considerou-se que, para o desenvolvimento de um processo, como é o caso, seria viável adotar algumas simplificações no método, mantendo-se sempre que possível seus aspectos mais importantes. Cabe lembrar que o método utilizado pela EPA, assim como o equipamento de amostragem, tem como finalidade a qualificação de instalações industriais de decomposição de resíduos, com exigências e recursos muito maiores.

Para possibilitar a coleta das amostras baseada no método mencionado acima, foi desenvolvido um amostrador de Teflon[®], com furos de 0,8 mm de diâmetro, no qual é colocada uma quantidade definida de uma resina, no caso Amberlite[®] XAD4. O material foi produzido pela Röhm & Haas Co. e fornecida pela Sigma-Aldrich. Esta resina é um adsorvente polimérico com elevada área de superfície específica ($\geq 750 \text{ m}^2/\text{g}$) e que possui uma estrutura macrorreticular constituída de uma fase polimérica e uma rede de poros, ambas contínuas [65]. Ela é indicada para adsorver compostos orgânicos voláteis provenientes de fluxos de vapores, entre outras aplicações, podendo ser reutilizada em ciclos repetidos, após lavagem adequada. O amostrador, contendo uma massa pré-determinada da resina (previamente lavada, seca em estufa e

pesada), é posicionado no interior de um duto de exaustão dos gases provenientes da decomposição térmica.

Nesta configuração, todo o volume de gás gerado durante todo o experimento passa através do amostrador sendo, portanto, colocado em contato com a resina. Finalmente, a resina é removida do amostrador e eluída com um volume pré-determinado do solvente n-hexano. Após um período de testes preliminares, foram estabelecidos 2,0 gramas de resina e um volume de 10 mL do solvente para cada amostra. O tempo de duração de cada experimento foi estabelecido em dez minutos. Durante este período, todo o gás passou através do amostrador contendo a resina. Do volume de 10 mL de n-hexano resultante da eluição, uma alíquota de 10 μ L foi retirada com uma seringa cromatográfica e injetada diretamente no CG/MS.

Com este procedimento, embora adaptado e simplificado a partir dos métodos adotados pela EPA, o método de coleta de amostras foi aprimorado, uma vez que todo o gás liberado é colocado em contato com a resina, em vez de uma pequena quantidade de gases retirada instantaneamente. Embora a EPA utilize massas maiores de resina (30 gramas), somente uma fração em volume relativamente pequena das emissões das chaminés passa pelo amostrador. Além disso, fontes estacionárias industriais liberam pelas chaminés volumes de gases da ordem de centenas, ou mesmo milhares, de m^3 por minuto. Por razões de economia, e por se tratar de amostragem voltada ao desenvolvimento de um processo (não é uma certificação), realizado em pequena escala, houve uma redução da quantidade dos materiais utilizados.

A resina fornecida é previamente lavada com metanol em uma coluna de vidro conforme pode ser observado na figura 4.30. Um chumaço de algodão de uso farmacêutico é posicionado no fundo da coluna antes do carregamento com a resina. São realizadas três operações de lavagem. Para cada cem gramas de resina (seca) foram utilizados três litros de metanol para lavagem (1 litro por operação). Por meio do registro da coluna, foi controlada a saída do metanol, de forma que ocorresse por gotejamento. Após a lavagem, a resina foi seca em estufa a 80°C por 24 horas. O metanol foi armazenado após a lavagem.



Figura 4.30 - Lavagem da resina XAD-4 com metanol em coluna de vidro.

Para realização de um experimento de decomposição de resíduo, o amostrador, contendo uma massa predefinida de resina, é posicionado no interior de um tubo em forma de “U”, pertencente a uma derivação do duto de exaustão dos gases provenientes da decomposição térmica. Para evitar a perda de parte da resina por arraste pelos gases, um pedaço de tela de aço inoxidável com 400 malhas por polegada² (400 Mesh) é fixado na parte interna da tampa (sentido da saída dos gases). Nesta configuração, todo o volume de gás gerado passa através do amostrador, sendo, portanto, colocado em contato com a resina. O tempo de duração dos experimentos (10 minutos) foi controlado a partir do momento em que é iniciada a introdução do resíduo no reator. Neste momento, os gases de arraste e do oxidante já estavam sendo introduzidos no banho salino, com as respectivas vazões ajustadas e estabilizadas.

No momento de início da introdução do resíduo, a válvula da derivação da linha de gases (“*by pass*”) é aberta e uma válvula na linha normal é fechada, direcionando todo o volume de gases para o amostrador. Após a conclusão do experimento, a resina é removida do amostrador, sendo imersa em um volume predeterminado do solvente n-hexano. Na figura 4.31, pode ser observado o amostrador de Teflon[®]. Já nas figuras 4.32 e 4.33, observa-se o seu posicionamento nos dutos de exaustão e o “*by-pass*” que permite direcionar os gases para o amostrador.

A reprodutibilidade dos resultados obtidos com a adoção do novo método melhorou. Com a eluição da resina pelo solvente foram identificados

compostos, no CG/MS, não identificados anteriormente, em condições de processo semelhantes, com os outros métodos de amostragem. No método desenvolvido, é injetada no equipamento de análise uma alíquota de 10 µL retirada dos 10 mL de n-hexano utilizados para extração (eluição da resina). O método possibilitou a identificação dos compostos que são adsorvidos pela resina durante toda a duração do experimento, resultando na sua acumulação. Foram realizados testes segundo este método de amostragem com o dicloroetano, com diclorodifluormetano e com tolueno. O método permitiu a comprovação da presença de hidrocarbonetos que não foram constatados anteriormente (método de amostragem anterior), provenientes da recombinação molecular. Procurou-se sempre realizar as análises no CG/MS no mesmo dia da realização do experimento. Quando não injetadas imediatamente, as amostras de solvente, após a eluição, foram armazenadas em congelador a temperaturas de -18°C .

Surgiram então alguns questionamentos quanto à confiabilidade do método. De fato, seria necessário comprovar, por exemplo, que a massa de resina é suficiente para reter os compostos presentes (ou seja, não é saturada durante o experimento); que a retenção dos principais fragmentos não sofre interferência da eventual adsorção de outros compostos liberados pelo processo (como, por exemplo, a água); que a extração dos compostos retidos na resina, pelo n-hexano, é completa com os parâmetros utilizados no teste (tempo, volume do solvente e temperatura).

Além disso, há outras questões, como: definição de quais compostos seriam adsorvidos pela resina Amberlite® XAD4 e quais não seriam; quais as condições adequadas para eventual estocagem da amostra, de forma a não perder compostos voláteis eventualmente presentes? Há interferência da água?

Para verificar se parte dos compostos não era adsorvida pela resina, foi preparado um segundo amostrador de Teflon®. O “by pass” construído em forma de “U” permite a colocação de um amostrador na entrada e outro na saída.

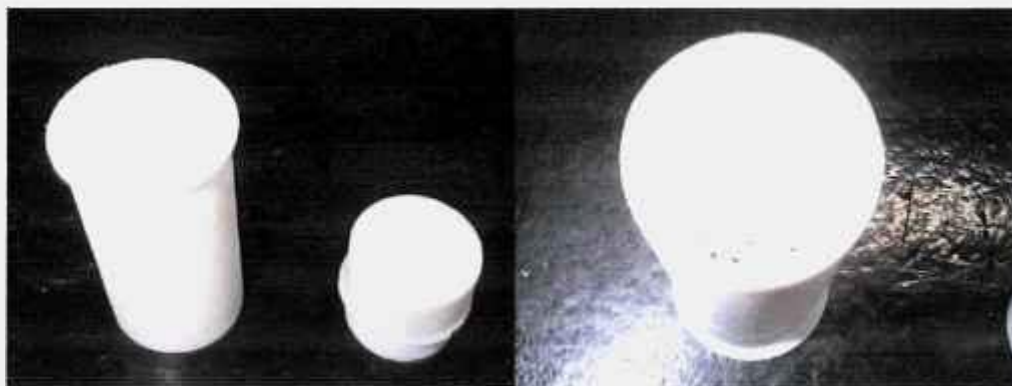


Figura 4.31 - Amostrador de Teflon® e respectiva tampa perfurada (esquerda) e vista inferior com os furos passagem dos gases (direita).



Figura 4.32 - Posicionamento dos amostradores de Teflon® (esq.), na entrada e saída do "U" do sistema de amostragem (dir.).



Figura 4.33 - "U" removível, onde são colocados os amostradores (esq.); válvulas e "by-pass" para direcionar os gases para o amostrador (direita).

Foram colocados 2 gramas de resina em cada amostrador, posicionando-os como pode ser observado na figura 4.32, realizando-se um experimento de decomposição térmica para verificar se a quantidade de compostos retidos no segundo amostrador era relevante. Ambas as amostras foram eluídas e as respectivas alíquotas injetadas no CG/MS. Os resultados serão discutidos nas próximas seções.

Embora a massa de resina utilizada – 2,0 gramas - tivesse uma elevada área de superfície, ou seja, cerca de 1500 m², o que implica numa capacidade de adsorção elevada, também se questionou se esta massa seria suficiente. Para verificar se a capacidade de adsorção da resina não seria ultrapassada, foram realizados testes em condições adversas, ou seja, testes com quantidades de oxigênio deliberadamente hipoestequiométricas, de forma que houvesse a liberação de compostos orgânicos em quantidades muito maiores que as usuais. Na prática, a capacidade de retenção foi verificada, demonstrando-se que quantidades muito maiores que as usuais do processo foram adsorvidas pela resina. Foi determinada, por eluição e análise no CG/MS, a retenção de compostos na ordem de centenas e milhares de µg g⁻¹. Em outras palavras, a massa de resina não é saturada em condições normais.

Após os testes anteriores, o primeiro amostrador (considerando-se o sentido de passagem dos gases) passou a ser utilizado para reter parte da água presente nos gases da exaustão. Embora a resina seja hidrofóbica, o amostrador foi utilizado para acomodar 10 gramas de sílica gel, cuja função foi a retenção da água formada pela reação de oxidação dos resíduos, evitando-se uma eventual interferência na capacidade de adsorção da resina. A cada teste, a sílica gel, assim como a resina do segundo amostrador, era substituída.

4.1.4.5 Retirada de amostras de gases em balão de aço – “canister”

Em conseqüência das dificuldades e dos insucessos anteriores ao uso do método de adsorção em resina, foi desenvolvido, simultaneamente com o sistema anterior, um método alternativo que utiliza balões, ou frascos, de aço inoxidável para a coleta das amostras. O desenvolvimento simultâneo ocorreu pela necessidade de adoção de um método prático e confiável de retirada de

amostras e em razão das incertezas, naquele estágio, quanto ao sucesso do método de adsorção em resina.

Neste método, os balões ou “*canisters*”, com 6 L de capacidade à pressão atmosférica, são previamente evacuados. Os “*canisters*” são limpos, previamente a cada coleta de amostras, em um equipamento especialmente desenvolvido que aquece, purga com gás inerte e evacua o recipiente. Uma vez conectado à linha de exaustão de gases, a retirada das amostras ocorre pela abertura da válvula do balão. Em razão do vácuo no interior do balão e da pressão da linha de exaustão (ligeiramente acima da atmosférica), os gases preenchem o recipiente até que a sua pressão iguale a da linha.

A linha de exaustão do equipamento foi alterada, soldando-se uma derivação. Esta é constituída de uma válvula agulha, um tubo flexível de Teflon[®] e uma conexão rosqueável, compatível com a válvula do balão. Na figura 4.34, pode ser observada a coleta de amostras segundo este método.

Foram realizados testes preliminares para verificar a operacionalidade do sistema e detectar eventuais problemas. O procedimento de coleta de amostras foi idêntico ao descrito para o caso da amostragem com resina. Para evitar problemas de degradação da coluna do CG/MS pela presença de água, foi mantido o amostrador com sílica gel.

As amostras foram recolhidas no modo denominado instantâneo. Como consequência, ocorreu um problema nos testes iniciais, que foi o arraste de partículas, provavelmente de fuligem, para o interior do “*canister*”. Estas partículas estavam aderidas à parede dos dutos de exaustão e foram, provavelmente, resultado dos testes em condições adversas (hipostequiométricas). Em razão do vácuo relativamente alto do recipiente, do volume relativamente grande de amostra retirado e da vazão elevada (relação entre o volume da amostra/tempo de coleta), ocorreu o arraste. O problema foi detectado quando a amostra foi introduzida no cromatógrafo gasoso Varian 3800 com FID, acoplado a um espectrômetro de massas Varian Saturn 2000 do Laboratório de Química Atmosférica do CQMA, quando partículas de fuligem possivelmente existentes no “*canister*” foram arrastadas para a coluna do aparelho, provocando a necessidade

de purgá-la por várias horas com nitrogênio, para sua limpeza. Para evitar que partículas de sal ou de fuligem, presentes na linha, fossem aspiradas pelo balão, o "U" de aço inox foi substituído por um filtro HEPA (*"High Efficiency Particulate Absorber"*), instalado na derivação da linha (*"by pass"*).

Contudo, o método foi reavaliado, já que é utilizado para coleta de amostras atmosféricas, para análises de elementos-traço. A grande capacidade do *"canister"* (6 L) é adequada para que amostras representativas de compostos poluentes, presentes na atmosfera em quantidades muito pequenas, possam ser coletadas (análises de elementos-traço). Para os propósitos deste trabalho, a capacidade do recipiente é muito grande, além de ser caro. Por estas razões, foram construídas 2 ampolas de aço inoxidável com capacidade de 0,250 L para coleta de amostras do processo, como pode ser visto na figura 4.35. Para limpeza das ampolas, estas são evacuadas sob aquecimento com auxílio de um pequeno forno de aquecimento resistivo. Na mesma figura também pode ser observada bomba de vácuo mecânica para evacuação de uma ampola acoplada.

A principal dificuldade quanto ao emprego deste método seria a necessidade de utilizar outro equipamento analítico, diferente do que foi utilizado durante os experimentos. O equipamento citado acima dispõe de sistema eletrônico para controle do volume injetado na coluna cromatográfica do espectrômetro, sendo adequado à transferência do conteúdo dos *"canisters"*, ou das ampolas construídas. Dessa forma, a amostra é analisada diretamente na fase gasosa. Trata-se do equipamento dinâmico para diluição de amostras – multicalibrador – da marca *Thermo Environmental Instruments Inc.*, modelo 146C *Dynamic Gas Calibrator*. Contudo, este sistema eletrônico não está disponível, nem pode ser adaptado, segundo informações obtidas com o fornecedor do equipamento, ao cromatógrafo Varian Star 3400 série CX acoplado a um espectrômetro de massas Varian modelo Saturn 3, utilizado na maioria dos testes. Como o equipamento do Laboratório de Química Atmosférica é dedicado a projetos de outra natureza, como análises-traço, o método desenvolvido não chegou a ser adotado. No entanto, constituiu uma alternativa importante, para uso futuro, e caso o emprego de adsorção em resina não tivesse proporcionado os resultados esperados.



Figura 4.34 - Balão de aço (esq.), derivação da linha e válvula (centro) e retirada de amostra (dir).



Figura 4.35 - Ampolas para coleta de amostras e bomba de vácuo (esq.); forno resistivo para limpeza das ampolas (dir.).

4.1.5 Configuração final do equipamento

Como foram realizados diversos aperfeiçoamentos nos diferentes sistemas que compõem o equipamento para oxidação em sais fundidos, cabe aqui destacar o estágio final atingido para propósitos deste programa. Sem dúvida, outros aperfeiçoamentos são possíveis, já sendo vislumbrados alguns, como o já citado aumento da altura do reator para evitar oclusões nas linhas de gases, causados pela solidificação de sal. Contudo, os prazos que devem ser

cumpridos em um trabalho de doutorado impõem a interrupção destes aperfeiçoamentos.

Já foram descritos em maior detalhe o vaso do reator, o sistema de aquecimento, a lança de injeção e o sistema para coleta de amostra de gases. Além destes, os principais sistemas que compõem o equipamento são:

- Sistema pressurizado com ar comprimido para alimentação de líquidos, dotado de reservatório com controle de pressão e de rotâmetro para controle da vazão do resíduo;
- Sistema de introdução de ar comprimido e oxigênio, dotado de rotômetros para controle de vazão e manômetros, para identificar eventuais perturbações no processo;
- 2 “traps” para retenção de H₂O, de sal e condensação de mercúrio, sendo um resfriado por circulação de água em sistema fechado;
- Chuveiro com sistema de recirculação e coluna de lavagem com anéis de Raschig, para retenção de mercúrio - controle de emissões;
- Um sistema de exaustão, tipo coifa, para emissão segura dos gases liberados.

A introdução do resíduo no reator foi realizada com auxílio de um reservatório pressurizado com ar comprimido. O reservatório consiste de um tanque de aço inoxidável com capacidade de 12 litros. A pressão é controlada por um manômetro acoplado ao tanque. O líquido é captado por um tubo “pescador” e passa por um rotâmetro para líquidos da marca Omel, para controle da vazão do resíduo. Esse rotâmetro deve ser calibrado para cada líquido diferente utilizado e a vazão é medida em kg.h⁻¹. A figura 4.36 é uma fotografia do sistema desenvolvido para alimentação do resíduo no reator de sais fundidos.

Os sistemas de alimentação de resíduos, amostragem e lavagem, bem como os controles e os instrumentos foram montados em uma estrutura suporte de aço, conforme pode ser observado na figura 4.37. A montagem de todo o sistema foi realizada sob uma coifa para exaustão dos gases e para captar eventuais vazamentos. Na figura 4.38 é apresentada o sistema montado sob a coifa de exaustão.



Figura 4.36 - Sistema pressurizado para alimentação do resíduo no reator.



Figura 4.37 - Chuveiro para lavagem de gases (esq.); "trap" de H₂O e sal, coluna de lavagem e rotômetros para controle da vazão de ar e O₂ (dir.).



Figura 4.38 - Fotografia do sistema montado sob coifa de exaustão.

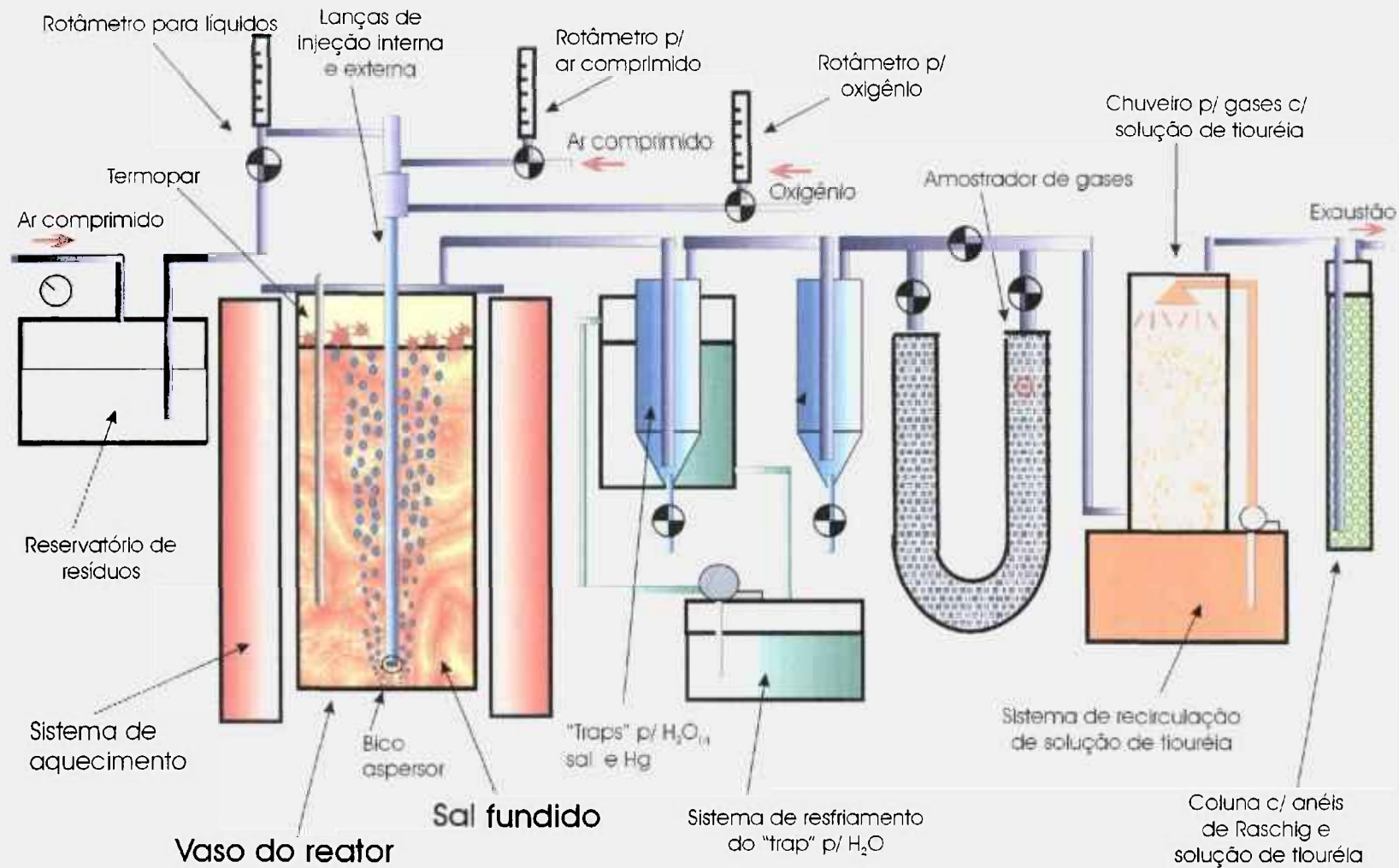
Na figura 4.39 é apresentado um desenho esquemático com os principais sistemas que compõem o equipamento em sua última configuração. É importante destacar esta configuração, uma vez que houve diversos estágios evolutivos anteriores. Já na figura 4.40, é mostrado um fluxograma mecânico e de instrumentação do equipamento desenvolvido.

4.1.6 Protótipo 3 - reator de dimensões reduzidas

No decorrer dos experimentos de oxidação de resíduos, houve necessidade de ampliar o vaso do reator, como já foi mencionado, adequando as dimensões do sistema aos equipamentos de medição disponíveis. Contudo, como o volume da solução no sistema de lavagem de gases do reator principal é relativamente grande (cerca de 25 litros), dificultando o estudo das condições de retenção do mercúrio, também foi verificada a necessidade da montagem de um sistema de dimensões reduzidas, de forma a manusear as menores quantidades possíveis deste elemento e, se possível, encapsulando o equipamento no interior de uma caixa-de-luvas.

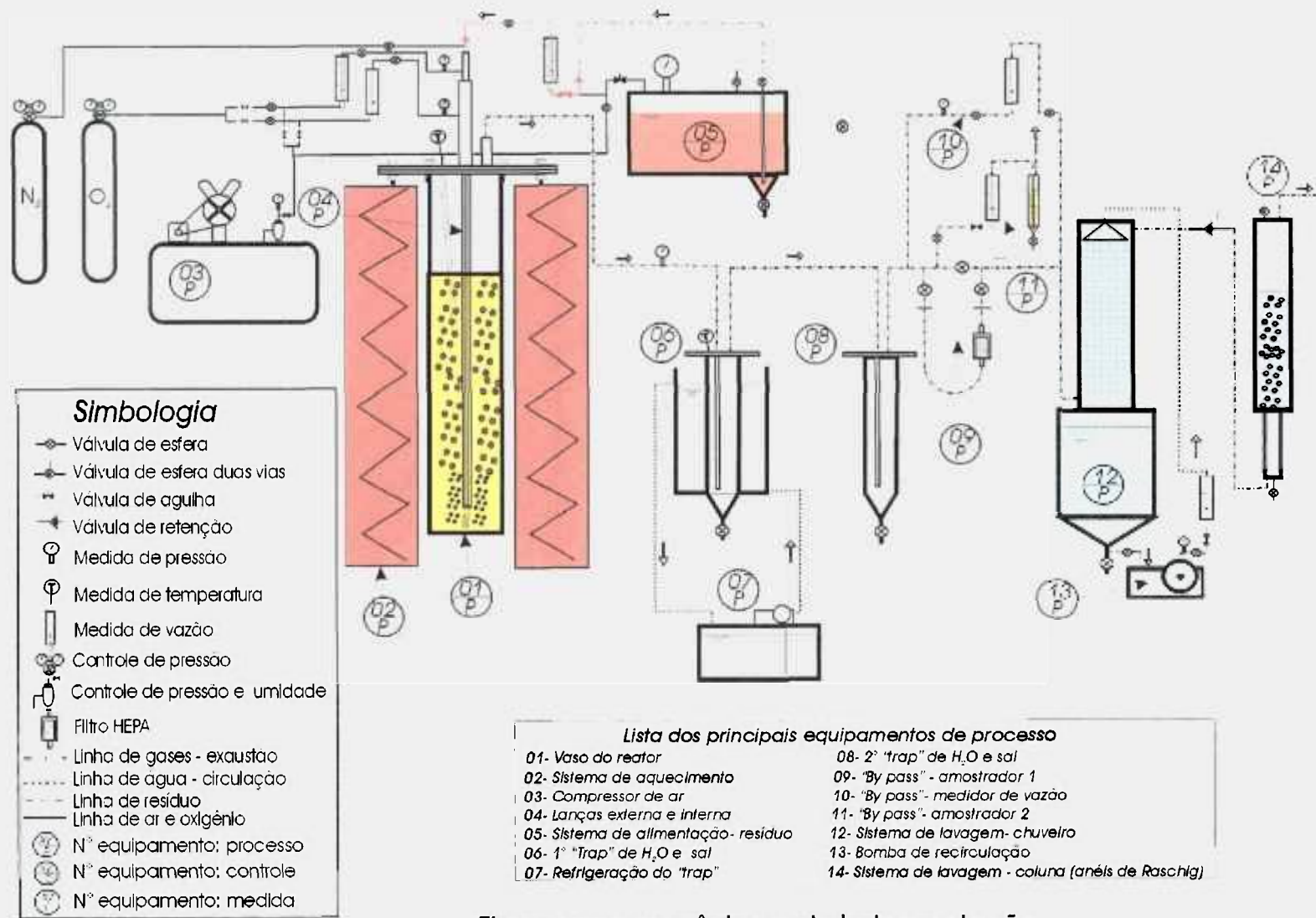
Estes cuidados decorrem dos riscos à saúde provenientes da ingestão / inalação de mercúrio e da grande dificuldade de controlar escape inadvertido deste metal para o ambiente do laboratório, em especial quando da utilização de temperaturas elevadas. A opção pela montagem de um equipamento de pequenas dimensões teve por objetivo aumentar a segurança quanto ao manuseio do material, mas também facilitar a detecção do mercúrio no sal e/ou no sistema de condensação. Evitar-se-ia, tanto quanto possível, a introdução de erros nas medidas, decorrentes de mercúrio não contabilizado, problema agravado em um equipamento de maiores dimensões. Com estes testes seria possível determinar se o sal retém mercúrio dissolvido ou precipitado, na forma de óxido.

Foi montado um sistema auxiliar, com um reator de Alloy 600® com dimensões de 350 mm de altura, 75 mm de diâmetro interno e 6,35 mm de espessura. O sistema de aquecimento utilizado possui dimensões compatíveis com o vaso do reator e potência de 4 kW.



Sistema de oxidação em sais fundidos

Figura 4.39 - Desenho esquemático com os principais sistemas que compõem o equipamento de oxidação em sais fundidos.



Fluxograma mecânico e de instrumentação

Figura 4.40 - Fluxograma mecânico e de instrumentação do equipamento desenvolvido para oxidação em sais fundidos.

O sistema foi utilizado tanto para o estudo da retenção do Hg pelo sal, como para verificação da eficácia da solução de tiouréia para remoção do Hg dos gases de exaustão. Nas figuras 4.41, 4.42 e 4.43 são mostradas fotografias do equipamento.

A injeção de mercúrio no banho de carbonato de sódio a 950°C foi realizada com auxílio de ar comprimido e de mais dois sistemas de aquecimento auxiliares. O reservatório de aço inoxidável, que pode ser observado na figura 4.42, recebe uma quantidade pré-determinada de mercúrio. Um fluxo de ar com vazão controlada é pré-aquecido por meio de uma serpentina colocada no interior do forno de 2 kW. Dessa forma, o mercúrio é vaporizado de maneira gradual e injetado no banho salino, arrastado pelo ar. A mistura ar-vapor de mercúrio é injetada no sal em fusão por meio de uma lança de um único tubo e um bico de injeção na extremidade inferior da lança. Nesta lança foi utilizado e testado, nas condições usuais do processo quanto à temperatura e à composição do sal, um bico dotado de inserto cerâmico.

Já os gases e vapores, liberados após contato com o sal em fusão, passam por um "trap" de vidro, com serpentina, que é colocado no interior de uma cuba com água e gelo, condensando-se o vapor de mercúrio a mercúrio metálico. Nos testes preliminares, foi observado que parte do mercúrio, presente nos gases da exaustão na forma de vapor, após passagem pelo banho salino, condensava-se nos dutos, isto é, antes de chegar ao "trap" de condensação. Para evitar a condensação prematura do vapor de mercúrio eventualmente presente nos gases da exaustão, foi instalado um segundo sistema de aquecimento na linha, com potência de 0,5 kW. O objetivo dos testes foi verificar, também, se ocorre formação de óxido de mercúrio durante o resfriamento dos gases.

As vazões de ar comprimido foram controladas por meio de rotâmetro. Já as temperaturas da serpentina de pré-aquecimento do ar e do reservatório contendo mercúrio foram controladas com termopares do tipo K (cromel-alumel).



Figura 4.41 - Vaso do reator e sistema de aquecimento com potência de 4kW (esq.), lança e acoplamento (dir.).



Figura 4.42 - Sistema de pré-aquecimento do ar e reservatório de Hg (esq.), aquecimento dos gases para evitar condensação (dir.).



Figura 4.43 - Conjunto montado (esq.) e condensador em banho de água com gelo (dir.).

4.2 Experimentos de decomposição e de interação do mercúrio com o banho salino

Basicamente, o processo consiste na introdução de um resíduo orgânico, ou de uma substância que o simule, e uma quantidade de ar, ou ar enriquecido com oxigênio, no sal em fusão. Os reagentes formam bolhas de gases no interior do banho. Ao mesmo tempo, a injeção dos reagentes provoca o aparecimento de um regime turbulento no banho salino. Por hipótese, os constituintes do composto orgânico, tais como o carbono e o hidrogênio, reagem quimicamente com o oxigênio no interior do banho salino. Os produtos principais das reações, ou seja, H_2O e CO_2 , além de N_2 proveniente da injeção de ar, sobem através do sal fundido na forma de bolhas, sendo liberados para a atmosfera após passagem pelo sistema de exaustão do equipamento. Dependendo da composição do resíduo, outros eventuais constituintes do composto, tais como enxofre, fósforo, halogênios e metais, formam os sais ou óxidos, que serão retidos no banho respectivamente como carbonatos, sulfatos, fosfatos, nitritos/nitratos e haletos de sódio, além de óxidos dos metais.

Nos gases de exaustão podem estar presentes também moléculas do composto que não reagiram ou resultantes da combustão incompleta ou, ainda, da recombinação de fragmentos moleculares. Quanto menor a quantidade destas moléculas presente nos gases da exaustão, maior a eficácia do processo de decomposição do resíduo. Portanto, a análise dos gases da exaustão é a ferramenta fundamental utilizada neste trabalho para desenvolvimento e avaliação do processo. Por meio da identificação e, quando possível, da quantificação dos compostos orgânicos eventualmente presentes, associados à variação dos parâmetros de processo mais importantes, procurou-se compreender os fenômenos envolvidos.

Para análise de algumas propriedades do sal e do efeito deletério que alguns elementos presentes no resíduo provocam nessas propriedades foi utilizada uma balança termogravimétrica. Já a presença desses elementos no banho salino, foi determinada por fluorescência de raios-x. As análises de mercúrio no sal foram realizadas pela mesma técnica e em soluções aquosas

pelo equipamento ICP-OES, e também pelo equipamento de absorção atômica, eventualmente com o gerador de H.

A seguir, é apresentado um resumo dos parâmetros analisados durante os experimentos de decomposição de resíduos em sais fundidos:

Compostos utilizados para simular o resíduo:

- Óleo de soja (testes preliminares);
- Óleo de soja e de bomba de vácuo diluídos com querosene (testes preliminares);
- Dicloroetano;
- Diclorodifluormetano;
- Tolueno.

Parâmetros do processo:

- Temperatura do banho salino;
- Vazão do composto orgânico (resíduo);
- Vazão de ar e oxigênio (excesso em relação ao valor estequiométrico);
- Composição do banho salino;
- Altura de sal fundido (profundidade de injeção).

Métodos de coleta de amostras:

- Coleta em ampolas removíveis
- Coleta direta com seringa cromatográfica;
- Borbulhamento em coluna preenchida com solvente e anéis de Raschig;
- Adsorção dos gases em resina, eluição com n-hexano e análise deste;
- Coleta em balão evacuado.

Estudos complementares:

- Temperatura de decomposição do carbonato de sódio;

- Mudanças de propriedades do banho salino x mudança de composição;
- Avaliação da resina e elaboração de padrões de benzeno e tolueno;
- Precipitação de Hg em soluções aquosas com tiouréia;
- Retenção do mercúrio no sal.

Outros testes realizados durante o programa não estiveram ligados diretamente aos experimentos de decomposição dos resíduos, mas ao desenvolvimento do equipamento. Contudo, apenas para maior clareza, são apresentados abaixo os principais testes relacionados ao desenvolvimento do equipamento.

Parâmetros do equipamento:

- Definição das dimensões do vaso do reator;
- Desempenho dos materiais do reator e soldas X comportamento do sal;
- Geometria/configuração da lança de introdução da mistura ar-resíduo;
- Geometria dos dutos de exaustão e de coleta de amostras de gases;
- Materiais utilizados na lança: alumina, aço inox 304, Alloy 600[®].

Equipamentos utilizados nos testes:

- Protótipo 1 (reator 400 mm de altura e ~200 mm \varnothing externo);
- Protótipo 2 (reator 1000 mm de altura e ~200 mm \varnothing externo);
- Protótipo 3 p/ testes Hg (reator 400 mm de altura e ~ 80 mm \varnothing externo).

Nas tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os principais parâmetros dos experimentos realizados, respectivamente a temperatura do banho salino e o excesso de oxigênio em relação ao valor estequiométrico teórico.

Tabela 4.5 - Temperatura do banho salino - experimentos preliminares e experimentos rotineiros

| Composto | Temperatura (°C) | | | | | | | | | |
|----------------------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|--|
| | 870 | 900 | 930 | 950 | 960 | 990 | 1000 | 1020 | 1050 | |
| Experimentos preliminares | 870 | 900 | 930 | 950 | 960 | 990 | 1000 | 1020 | 1050 | |
| Óleo de soja | O | O | X | O | X | X | O | X | O | |
| Dicloroetano | X | O | O | O | O | O | O | O | X | |
| Experimentos rotineiros | 900 | | 930 | | 960 | | 990 | | 1020 | |
| Dicloroetano | | O | O | | O | O | | O | | |
| Diclorodifluormetano | | O | O | | O | O | | O | | |
| Tolueno | | O | O | | O | O | | O | | |

Obs.: legenda: O - realizado, X - não realizado.

Tabela 4.6 - Percentual do volume de oxigênio injetado em relação ao volume teórico necessário nos experimentos realizados.

| Composto | % de oxigênio injetado em relação ao volume de O ₂ estequiométrico teórico | | | | | | | |
|----------------------|---|--------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| | 90% * | 100%** | 110% *** | 120%*** | 130%*** | 150%*** | 180%*** | 250 %*** |
| Óleo de soja | O | O | O | O | O | X | X | X |
| Dicloroetano | X | X | O | O | O | X | X | X |
| Diclorodifluormetano | X | X | O | O | O | O | O | X |
| Tolueno | O | X | O | O | O | O | O | O |

Obs.: legenda: O - realizado, X - não realizado. Volumes estequiométricos de oxigênio específicos para cada composto.

* Subestequiométrico, ** Estequiométrico, *** Hiperestequiométrico.

4.2.1 Experimentos preliminares

Nesta fase do trabalho, utilizou-se óleo de soja para simulação do resíduo. Os testes realizados no primeiro protótipo tiveram caráter exploratório e não tiveram controle suficiente para permitir uma abordagem quantitativa dos resultados. Estes foram analisados subjetivamente com vistas ao comportamento geral da unidade e correção de problemas e introdução de aperfeiçoamentos nos sistemas.

4.2.2 Experimentos de decomposição de óleo de soja e de vácuo

Com a montagem do segundo protótipo, foi possível realizar experimentos de decomposição em condições muito mais controladas, ainda que não completamente satisfatórias. Para aperfeiçoar este protótipo e compreender melhor o processo, diversos testes foram realizados, tanto com emprego do óleo de soja, como de óleo de vácuo. Em virtude de alguns problemas com o CG/MS, os testes foram monitorados apenas por meio de cromatografia gasosa, utilizando-se um equipamento Intralab Mod. 3000 do tipo FID. Foi dada ênfase, neste estágio, aos resultados qualitativos da queima, em razão da indisponibilidade do espectrômetro de massa. Para obter-se uma resposta em termos quantitativos, ainda que aproximada, foram preparados alguns padrões para o cromatógrafo, a partir da diluição controlada de alguns compostos observados.

O procedimento consistiu em fixar a temperatura do banho salino em 950°C e, para uma vazão predeterminada do resíduo, variar as vazões relativas de ar e/ou oxigênio introduzidos no processo, mantendo-se a altura do banho salino de carbonato de sódio puro em 70 cm. Foi possível atingir índices de queima próximos de 100%, ao menos dentro dos limites de detecção das técnicas de amostragem e analítica então adotadas. Nestes testes, quando a decomposição ocorreu com quantidades hiperestequiométricas de oxigênio - cerca de 10 a 30% em excesso - foi identificada apenas a presença de quantidades que podem ser estimadas em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de n-alcenos. O procedimento de amostragem adotado utilizou seringas cromatográficas com capacidades volumétricas de 10, 30 e 50 μL .

4.2.3 Experimentos de decomposição de 1,2 dicloroetano

Nesta etapa, foi verificada a eficácia da decomposição térmica de dicloroetano – $(C_2H_2)_2Cl_2$ - (como simulador do resíduo) em carbonato de sódio puro, em consequência do excesso estequiométrico de oxigênio.

4.2.3.1 Amostragem com seringa cromatográfica

Esta fase correspondeu aos testes identificados como SRG01 a SRG12 e LAI0103 a LAI3103. Nestes testes de decomposição, as análises dos gases da decomposição dos resíduos passaram a ser realizadas em um cromatógrafo gasoso Varian Star 3400 série CX acoplado a um espectrômetro de massa Varian Saturn 3. Contudo, como limitação, o procedimento de amostragem adotado ainda utilizou seringas cromatográficas com capacidades volumétricas de 10 a 50 μ L.

Os compostos foram identificados em relação ao tempo de retenção dos mesmos na coluna cromatográfica do equipamento. Pôde ser constatada a presença de isômeros, entre os compostos liberados nos gases da queima em determinadas condições. A quantidade dos compostos presentes foi obtida em termos relativos, comparando-se as áreas dos picos de intensidade (obtidas dos respectivos cromatogramas) dos compostos presentes nos gases gerados no processo, já que não se dispunha dos respectivos padrões.

Os testes realizados permitiram a verificação dos diversos sistemas que compõem o equipamento. Estes primeiros procedimentos operacionais foram importantes, bem como o método de coleta de amostra desenvolvido, visto que forneceram subsídios, não só para avançar na compreensão de alguns fenômenos, mas para permitir a implantação gradual de procedimentos mais rigorosos.

4.2.3.2 Amostragem por borbulhamento

Para tentar contornar o problema da representatividade da amostragem retirada com as seringas cromatográficas, foi testado o borbulhamento em solvente orgânico. Estes testes, identificados como LAI3203 a LAI4403, foram realizados ainda com dicloroetano puro, como simulador de um resíduo organoclorado, e carbonato de sódio puro. Para verificação do método proposto, foi adotada uma simplificação dos testes. Foram realizadas duas séries de testes, com vazões do resíduo de, respectivamente, 12 e 18 mL.minuto⁻¹. Para cada série, foram estabelecidas vazões hiperestequiométricas de ar/oxigênio, estabelecendo-se a temperatura do banho salino em 900, 950 e 1000°C.

Foram executadas algumas modificações no equipamento, mais especificamente no sistema de exaustão, para permitir que os gases liberados borbulhassem em uma coluna contendo anéis de “Raschig” e o solvente. Os solventes utilizados foram o trimetilpentano e o n-hexano. Os anéis de Raschig tinham o objetivo de aumentar o tempo de contato entre os gases e o solvente. Como o volume de gases era muito grande para a quantidade de solvente, foi construído um “by pass” dotado de rotâmetro, sendo estabelecida uma vazão definida de gases no borbulhador (apenas uma fração dos gases de exaustão). O tempo de duração do borbulhamento variou entre 1 a 10 minutos. Após o borbulhamento, uma alíquota de 50 µL era retirada com seringa cromatográfica e injetada diretamente no CG/MS.

Este método não apresentou os resultados esperados e o procedimento foi descartado, visto que os testes de borbulhamento se mostraram inviáveis. Pelos resultados obtidos, utilizando-se o borbulhamento como método de coleta de amostras, o líquido só absorve parcela ínfima dos gases. Este método revelou-se muito pior do que a injeção da amostra de gás, cujo problema era a falta de reprodutibilidade. A análise dos espectros muito “limpos”, obtidos no espectrômetro de massas para os testes realizados, permitiram concluir que o solvente não absorvera a maior parte dos compostos presentes nos gases. Análises comparativas de resultados de testes anteriores confirmaram que, nas mesmas condições de processo, a amostragem com seringas cromatográficas tinha revelado a presença de um número maior de compostos.

O resultado positivo destes testes foi a introdução do conceito de reter e concentrar de alguma forma os compostos presentes nos gases da exaustão e, preferencialmente, durante toda a duração do experimento, de forma a melhorar a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados. Além de evidenciar o efeito dos parâmetros de processo, a intenção era evitar que os testes de queima só ocorressem quando o espectrômetro de massa estivesse disponível. Em outras palavras, a coleta por absorção em líquido, ou em sólido com posterior eluição, permitiu que os testes de queima fossem desvinculados do equipamento analítico, o que vinha ocorrendo e prejudicando sensivelmente o desenvolvimento das atividades (disponibilidade do equipamento apenas em um único dia na semana).

4.2.3.3 Amostragem por adsorção em resina

A partir do teste LAI4503 foi introduzido o uso da resina Amberlite® XAD-4. Os testes LAI4503 a LAI5103 foram utilizados para solucionar os problemas iniciais e ajustar o método, adaptando-o às condições do equipamento. Foi construído um “by pass” na linha de gases, de forma a permitir direcionar todo o fluxo de gases de exaustão para o amostrador de Teflon®, após o início da queima do resíduo. Para os testes de validação do método, foi confeccionado um segundo amostrador de Teflon®. O “by pass”, em forma de “U”, permitia a colocação de dois amostradores, respectivamente na entrada e na saída.

Nos testes iniciais, utilizaram-se 10,0 gramas de resina e ocorreram problemas de aumento da pressão interna do reator durante os experimentos. O aumento da pressão foi causado pela obstrução do amostrador e, conseqüentemente, do duto de saída dos gases, em razão da quantidade de resina utilizada. A quantidade de resina foi estabelecida em 2,0 gramas.

Cabe ressaltar aqui uma dificuldade constatada durante o desenvolvimento do programa. O uso da adsorção dos gases em resina, como método de amostragem, ocorreu ainda na série de experimentos que utilizou o dicloroetano para simular o resíduo. Contudo, surgiu um problema, decorrente do fim do estoque disponível de dicloroetano. As razões da escolha deste composto foram a sua disponibilidade, já que o mesmo seria enviado para incineração a um

custo considerável e foi obtido a um custo zero, a relevância do problema de destruição de um organoclorado do ponto de vista ambiental, já que se trata de um POP (“Persistent Organic Pollutant”) e, finalmente, a relativa facilidade da identificação, no CG/MS, de fragmentos moleculares contendo cloro. Infelizmente, o lote de dicloroetano disponível inicialmente, aproximadamente com 38 litros, acabou e não foi possível adquiri-lo, em razão do banimento da produção e da comercialização de alguns organoclorados (POPs). Este fato prejudicou a comparação dos resultados, já que se pretendia repetir todos os testes de decomposição realizados anteriormente, nos quais fora adotado método de amostragem com seringa cromatográfica. Os testes seriam repetidos com o emprego do novo método de amostragem com resina, além de alguns aperfeiçoamentos introduzidos no sistema de injeção.

4.2.4 Experimentos de decomposição de difluordiclorometano - Forane® 12

4.2.4.1 Experimentos de decomposição com lança dotada de bocal

Decidiu-se continuar os testes com diclorodifluormetano - Forane® 12 (similar ao Freon® 12), já que havia disponibilidade no IPEN (estoque sem finalidade, que constitui um passivo ambiental); é um problema relevante do ponto de vista ambiental (estes compostos, utilizados principalmente em sistemas de refrigeração, foram banidos em consequência do dano provocado à camada de ozônio) e pela facilidade de identificação de fragmentos moleculares eventualmente resultantes da decomposição incompleta, pela presença de F e Cl.

Os testes LAI5203 a LAI8203 foram realizados com Forane®. A evolução do equipamento e do método de amostragem levou à adoção de outro procedimento nos testes de decomposição, para um determinado grupo de experimentos. Segundo este procedimento, para cada tipo de resíduo testado e para cada valor preestabelecido de vazão do respectivo resíduo, foram fixados a configuração e a profundidade de injeção da lança, além de outros parâmetros do equipamento. A duração de cada experimento de decomposição foi estabelecida em dez minutos. Quanto ao procedimento de amostragem, a partir destes testes, todo o volume dos gases da exaustão passou a ser direcionado para o

amostrador com resina. O contato entre os gases e a resina passou a ocorrer durante todo o experimento.

Com todos estes parâmetros fixados, iniciava-se uma série, ou bateria, de experimentos. Estabelecia-se uma determinada vazão relativa de ar e/ou oxigênio, variando-se apenas a temperatura para uma mesma bateria de experimentos, que era realizada em um mesmo dia. Em cada bateria, eram realizados testes de decomposição com o banho salino a temperaturas decrescentes de 1020, 990, 960, 930 e 900°C. O período de tempo entre cada experimento era o necessário para a estabilização da temperatura no patamar inferior seguinte. Em outras palavras, mantiveram-se todos os demais parâmetros constantes em cada série e variaram-se apenas as temperaturas na faixa de valores indicada.

Contudo, ainda que a mudança do método de coleta de amostra, que vinha sendo desenvolvida pelas razões apontadas anteriormente, tenha se revelado de grande valor, surgiu outro problema com o espectrômetro de massas Varian, que vinha sendo empregado. Foi utilizado, provisoriamente, um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa modelo QP5000 da Shimadzu Co. do Centro de Tecnologia das Radiações – CTR, com detector de massa por impacto de elétrons. O uso deste equipamento, contudo, significou a introdução de novas variáveis no processo, que dificultavam a comparação de resultados.

Por outro lado, a mudança de procedimento de amostragem, recentemente introduzida, revelou-se oportuna. Como o equipamento citado estava localizado em outro departamento, seria impossível o emprego do procedimento anterior, que utilizava a injeção imediata de amostras, com seringas cromatográficas. Portanto, apesar de algumas dificuldades, foi possível continuar o desenvolvimento do processo.

Durante os testes de decomposição do difluordiclorometano - Forane[®] - foi observado um ataque mais acentuado da lança, além de obstruções mais freqüentes nos dutos de exaustão e arraste de sal mais acentuado, à medida que os testes prosseguiram. O arraste de sal e as obstruções foram conseqüência das

mudanças de propriedades do carbonato de sódio, decorrente do efeito deletério da absorção de F e Cl pelo banho. Foi observada uma redução sensível na altura do banho salino, que baixou de 70 cm para cerca de 63 cm. Uma camada de cerca de 3 cm de óxidos, acumulada no fundo do reator ao longo dos testes, significou que a perda de sal observada fosse, de fato, ainda maior. Como a altura de 70 cm correspondia a cerca de 40 kg, houve uma perda de aproximadamente 6 kg de sal.

A lança utilizada nestes testes, que consistia de dois tubos concêntricos, agulha de injeção na lança interna e bocal com furos circunferenciais na lança externa, apresentou desgaste muito acentuado. Com a remoção da lança, confirmou-se uma suspeita de problemas, antecipados pela degradação dos resultados observada nos espectros de massas. Foi constatado um furo na lança externa, acima da região do bocal, observável na figura 4.17, mostrada anteriormente. Este furo reduzia significativamente a altura de injeção e, conseqüentemente, o tempo de residência dos reagentes, que prejudicou a avaliação comparativa dos últimos testes com o Forane[®]. O problema foi provavelmente conseqüência do acúmulo de cloreto de sódio ou fluoreto de sódio, ou ainda, a presença de ambos no banho, tomando o meio mais corrosivo.

4.2.4.2 Experimentos de decomposição com lança dotada de bico aspensor

Conforme será relatado na secção seguinte, foi introduzida uma modificação no projeto da lança de injeção. Em razão dos resultados obtidos, decidiu-se refazer alguns dos testes de decomposição do Forane[®], já que os resultados dos testes com a concepção de lança anterior tinham sido afetados pelo aparecimento de um furo acima do bocal. Esta série de testes - LAI12603 a LAI13003 - apresentou excelentes resultados em relação aos obtidos com o outro tipo de lança. Contudo, dois fatores prejudicam a comparação dos resultados, já que além do furo na lança, utilizou-se outro cromatógrafo a gás - espectrômetro de massas, no caso o modelo da Shimadzu/CTR, devido a problemas no equipamento até então utilizado (Varian).

4.2.5 Experimentos de decomposição de tolueno

A observação dos danos à lança gerou uma preocupação quanto a possíveis danos ao vaso de contenção do sal fundido, com risco de perda de estanqueidade, em caso de continuação dos testes. Essas preocupações determinaram a remoção do sal para avaliação das condições do vaso do reator, uma vez que colocava em risco a continuidade do programa. Felizmente, a perda de espessura foi insignificante. De qualquer maneira, o ataque mais acentuado dos componentes do equipamento foi comprovado pelo aumento da quantidade de óxidos acumulados no fundo do vaso do reator. Análises termogravimétricas de amostras do sal, retiradas após os testes, comprovaram uma mudança de propriedades, com queda da temperatura de decomposição.

A dificuldade de substituição dos componentes do reator, aliada ao interesse na obtenção de parâmetros de queima de resíduos que demandassem maiores quantidades de oxigênio para a sua oxidação, determinou a mudança do resíduo para tolueno. A relevância da decomposição do tolueno decorre do problema ambiental que causa, juntamente com outros hidrocarbonetos (B,T,X). Foi obtido, sem ônus, um volume grande de tolueno para os testes de queima, uma vez que constituíam um passivo ambiental no IPEN.

4.2.5.1 Experimentos de decomposição com lança dotada de bocal

Para o início dos testes com tolueno, a lança foi reparada, substituindo-se parte do tubo externo. Manteve-se a mesma concepção, isto é, duas lanças com um bocal dotado de furos circunferenciais. Também houve necessidade de utilizar outro rotâmetro, que passou por testes de calibração. A série de testes LAI9403 a LAI9803 foi realizada com variação da temperatura de 1020 a 900°C (em intervalos de 30°C), com as demais condições constantes.

O teste LAI9903 foi praticamente uma repetição do teste LAI9403, exceto por um pequeno aumento na quantidade de oxigênio injetada. O experimento teve também o objetivo de verificar a sensibilidade do processo e a reprodutibilidade dos resultados do método de amostragem em relação a alterações de parâmetros.

Os testes LAI9403 a LAI9803; LAI10003 a LAI10403; LAI10603 a LAI11003; LAI11103 a LAI11503 e LAI11603 a LAI12003 consistiram de 5 experimentos de decomposição de tolueno em cada série, sempre começando de 1020°C, reduzindo-se a temperatura de 30 em 30°C até atingir 900°C. Dentro de cada série de testes somente a temperatura variou, mantendo-se constantes as relações entre os volumes de ar, oxigênio e resíduo, injetados na unidade de tempo. Entre as séries de testes, variaram-se os volumes de ar e O₂, de forma que o volume de oxigênio disponível no processo, em relação ao volume de resíduo, atingisse valores de cerca de 30, 50 e 100% de excesso em relação ao volume estequiométrico teórico necessário. Em duas séries de testes, manteve-se o excesso estequiométrico, mas variaram-se as quantidades relativas injetadas pelas lança interna – LI e pela lança externa – LE.

4.2.5.2 Experimentos de decomposição com lança dotada de bico aspensor

Apesar de os resultados dos testes anteriores terem mostrado uma eficácia aceitável do processo, ficou evidenciado que havia sido atingido um limite com a concepção de lança adotada. Mesmo com elevadas vazões de ar/oxigênio, com cerca de 100% de excesso estequiométrico, ainda havia hidrocarbonetos aromáticos (fragmentos moleculares ou compostos resultantes da recombinação).

Foram introduzidas modificações no sistema de injeção, adotando-se uma nova concepção de lança. Nesta nova concepção, mantiveram-se os tubos concêntricos interno e externo, com a agulha de injeção no tubo interno. Contudo, o bocal com furos circunferenciais foi substituído pelo bico aspensor, já descrito. A finalidade do bico foi a obtenção de um tamanho médio de bolhas menor, bem como uma faixa de valores de distribuição de tamanhos de bolhas mais estreita. Com o menor tamanho médio das bolhas constituídas da mistura dos gases oxidantes e do resíduo esperava-se obter maior taxa de transferência de calor do banho salino para os reagentes, além de reduzir a velocidade ascensional das bolhas. Neste caso, o efeito desejado é o aumento do tempo de residência dos reagentes no banho salino.

A série de testes LAI12103 a LAI12503 foi realizada com a nova lança, empregando o tolueno como simulador do resíduo, e os resultados dos testes

foram excelentes, quando comparados aos obtidos com a lança anterior. Os resultados obtidos foram tão bons que determinaram o questionamento quanto à validade do método de amostragem e análise. Por essa razão, foi realizado um teste em branco LAI13103, seguido de um teste LAI13204. Este último, realizado em condições deliberadamente hipostequiométricas, teve o objetivo de reavaliar a capacidade de resposta da técnica de oxidação e concomitantemente do método de amostragem (adsorção em resina XAD-4, seguida de eluição em n-hexano, injetando-se uma alíquota no CG/MS).

A resposta do método mostrou-se totalmente satisfatória, dirimindo as dúvidas quanto aos resultados anteriores. Como seria esperado, foram obtidos diversos picos, com intensidades elevadas. Neste ponto do programa, foi decidida a preparação de padrões a partir de quantidades conhecidas dos principais compostos encontrados nas análises dos gases de exaustão. Como não havia padrões disponíveis, estes seriam preparados a partir de compostos de elevada pureza e por meio de diluições sucessivas, como será descrito em detalhes posteriormente.

A série de testes LAI13304 a LAI13704 teve como objetivo verificar, em complementação aos testes descritos acima, a reprodutibilidade dos resultados do emprego da nova lança. A reprodutibilidade foi comprovada, embora tenha sido verificado um ligeiro aumento da presença de fragmentos moleculares, detectados pelo aumento da intensidade dos picos do espectro de massas.

Foi constatado que os resultados não eram exatamente iguais à série de testes anterior, apesar de ainda serem muito bons. Com a remoção da lança para inspeção, em busca de algum problema, foi encontrada a explicação para esta deterioração dos resultados. Verificou-se um desgaste considerável do bico aspersor, com aumento principalmente do diâmetro do furo central de injeção (correspondente à injeção de ar/resíduo – lança interna). Também foi observado o aumento dos três furos periféricos para injeção do oxidante, embora com menor intensidade, já mostrado na figura 4.23. Observando-se o padrão do jato de bolhas de ar em água, ficou constatado que o aumento do diâmetro do furo provocava um aumento no tamanho médio das bolhas e uma redução na

profundidade atingida pelo jato de bolhas, quando comparados aos resultados obtidos com o bico aspersor novo.

Contudo, esta ocorrência foi satisfatória, na medida em que pôde ser detectada pelo método de amostragem e análise adotado. De uma forma indireta, ficou demonstrada a sensibilidade do método, principalmente por que, em ambos os casos, a quantidade de fragmentos moleculares presentes era muito baixa.

Foi introduzida uma modificação no projeto do bico aspersor, com aumento do número de furos, conforme descrição anterior. Foram realizadas as seguintes séries de testes: LAI13804 a LAI 14204; LAI14604 a LAI15004; LAI15104 a LAI15504 e LAI156 a LAI15804, com o propósito de avaliar o desempenho da nova concepção de bico aspersor e comparar os resultados com aqueles obtidos com o bico aspersor de um único furo. As diferentes séries de testes também permitiram a comparação do efeito de diferentes vazões de gases nos produtos da oxidação para o mesmo bico aspersor.

4.2.6 Experimentos para avaliação da resina

Foi realizada uma série de testes “em branco” (XAD exp11A, XAD exp11B, XAD expLA, XAD expLC, XAD expLC1), somente com a resina XAD-4, para verificar se as lavagens com metanol (lavagem da resina nova, isto é, sem uso) foram suficientes. Após sucessivas lavagens em coluna, a resina foi seca em estufa a 80°C por várias horas, para remoção do metanol. O teste consistiu de 2 g de resina lavada, eluídos com 10 mL de n-hexano, sendo injetada uma alíquota de 10 µL deste último no CG/MS. O n-hexano para uso em cromatografia fornecido pela Merck também foi submetido a um teste “em branco”, sendo injetado puro no CG/MS, para que fosse verificada a presença de algum interferente na análise.

Os testes LAI8303 a LAI9003 foram utilizados para verificar a possibilidade de reutilização de resinas, após lavagem. O procedimento de lavagem consistiu do uso de um solvente polar, secagem e nova lavagem com solvente apolar. A avaliação consistiu da eluição de 2g de resina após as

lavagens e injeção no CG/MS. Este procedimento foi realizado considerando-se uma eventual falta de resina nova e dificuldades quanto à aquisição.

O teste LAI9103 consistiu na introdução no CG/MS apenas do tolueno a ser utilizado nos testes seguintes, para identificar a presença de possíveis interferentes. Já os testes LAI9203 e LAI9303 consistiram na colocação de dois amostradores de Teflon em seqüência na linha de exaustão, conforme discutido anteriormente. A finalidade foi avaliar se a resina do segundo amostrador adsorve quantidades significativas de compostos.

Como já foi comentado, foram realizados testes em branco, com a resina XAD-4 (LAI13103). A resina foi colocada no amostrador e submetida somente à passagem de ar. Este procedimento foi seguido do teste LAI13204, realizado em condições deliberadamente hipoestequiométricas. Os testes LAI14304 a LAI14504 foram utilizados para avaliar se uma segunda lavagem da resina extrairia uma quantidade significativa de compostos.

4.2.7 Calibração dos rotâmetros

Como os rotâmetros disponíveis não eram específicos para as respectivas substâncias, houve necessidade de calibrá-los. O procedimento geral de calibração foi a medida da vazão real de fluido, em volume por unidade de tempo, por meio de uma proveta graduada em função das diferentes leituras obtidas nos aparelhos. As figuras 4.44, 4.45 e 4.46 são gráficos obtidos para diferentes rotâmetros, respectivamente utilizados para diferentes fluidos.

Para os testes de decomposição de Forane[®], houve necessidade de trocar o rotâmetro Lamda até então utilizado por outro para gases, da Cole Parmer, já que o composto está no estado gasoso. O rotâmetro disponível foi calibrado e recalculadas as quantidades de material injetadas por unidade de tempo. A calibração foi aproximada, sendo utilizado um recipiente graduado de polietileno, com 3 L de capacidade, por ter menor massa que um de vidro. O recipiente foi imerso em água e, por meio de uma mangueira, introduziram-se diferentes vazões do gás por unidade de tempo. As relações entre os volumes

preenchidos (preestabelecidos em 1,5 L e 3,0 L) e os respectivos tempos necessários, permitiram estabelecer a curva de calibração do rotômetro.

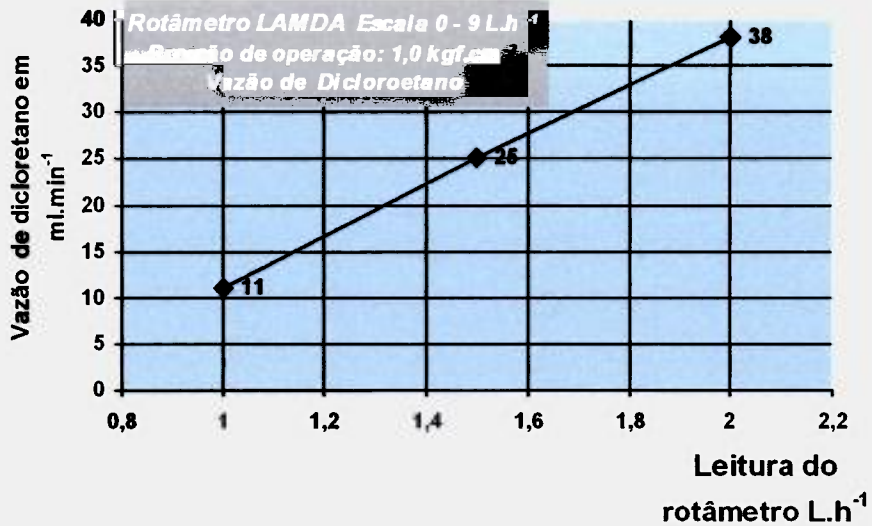


Figura 4.44 - Curva de calibração para dicloroetano do rotômetro Lamda.

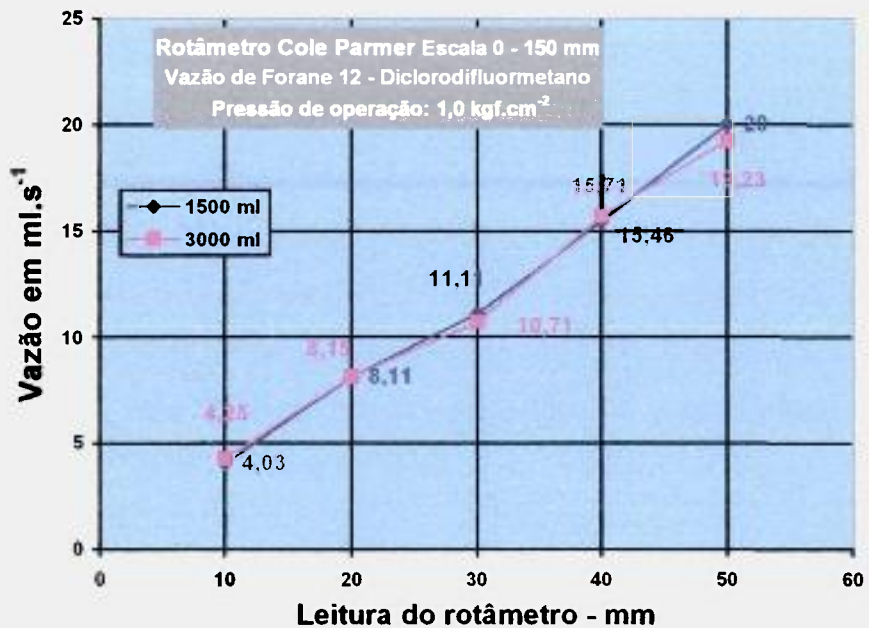


Figura 4.45 - Curva de calibração para diclorodifluormetano do rotômetro Cole Parmer.

4.2.8 Preparação das soluções de referência

Foi decidida, após os testes com a lança dotada de bico aspersor, a preparação de soluções de referência a partir de quantidades conhecidas dos

principais compostos encontrados nas análises dos gases de exaustão. Como não havia padrões disponíveis, estes foram preparados a partir de compostos de elevada pureza e por meio de diluições sucessivas. Para melhor compreensão, as respectivas curvas do CG/MS serão apresentadas com os demais resultados.

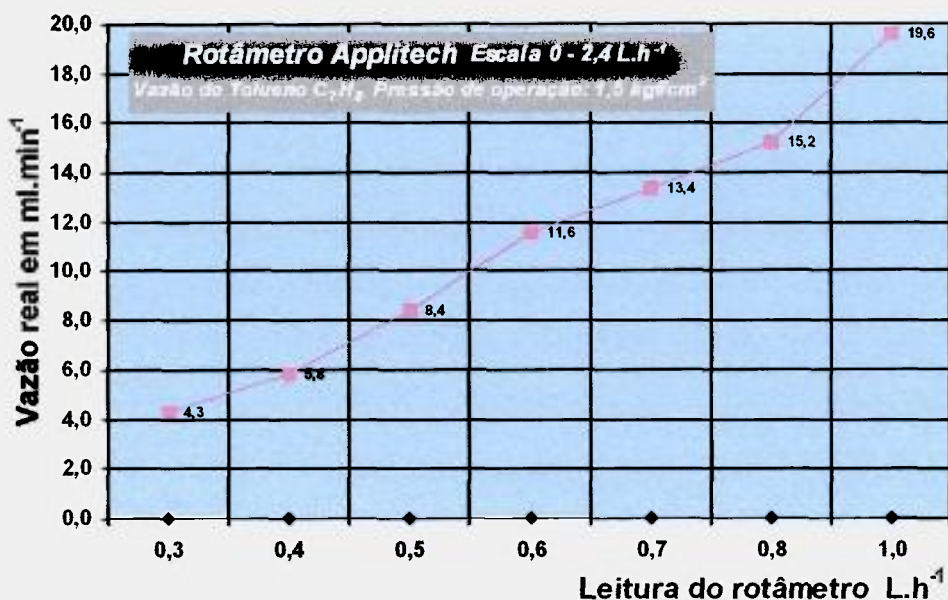


Figura 4.46 - Curva de calibração para tolueno do rotâmetro Applitech.

Foram preparadas amostras de n-hexano com quantidades pré-estabelecidas de tolueno e benzeno. A partir destas, foram obtidas outras amostras de referência por meio de diluições sucessivas com n-hexano até obter-se $0,01 \mu g.g^{-1}$ de tolueno e de benzeno, sendo analisada no CG/MS uma alíquota de cada amostra resultante das diluições sucessivas, correspondendo aos testes LAI160 a LAI165. Foi iniciado o procedimento de preparação de soluções de naftaleno, adquirido posteriormente aos demais.

4.2.9 Efeitos da decomposição de resíduos nas propriedades do banho salino

Testes preliminares limitaram de 900 a 1020°C o intervalo de temperatura do banho salino durante os experimentos. Também foram realizados

alguns testes de decomposição de resíduos utilizando uma mistura de carbonato de sódio e 10% em massa de sulfato de sódio. Não foram verificadas diferenças apreciáveis de desempenho dessa composição na eficácia da oxidação, provavelmente em razão das limitações do método de amostragem então adotado. Decidiu-se restringir os experimentos apenas aos banhos de carbonato de sódio puro

O efeito causado no banho salino, pela decomposição térmica de um organoclorado (queima de 1,2-dicloroetano), foi verificado por meio de análise termogravimétrica e difração de raios-x.

4.2.10 Estudo das condições de precipitação do mercúrio

Foram realizados testes para avaliar a eficácia da tiouréia na remoção do mercúrio de soluções. Prepararam-se soluções de tiouréia de diferentes concentrações e diferentes valores de pH. As soluções de tiouréia foram preparadas em 4 concentrações diferentes, a saber: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 (concentração em mol.L⁻¹), dissolvendo-se a respectiva massa do composto, na forma de cristais, em água destilada.

A seguir, o pH inicial das soluções foi medido utilizando-se um pHmetro Digital Modelo PG1800 da Gehaka Co. e segundo o seguinte procedimento:

- 1- O pHmetro foi calibrado inicialmente com solução padrão de pH 7, armazenada em geladeira e estabilizada a cerca de 25°C;
- 2- O eletrodo foi lavado com água destilada;
- 3- O eletrodo foi seco com papel absorvente;
- 4- O pH inicial das soluções foi medido.

A calibração do pHmetro com uma solução padrão apresentou variação dos valores de leitura, que atingiram 2,5% do valor nominal esperado, sendo dessa ordem a incerteza da medida. As massas utilizadas e os resultados do pH inicial são apresentados na tabela 4.7. Para preparação destas soluções adotou-se para a tiouréia - (NH₂)₂CS a massa molecular de 76,12 g mol⁻¹.

Cada uma das soluções, com volume inicial de 1 L, foi dividida em alíquotas de mesmo volume, ou seja 0,5 L, sendo então o pH ajustado em 4 faixas diferentes, a saber: 5; 7; 9 e 11. O procedimento de ajuste do pH teve os seguintes passos adicionais:

5- Para medida do pH básico, foi utilizada uma solução padrão de pH-10;

6- Para medida do pH ácido, foi utilizada uma solução padrão de pH-4.

Para ajuste de pH 5 (ácido) foram utilizadas algumas gotas de ácido clorídrico com concentração de 67% e para ajuste do pH 9 e 11 (básico) foi empregada uma solução 0,1 M de hidróxido de amônio - NH_4OH e os volumes adicionados variaram de algumas gotas até 10 mL (pH 11 e concentração de 1,00 M). Foram realizados experimentos adicionais, com vistas à utilização de soluções de tiouréia com pH 11,5 e 12,0. Contudo, como foi impossível acertar os valores de pH acima de 11,0 com a solução de hidróxido de amônio, foi utilizada também uma solução de hidróxido de sódio, implicando em um aumento do número de variáveis.

Tabela 4.7 - Massa de tiouréia utilizada na preparação das soluções e o pH obtido.

| Concentração Molar | Volume da solução (mL) | Massa Nominal (g) | Massa Real (g) | pH |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------|
| 1,00 | 2000 | 2 x 76,12 | 152,4 | 6,54 ± 0,16 |
| 0,75 | 2000 | 2 x 57,09 | 114,2 | 6,67 ± 0,17 |
| 0,50 | 2000 | 2 x 38,06 | 76,2 | 6,48 ± 0,16 |
| 0,25 | 2000 | 2 x 19,03 | 38,0 | 6,46 ± 0,16 |

Apesar de o aumento de volume das soluções ter provocado uma variação na concentração, conseqüência do acréscimo necessário para acerto do pH, o valor final foi de, no máximo, 98,2% do valor da concentração molar nominal. Portanto, decidiu-se não proceder qualquer correção da concentração molar, adotando-se o valor nominal em todos os casos. Na tabela 4.8, são apresentados os resultados de ajuste do pH das soluções de tiouréia nas diferentes concentrações molares.

Para os experimentos de remoção de mercúrio em solução, foi preparada uma solução padrão, dissolvendo-se 0,9997 g do metal com 2 mL de ácido nítrico e completando 1 litro com água destilada (concentração nominal 1 g.L⁻¹). A solução foi analisada, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafita, obtendo-se o valor de 0,93 g.L⁻¹.

Essa solução padrão e as soluções de tiouréia, de diferentes concentrações e pHs, foram divididas em alíquotas volumétricas de, respectivamente, 10 e 20 mL. Cada uma das alíquotas das soluções de tiouréia foi misturada a uma alíquota da solução aquosa de nitrato de mercúrio (II). Ocorreu a precipitação de sulfeto de mercúrio, tendo sido notada uma diferença nos tempos necessários à sedimentação dos precipitados, dependendo da concentração e do pH da solução de tiouréia.

Tabela 4.8 - Resultados de ajuste do pH das soluções de tiouréia de diferentes concentrações.

| pH objetivado Concentração nominal (mol.L⁻¹) | pH 5 | pH 7 | pH 9 | pH 11 |
|--|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 1,00 | 5,2 ± 0,1 | 7,1 ± 0,2 | 9,0 ± 0,2 | 11,0 ± 0,3 |
| 0,75 | 5,2 ± 0,1 | 7,2 ± 0,2 | 9,0 ± 0,2 | 11,0 ± 0,3 |
| 0,50 | 5,4 ± 0,1 | 7,1 ± 0,2 | 9,0 ± 0,2 | 11,0 ± 0,3 |
| 0,25 | 5,3 ± 0,1 | 7,3 ± 0,2 | 9,0 ± 0,2 | 11,0 ± 0,3 |

Após um período de 24 horas depois da precipitação, foi realizada a filtração com filtro de placa de vidro para retenção do sulfeto de mercúrio. As soluções resultantes foram filtradas novamente com filtro Millipore e o filtrado analisado quanto à quantidade de mercúrio remanescente em solução. O método utilizado foi o de espectrometria de absorção atômica com forno de grafita - AAS-GF. Quando a concentração de mercúrio residual na solução estava abaixo dos limites de detecção da técnica, foi utilizada a técnica que emprega o gerador de hidreto.

O estudo teve como finalidade verificar a influência da concentração e do pH da solução de tiouréia, para obter a maior remoção possível, por precipitação, do Hg dissolvido em uma solução aquosa. Foi descartado o estudo do efeito da temperatura, ao menos no decorrer do presente trabalho, já que a introdução de mais um parâmetro teria como consequência o aumento significativo da quantidade de experimentos e de análises. O aumento da quantidade de análises constituiu o principal fator limitante.

A variação dos parâmetros pH e concentração teve efeito significativo nas condições de precipitação. Foi possível estabelecer as condições ótimas de precipitação do mercúrio em soluções aquosas, com emprego da tiouréia.

4.2.11 Estudos de retenção do mercúrio no banho salino

De acordo com a proposta inicial, os experimentos de retenção do mercúrio seriam realizados da seguinte forma: a massa total de mercúrio metálico injetada no banho salino menos a massa de mercúrio presente na solução dos sistemas de lavagem dos gases (constituída de solução tiouréia) permitiria avaliar a eficácia da retenção do metal pesado, nas diferentes condições de processo. Contudo, por causa do volume relativamente grande - 25 litros de solução - do sistema de lavagem de gases do reator principal, dificultando ainda mais o estudo das condições de retenção do mercúrio, ficou evidenciada a necessidade de desenvolver um sistema mais compacto.

Com a definição das condições ótimas de precipitação do mercúrio com tiouréia, os testes prosseguiram com injeção de ar e vapor de mercúrio no reator de sal fundido de pequeno porte. O banho salino consistiu de carbonato de sódio puro a 950°C. Os gases e vapores liberados passaram por uma coluna contendo água e soluções aquosas de tiouréia e, em seguida, por um condensador de vidro, imerso em uma cuba com gelo e água. Parte do mercúrio foi retida no condensador na forma metálica. O objetivo dos testes foi verificar se o mercúrio fica dissolvido no sal, ou na forma de óxido, precipitado no banho salino, e se uma solução de tiouréia reteria o vapor de mercúrio, ou óxido de mercúrio (forma mais solúvel), precipitado na forma de sulfeto de mercúrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações Preliminares

Ao longo das atividades deste trabalho, houve diversos estágios de desenvolvimento do sistema de decomposição de resíduos em sais fundidos e do respectivo procedimento de amostragem e análise dos produtos das reações. A apresentação dos resultados de todos os experimentos seria impossível. Além disso, os resultados obtidos nos estágios iniciais não são muito relevantes em termos de comparação, em razão das mudanças e aperfeiçoamentos introduzidos, seja no equipamento, seja nos procedimentos adotados. Portanto, a apresentação, neste capítulo, concentrar-se-á nos resultados dos experimentos de decomposição obtidos nos estágios finais alcançados de desenvolvimento do equipamento.

Contudo, como as atividades partiram praticamente da estaca zero, serão discutidos brevemente alguns problemas e a maneira como afetaram a evolução das atividades. A análise das observações foi predominantemente qualitativa. Ainda assim, foram determinantes para o estabelecimento dos limites dos experimentos posteriores.

Houve uma redução do número de parâmetros investigados, em relação ao proposto no plano de trabalho. Esta redução ocorreu, principalmente, em consequência das restrições existentes quanto à quantidade de análises necessárias à caracterização dos experimentos. Some-se a isso a quebra de equipamentos analíticos, como o CG/MS disponível.

A investigação prevista, quanto à influência de dois parâmetros em particular, teve de ser reconsiderada. Previu-se o estudo da influência de diferentes composições do banho salino. Foram realizados testes preliminares com uma mistura carbonato de sódio – 10% em massa de sulfato de sódio. O interesse decorreu da possível ação catalítica do sulfato de sódio. Provavelmente em razão da falta de sensibilidade do método de amostragem e análise adotado

na ocasião (fases iniciais), não foi possível notar diferenças entre os resultados com esta composição de banho salino e os obtidos com carbonato de sódio puro.

Outro parâmetro, cuja investigação foi revista, foi a profundidade de injeção. Este parâmetro está diretamente ligado ao tempo de residência das espécies reagentes. Como descrito anteriormente, foi utilizado um sistema de lança móvel no primeiro protótipo. Contudo, o emprego desse sistema acarretava em dificuldades adicionais. Nos experimentos realizados com a lança de injeção posicionada em profundidades menores, foi observado um aumento na quantidade de sal arrastada para os dutos de exaustão, com conseqüentes entupimentos. Por outro lado, com a lança posicionada em maiores profundidades, mas com diferenças menos acentuadas entre dois experimentos distintos, não foi possível notar diferença apreciável nos resultados.

Pelas razões expostas acima, e para evitar um aumento muito grande do número de experimentos, decorrente da combinação de variáveis, foram realizados testes sistemáticos de decomposição de três diferentes resíduos, com variação dos seguintes parâmetros:

- Vazão de alimentação do resíduo;
- Vazões relativas de introdução do ar e do oxigênio;
- Temperaturas dos banhos salinos;
- Projeto da lança (que influi no tamanho das bolhas, turbulência e tempo de residência).

As vazões de introdução do ar e do oxigênio, para uma determinada vazão do resíduo, são variáveis importantes pois, além da disponibilidade de O_2 para as reações, vazões elevadas implicam em maior agitação do banho, que pode facilitar o contato dos reagentes. Porém, o aumento da vazão implica em maior possibilidade de arraste do sal para o sistema de exaustão.

A temperatura e altura do banho salino são variáveis importantes na destruição do resíduo. Em tese, quanto maior a altura do banho, maior o tempo de residência dos gases reagentes no meio salino e tanto maior a probabilidade das reações ocorrerem. Contudo, o aumento da altura do banho está limitado pelas dimensões do reator. É necessário um espaço vazio entre a superfície do

sal e a parte superior do vaso, onde estão localizados o flange e os dutos de exaustão de gases. Esta região, apesar de o espaço vazio, deve ser aquecida e a maior possível, uma vez que pode ocorrer arraste do sal fundido e obstrução dos dutos de saída de gases.

5.1.1 Escolha dos resíduos para os testes de decomposição

Estava prevista, entre outras atividades, a decomposição de um resíduo industrial constituído de óleo de vácuo contaminado com mercúrio. O objetivo era a realização de um estudo simultâneo envolvendo, por um lado, a decomposição completa do material orgânico e, por outro, o comportamento do mercúrio contido no resíduo em relação ao banho salino. De acordo com os resultados, o estudo seria complementado com a proposição de um método de remoção do mercúrio, do sal ou dos gases gerados no processo. Como premissa básica, o método a ser proposto teria de ser suficientemente compacto para ser compatível com o processo em estudo, já que os métodos usualmente empregados para tratamento de remoção do mercúrio, nos processos industriais de tratamento de resíduos, envolvem a combinação de diversos equipamentos. No caso de emprego destes sistemas, algumas das vantagens da oxidação em sais fundidos, como a simplicidade e a compacidade, seriam perdidas.

Os testes iniciais foram realizados com emprego de óleo de soja, puro ou diluído com querosene, para simular o resíduo principalmente por razões de segurança. Evitou-se o emprego, neste estágio, de substâncias que oferecessem risco de explosão ou de liberação de compostos tóxicos. Convém recordar que o processo foi desenvolvido inicialmente com auxílio unicamente de um cromatógrafo a gás. A interpretação dos resultados foi predominantemente qualitativa, observando-se a presença de diversos picos com intensidades elevadas no gráfico (indicando maiores quantidades de diversos fragmentos moleculares).

Uma ocorrência intrigante deste período, era o odor exalado pelos gases, em determinadas condições de queima estequiométricas e subestequiométricas. Foi percebido o odor característico de hidrocarbonetos aromáticos do grupo fenólico (exalam cheiro forte de creosol), o que causou

surpresa por provir da queima de um óleo comestível, ainda que incompleta. Era uma evidência que a decomposição do óleo de soja, tanto em condições estequiométricas como subestequiométricas, dava origem a outras substâncias, provavelmente por recombinação de fragmentos moleculares, resultantes da oxidação incompleta, cuja presença nos gases do processo era constatada até mesmo sem o auxílio de equipamentos analíticos. Contudo, atribuiu-se o fato, na ocasião, principalmente à relativa complexidade da composição do óleo de soja e do diluente empregado (querosene).

Quanto ao resíduo real, obtido de uma indústria fabricante de lâmpadas, era constituído de uma mistura complexa, de difícil caracterização. Além de o resíduo constituir-se de uma mistura de óleos de diferentes composições, provenientes de diferentes etapas do processo industrial de fabricação, o mercúrio formava uma emulsão com esta mistura.

Um problema constatado nesta fase esteve ligado à viscosidade do óleo de vácuo, similar ao que ocorreu com o óleo de soja. A elevada viscosidade relativa impediu uma leitura reproduzível no rotâmetro de controle de vazão do resíduo, já que não se tratava de um rotâmetro específico para esta substância. Para contornar o problema, foram realizadas diluições do óleo com querosene – respectivamente 50% em volume de cada composto. Além de obter-se maior reprodutibilidade no controle da vazão, há um aumento do poder calorífico da mistura óleo-querosene, observando-se um aumento de temperatura do banho salino durante a queima. Contudo, face à composição complexa do querosene, que é uma mistura de n-alcenos de massa molecular variada, foram introduzidas variáveis adicionais no estudo, já por si só complexo.

Estas características introduziam variáveis de difícil controle, principalmente nos estágios iniciais do desenvolvimento proposto. O mercúrio não está dissolvido, mas em estado metálico, na forma de gotículas em emulsão. Por estar em emulsão e ter massa específica elevada, formava uma suspensão instável e tendia a concentrar-se no fundo do reservatório. Este fato impedia uma alimentação homogênea do processo de oxidação, de maneira a evitar variações na quantidade de mercúrio injetada no banho. Haveria necessidade de introduzir agitação constante. Em um reservatório pressurizado, isso constituía uma

dificuldade adicional. Também foi observada, nos primeiros testes, a tendência de ocorrer depósito de parte deste mercúrio em emulsão na tubulação de alimentação do resíduo. Para agravar o cenário de dificuldades, o emprego de diluentes aumentou a tendência de acúmulo do mercúrio no fundo do reservatório.

O controle de eventuais emissões e vazamentos de mercúrio, principalmente para o ambiente do laboratório, onde os testes foram realizados, também era preocupante. As dimensões do equipamento e do sistema de lavagem de gases, por sua vez, impediam, na prática, o manuseio de quantidades muito pequenas de mercúrio, sob pena de introduzir erros relativamente grandes de contabilização do material.

Outras dificuldades associadas ao estudo do óleo contaminado com mercúrio, proposto inicialmente como tema do programa, estiveram relacionadas com a dificuldade de caracterização deste resíduo. Além da complexidade da composição, havia a mistura de outros compostos/contaminantes durante todo o processo de utilização, coleta e armazenamento. Com isso, o balanço estequiométrico foi prejudicado.

Decidiu-se que os testes teriam prosseguimento empregando-se substâncias puras, para simulação do resíduo, para evitar a introdução de variáveis adicionais, que dificultariam a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo. Preferencialmente, as substâncias escolhidas deveriam conter espécies atômicas que facilitassem a identificação pelas técnicas analíticas adotadas, que fossem relevantes do ponto de vista ambiental e que estivessem disponíveis.

Do ponto de vista da análise dos compostos eventualmente presentes nos gases liberados no processo, via espectrometria de massas, a presença de determinados átomos, como os halogênios, facilita a identificação. Assim, optou-se pela adoção de estudos de casos. Foram realizados testes de queima com dicloroetano – $(CH_2)_2Cl_2$, difluordiclorometano (Forane[®] 12, que apresenta 2 átomos de flúor, 2 de cloro e um de carbono na sua composição) e tolueno – C_7H_8 . Cabe ressaltar que, paralelamente à facilitação da identificação de eventuais compostos liberados, o estudo de casos contendo Cl e F é de extrema

relevância do ponto de vista ambiental, conforme foi apresentado nas seções anteriores. Os resultados serão discutidos na Seção 5.3.

5.1.2 Procedimentos operacionais x problemas

Houve alguns problemas de ordem operacional, como queima de resistências e entupimentos da lança de injeção. Estes últimos foram provocados por variações na pressão interna do vaso do reator, durante o resfriamento do banho, após os testes de queima, com sal fundido subindo pela lança e solidificando em regiões de temperatura inferior ao ponto de fusão do sal. Na operação seguinte, o aquecimento destas regiões não era suficiente para atingir a temperatura de fusão do sal, o que implicava em perda considerável de tempo para desobstruir a lança. O problema só foi solucionado com a adoção de um simples procedimento para resfriamento e solidificação do banho salino.

Neste último caso, constatou-se que a manutenção de um fluxo reduzido de ar na lança, após o desligamento da energia do sistema de aquecimento, evitava a entrada de sal e, conseqüentemente, a solidificação deste no interior do sistema de injeção. Apesar de aparentemente banal e um tanto óbvia, esta solução não foi concebida antes de uma série de problemas e insucessos. Constitui um exemplo claro da importância de um equipamento de testes, já que não é possível prever, sem experiência prévia no processo, todas as situações reais. Este procedimento simples revelou-se de extrema importância no decorrer das atividades. Como ponto positivo, estes problemas levaram a um aperfeiçoamento no sistema de injeção com o objetivo de facilitar a remoção do conjunto das lanças interna e externa. Os sistemas de introdução de ar, de O₂ e de resíduo foram alterados, com a utilização de engates rápidos como conexões entre as mangueiras. Esta alteração facilitou bastante as operações posteriores de inspeção e substituição das lanças.

Já alguns problemas de entupimento dos dutos de exaustão, após o aumento da distância entre a superfície do sal e o flange, foram atribuídos às mudanças das propriedades do sal, decorrentes da absorção de cloro. Estes resultados serão discutidos nas seções seguintes.

Outro problema, por exemplo, que provocou a introdução de aperfeiçoamentos no sistema, foi decorrente da interrupção do fluxo de ar comprimido, provocado por um vazamento. Esta interrupção do fluxo de ar causou o entupimento da lança de injeção (lança com agulha e bico de nebulização de dois tubos na extremidade superior da lança interna) . Quando a lança foi verificada, notaram-se trincas no tubo, na região onde provavelmente ocorria a reação de oxidação e liberação intensa de calor. Devido ao problema da falta de tubos de Alloy 600[®] adequados, foi calandrada uma chapa de maior espessura, a qual foi soldada à extremidade inferior da lança externa. Este levou ao desenvolvimento do bocal com furos circunferenciais. O tubo danificado e o bocal podem ser observados na figura 5.1. Além da redução do tamanho das bolhas, a modificação teve o intuito de obrigar a reação a ocorrer no interior do sal ou, na pior das hipóteses, na extremidade reforçada da lança externa.



Figura 5.1 – Lança danificada e bocal com furos circunferenciais.

5.2 Resultados da Decomposição de Resíduos

5.2.1 Decomposição do 1,2- dicloroetano

Os testes de decomposição do dicloroetano foram realizados com uma configuração do equipamento diferente da atual, com respeito principalmente à lança de injeção. Contudo, os testes permitem conclusões relevantes, ainda que avanços consideráveis tenham sido obtidos posteriormente, com alterações no processo de introdução da mistura resíduo/oxidante no meio salino.

Estes testes foram realizados mantendo-se a temperatura do banho salino constante a 950°C e a altura do banho salino de carbonato de sódio puro foi de ~ 70 cm (praticamente, a altura do banho). A lança empregada tinha a configuração de um tubo e bocal nebulizador localizado na extremidade superior da lança. Na figura 5.2 pode ser observada a configuração da lança e uma seqüência de fotografias com o respectivo padrão de bolhas (injeção de ar comprimido em água). A vazão do resíduo foi mantida constante a uma razão de 25 mL.min⁻¹.

A eficácia do processo foi analisada em termos relativos, comparando-se a composição dos gases provenientes da queima, ou seja, a redução da presença de fragmentos moleculares orgânicos nos gases com a variação dos parâmetros importantes do processo, por meio de espectrometria de massas GC/MS. O método de amostragem foi a coleta com seringa cromatográfica com 30 µL de capacidade e a análise foi realizada no espectrômetro de massas Varian Saturn 3 acoplado a um cromatógrafo Varian Star 3400 série CX.

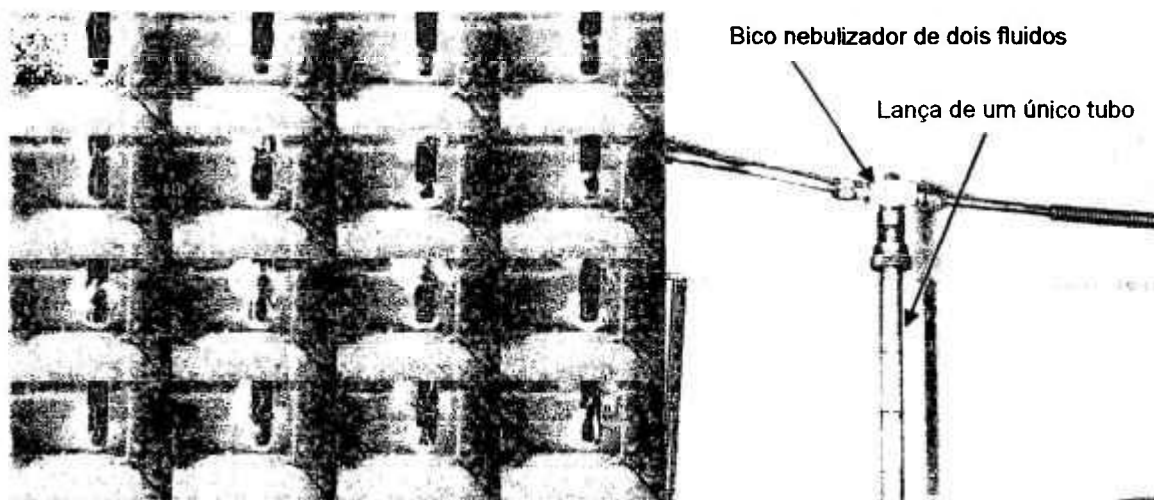
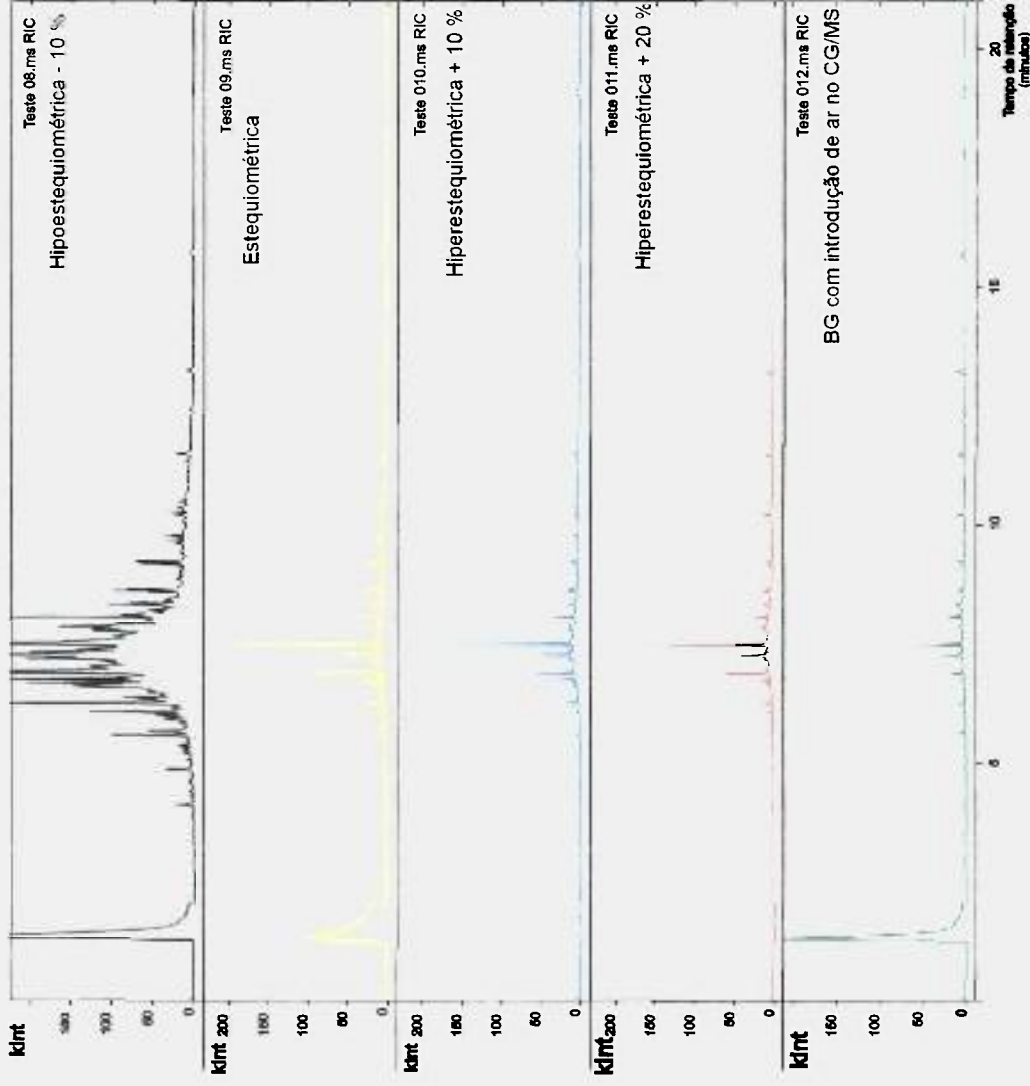


Figura 5.2 - Padrão das bolhas formadas com lança constituída por um único tubo e bico nebulizador de dois fluidos na região superior da lança.

Na figura 5.3 são apresentados os cromatogramas obtidos da análise dos gases liberados no processo de decomposição do 1,2- dicloroetano. Na tabela 5.1 são apresentados resultados de testes de decomposição do dicloroetano com variação da quantidade de oxigênio, desde uma condição hipostequiométrica, com 10% abaixo do volume estequiométrico teórico

Decomposição de dicloroetano puro - $(CH_2)_2Cl_2$ - em carbonato de sódio



Condições dos experimentos

Temperatura do sal: 950 °C (constante)
Composição inicial do banho: carbonato de sódio Na₂CO₃
Resíduo: dicloroetano
Vazão do resíduo: 25 ml/min
Tipo de lança: tubo único com bocal variável
Vazão ar/O₂: seringa cromatográfica 30 µL
Amostragem: CG/MS (imediate/ coleta)
Análise (imediate após coleta): CG/MS (imediate/ coleta)

Figura 5.3 - Cromatogramas obtidos da análise dos gases resultantes da queima de 1,2-dicloroetano com diferentes quantidades de oxigênio.

necessário, até 20 % de excesso. A quantidade de compostos presentes, nos diferentes experimentos, foi comparada por meio das respectivas áreas dos picos de intensidade dos cromatogramas. As áreas foram calculadas por meio do programa *Saturn*, "software" que é parte integrante do sistema de aquisição de dados do CG/MS Varian.

Tabela 5.1- Compostos identificados nos gases da exaustão da decomposição de 1,2 dicloroetano – $(C_2H_2)_2Cl_2$ – em Na_2CO_3 a $950^\circ C$.

| Composto | Fórmula molecular | Retenção (min) | Massa Molecular | Área dos picos (% de O_2 em relação ao Vestequiom.) | | | |
|---|-------------------|----------------|-----------------|---|--------|-------|------|
| | | | | -10% | 0% | +10 % | +20% |
| 1-Deceno, 4-Metil | $C_{11}H_{22}$ | 4,87 | 154 | 60558 | 11010 | 909 | - |
| Tetracontane,3,5,24 Trimetil | $C_{43}H_{88}$ | 6,89 | 604 | 1775078 | 108269 | 28753 | - |
| Ácido Decanóico, Ester Didecil | $C_{30}H_{58}O_4$ | 7,26 | 482 | 974273 | 81453 | 28232 | - |
| 1-Octanol, 2-Butil | $C_{12}H_{26}O$ | 7,49 | 186 | 3108147 | 240582 | 92612 | - |
| 1,2 Ácido benzeno-dicarboxílico, bis (2-Metil Propil) ester | $C_{16}H_{22}O_4$ | 9,69 | 278 | 42921 | 14737 | 4174 | - |
| Ftalato dibutílico | $C_{16}H_{22}O_4$ | 10,33 | 278 | 10828 | 9160 | 2932 | - |

Retenção – tempo de retenção; Vestequiom. – volume estequiométrico.

Na figura 5.4, é apresentado um gráfico que ilustra a influência do excesso de oxigênio na eficácia da destruição. Constatou-se que a quantidade e a intensidade dos picos foram reduzidas de forma muito acentuada com o aumento do excesso de oxigênio, obtido pelo aumento das relações oxigênio puro/ar.

Apesar de picos serem observados nos espectros da figura 5.3, mesmo nos experimentos com 20 % de excesso de oxigênio, o valor obtido para as respectivas áreas foi zero, conforme pode ser observado na última coluna à direita na Tabela 5.1. Portanto, os gases liberados no processo já não apresentaram fragmentos moleculares ou produtos da combustão incompleta, ao menos dentro do limite de sensibilidade do espectrômetro de massas ou da técnica de amostragem.

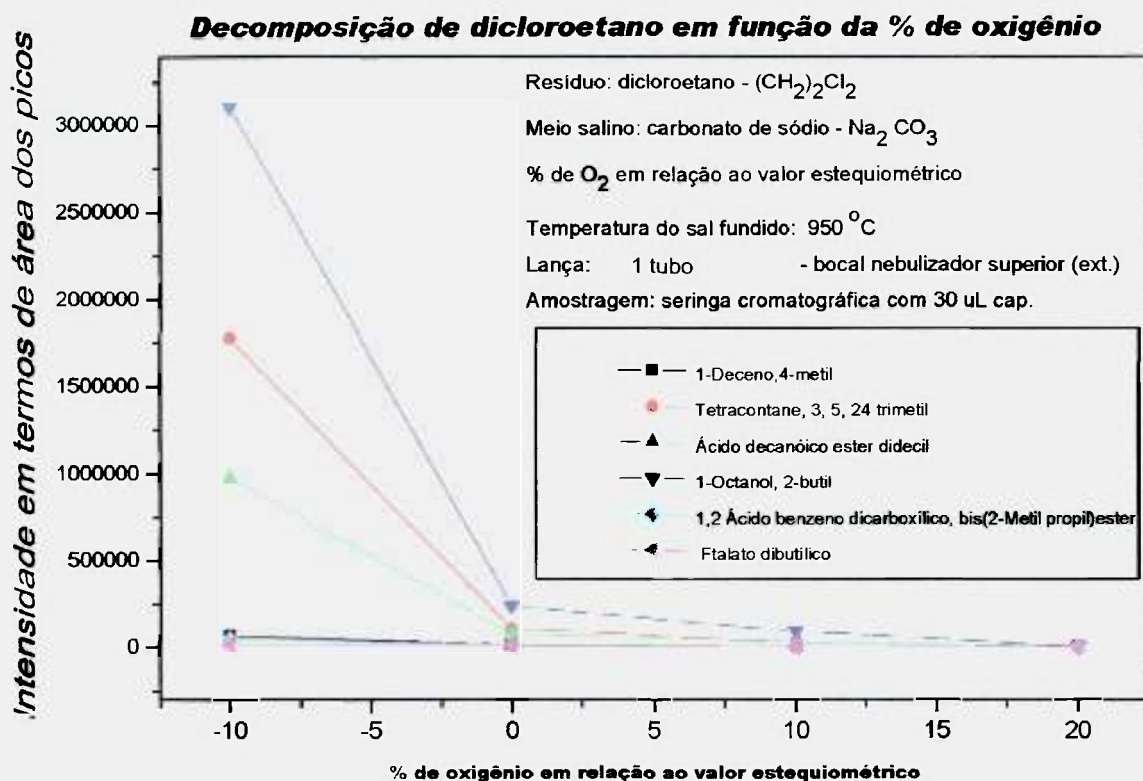


Figura 5.4 - Influência da quantidade de oxigênio, em termos de porcentagem em relação ao volume estequiométrico teórico, na eficácia da queima de dicloroetano em carbonato de sódio a $950^\circ C$.

Por um lado, os resultados obtidos com 20% de excesso de oxigênio revelaram-se extremamente promissores. Contudo, introduziram algumas incertezas quanto à validade dos experimentos, no que diz respeito à técnica de amostragem.

Talvez o resultado mais significativo e relevante desse período, até mesmo considerando-se a ausência de fragmentos moleculares para queimas com 20% de excesso de oxigênio, tenha sido a ausência de compostos contendo cloro na queima de 1,2-dicloroetano, mesmo em condições adversas, ou seja, com 10% de oxigênio a menos que a quantidade estequiométrica. Em outras palavras, verificou-se que o sal retém efetivamente o cloro, provavelmente como cloreto de sódio, conforme será apresentado nas próximas seções deste documento.

Nos experimentos seguintes com dicloroetano (LAI-2003, LAI-2103 e LAI-2203), foram mantidos basicamente os mesmos parâmetros, ou seja:

- a temperatura do sal (carbonato de sódio) - 950°C;
- a vazão do resíduo – 25 mL.min⁻¹ (medida com rotâmetro marca Lamda n°13757/D, escala de 0 a 9 L.h⁻¹, calibrado para dicloroetano);
- a profundidade da lança (70 cm);
- a vazão total de ar e O₂.

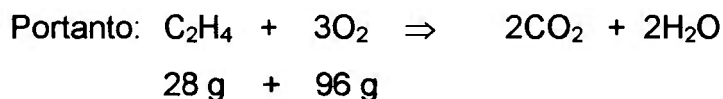
Variaram-se os valores do volume de oxigênio injetado em relação ao volume estequiométrico calculado. A configuração da lança foi alterada, utilizando-se: 2 tubos concêntricos e bocal nebulizador superior. O objetivo destes testes foi verificar a reprodutibilidade do processo. No caso, 100% significam a injeção do volume estequiométrico. Valores inferiores indicam condição hipostequiométrica. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições:

- 80 %;
- 120%;
- 150%.

Foi utilizada uma seringa cromatográfica com 50 µL de capacidade para amostragem de todos os testes. O aumento da capacidade volumétrica da seringa teve como objetivo reduzir um eventual erro estatístico que poderia estar ocorrendo com a seringa de 30 µL. Na figura 5.5 podem ser observados os cromatogramas dos três experimentos.

Para efeito do cálculo da quantidade estequiométrica de oxigênio necessária à reação no caso do Dicloroetano (CH₂)₂Cl₂:

Supôs-se que o cloro é retido no sal, não participando da reação.



A massa específica do dicloroetano é 1,25 kg.dm⁻³.

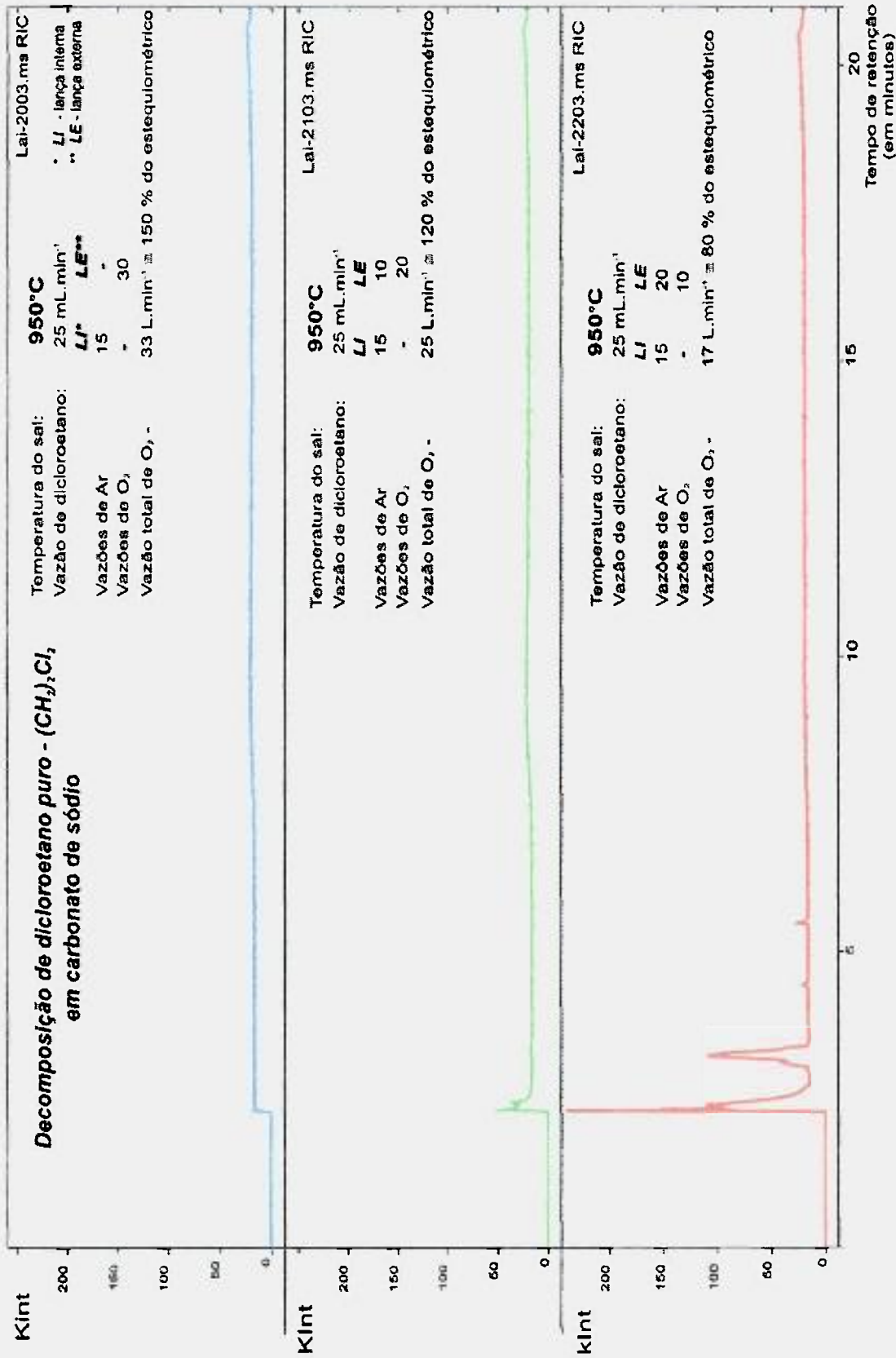


Figura 5.5 - Cromatogramas obtidos da decomposição do 1,2- dicloroetano com diferentes quantidades totais de oxigênio.

A vazão foi de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cong 31,2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.

Sendo assim, temos que:

| | | |
|--|--------------|--|
| 99 g de dicloroetano | reagirão com | 96 g de O_2 |
| $31,2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ | " | $30,2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ |

Em termos volumétricos:

$\sim 32 \text{ g } \text{O}_2 \cong 22,4 \text{ L (1 mol na CNTP)}$

$\sim 30,2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1} \cong 21,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

As vazões de O_2 efetivamente injetadas no reator e os respectivos percentuais aproximados podem ser observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Vazões de oxigênio e percentuais em relação ao volume teórico

| Identificação do Teste | Vazão total de O_2 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) | % (em relação ao volume estequiométrico teórico) |
|------------------------|--|--|
| LAI-2003 | 33 | 150 |
| LAI-2103 | 25 | 120 |
| LAI-2203 | 17 | 80 |

Neste caso, limitar-nos-emos a fornecer, na tabela 5.3, o cálculo das áreas dos picos obtidos do teste na pior condição, ou seja, com 80% do volume estequiometricamente necessário. Com o aumento da quantidade de oxigênio, este procedimento fica inviável, não sendo mais possível o cálculo das áreas, pelo programa, com a redução significativa ou total dos picos.

É interessante observar que alterações relativamente pequenas das condições (vazões relativas de ar e O_2 nas lanças interna e externa) da decomposição térmica provocam redução da área dos picos (relacionadas diretamente com as quantidades dos compostos) e mudança significativa da composição dos gases, como pode ser observado na Tabela 5.3. Esta tabela

representa, como já foi dito, a pior condição, em termos de quantidade disponível de oxigênio para as reações.

Tabela 5.3 - Resultados do teste LAI-2203, decomposição de 1,2 dicloroetano em Na_2CO_3 a 950°C . com 80 % do volume de oxigênio estequiométrico.

| Composto | Fórmula Molecular | T de Retenção (minutos) | CAS | Intensidade (área dos picos u.a.) | Íons Selecionados |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Benzeno | C_6H_6 | 2,20 | 71-43-2 | 95860 | 78; 50 |
| Tolueno | C_7H_8 | 2,25 | 108-88-3 | 237412 | 92; 91 |
| Feniletino | C_8H_6 | 3,08 | 536-74-3 | 152378 | 102; 76; 50 |
| Estireno | C_8H_8 | 3,15 | 100-42-5 | 588886 | 104; 78; 51 |
| Indeno ou 1-Etínil 4-Metil-Benzeno, | C_9H_8 | 4,44 | 95-13-6 ou 766-97-2 | 15336 | 116; 115 |
| Naftaleno | C_{10}H_8 | 5,49 | 91-20-3 | 31860 | 128; 102 |

T de Retenção – tempo de retenção, u.a. – unidades arbitrárias.

Os resultados obtidos nos testes com dicloroetano não têm valor absoluto, principalmente pelas limitações apontadas anteriormente quanto ao método de coleta de amostras. Contudo, nas séries de experimentos apresentadas (seringas de 30 e 50 μL , respectivamente) é possível estabelecer comparações qualitativas porque o erro introduzido é semelhante. A influência positiva do excesso estequiométrico ficou bastante evidenciada nas duas séries de experimentos. De forma menos sensível, em outros experimentos exploratórios, puderam ser identificadas influências favoráveis do aumento do volume total de ar e oxigênio injetado (melhores condições de agitação do banho) e do aumento da profundidade da lança. Já o aumento da temperatura não reduziu a quantidade de compostos presentes nos gases como seria esperado. Entretanto, esta constatação será debatida nas seções subseqüentes.

5.2.2 Decomposição do difluordiclorometano

Para realização dos testes com difluordiclorometano houve necessidade de algumas alterações no equipamento, porque o composto é um gás na temperatura ambiente. Portanto, além da já mencionada troca do rotâmetro, houve necessidade de introduzir uma linha de alimentação específica, diretamente do botijão. A montagem pode ser observada na figura 5.6.

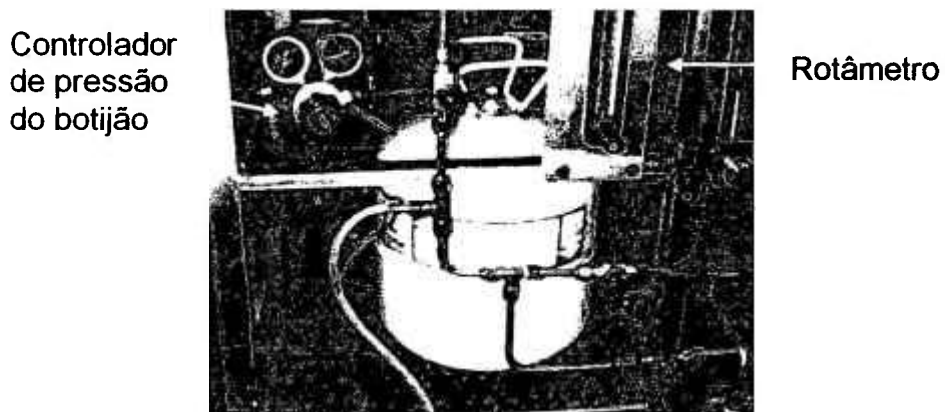


Figura 5.6 – Botijão com Forane[®], controlador de pressão e rotâmetro para gases.

Nestes testes, foi utilizada a lança constituída de dois tubos concêntricos e bocal com furos circunferenciais, que pode ser observada na figura 5.7. Na mesma figura é apresentada uma seqüência de fotografias para observação do respectivo padrão de bolhas (injeção de ar comprimido em água).

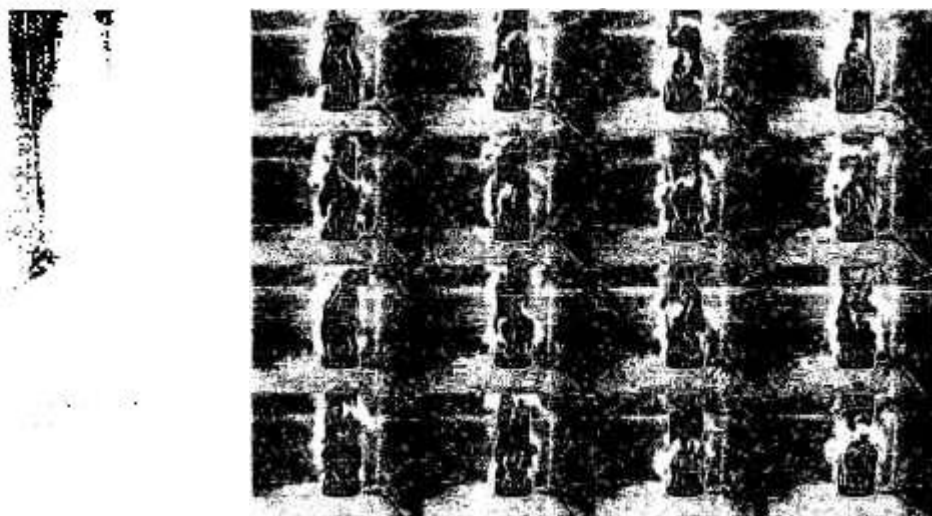


Figura 5.7 - Lança com dois tubos concêntricos e bocal (esquerda); padrão das bolhas formadas pela injeção de ar comprimido em água (dir.).

Nos testes com diclorodifluormetano, além dos aperfeiçoamentos introduzidos na lança de injeção, o procedimento de amostragem passou a ser a adsorção na resina. Contudo, houve necessidade de realizar as análises em outro equipamento CG/MS. Com isso, a comparação dos resultados ficou mais difícil.

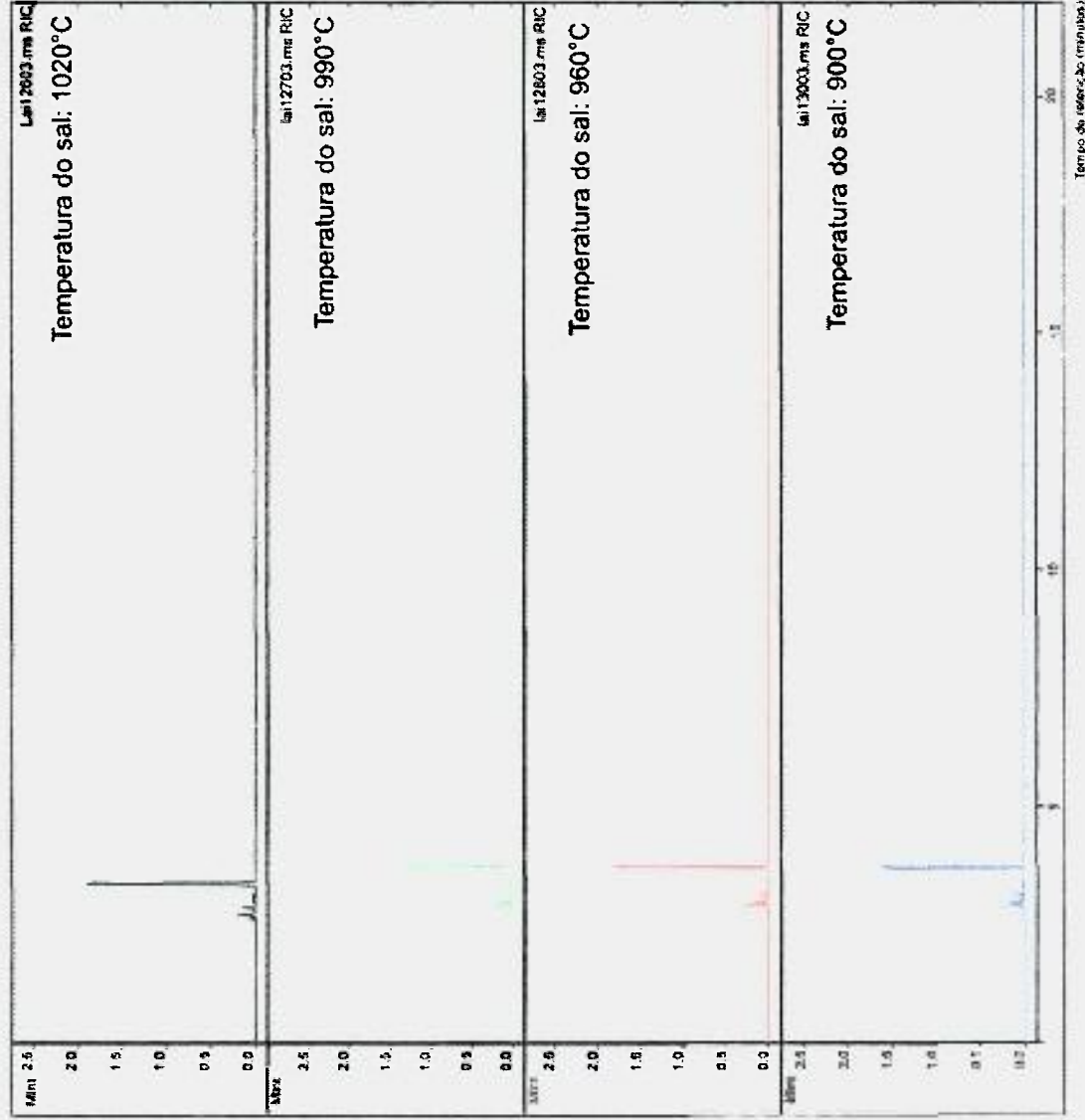
Além disso, após uma inspeção na lança, conforme já foi comentado, foi constatado um furo de dimensões relativamente grandes acima do bocal. O furo reduz a profundidade de injeção e, conseqüentemente, o tempo de residência dos reagentes no sal fundido. Como é impossível precisar quais os testes afetados pelo problema, limitar-se-á a apresentação dos dados do diclorodifluormetano apenas à série de testes LAI12603 a LAI13003.

Após a modificação da lança, com a introdução do bico aspensor, estavam sendo realizados testes com tolueno. Nessa ocasião, em razão dos bons resultados, decidiu-se fazer uma nova série de testes com difluordiclorometano.

Os cromatogramas obtidos no CG/MS podem ser observados na figura 5.8. O resultado do experimento LAI12903 não pôde ser apresentado. Na tabela 5.4, são apresentados os resultados de intensidade em termos de área (em u.a.- unidades arbitrárias) dos picos dos principais compostos identificados.

Como será apresentado mais à frente, neste documento, no tópico sobre a preparação de soluções de referência, será constatado que as áreas dos picos de intensidade observados no gráfico correspondem a quantidades muito baixas dos compostos. Para o tolueno, por exemplo, para o qual foram preparados padrões, o número de contagens corresponderia a concentrações inferiores a $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ nos gases da exaustão.

A oxidação do difluordiclorometano, portanto, apresenta vantagens e desvantagens. A sua massa molecular é relativamente elevada, embora a quantidade de carbono corresponda a menos de 10% da massa total. Por um lado, é possível utilizar-se vazões de gases relativamente baixas e, ainda assim, atingir excessos estequiométricos elevados. Com isso, é possível decompor maiores quantidades do resíduo por unidade de tempo, mesmo com as limitações máximas de vazão de gases já expostas, no caso do reator disponível. Contudo,



Condições dos experimentos

- Resíduo: Diclorodifluorometano puro (Forane[®])
- Sal: Carbonato de sódio puro
- Lança: 2 tubos concêntricos e bico aspersor
- Vazão resíduo: 960 mL.min⁻¹ = 5.2 g.min⁻¹
- Vazão ar LI: 5 L.min⁻¹
- Vazão O₂ LI: 0 L.min⁻¹
- Vazão ar LE: 30 L.min⁻¹
- Vazão O₂ LE: 5 L.min⁻¹
- Tempo queima: 10 min
- Resina: XAD-4 (2 g)
- Solvente: n-hexano (10 ml)

Figura 5.8 - Cromatogramas obtidos nos testes LAI12603 a LAI13003 na decomposição de difluorodichlorometano.

Tabela 5.4 - Intensidade em área dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI12603 a LAI13003 - decomposição de Forane®.

| Área (u.a.) dos picos dos compostos identificados | | | | | | | |
|--|-------------------------|---|--|---|--|--|--|
| Teste | Temperatura (°C) | Tolueno C₇H₈ | Estireno C₈H₈ | Etil Benzeno C₈H₁₀ | 1-Fluor-dodecano C₁₂H₂₅-F | Naftaleno C₁₀H₈ | Bifenila C₁₂H₁₀ |
| LAI12603 | 1020 | 3921 | 868 | 804 | 11873 | 2349 | 1038 |
| LAI12703 | 990 | 3443 | 277 | 543 | 9018 | 1963 | 1614 |
| LAI12803 | 960 | 3333 | 151 | 583 | 10070 | 2037 | 588 |
| LAI13003 | 900 | 3623 | 129 | 638 | 10932 | 2021 | 953 |

ocorre uma rápida modificação das propriedades do sal, pelas quantidades de Cl e F que reagem com o carbonato de sódio e são retidos, principalmente como NaCl e NaF. Nessa reação, há provável liberação de CO₂, com redução da quantidade de carbonato de sódio. A mistura salina, aparentemente, torna-se mais corrosiva, degradando mais rapidamente os componentes do sistema em contato com o sal a alta temperatura, como foi provavelmente o caso do furo observado na lança.

5.2.3 Decomposição do tolueno

5.2.3.1 Lança com dois tubos concêntricos, agulha injetora e bocal

Nos experimentos iniciais com tolueno (testes LAI9403 a LAI9803), foi adotada a mesma configuração de lança-bocal mostrada no item anterior (figura 5.7), ou seja, lança constituída de dois tubos concêntricos, agulha injetora e bocal inferior com orifícios circunferenciais (~1,5 mm de diâmetro dos orifícios). Como a decomposição de tolueno exige uma quantidade muito maior de oxigênio que o 1,2- dicloroetano e o difluordiclorometano, e devido às limitações do equipamento em termos de vazões máximas admissíveis, foi necessário substituir o rotâmetro, utilizando-se um que permitisse ajuste mais preciso em baixas vazões.

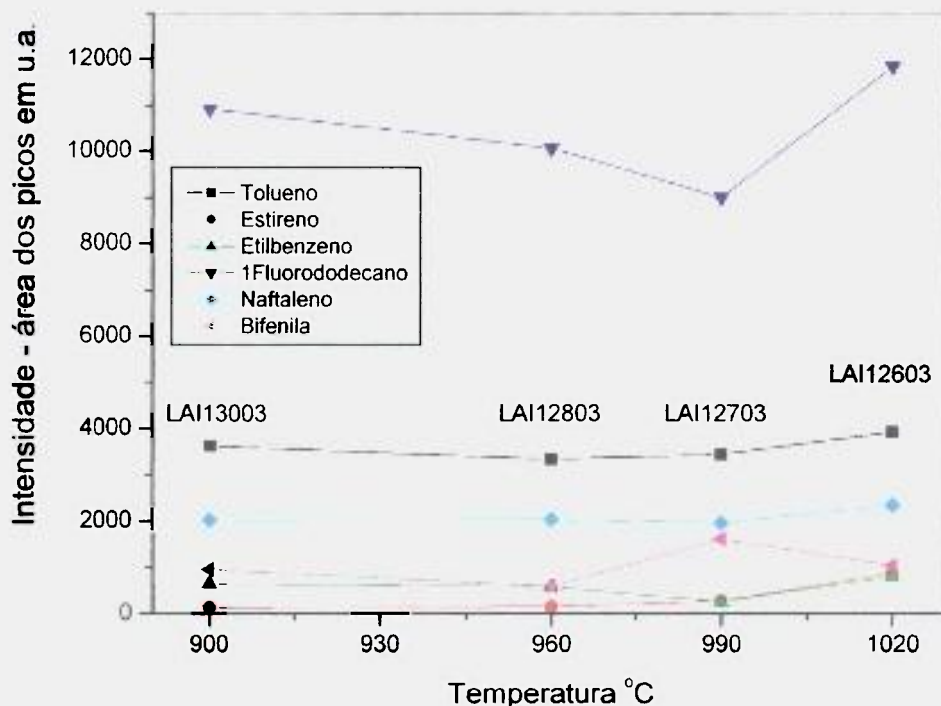
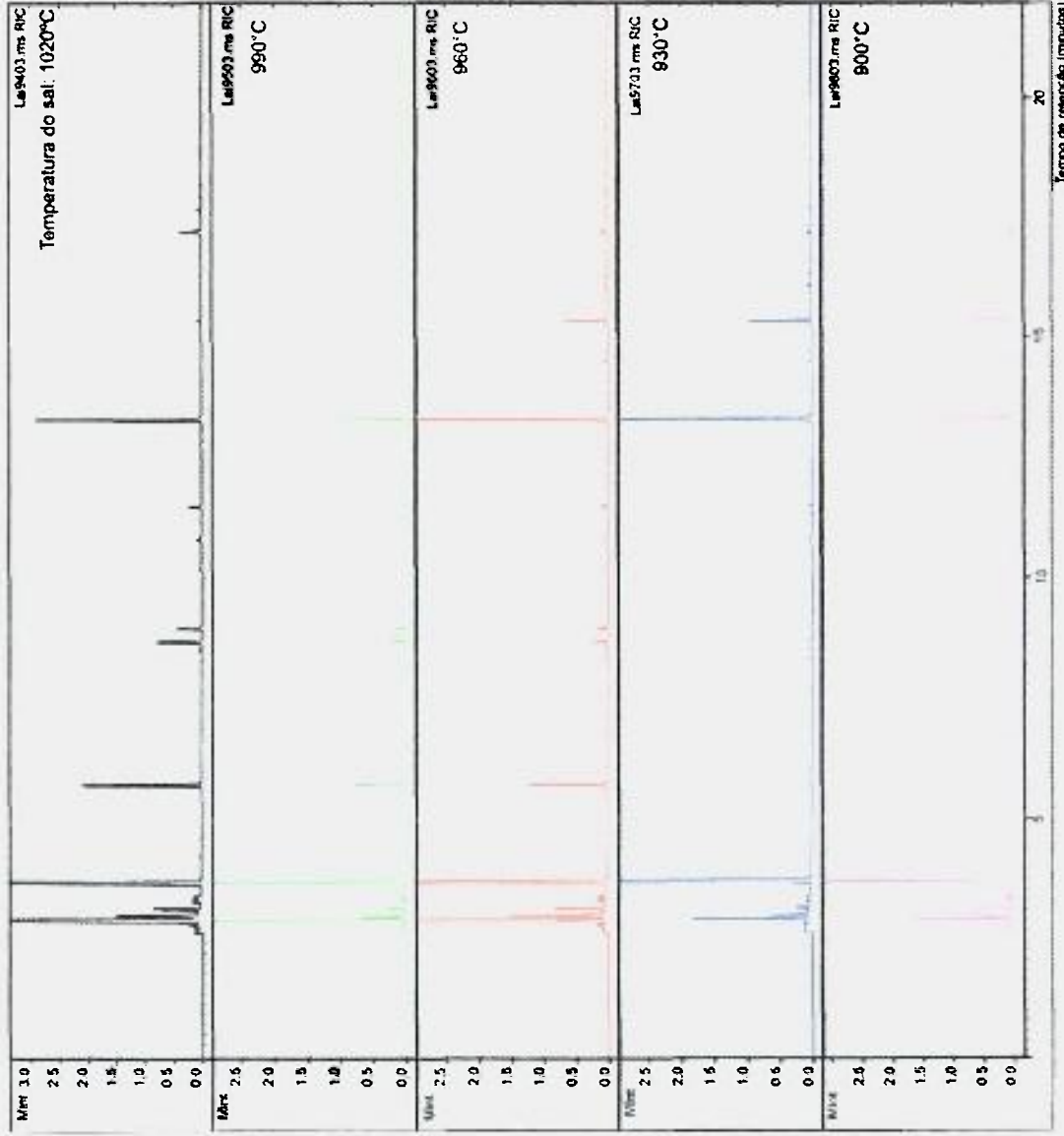


Figura 5.9 – Resultados da decomposição de difluordiclorometano a diferentes temperaturas com cerca de 1200% de excesso de O₂, (u.a.–unidades arbitrárias).

Estes experimentos foram realizados para verificar a eficácia da queima em função da variação da temperatura do banho salino, respectivamente: 1020, 990, 960, 930 e 900°C. O sal utilizado foi o carbonato de sódio puro. Em cada um dos cinco testes de cada série foram fixadas a vazão do resíduo e as vazões de ar e oxigênio, com cerca de 50% de oxigênio em excesso. Foi adotada a mesma duração dos experimentos, fixada em 10 minutos (tempo de introdução do resíduo). Também foi utilizado o mesmo procedimento de coleta de amostra por meio de adsorção em resina, ou seja, 2,0 g de XAD-4, posteriormente eluídos em 10 mL de n-hexano. Uma alíquota de 10 µL de solução de n-hexano proveniente de cada experimento foi injetada no CG/MS.

Na figura 5.10 observam-se os cromatogramas relativos aos testes LAI9403 a LAI9803. Na tabela 5.5 são apresentados os resultados, em termos de área dos picos principais, calculados pelo programa Saturn, para os compostos obtidos em experimentos de decomposição de tolueno a diferentes temperaturas. Na figura 5.11 os resultados são apresentados em um gráfico.



| Nº | Composto | T. Retenção | Fórmula | M.Molec. |
|----|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------|
| 1 | Benzeno | 2,91 min | C6H6 | 78 |
| 2 | Hexano, 3,5,2,6-tetrametil | 2,98 min | C9H20 | 128 |
| 3 | 3,3,5-trimetil-1-hexano | 3,15 min | C9H18 | 126 |
| 4 | Heptano, 2,3,6-trimetil | 3,71 min | C10H22 | 142 |
| 5 | Tolueno | 5,75 min | C7H8 | 92 |
| 6 | Fenilalino | 8,67 min | C8H6 | 102 |
| 7 | Estireno | 8,95 min | C8H8 | 104 |
| 8 | Siloxano | <i>Sangria da coluna</i> | | |
| 9 | Indeno | 11,50 min | | |
| 10 | Naftaleno | 13,31 min | C10H8 | 128 |
| 11 | Bifenila | 15,35 min | C12H10 | 154 |
| 12 | Dietilalato | 17,20 min | <i>Contaminação da coluna</i> | |

Condições dos experimentos

Resíduo: tolueno puro
Sal: carbonato de sódio
Lança: 2 tubos concêntricos e bocal
Vazão resíduo: 15 ml/min
Vazão ar L1: 10 L/min
Vazão O2 L1: 10 L/min
Vazão O2 L2: 30 L/min
Tempo queima: 10 min
Resina: XAD-4 (2 g)
Solvente: n-hexano (10 ml)

Figura 5.10 - Cromatogramas obtidos nos testes LAI9403 a LAI9803.

Tabela 5.5- Área dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI9403 a LAI9803 de decomposição de tolueno.

Contagens para os compostos identificados

| Teste | Temperatura (°C) | Tolueno C_7H_8 | Benzeno C_6H_6 | Naftaleno $C_{10}H_8$ | Feniletino C_8H_6 | Estireno C_8H_8 | 1-Etínil 4-Metil Benzeno C_9H_8 |
|---------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|---|
| LAI9403 | 1020 | 5865490 | 53489000 | 6177100 | 1693330 | 912987 | 434246 |
| LAI9503 | 990 | 2228920 | 21219900 | 2499610 | 604456 | 374248 | 174148 |
| LAI9603 | 960 | 3691070 | 6166500 | 11942260 | 537338 | 384043 | 273629 |
| LAI9703 | 930 | 169103 | 403149 | 7876700 | 35951 | 13670 | 41288 |
| LAI9803 | 900 | 53667 | 95989 | 3163890 | 10882 | 2839 | 13104 |

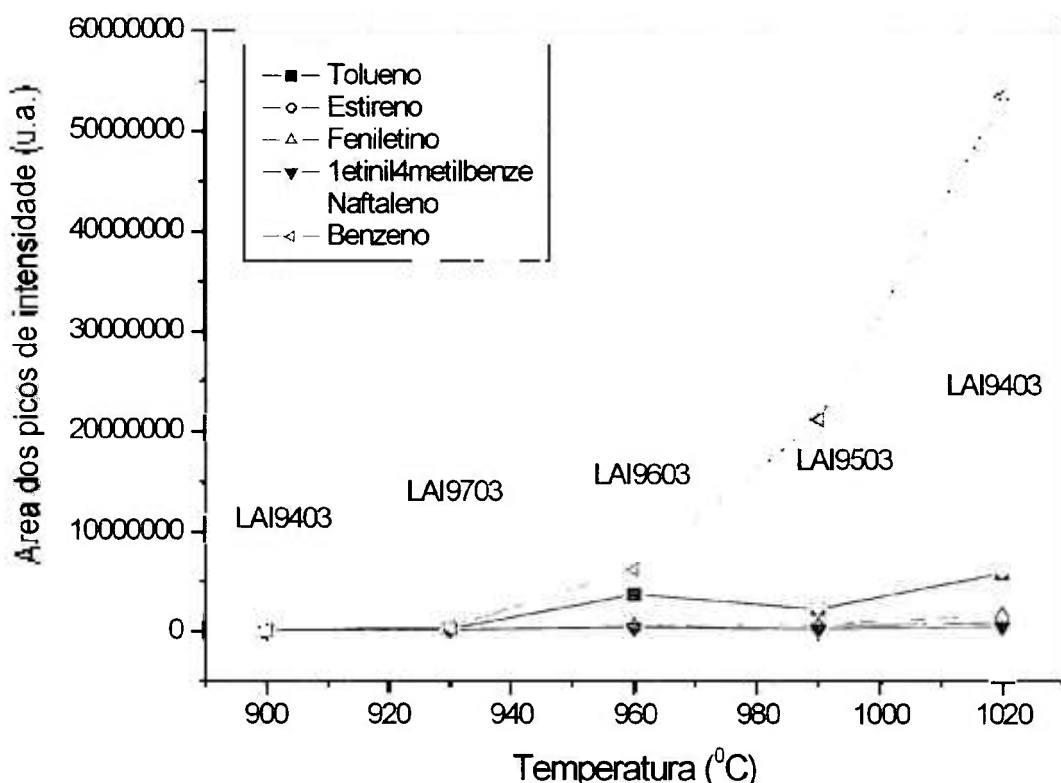


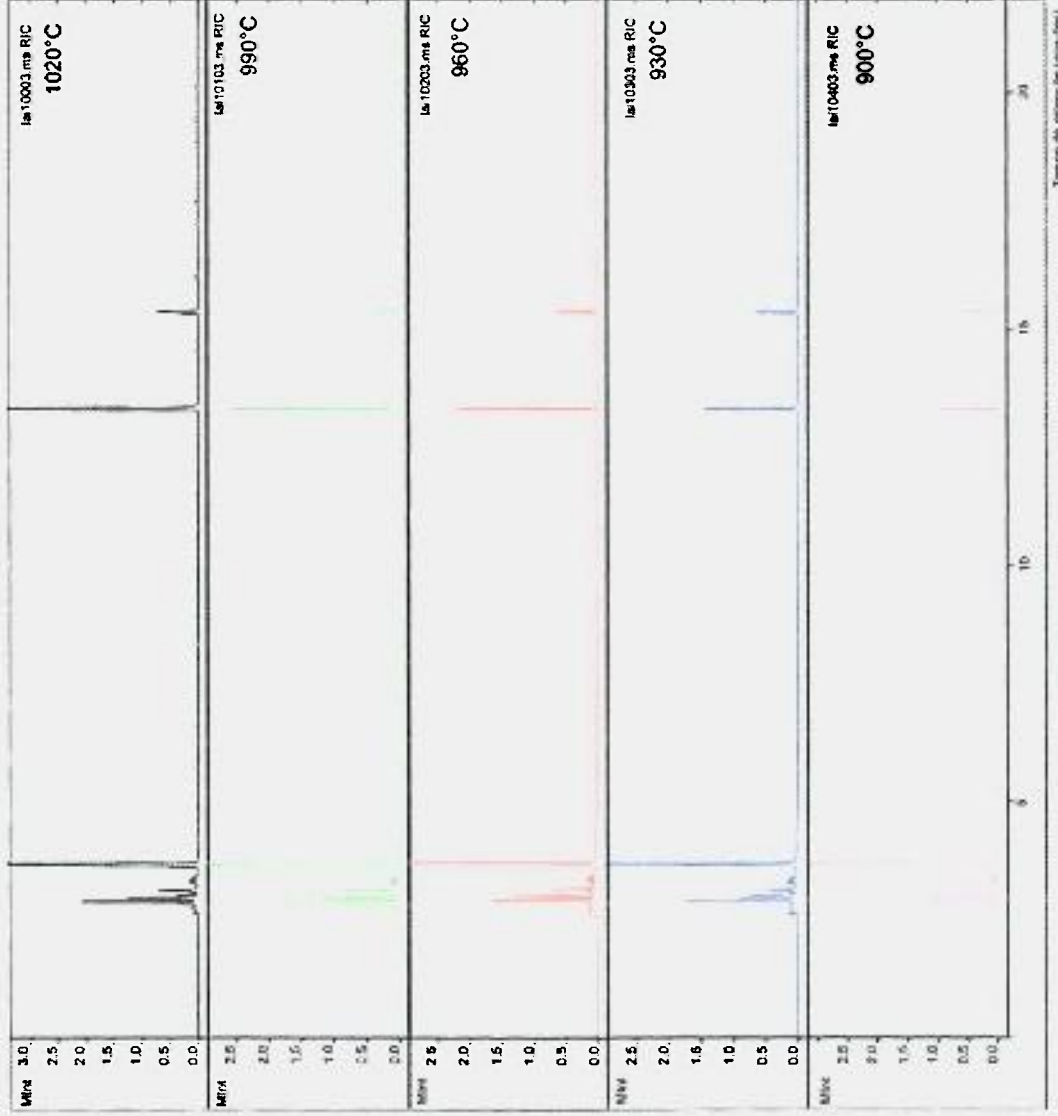
Figura 5.11 – Resultados da decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 50 % de excesso de O_2 .

Em razão das dificuldades quanto à disponibilidade de padrões, a avaliação dos resultados dos experimentos é, sobretudo, qualitativa e comparativa. Para possibilitar a comparação entre séries de experimentos, procurou-se adotar as mesmas escalas de intensidade (em milhares - k_{int} , ou milhões - M_{int}) para os cromatogramas. Apesar de nem sempre ser possível adotar exatamente a mesma escala, a comparação qualitativa é válida.

Em algumas séries de experimentos, foram calculadas as áreas dos picos de intensidade a partir dos cromatogramas. Contudo, a identificação dos picos e, principalmente, o cálculo das respectivas áreas é extremamente trabalhoso. Os casos para os quais foram feitos os cálculos, em comparação com os resultados das áreas obtidas a partir dos cromatogramas das soluções de referência, fornecem subsídios para avaliar a ordem de grandeza da quantidade dos compostos presentes. Os demais casos serão comparados qualitativamente.

Para avaliar a influência do aumento da quantidade de oxigênio, foi realizada a série de experimentos LAI10003 a LAI10403. Antes foi realizado o teste LAI9903 para avaliar se o volume de gases injetado, de maneira a proporcionar o excesso de oxigênio requerido, não causaria obstruções. Constatou-se a necessidade de reduzir a quantidade de tolueno injetada, pois o aumento do volume de gases arrastou sal para os dutos. Nas figuras 5.12 e 5.13 são apresentados os cromatogramas relativos às séries de testes LAI10003 a LAI10403 e LAI10603 a LAI11003, respectivamente. Foi realizada manutenção na lança, com substituição do bocal, cujos furos haviam aumentado de diâmetro pelo desgaste.

Para contornar o problema, o volume de tolueno foi reduzido de 15 ml.min⁻¹ para 6 ml.min⁻¹. Os volumes de ar e oxigênio foram ajustados, de forma a aumentar o excesso estequiométrico de 50 para 150%, para evidenciar o efeito. Estas dificuldades decorrem, no caso do tolueno - C₇H₈, em razão da presença de 7 átomos de carbono e 8 de hidrogênio por molécula, enquanto que no caso do 1,2- dicloroetano - (CH₂)₂Cl₂, por exemplo, só há 2 átomos de carbono e 4 de hidrogênio, supondo que o cloro é retido no sal, não participando da reação. Além disso, a massa específica do tolueno é aproximadamente 0,87 kg.dm⁻³ e a

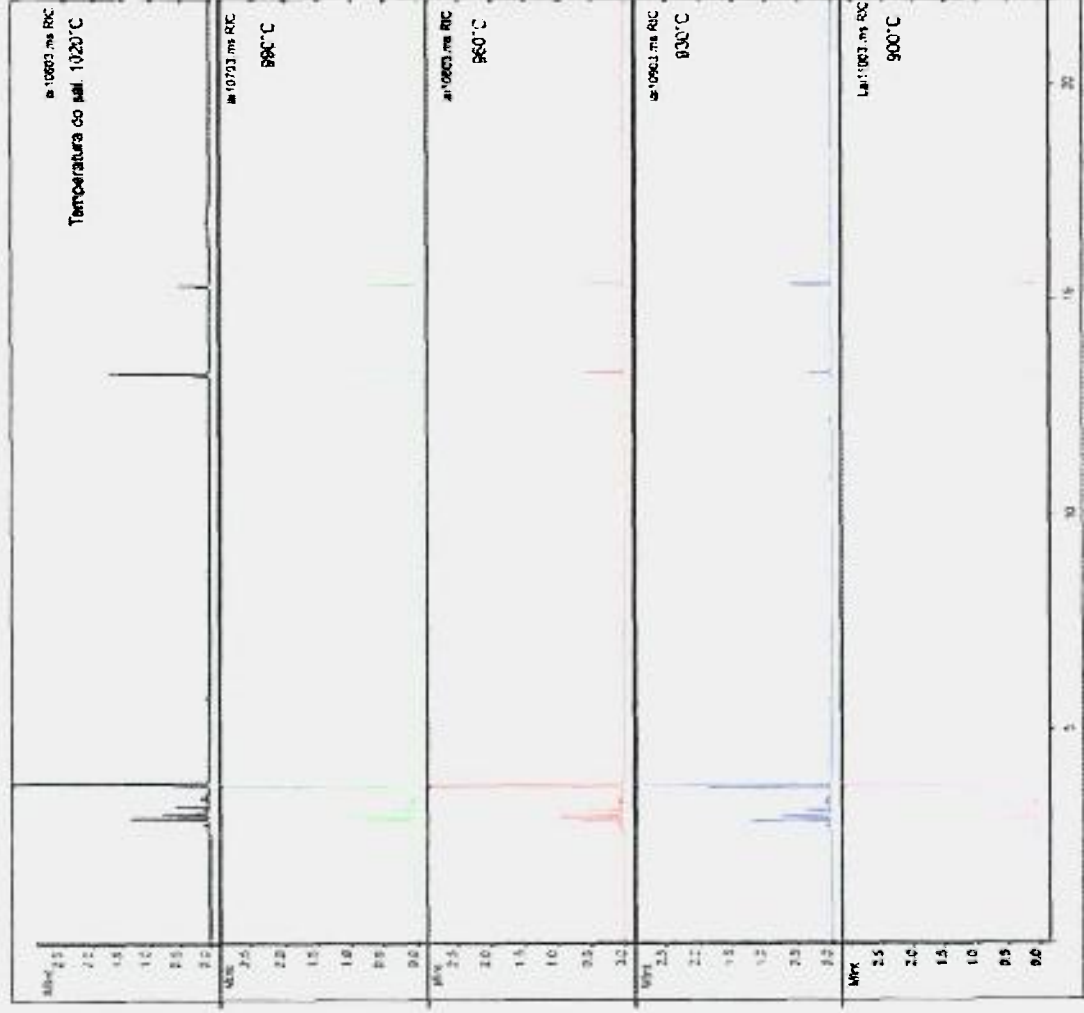


| Nº | Composto | T. Retenção | Fórmula | M. Molec. |
|----|-------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------|
| 1 | Benzeno | 2,91 min | C ₆ H ₆ | 78 |
| 2 | Hexano, 3-metil | 2,98 min | C ₉ H ₂₀ | 128 |
| 3 | 3,3,5-trimetil-1-hexano | 3,15 min | C ₉ H ₁₈ | 128 |
| 4 | Hepano, 2,3,6-trimetil | 3,71 min | C ₁₀ H ₂₂ | 142 |
| 5 | Tolueno | 6,75 min | C ₇ H ₈ | 92 |
| 6 | Fenileno | 8,67 min | C ₈ H ₆ | 102 |
| 7 | Estireno | 8,95 min | C ₈ H ₈ | 104 |
| 8 | Stoazano | Sangria de coluna | | |
| 9 | Indeno | 11,50 min | | |
| 10 | Naftaleno | 13,31 min | C ₁₀ H ₈ | 128 |
| 11 | Bifenilo | 15,35 min | C ₁₂ H ₁₀ | 128 |
| 12 | Derivativo | 17,20 min | Contaminação de coluna | |

Condições dos experimentos

Resíduo: tolueno puro
 Sal: carbonato de sódio
 Lança: 2 tubos concêntricos e bocal
 Vazão resíduo: 6 ml/min
 Vazão ar LI: 15 L/min
 Vazão ar LE: 3 L/min
 Vazão O₂, LE: 27 L/min
 Tempo queima: 10 min
 Resina: XAD-4 (2 g)
 Solvente: n-hexano (10 ml)

Figura 5.12- Cromatogramas obtidos nos testes LA110003 a LA110403.



| Nº | Composto | T. Retenção | Fórmula | M. Molec. |
|----|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1 | Benzano | 2,91 min | C8H6 | 78 |
| 2 | Hexano, 3etil2metil | 2,98 min | C9H20 | 128 |
| 3 | 3,3,5 trimetil 1-hexano | 3,15 min | C9H18 | 126 |
| 4 | Heptano, 2,3,6-trimetil | 3,71 min | C10H22 | 142 |
| 5 | Tolueno | 5,75 min | C7H8 | 92 |
| 6 | Fenileno | 8,67 min | C8H6 | 102 |
| 7 | Estireno | 8,95 min | C8H8 | 104 |
| 8 | Siloxano | <i>Sangria da coluna</i> | | |
| 9 | Indeno | 11,50 min | | |
| 10 | Naftaleno | 13,31 min | C10H8 | 128 |
| 11 | Bifenila | 15,35 min | C12H10 | 128 |
| 12 | Dietilato | 17,20 min | <i>Contaminação da coluna</i> | |

Condições dos experimentos

Resíduo: tolueno puro
 Sal: carbonato de sódio
 Lança: 2 tubos concêntricos e boca)
 Vazão resíduo: 6 ml/min
 Vazão ar L: 15 L/min
 Vazão ar LE: 3 L/min
 Vazão O₂ LE: 27 L/min
 Tempo queima: 10 min
 Resina: XAD-4 (2 g)
 Solvente: n-hexano (10 ml)

Figura 5.13- Cromatogramas obtidos nos testes LA110603 a LA111003.

massa molecular $92,1 \text{ g.mol}^{-1}$. Já a massa específica do dicloroetano é aproximadamente $1,25 \text{ kg.dm}^{-3}$ e a massa molecular $99,0$.

Como consequência das propriedades acima, são necessários (estequiometricamente) cerca de 850 litros de oxigênio (nas CNTP) para oxidar 1 litro de dicloroetano. Por outro lado, para oxidar 1 litro de tolueno são necessários cerca de 1900 litros de oxigênio (nas CNTP). Como a injeção de grandes volumes de gases, no reator, está limitada pelo problema de entupimento dos dutos, o volume de tolueno que pode ser oxidado por unidade de tempo será muito menor, e menor ainda a massa por unidade de tempo, em relação ao dicloroetano.

Na tabela 5.6 são apresentados os resultados das áreas dos picos principais, calculados pelo programa Saturn, para os compostos obtidos na série de experimentos LAI10603 a LAI11003, de decomposição de tolueno em diferentes temperaturas, com cerca de 150% de excesso de oxigênio em relação ao volume estequiométrico teórico necessário. Nas figuras 5.14 e 5.15 estão representados os resultados obtidos na forma de gráficos.

Tabela 5.6- Intensidade em termos de área (u.a.) dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI10603 a LAI11003 - decomposição de tolueno.

| Intensidade - área (u.a.*) dos picos dos compostos | | | | | | | |
|---|-----------------------------|--|--|--|---|---|---|
| Teste | Temperatura (°C) | Tolueno C_7H_8 | Etil Benzeno C_8H_{10} | p-xileno C_8H_{10} | Feniletino C_9H_8 | Naftaleno C_{10}H_8 | Bifenila $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ |
| LAI10603 | 1020 | 69125 | 15072 | 26473 | 39265 | 2634329 | 516066 |
| LAI10703 | 990 | 24539 | 978 | 2513 | 6087 | 1636231 | 85935 |
| LAI10803 | 960 | 5079 | 14483 | 24809 | 1912 | 732980 | 96699 |
| LAI10903 | 930 | 13228 | 982 | 1915 | 806 | 471442 | 69009 |
| LAI11003 | 900 | 13406 | 611 | 1873 | 516 | 275755 | 63352 |

* u.a. – unidades arbitrárias

Nos gráficos das figuras 5.16 e 5.17 são comparados os resultados obtidos na queima de tolueno com 50 e 150% de excesso de oxigênio (respectivamente, séries LAI9403 a LAI9803 e LAI10603 a LAI11003). Para efeito de comparação, foram escolhidos os compostos tolueno e naftaleno, identificados nos gases da exaustão.

As séries de testes LAI11103 a LAI11503 e LAI11603 a LAI12003 foram variações das séries anteriores, preservando-se todos os parâmetros, exceto pelas quantidades relativas de ar e oxigênio nas lanças interna e externa. Contudo, já ficara evidenciado, pelas séries LAI10003 a LAI10403 e LAI10603 a LAI11003, que havia sido atingido um limite com a configuração de lanças e bocal utilizada.

Mesmo com um excesso de 150% de oxigênio em relação ao estequiométrico, ainda havia a presença de compostos nos gases, embora pequena. Mais à frente, neste trabalho, serão apresentados os resultados das áreas dos picos para as soluções de referência preparadas com benzeno e tolueno. Pelo resultado obtido por meio dos padrões foi possível constatar que as quantidades presentes foram, de fato, muito baixas.

Contudo, a utilização de quantidades elevadas de oxigênio, além do impacto nos custos, acelera o desgaste de componentes da lança. Ficou evidenciada a necessidade de alterações na lança de injeção.

5.2.3.2 Lança com dois tubos concêntricos, agulha injetora e bico aspensor

5.3.3.2.1 Bico aspensor com um orifício para o resíduo e três para o O₂

Após os limites constatados com a concepção de lança anterior, optou-se por uma mudança radical. As alterações introduzidas foram apresentadas no capítulo anterior. Na figura 5.18 pode ser observada uma fotografia da nova configuração, com bico aspensor, e o respectivo padrão de bolhas obtido.

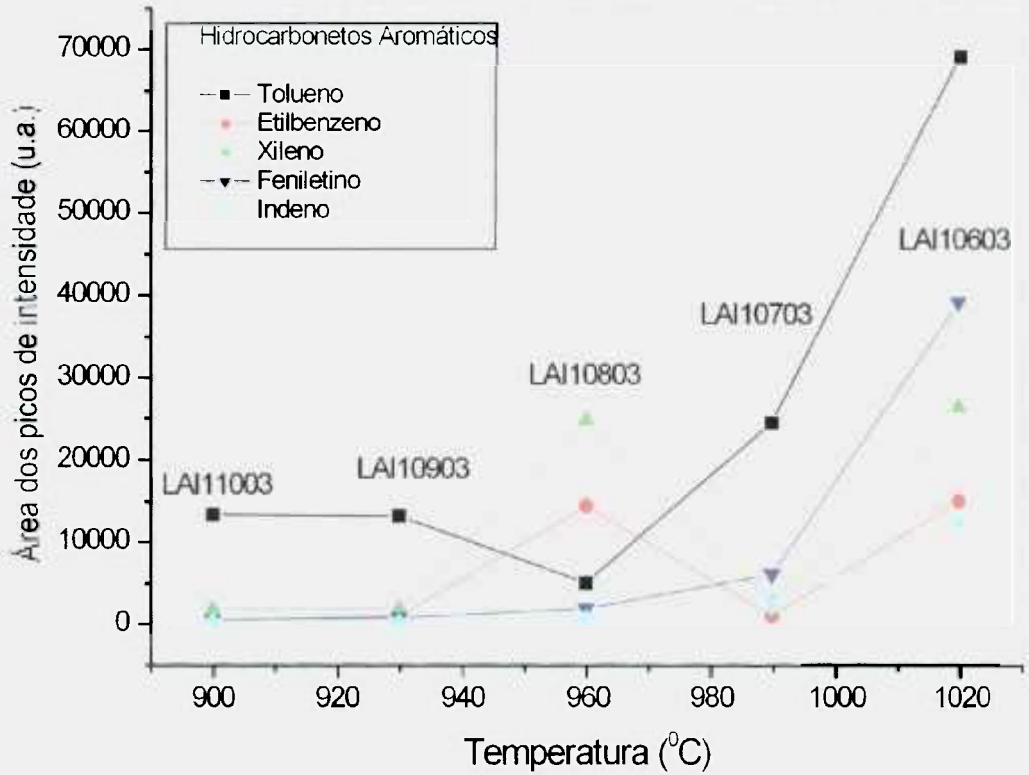


Figura 5.14– Parte dos resultados obtidos na decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 150 % de excesso de O₂.

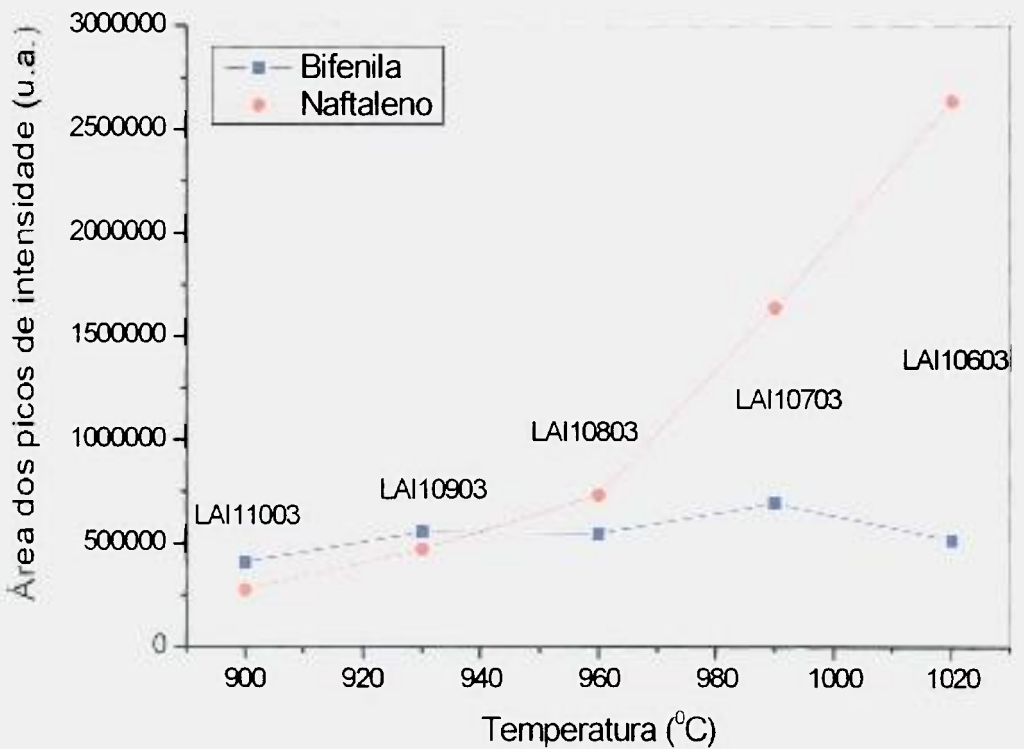
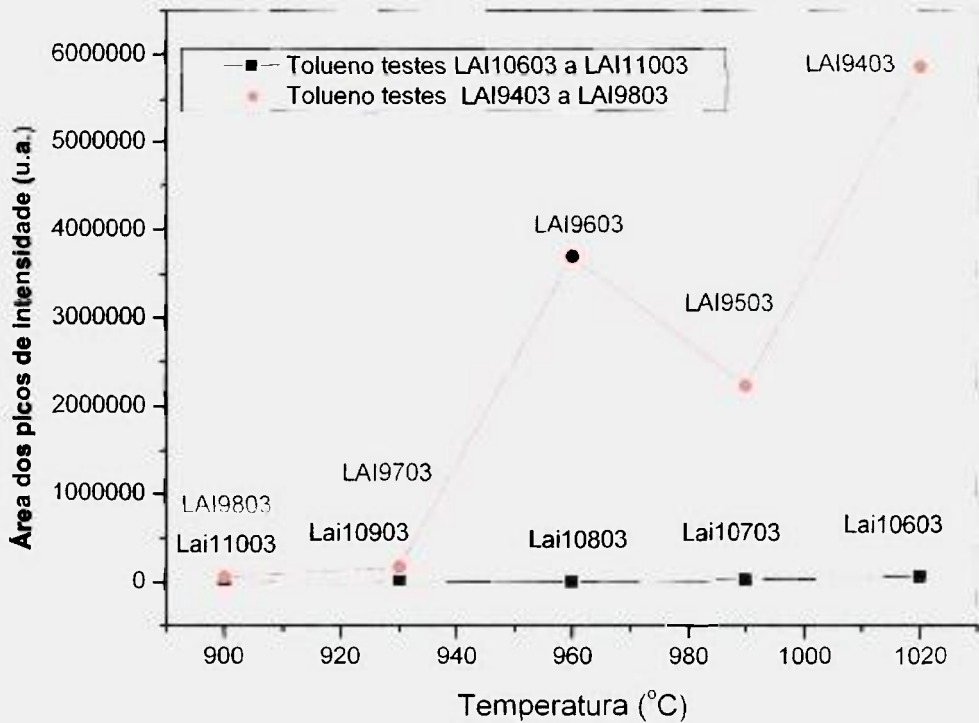
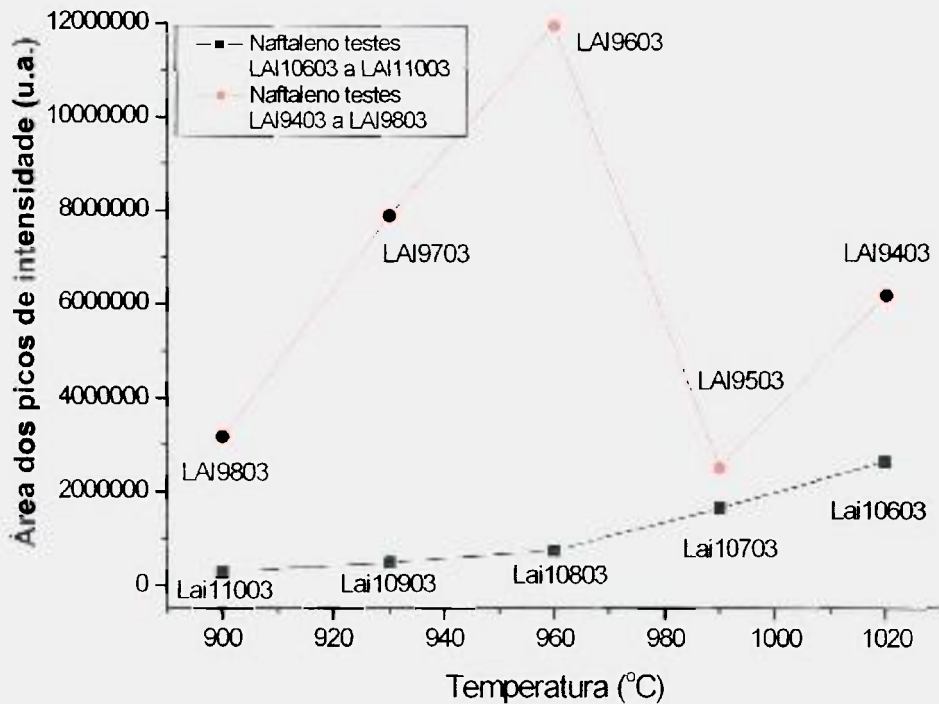


Figura 5.15 – Parte dos resultados obtidos na decomposição de tolueno a diferentes temperaturas com 150 % de excesso de O₂.



Figuras 5.16 - Tolueno presente nos gases da queima de tolueno com 50 e 150% de excesso de oxigênio (séries LAI9403 a LAI9803 e LAI10603 a LAI11003).



Figuras 5.17 - Naftaleno presente nos gases da queima de tolueno com 50 e 150% de excesso de oxigênio (séries LAI9403 a LAI9803 e LAI10603 a LAI11003).

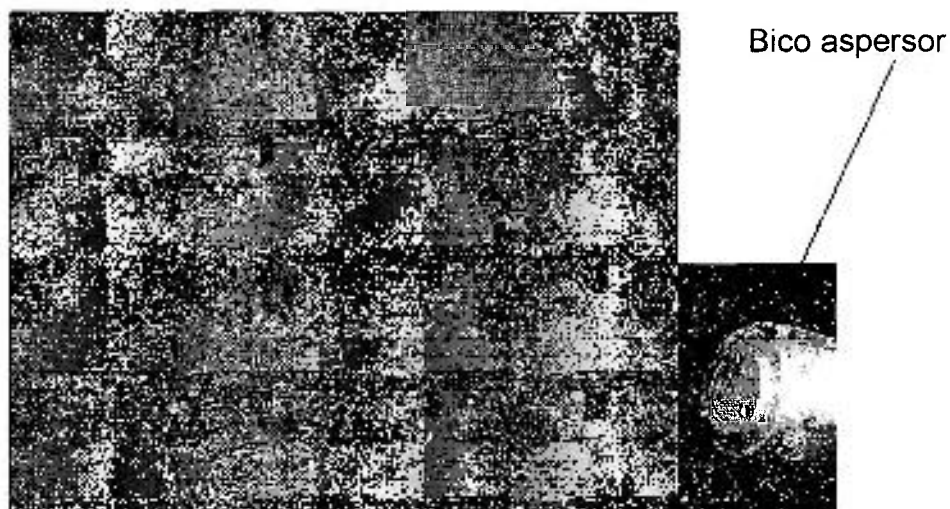
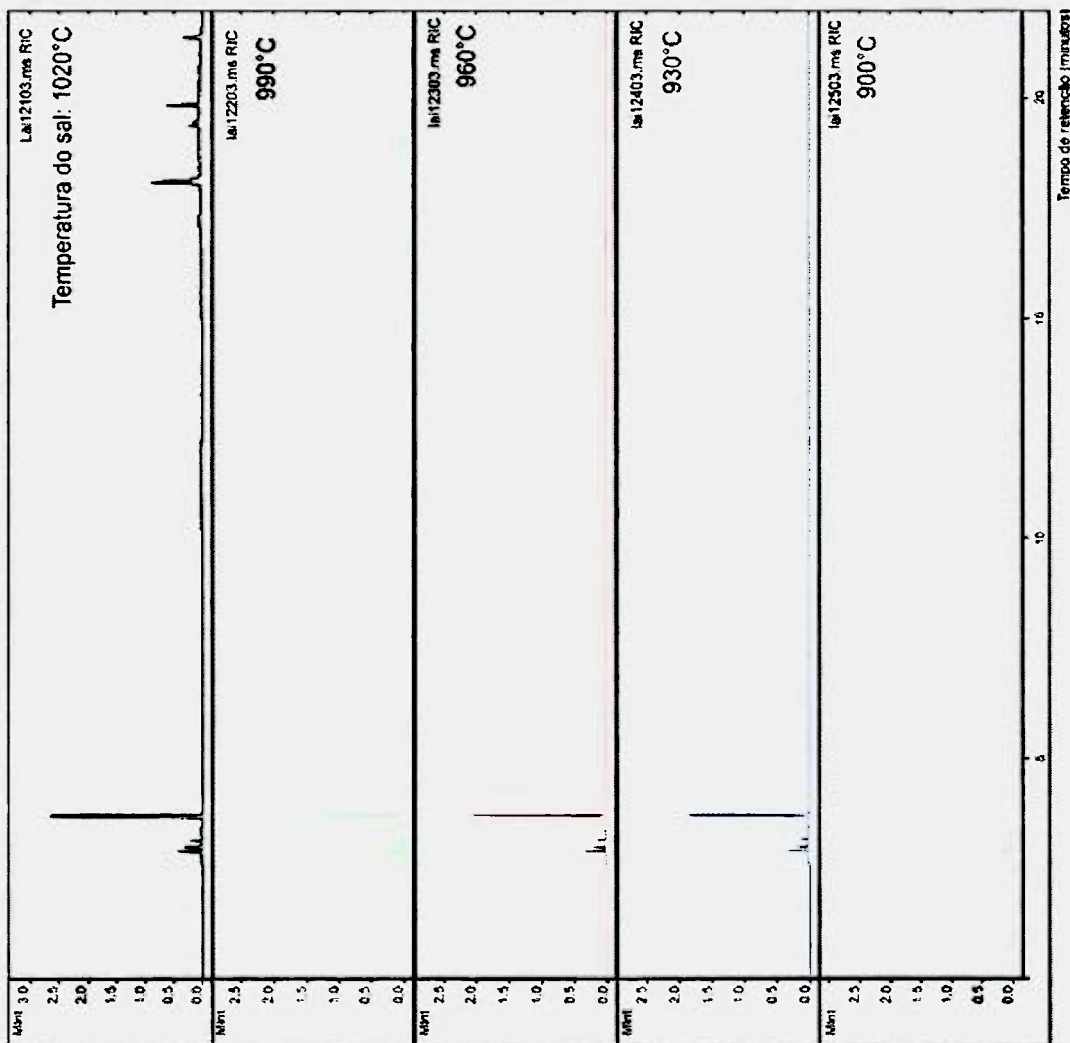


Figura 5.18 - Padrão das bolhas (esquerda) formadas com lança constituída de dois tubos e bico aspersor (direita).

Após as mudanças introduzidas, foi realizada a série de experimentos LAI12103 a LAI12503. Nestes testes foram mantidos constantes todos os parâmetros, exceto pela variação da temperatura do banho salino, fixada respectivamente em: 1020, 990, 960, 930 e 900°C. O sal utilizado foi o carbonato de sódio puro. Em cada um dos cinco testes foi fixada a vazão do resíduo - 11 ml.min⁻¹ - e as vazões de ar e oxigênio, com cerca de 80% de oxigênio em excesso. Decidiu-se adotar um valor intermediário, em relação aos testes anteriores (15 e 6 ml.min⁻¹; 50 e 150% de excesso de oxigênio), tanto para o tolueno, como para o comburente. Na figura 5.19, são apresentados os cromatogramas obtidos nesta série de testes.

Como pode ser observado pelos cromatogramas, apesar de a redução do excesso de oxigênio, não são observados picos, exceto pelos iniciais, relacionados ao solvente utilizado na eluição, e alguns picos relacionados à degradação da coluna do cromatógrafo, no final da curva do teste a 1020°C.

Os resultados obtidos com a nova concepção de lança foram tão bons que determinaram o questionamento quanto à validade do método de amostragem e análise. Por essa razão, foi realizado um teste em branco LAI13104, seguido do teste LAI13204. O teste LAI13104 consistiu da introdução apenas de ar no reator, com o sal a uma temperatura de 960°C. O ar foi



Condições dos experimentos

Resíduo: tolueno puro
 Sal: carbonato de sódio
 Lança: 2 tubos concêntricos e bico aspersor
 Vazão resíduo: 11 ml/min
 Vazão ar LI: 10 L/min
 Vazão O2 LI: 0 L/min
 Vazão ar LE: 5 L/min
 Vazão O2 LE: 35 L/min
 Tempo queima: 10 min
 Resina: XAD-4 (2 g)
 Solvente: n-hexano (10 ml)

Figura 5.19 - Cromatogramas obtidos nos testes LAI12103 a LAI12503, com 80% de excesso de O₂ em relação ao volume estequiométrico teórico.

direcionado para o amostrador, carregado com a quantidade usual de resina. A seguir, a resina foi eluída com n-hexano e uma alíquota deste último foi injetada no CG/MS.

O experimento LAI13204, realizado em condições deliberadamente hipostequiométricas, teve o objetivo de avaliar a capacidade de resposta da técnica de oxidação e concomitantemente do método de amostragem. A oxidação foi realizada com o banho salino a uma temperatura intermediária, ou seja, 960°C. A lança utilizada era constituída de dois tubos concêntricos e bico aspensor (1 furo central para o resíduo e três periféricos para o comburente). A quantidade de tolueno injetada foi 11 mL.min⁻¹, para uma quantidade de oxigênio equivalente a 90% do valor estequiométrico. A amostragem e a análise seguiram o procedimento já descrito.

Como seria esperado, no teste LAI13104 (branco), não foram identificados picos significativos, além daqueles associados à decomposição do n-hexano na coluna do cromatógrafo. Picos de intensidade baixíssima, observados no restante do espectro, devem estar associados aos compostos adsorvidos nos dutos de exaustão, remanescentes de testes anteriores, e que foram transferidos para a resina. Já no teste LAI13204 (hipostequiométrico) foram obtidos diversos picos, com intensidades relativamente elevadas. Na figura 5.20 são apresentados os cromatogramas obtidos nos dois experimentos.

Portanto, a resposta do método mostrou-se totalmente satisfatória, dirimindo as dúvidas quanto aos resultados anteriores. Concluiu-se que a nova concepção de lança proporcionou uma queima muito mais eficiente que a anterior. Portanto, a ausência de picos nos cromatogramas LAI12103 a LAI12503, observados na figura 5.19, não constituiu uma deficiência, mas a comprovação da eficácia da nova concepção de lança com bico aspensor.

As séries de testes LAI13304 a LAI13704 e LAI13804 a LAI 14204 tiveram como finalidade verificar, em complementação aos testes descritos acima, a reprodutibilidade dos resultados do emprego da nova lança.

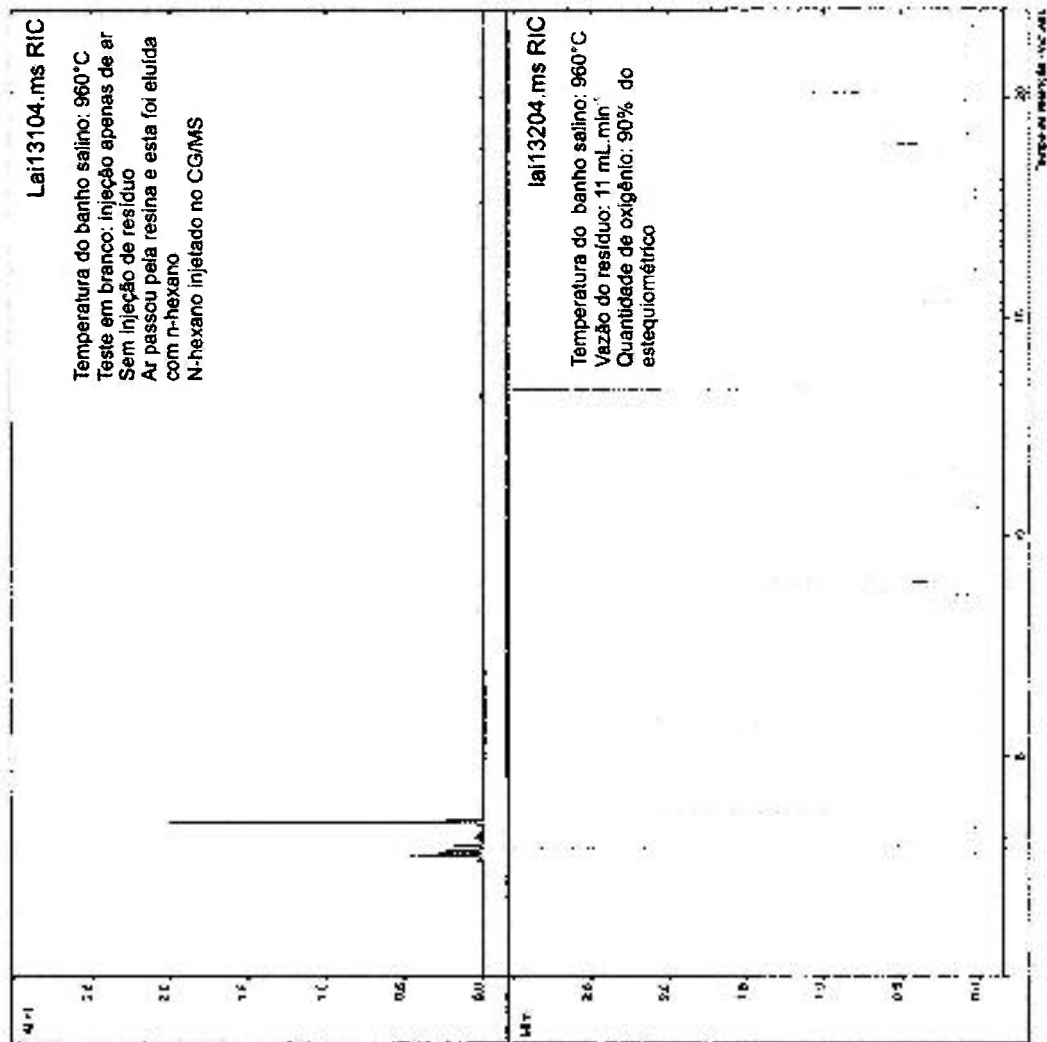


Figura 5.20 – Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13104 (branco) e LAI 13204 (substequiométrico).

Foi verificado um aumento da presença de fragmentos moleculares, detectado pelo aumento da intensidade dos picos dos cromatogramas, cujos resultados são apresentados, respectivamente, nas figuras 5.21 e 5.22.

Foi constatado que os resultados não eram exatamente iguais à série de testes anterior, apesar de ainda serem bons. Com a remoção da lança para inspeção, em busca de algum problema, foi encontrada a explicação para esta deterioração dos resultados. Verificou-se um desgaste considerável do bico aspersor, com aumento do diâmetro do orifício central de injeção (correspondente à injeção de ar/resíduo – lança interna). Também foi observado o aumento do diâmetro dos três orifícios periféricos para injeção do oxidante, embora com menor intensidade, o que já foi mostrado na figura 4.23.

Este desgaste pode ter sido acentuado pelo fato dos testes LAI12604 a LAI13004 terem sido realizados com difluordiclorometano. Outra constatação, na série de testes LAI13304 a LAI13704, foi a inversão da tendência até então observada, ou seja, de redução da presença de fragmentos moleculares com a redução da temperatura. Como a série de testes é realizada sempre da temperatura mais alta para a mais baixa, a explicação para o aumento da presença de compostos no espectro foi atribuída à rápida degradação do bico aspersor.

Já na série de testes LAI13804 a LAI14204 a inversão de tendência observada nos testes anteriores foi interrompida. Novamente, os melhores resultados voltaram a ser obtidos às temperaturas mais baixas. A explicação para o fenômeno foi atribuída ao diâmetro inicial dos orifícios do bico aspersor (da ordem de 0,7 mm) e ao seu rápido desgaste. Aparentemente, o diâmetro dos furos aumenta rapidamente e tende a se estabilizar, ou a taxa de desgaste cai bastante, a partir de determinado diâmetro. Contudo, esta ocorrência foi satisfatória, na medida em que pôde ser detectada pelo método de amostragem e análise adotado. De uma forma indireta, ficou demonstrada a sensibilidade do método, principalmente porque, em ambos os casos, a quantidade de compostos ou fragmentos moleculares presentes era baixa.

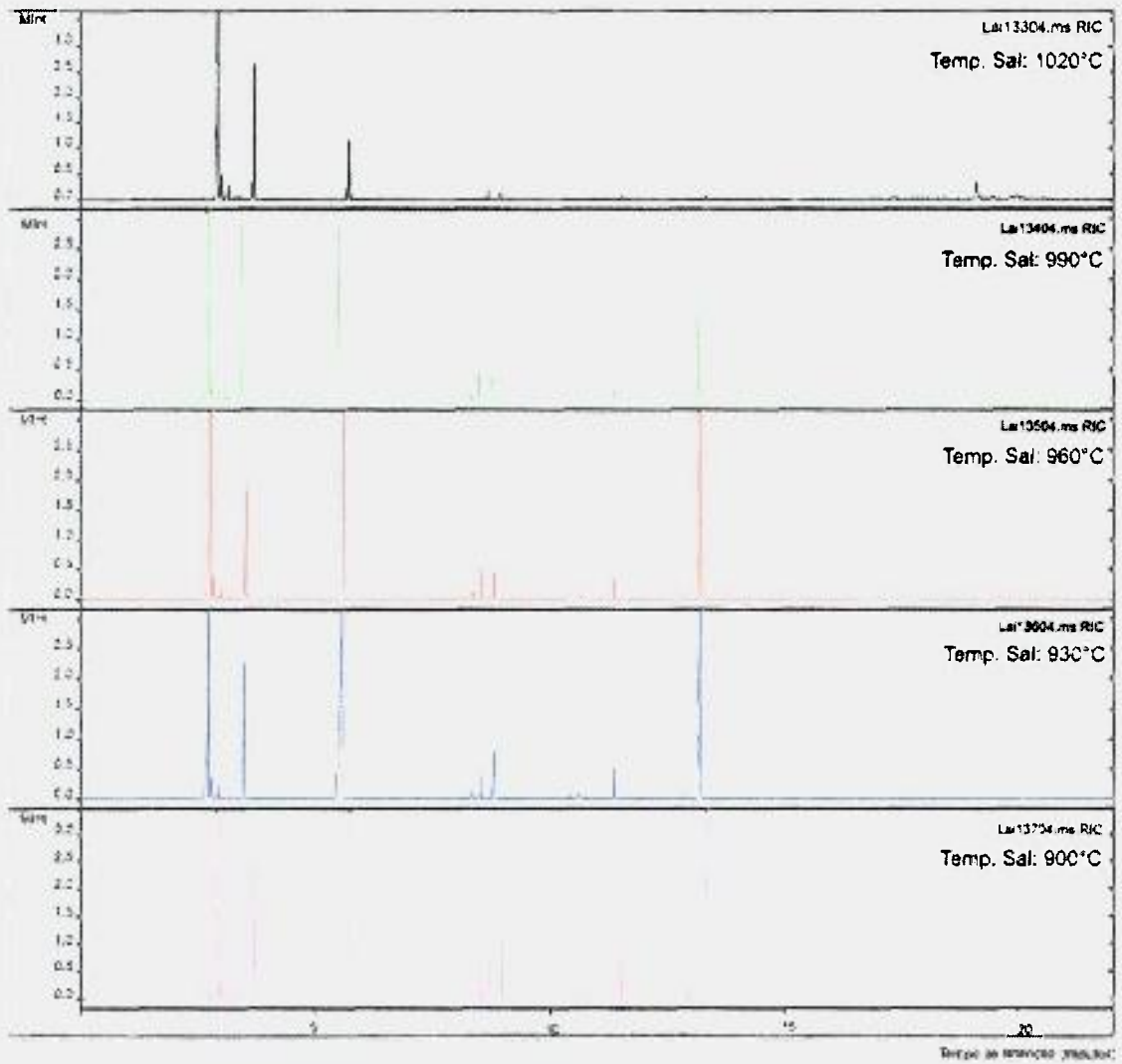


Figura 5.21 – Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13304 a LAI 13704.

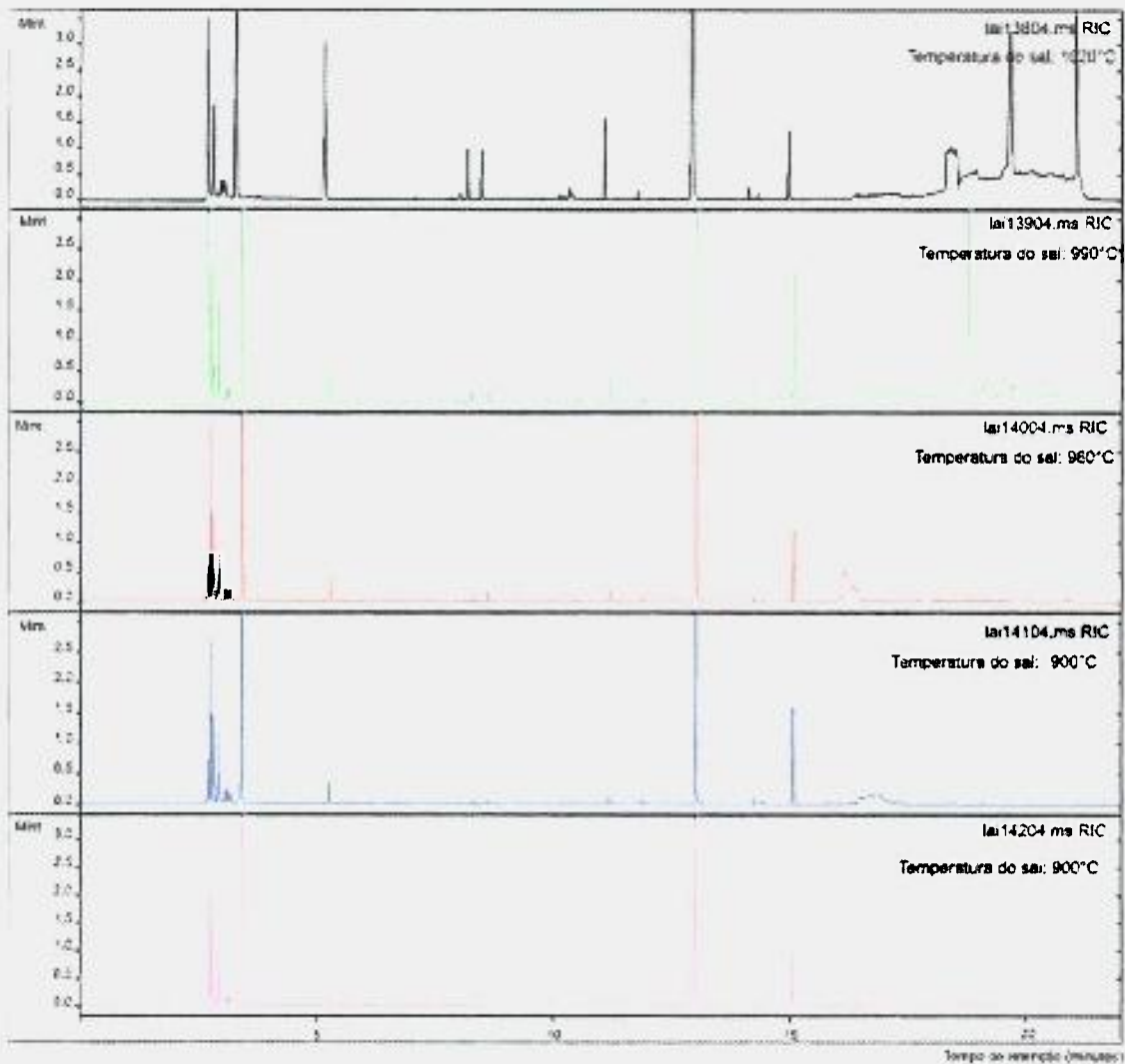


Figura 5.22 – Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI13804 a LAI 14204.

Na figura 5.23 podem ser observados o bico aspersor novo e após o desgaste, com aumento substancial do diâmetro dos orifícios. Observando-se o padrão do jato de bolhas de ar em água, obtido com o bico desgastado, ficou evidente que o aumento do diâmetro do furo provocava um aumento grande no tamanho médio das bolhas e uma redução substancial na profundidade atingida pelo jato de bolhas, quando comparados aos resultados obtidos com o bico aspersor novo.



Figura 5.23 - Bico aspersor novo, montado na lança (à esquerda) e bico desgastado já removido da lança.

5.2.3.2.2 Bico aspersor com sete orifícios para o resíduo e seis para o O₂

Como forma de contornar o desgaste acentuado do bico aspersor, foi introduzida uma modificação no seu desenho, com introdução de um número maior de orifícios de pequeno diâmetro ($\sim 0,7$ mm). Para obter uma configuração de bico que permitisse o maior número de furos, foi adotada uma região cônica na extremidade do bico aspersor. Esta configuração permitiu a confecção do bico com um orifício central e seis oblíquos em relação ao eixo da lança e aproximadamente perpendiculares à face do cone. Com esta configuração, a mistura ar-resíduo foi projetada em sete direções diferentes, aproveitando melhor a área da secção do reator. O aumento do número de orifícios foi a maneira encontrada para tentar reduzir o desgaste acentuado observado na configuração com um único furo, já que a vazão total dos gases foi distribuída. Contudo, a queda da velocidade dos gases no bico aspersor alterou o padrão das bolhas formadas.

Nos testes realizados em água, observou-se um padrão interessante de formas e tamanhos de bolhas. Contudo, havia necessidade do emprego de vazões de gases injetados muito maiores, para obter efeito semelhante ao observado na concepção de bico anterior. Observou-se (observação qualitativa, já que não dispomos de meios para medir o tamanho das bolhas) um aumento no tamanho médio das bolhas e uma redução na profundidade atingida pelo jato. Estas observações do comportamento das bolhas em água, embora não traduzidas em grandezas, permitiram prever que o resultado, em termos de redução da presença de compostos ou fragmentos moleculares, nos gases, não seria muito satisfatório. Porém, foi a solução encontrada naquele momento para otimizar o desgaste do bico e a eficácia da oxidação. Na figura 5.24 observam-se o bico aspersor cônico, com 7 orifícios para o resíduo e seis para o comburente, e o padrão (tipo) de jato formado.



Figura 5.24 – Bico aspersor cônico (à esquerda) e padrão de bolhas formado (dir).

Após a modificação no projeto do bico aspersor, foram realizadas as seguintes séries de testes: LAI14604 a LAI15004; LAI15104 a LAI15504 e LAI15604 a LAI15804, cujos respectivos cromatogramas são mostrados nas figuras 5.25, 5.26 e 5.27. O propósito foi o de avaliar o desempenho da nova concepção de bico e comparar os resultados com aqueles obtidos com a concepção de um único furo central. Os testes também permitiram a comparação do efeito de diferentes vazões de gases nos produtos da oxidação para o novo bico aspersor. Os testes LAI15604 a 15804 foram realizados com a injeção de mais de $50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar e oxigênio, para avaliação do bico, mas ocorreu arraste de sal para os dutos de exaustão.

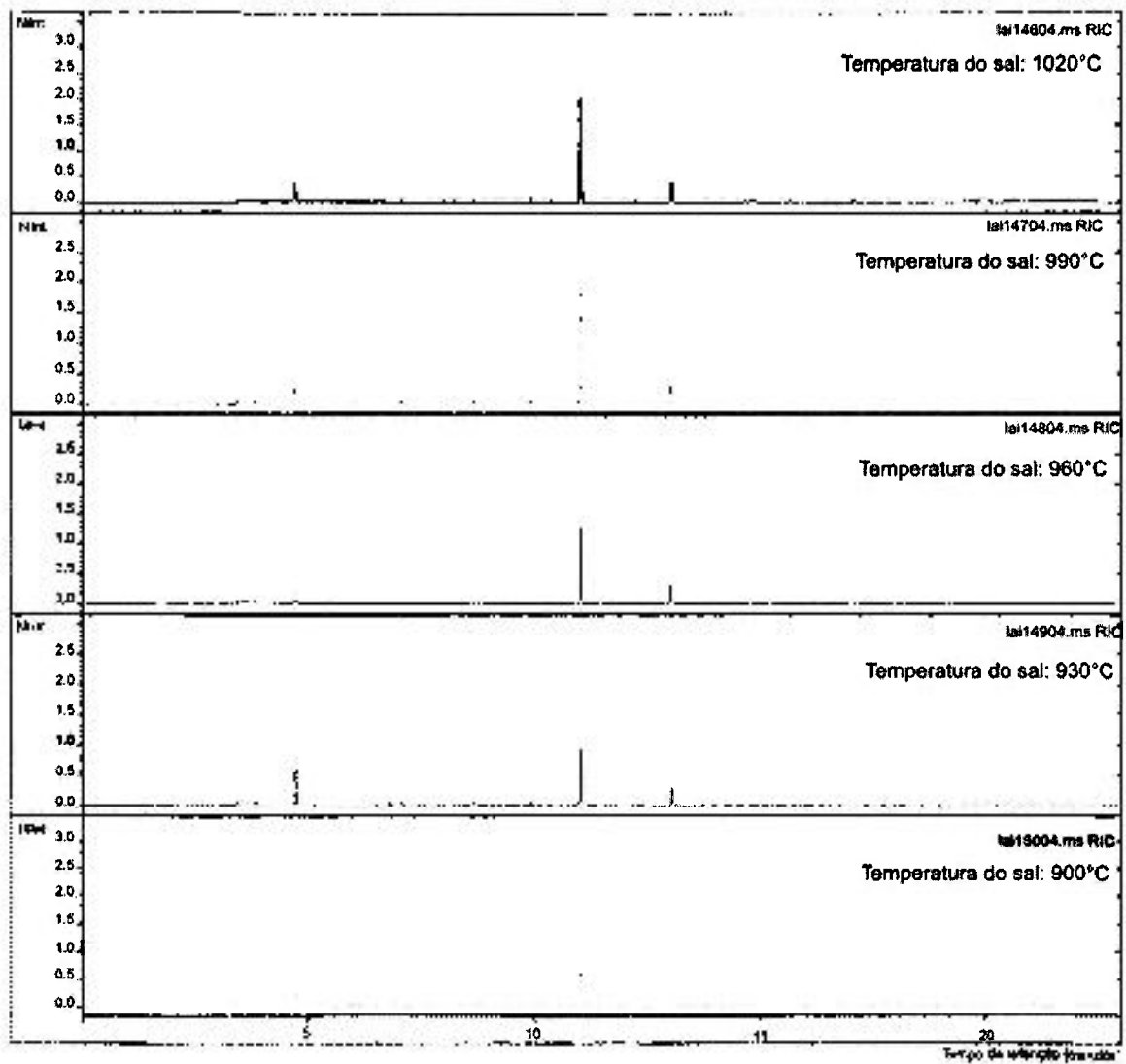


Figura 5.25 – Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI14604 a LAI 15004.

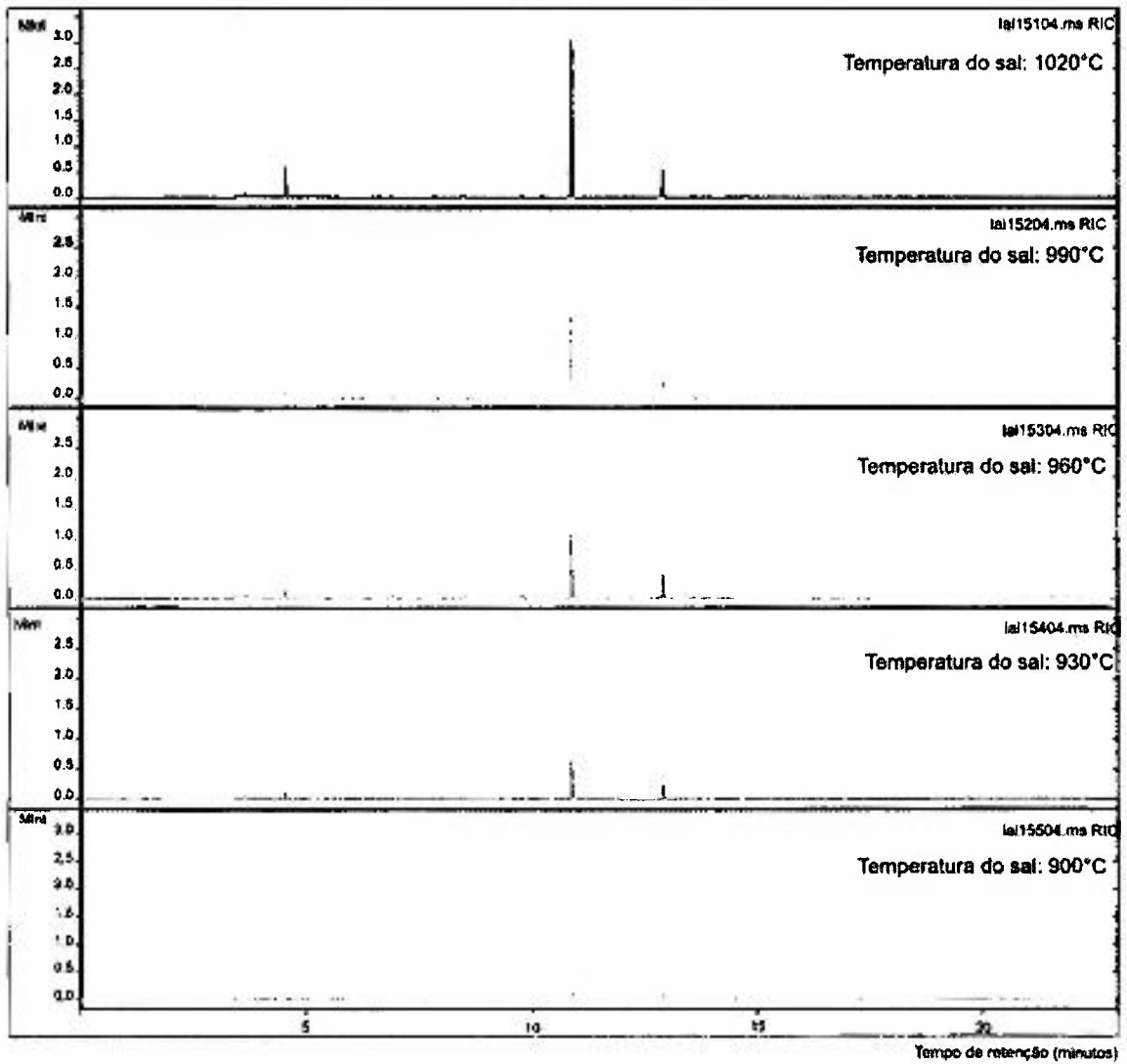


Figura 5.26 – Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI15104 a LAI 15504.

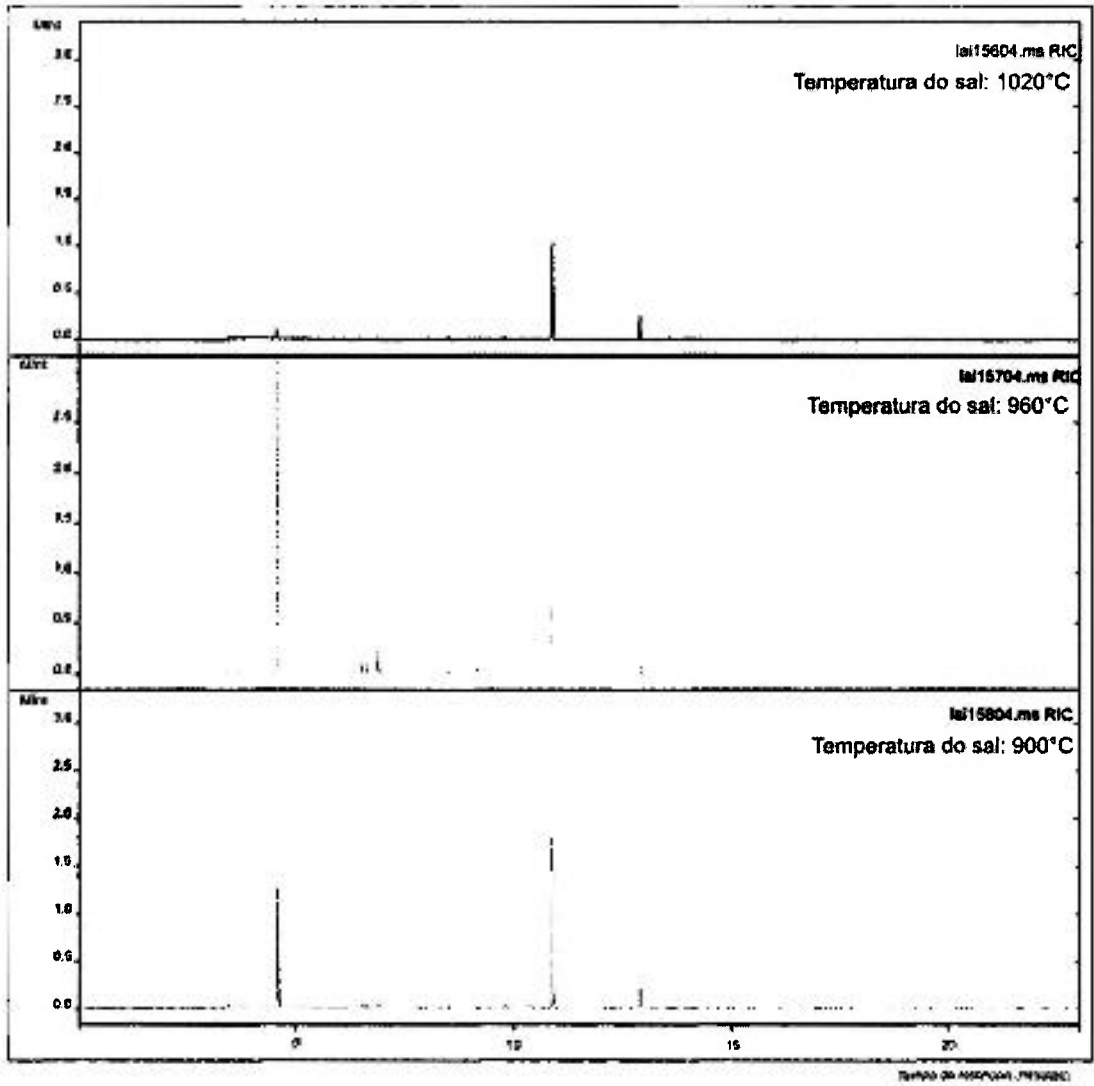


Figura 5.27 - Cromatogramas obtidos no CG/MS para os experimentos LAI15604 a LAI 15804.

Para a série de testes LAI15104 a LAI15504 foi calculada a intensidade em termos das áreas dos picos. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.7 e estão representados graficamente na figura 5.28 e 5.29 (caso particular do tolueno).

Tabela 5.7 - Intensidade - áreas dos picos dos principais compostos identificados nos experimentos LAI15104 a LAI15504.

| Intensidade - áreas dos picos em u.a.* | | | | |
|--|------------------|---|---|---|
| Nº. Teste | Temperatura (°C) | Tolueno C ₇ H ₈ Tempo retenção 4'33" | Naftaleno C ₁₀ H ₈ Tempo retenção 10'52" | Bifenila C ₁₂ H ₁₀ Tempo retenção 12'54" |
| LAI15104 | 1020 | 800473 | 3876005 | 451547 |
| LAI15204 | 990 | 210938 | 1666683 | 320048 |
| LAI15304 | 960 | 153462 | 1222050 | 372465 |
| LAI15404 | 930 | 154645 | 759875 | 250748 |
| LAI15504 | 900 | 62812 | 321182 | 135602 |

* u.a. - unidades arbitrárias

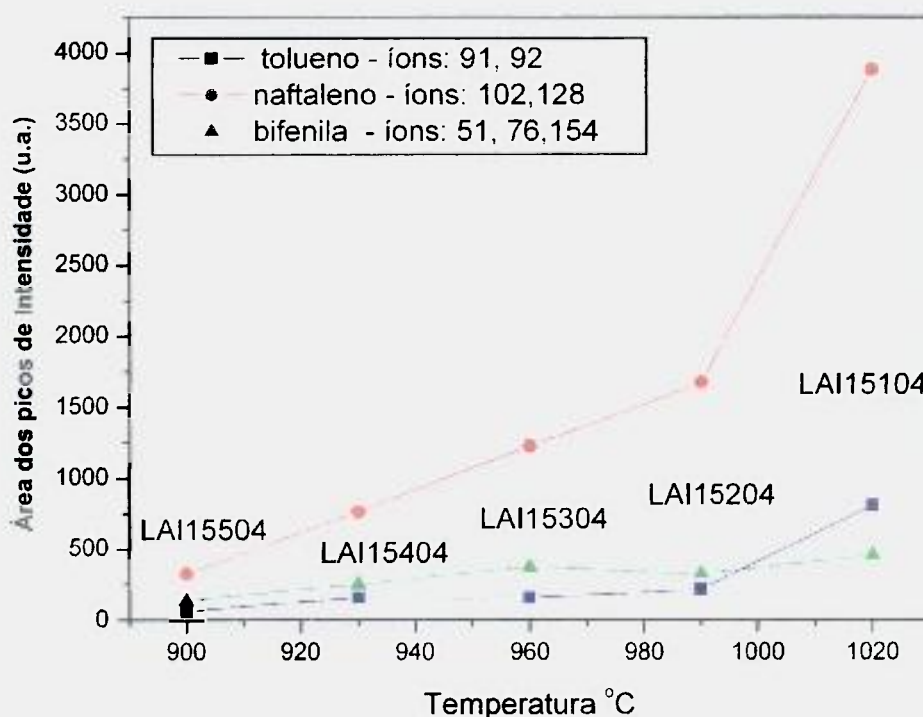


Figura 5.28 - Resultados da decomposição de tolueno a diferentes temperaturas - série LAI15104 a LAI15504.

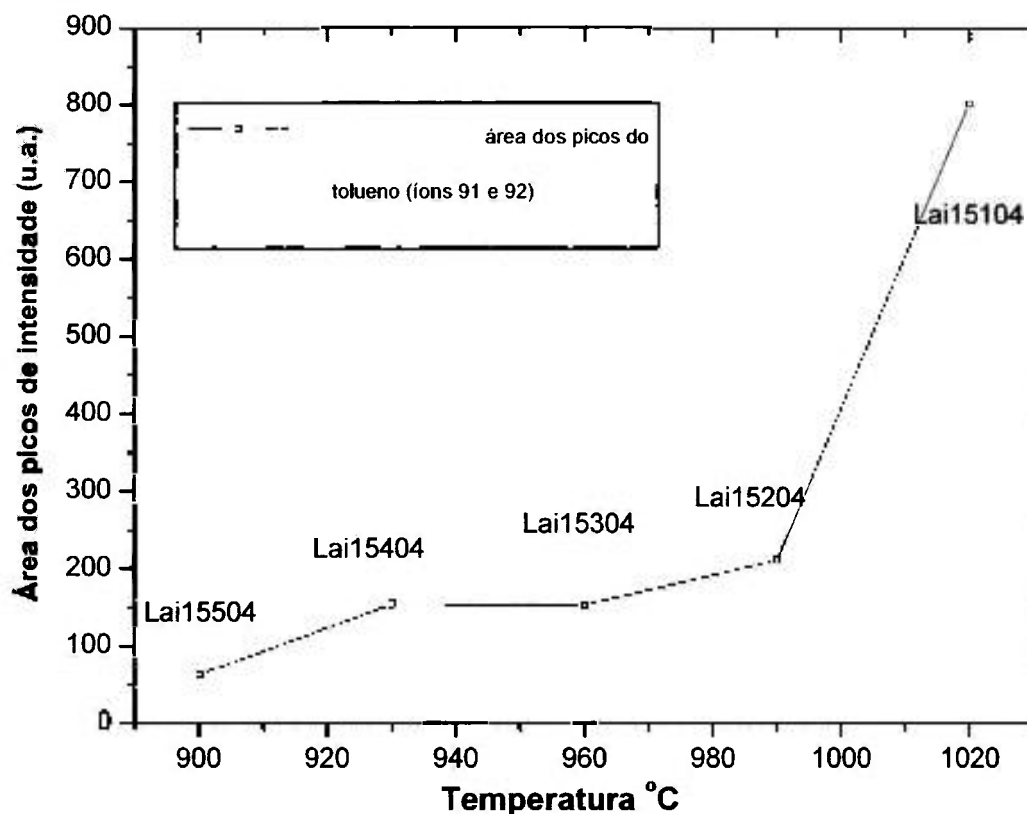


Figura 5.29 - Resultados do tolueno presente na decomposição de tolueno a diferentes temperaturas - série LAI15104 a LAI15504.

5.3 Preparação de Soluções de Referência de Benzeno e Tolueno

Para contornar o problema da ausência de padrões, foi adotada uma metodologia que permite obter uma aproximação bastante razoável, semi-quantitativa, dos principais compostos presentes. Foram preparadas soluções de referência de benzeno e tolueno (compostos disponíveis, dentre os identificados pelo CG/MS, nos gases da decomposição). O método de preparação utilizou seringas cromatográficas e diluições sucessivas em n-hexano a partir da diluição anterior. Desta forma, foi possível obter soluções com concentrações de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ até $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ (10 ppb). Estas soluções foram injetadas no CG/MS, obtendo-se os resultados apresentados na figura 5.30. Na tabela 5.8, são apresentados os resultados das áreas dos picos de intensidade para esses experimentos. Nas figuras 5.31, 5.32 e 5.33 são apresentadas curvas analíticas que relacionam a concentração em ng.g^{-1} com as áreas dos picos de intensidade.

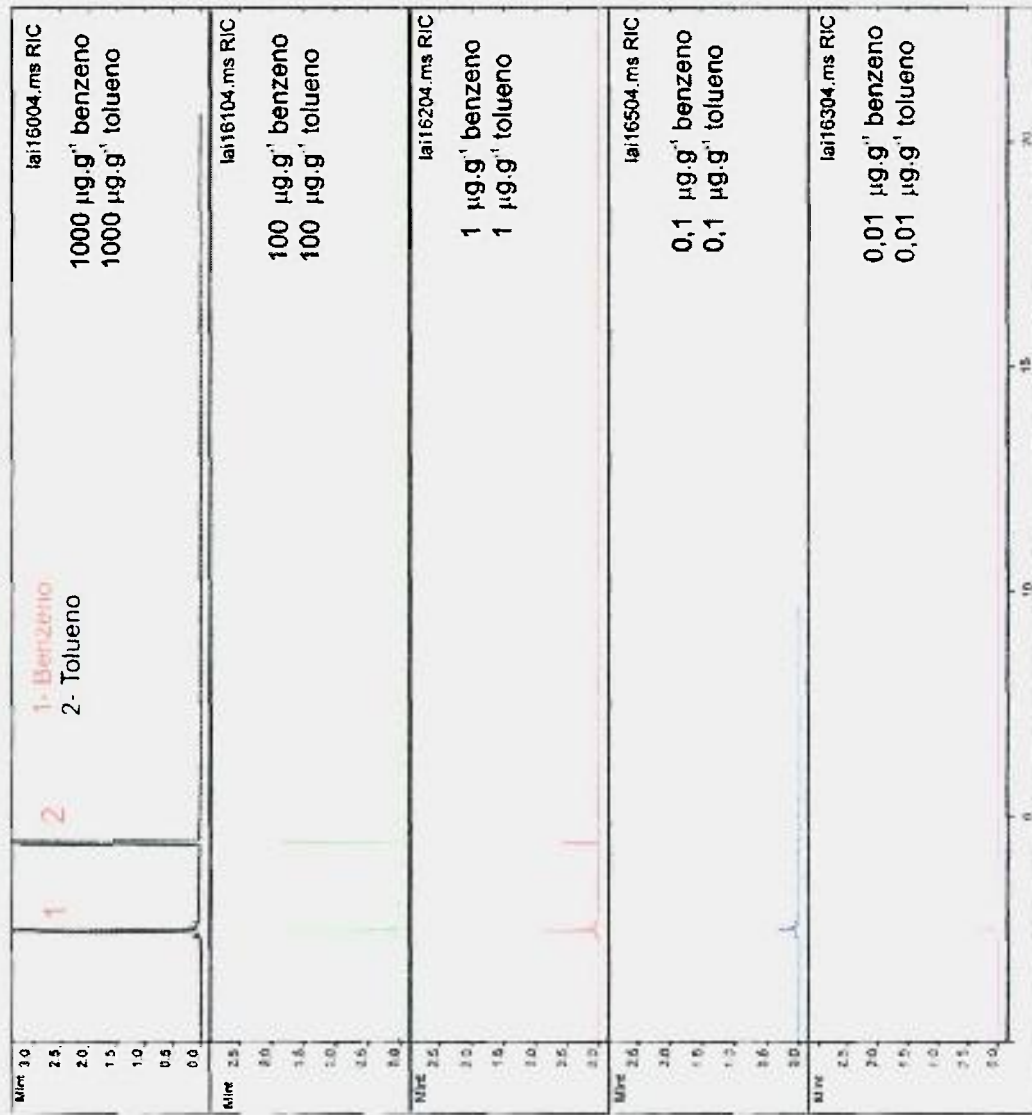


Figura 5.30 - Cromatogramas das soluções de referência, obtidos no CG/MS para os testes LAI16004 a LAI16504, contendo benzeno e tolueno diluídos em n-hexano.

Tabela 5.8 - Intensidade em termos de áreas dos picos do cromatograma para as soluções de referência de benzeno e tolueno.

| Intensidade - áreas dos picos em u.a.* | | | |
|--|--|---|---|
| Nº. Teste | Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) | Benzeno C_6H_6 MM 78 Tempo de retenção 2'28" | Tolueno C_7H_8 MM 92 Tempo de retenção 4'27" |
| LAI16004 | 1000 | 20.979.836 | 16.069.162 |
| LAI16104 | 100 | 1.672.394 | 1.734.144 |
| LAI16204 | 1 | 591.448 | 537.556 |
| LAI16504 | 0,1 | 43.422 | 58.846 |
| LAI16304 | 0,01 | 9.676 | 11.800 |
| LAI16604 | 0,05 | 16.741 | 25.354 |

* u.a. – unidades arbitrárias

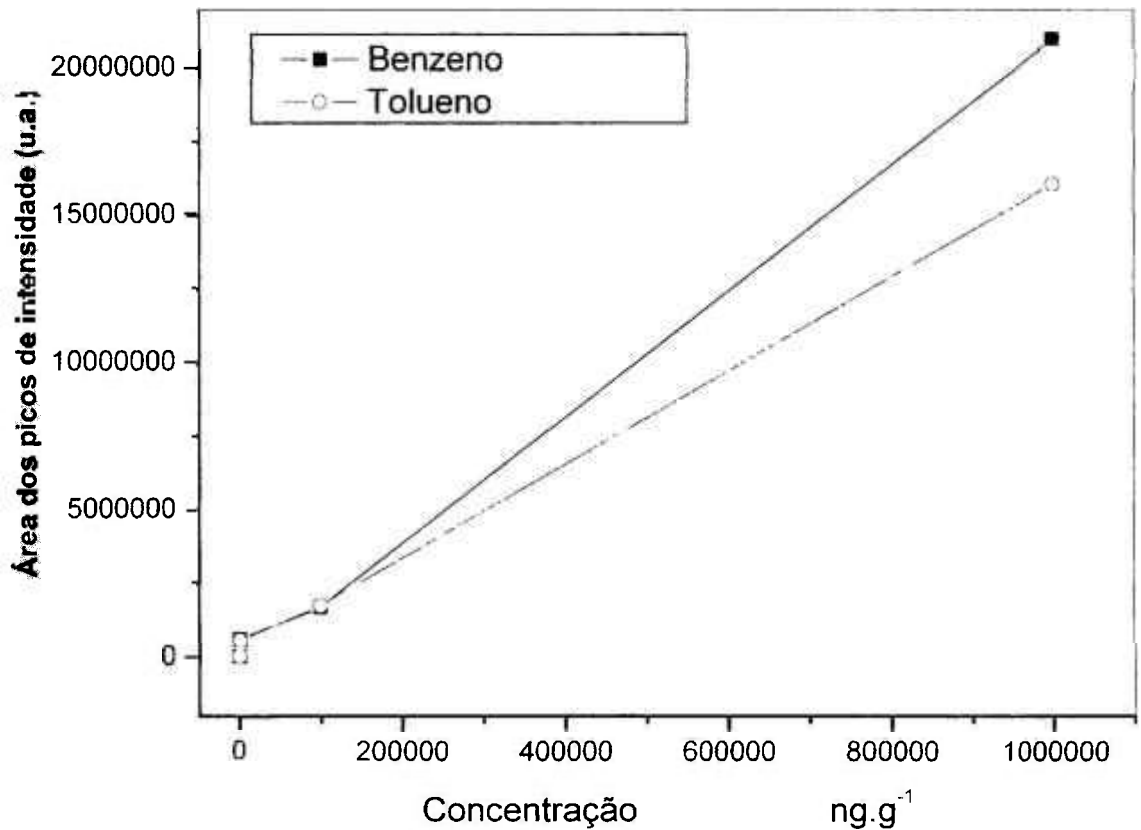


Figura 5.31- Intensidade - área dos picos em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g^{-1} .

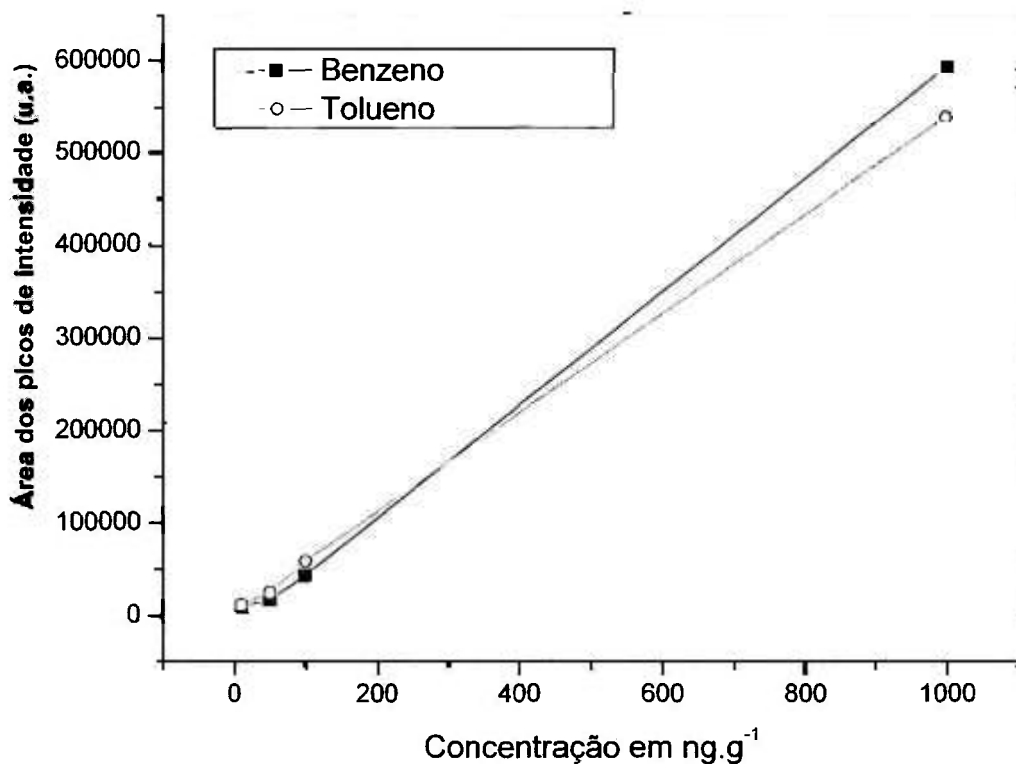


Figura 5.32- Área dos picos de intensidade em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g^{-1} .

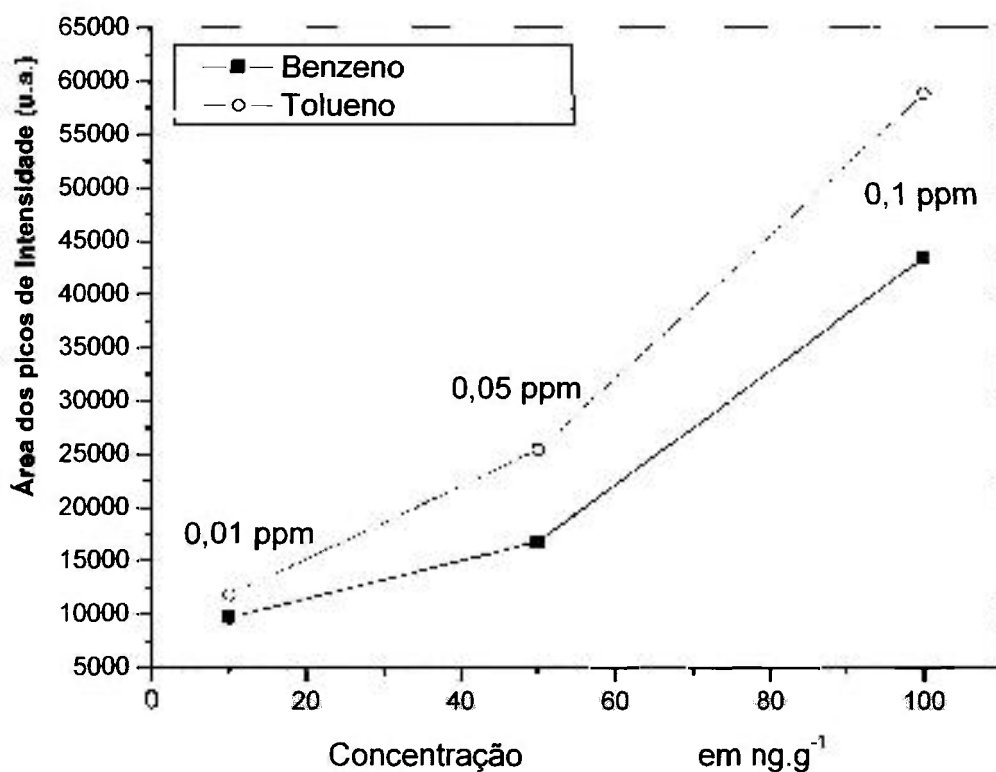


Figura 5.33- Área dos picos de intensidade em função da concentração das respectivas soluções de referência em ng.g^{-1} .

Dos gráficos de área em função da concentração, obtidos a partir dos padrões, têm-se as seguintes relações, estabelecidas por ajuste linear dos dados das curvas:

Benzeno - $C = \frac{I - 2433}{391}$ em ng.g^{-1} (baixas concentrações)

Tolueno - $C = \frac{I - 8924}{430}$ em ng.g^{-1} (baixas concentrações)

$C = \frac{I - 3977930}{8817}$ em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (altas concentrações)

Onde I é a intensidade medida em termos de áreas dos picos de um espectro.

Na Tabela 5.9 estão correlacionadas as contagens para o tolueno, obtidas na série de testes LAI15104 a LAI15504, e as respectivas concentrações, aplicando-se as relações estabelecidas por meio da elaboração das soluções de referência.

Tabela 5.9 – Análise semi-quantitativa de tolueno nos gases da exaustão da série de experimentos LAI15104 a LAI15504 - queima de tolueno.

| Experimento | Temperatura (°C) | Área dos picos (m/z 91,92) | Concentração de tolueno (ng.g^{-1}) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| LAI15104 | 1020 | 800473 | 1841 |
| LAI15204 | 990 | 210938 | 470 |
| LAI15304 | 960 | 153462 | 336 |
| LAI15404 | 930 | 154645 | 339 |
| LAI15504 | 900 | 62812 | 125 |

m/z – relação massa atômica/número atômico

5.4 Testes de Lavagem e Comportamento da Resina

Em alguns testes de decomposição iniciais, foi percebida a presença de interferentes, ou seja, compostos identificados no espectro de massas, mas que provavelmente não eram provenientes da queima do resíduo. Algumas interferências são inevitáveis, como as provocadas pela decomposição do n-hexano, utilizado na eluição. Alguns compostos identificados apresentavam silício na molécula. Estes são causados pela eventual degradação da coluna do CG/MS, com liberação destes compostos durante a análise. Este caso não depende das condições do processo ou da amostragem.

Contudo, uma interferência notada nos testes preliminares foi consequência da lavagem insuficiente da resina. Com base nos testes, foi possível estabelecer um procedimento de lavagem do XAD-4, utilizando-se três litros de metanol para 100 g de resina, seguindo-se uma secagem em estufa. Para estabelecer o procedimento, foram realizadas lavagens sucessivas. Na 1ª e na 2ª lavagens foi utilizado 1 litro em cada uma. Na 3ª e 4ª foi utilizado 0,5 litro do álcool. O metanol resultante foi armazenado. Após cada lavagem e secagem, 2,0 gramas da resina foram eluídos com 10 mL de n-hexano. Uma alíquota de cada amostra das eluições foi injetada no CG/MS, obtendo-se os cromatogramas da figura 5.34 (XADexp11A, XADexp11B, XADexpLC, XADexpLC1).

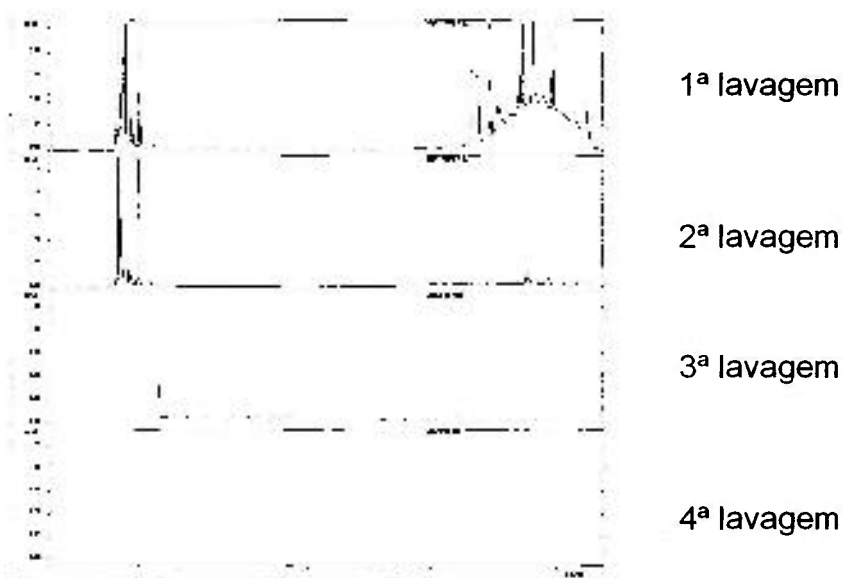


Figura 5.34 – Cromatogramas obtidos após sucessivas lavagens de XAD-4 com metanol.

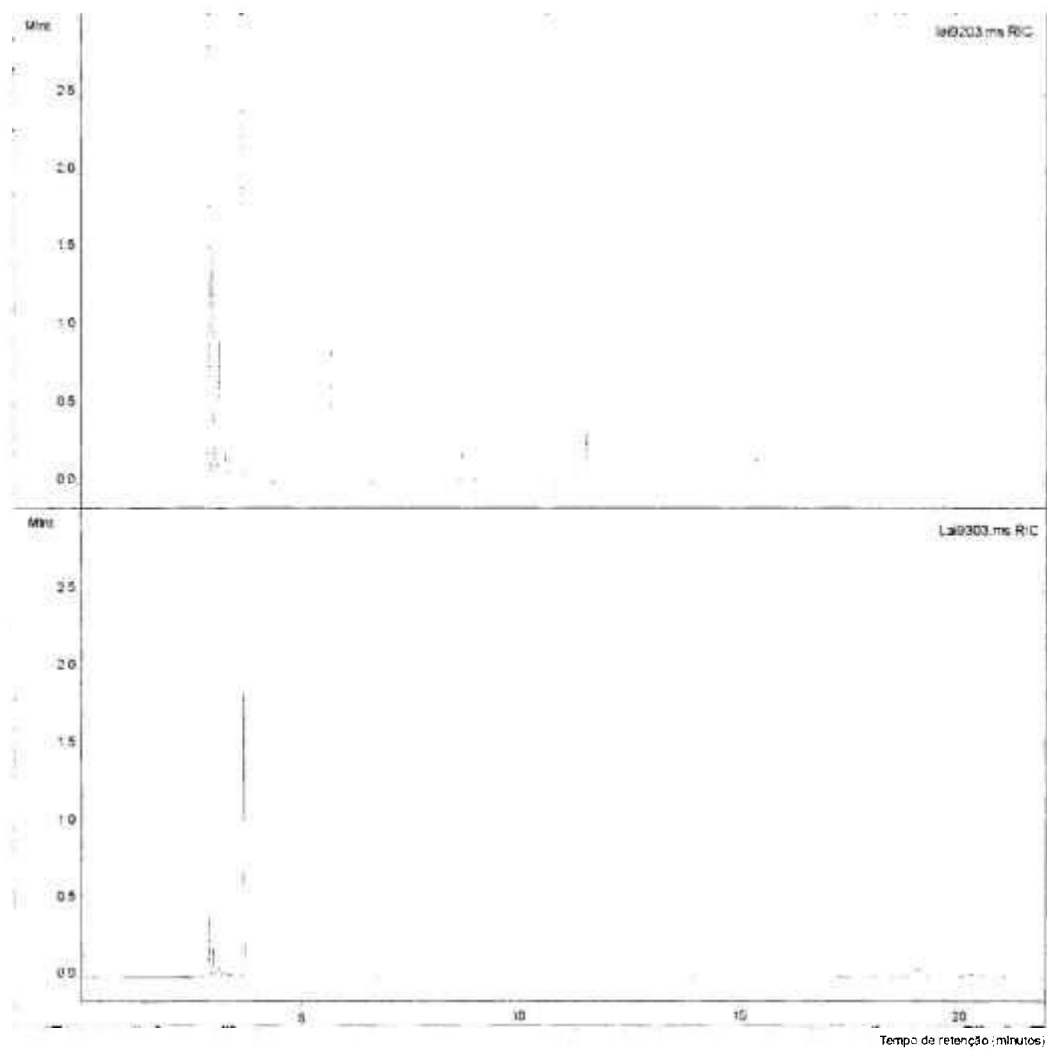
Os testes LAI8303 a LAI9003, utilizados para verificar a possibilidade de reutilização de resinas, após lavagens com um solvente polar e um apolar, demonstraram que esse procedimento é perfeitamente viável. Entretanto, como não houve necessidade de reutilizá-las, os resultados não serão apresentados.

Já os cromatogramas LAI9203 e LAI9303 da figura 5.35 foram resultantes de um mesmo teste de queima. O experimento consistiu da colocação de dois amostradores de Teflon em seqüência na linha de exaustão. Os amostradores foram carregados com 2,0 g de resina, com a finalidade de avaliar se a resina do segundo amostrador adsorve quantidades significativas de compostos. A adsorção de quantidades relevantes, no segundo amostrador, seria uma evidência de que o método desenvolvido não seria muito satisfatório, na medida em que compostos estariam passando através da resina do primeiro amostrador sem serem adsorvidos. Como pode ser observado nos cromatogramas da figura 5.35, praticamente não há compostos adsorvidos na resina do segundo amostrador. As condições do experimento foram as mesmas depois utilizadas na série de testes LAI9403 a LAI9803.

Os testes LAI14304 a LAI14504 foram utilizados para avaliar se uma segunda lavagem da resina extrairia uma quantidade significativa de compostos. Ou seja, foi realizado um teste de oxidação e a resina foi eluída segundo o procedimento usual. A seguir, a mesma resina foi eluída com novo n-hexano para verificar se quantidades significativas de compostos seriam extraídas. Em caso afirmativo, os resultados obtidos de uma eluição não seriam bem representativos. O resultado pode ser observado nos espectros da figura 5.36. Apesar de ter ocorrido a presença de compostos da segunda eluição, entendemos que não são valores significativos e não afetam a avaliação dos resultados dos testes, até porque esta avaliação é principalmente qualitativa.

5.5 Aumento de Temperatura do Banho Salino

Foi observado um fenômeno novo com a queima de tolueno, não observado anteriormente na decomposição dos outros resíduos, provavelmente pela pequena duração dos experimentos. Como o conteúdo de carbono e hidrogênio na molécula de tolueno é bem maior que nos outros casos, as reações



5.35 - Cromatogramas LAI9203 e LAI9303 do CG/MS obtidos para um mesmo teste de queima e dois amostradores.

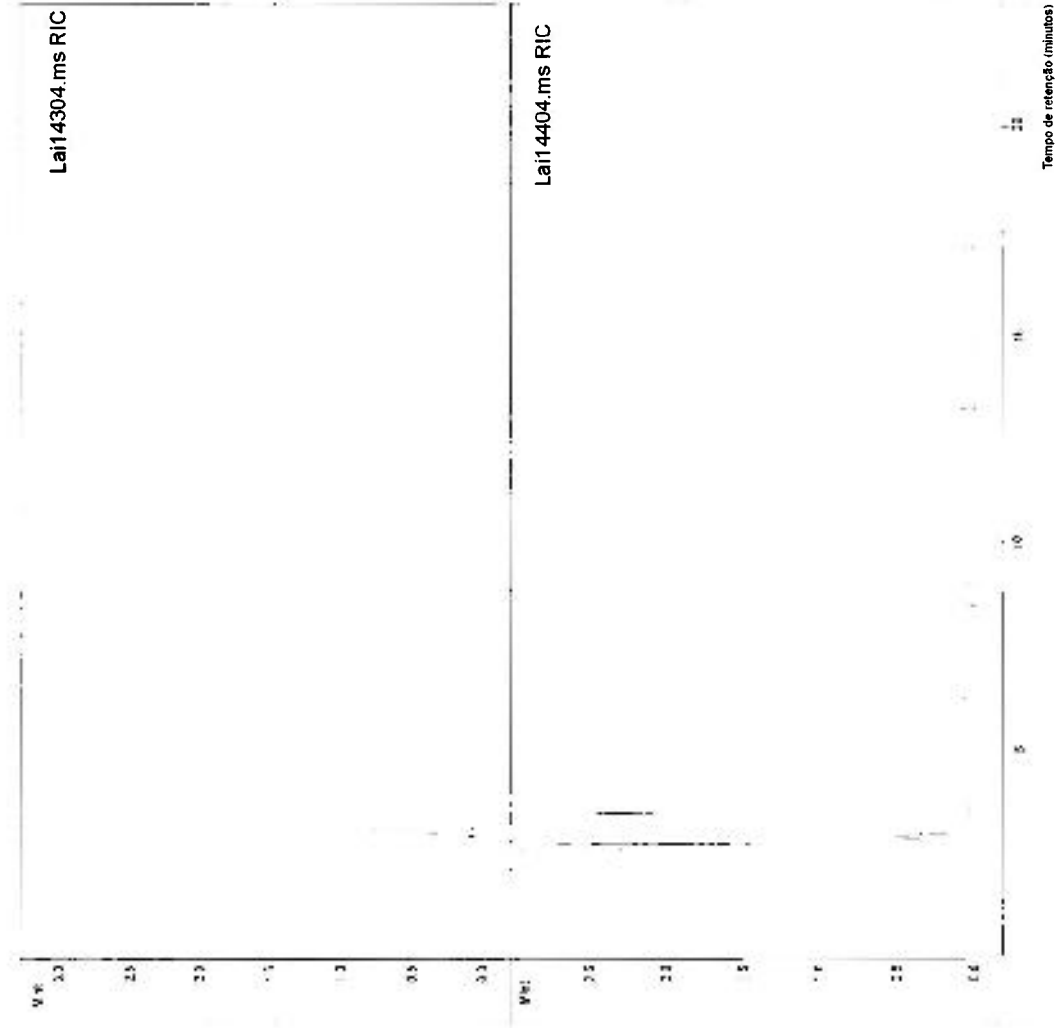


Figura 5.36 - Cromatogramas dos testes LAI14304 e LAI14404 do CG/MS obtidos para um mesmo experimento de queima e duas lavagens sucessivas da mesma resina.

exotérmicas com o oxigênio provocaram um aumento da temperatura do banho salino durante a injeção do simulador do resíduo. Apesar de a duração dos experimentos ser relativamente curta (10 minutos), houve aumentos consideráveis, principalmente nos testes realizados a temperaturas mais baixas. No gráfico da figura 5.37 são apresentadas as variações de temperatura finais (ΔT), após 10 minutos de injeção do tolueno, em função da temperatura inicial.

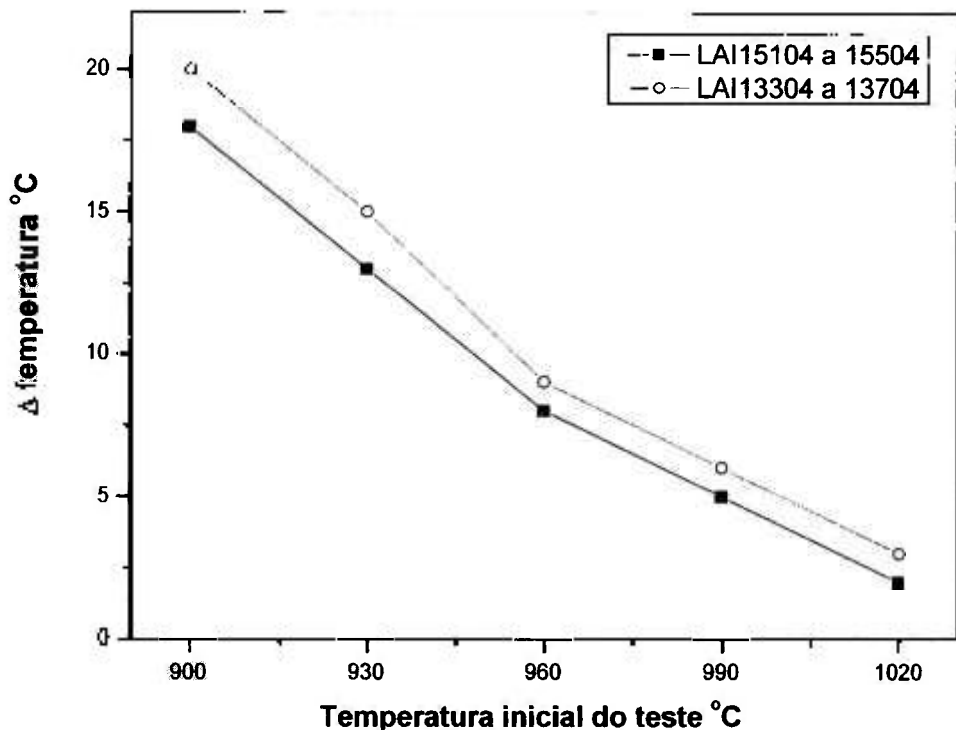


Figura 5.37 – Variação da temperatura (ΔT) em função da temperatura inicial.

A consequência deste aumento de temperatura é a necessidade de introduzir um sistema de resfriamento do banho em caso de decomposição de maiores quantidades de resíduo. Em outras palavras, dependendo do tipo de resíduo em termos de quantidade de C e H, o calor liberado pelas reações de oxidação não só é suficiente para manter o sal em fusão, independentemente da energia fornecida pelo aquecimento elétrico, como pode ser necessário um sistema de resfriamento para evitar danos ao vaso do reator.

Nos testes LAI15604-15804, em razão dos elevados volumes de ar injetados, observou-se uma ligeira queda na temperatura inicial. Portanto, a

injeção de ar pode ser uma maneira de controlar a temperatura do banho, embora vazões elevadas aumentem o arraste de sal. Outra forma seria a adoção de sistemas externos ao vaso do reator, com tubulações para circulação de ar ou água, para controlar a temperatura do processo na faixa especificada. O aspecto positivo é a economia de energia. Com a escolha criteriosa da composição dos rejeitos tratados, a energia elétrica só seria utilizada para fundir o sal e dar início ao processo. A mistura de resíduos com poder calorífico diferente proporcionaria o calor necessário para a manutenção do processo.

5.6 Comportamento do Banho Salino

Os testes preliminares, com temperaturas do banho salino inferiores a 900°C, levaram ao descarte dessa faixa logo nas fases iniciais. Como a introdução do resíduo ocorria somente após a estabilização das vazões de ar ou oxigênio, a introdução preliminar destes gases provocava a solidificação de parte do banho, devido à proximidade do ponto de solidificação (852°C) do carbonato de sódio. Também foi observado um aumento na projeção de sal em direção aos dutos, que, associado à baixa temperatura do banho, provocava a oclusão das saídas de gases.

Por outro lado, testes realizados com o banho a temperaturas da ordem de 1050°C, ou superiores, também foram descartados. A decomposição e a evaporação do sal são bastante importantes nesta faixa de temperatura, causando a condensação de quantidades significativas de material nos dutos de exaustão. Também foi observada a redução da quantidade de sal no vaso do reator e, conseqüentemente, alteração da altura do banho, resultante da decomposição. Mesmo à temperatura de 1020°C já é observado um acúmulo de um pó branco nos dutos da exaustão, provavelmente óxido de sódio resultante da reação de decomposição do carbonato [32]:



Como o limite máximo de temperatura, recomendado para utilização da liga empregada na construção do vaso do reator, é de 1100°C, não foram realizados testes de decomposição nestas condições. Um único teste foi

realizado, aquecendo-se o sal até 1100°C por um período de algumas horas, porém sem a introdução de resíduos. O teste teve como único propósito a verificação da confiabilidade do material e das soldas do vaso do reator, por razões de segurança quanto às operações seguintes.

Uma atividade realizada, e que não foi prevista no programa de trabalho inicial, foi o estudo, com os meios disponíveis, do meio salino utilizado no processo. Particularmente, a decomposição de resíduos contendo halogênios poderia implicar na alteração da composição do banho, afetando os resultados.

A retenção de cloro no banho salino ocorreu com a realização de testes de queima de dicloroetano, formando-se provavelmente cloreto de sódio, com alguma liberação de CO₂. Esta retenção de Cl tem um efeito deletério nas propriedades do carbonato de sódio. Já a presença de cloro e flúor advém da queima de Forane® 12.

Verificou-se que o acúmulo de cloreto de sódio tem um efeito deletério gradual sobre o carbonato, implicando na necessidade de substituição do banho salino após o processamento de determinadas quantidades de resíduos clorados. Observou-se uma queda acentuada na temperatura de início de decomposição do sal, após a destruição térmica de cerca de 38 litros de dicloroetano (sendo a massa do carbonato de sódio inicial do banho de cerca de 40 kg).

Foi analisada a influência da retenção progressiva de cloro, e do cloro e flúor, pelo carbonato de sódio, em termos de mudança da curva de perda de massa em função da temperatura – TGA - em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Observou-se no TGA uma queda acentuada na temperatura de início de decomposição do sal, em amostra de sal obtida após a destruição térmica da quantidade de 1,2 dicloroetano mencionada acima.

As propriedades do carbonato de sódio, antes e após a decomposição do dicloroetano, podem ser observadas na figura 5.38. Os gráficos foram obtidos por meio de análise termogravimétrica. Para efeito de comparação, são apresentadas nas figuras 5.39 e 5.40 as curvas TGA obtidas para o carbonato de sódio após a queima de um resíduo orgânico (óleo + querosene) e para uma mistura carbonato de sódio + 10 % em massa de sulfato de sódio.

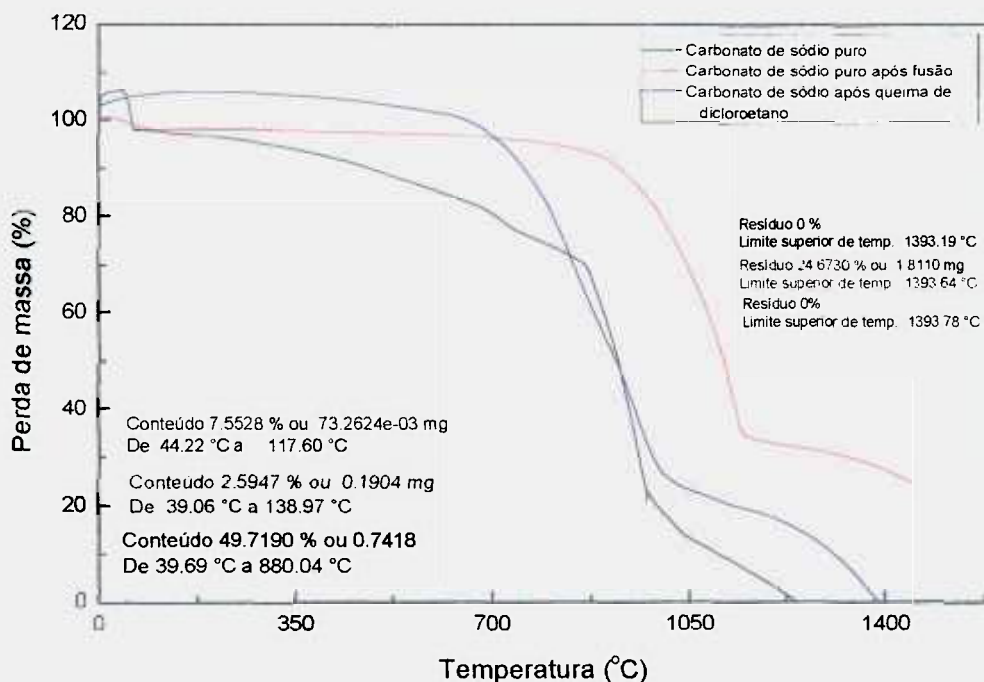


Figura 5.38 - Análise termogravimétrica – TGA - de três condições da massa salina: pura (como recebida), após fusão (sem queima de resíduos) e após queima de composto clorado.

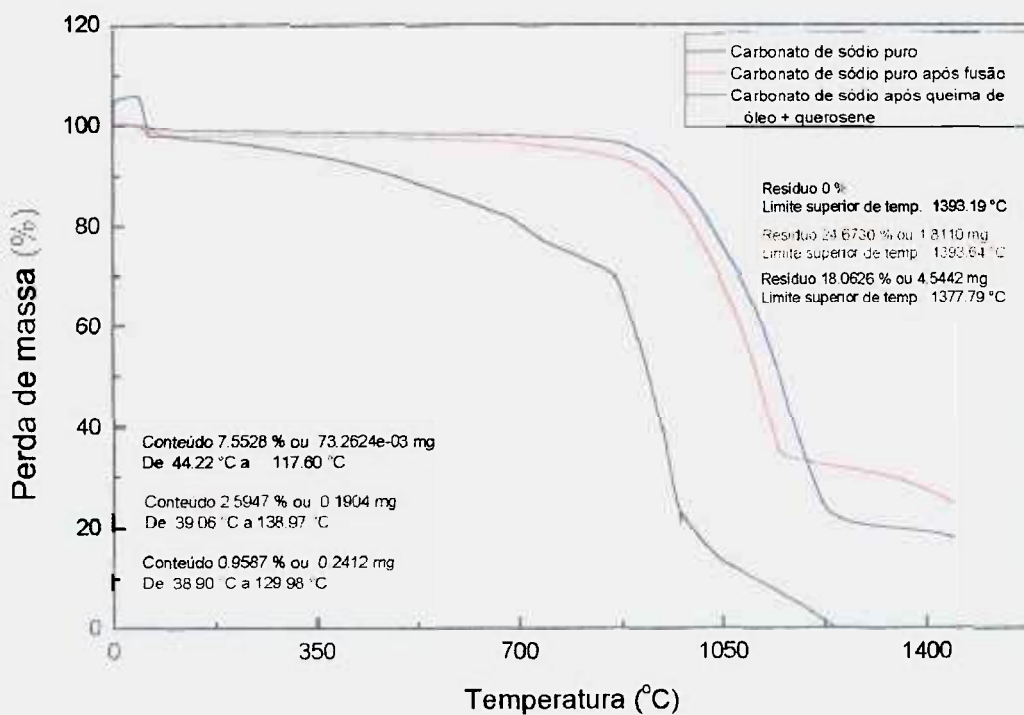


Figura 5.39 - Análise TGA comparando a diferença no comportamento do sal após a queima de resíduo à base de hidrocarbonetos.

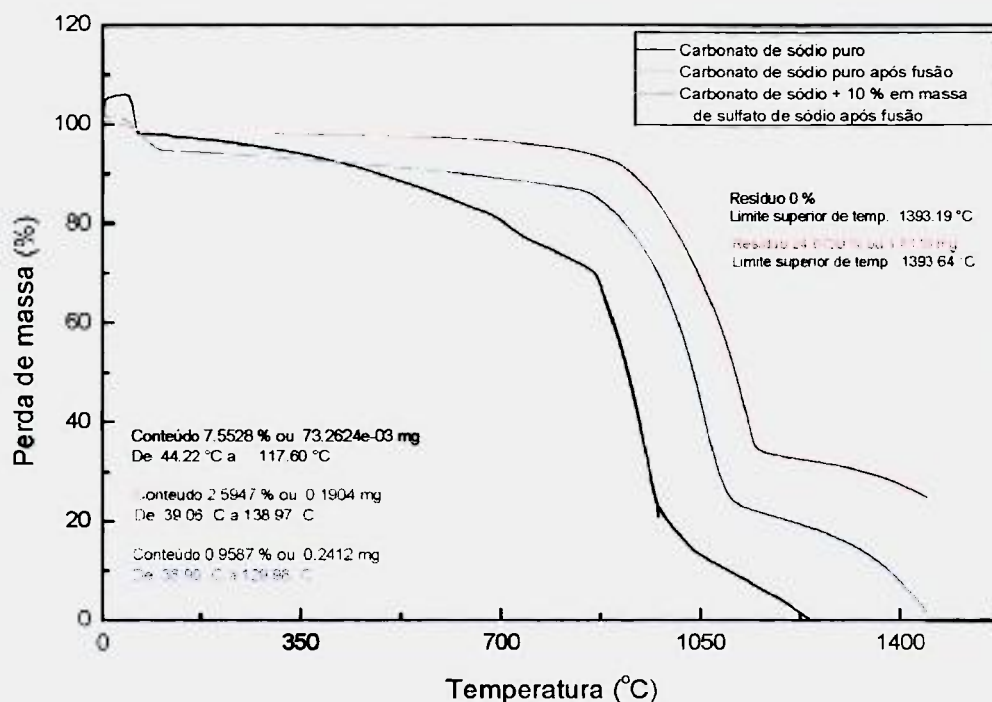


Figura 5.40 - Análise TGA comparando a diferença no comportamento do sal após a adição de 10 % em massa de sulfato de sódio.

O sal após a queima de todo o dicloroetano foi analisado por meio de fluorescência de raios-x (espectrômetro de fluorescência de raios-x com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX-3000 da Rigaku). Para efeito de comparação, foi analisada uma amostra de sal resultante da decomposição de cerca de metade do dicloroetano. Os resultados são apresentados nas figuras 5.41 e 5.42, respectivamente. Os resultados obtidos da fluorescência para sal resultante da queima de dicloroetano são apresentados na tabela 5.10.

Para identificar as fases formadas na decomposição do dicloroetano, foi realizada análise de difração de raios-x (difratômetro de raios x, marca Philips, modelo MPD 1880), e os resultados são apresentados na figura 5.43 e na tabela 5.11.

Como pode ser observado na figura 5.41, o pico referente ao cloro está bastante evidente. A amostra de sal foi obtida após a decomposição de cerca de 38 litros de dicloroetano, sendo de aproximadamente 40 kg a massa inicial de carbonato de sódio. Os haletos presentes na composição do resíduo não foram

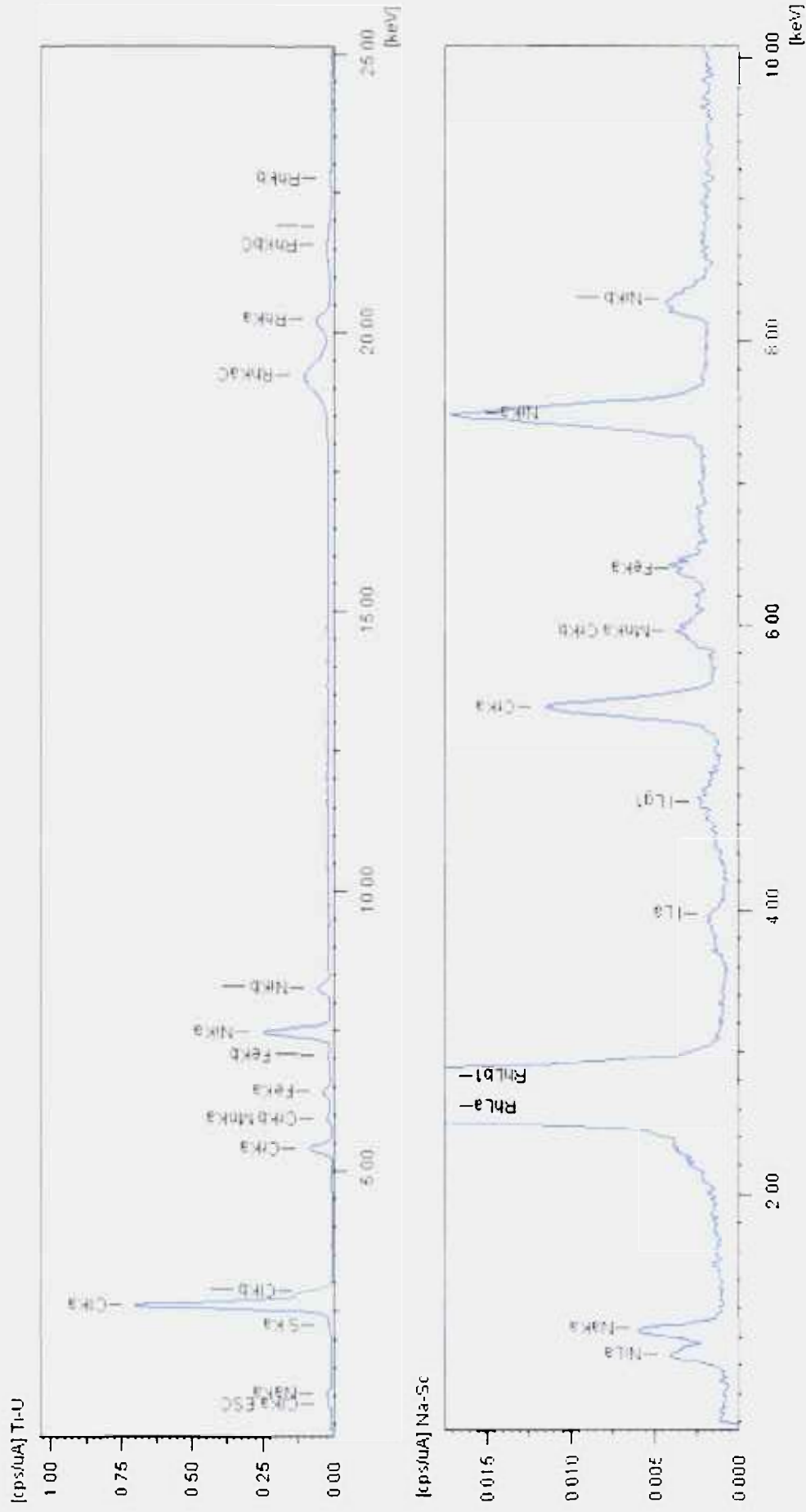


Figura 5.41 – Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de 100% do dicloroetano.

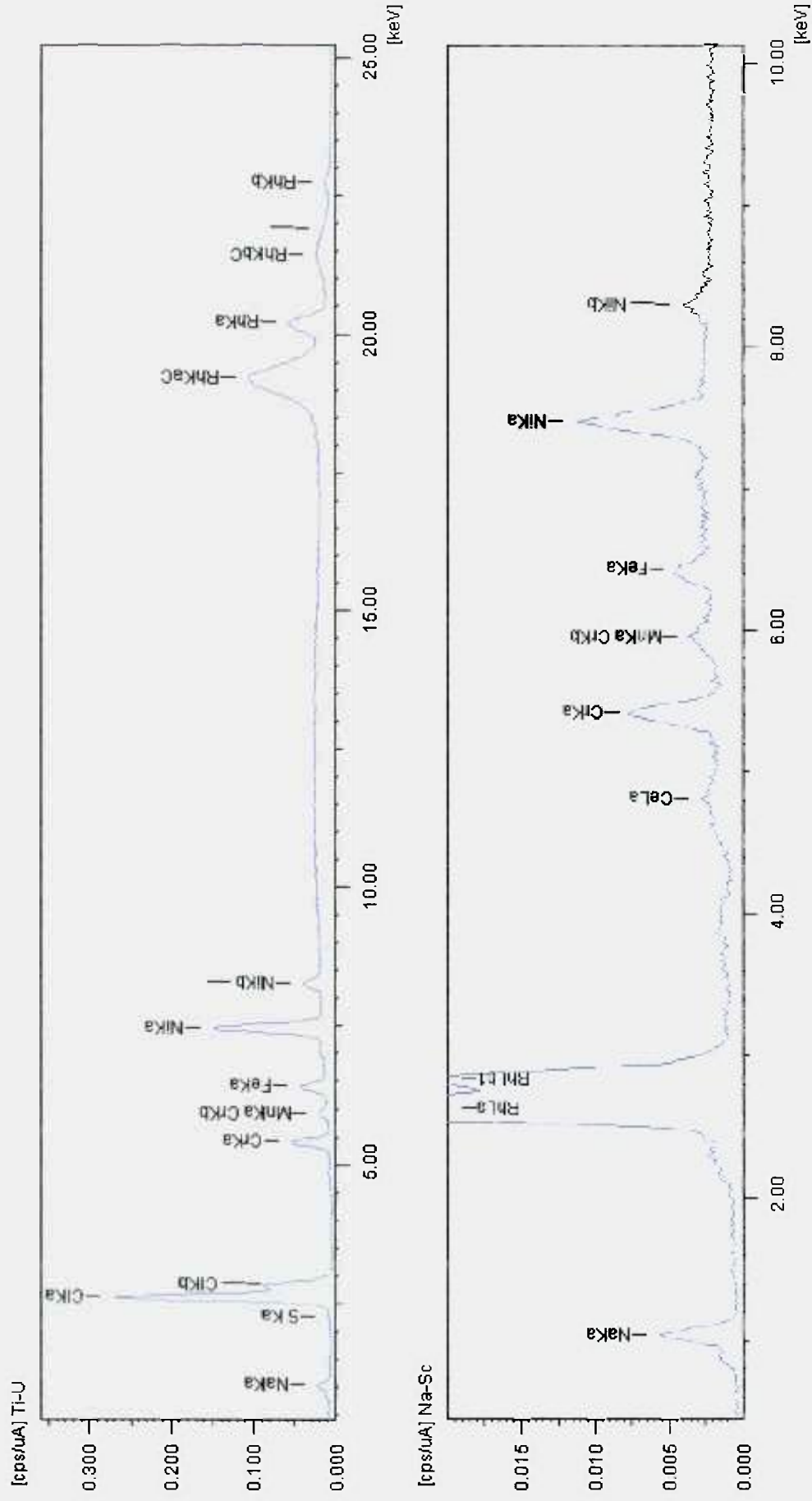


Figura 5.42 – Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de cerca de 50% do 1,2-dicloroetano.

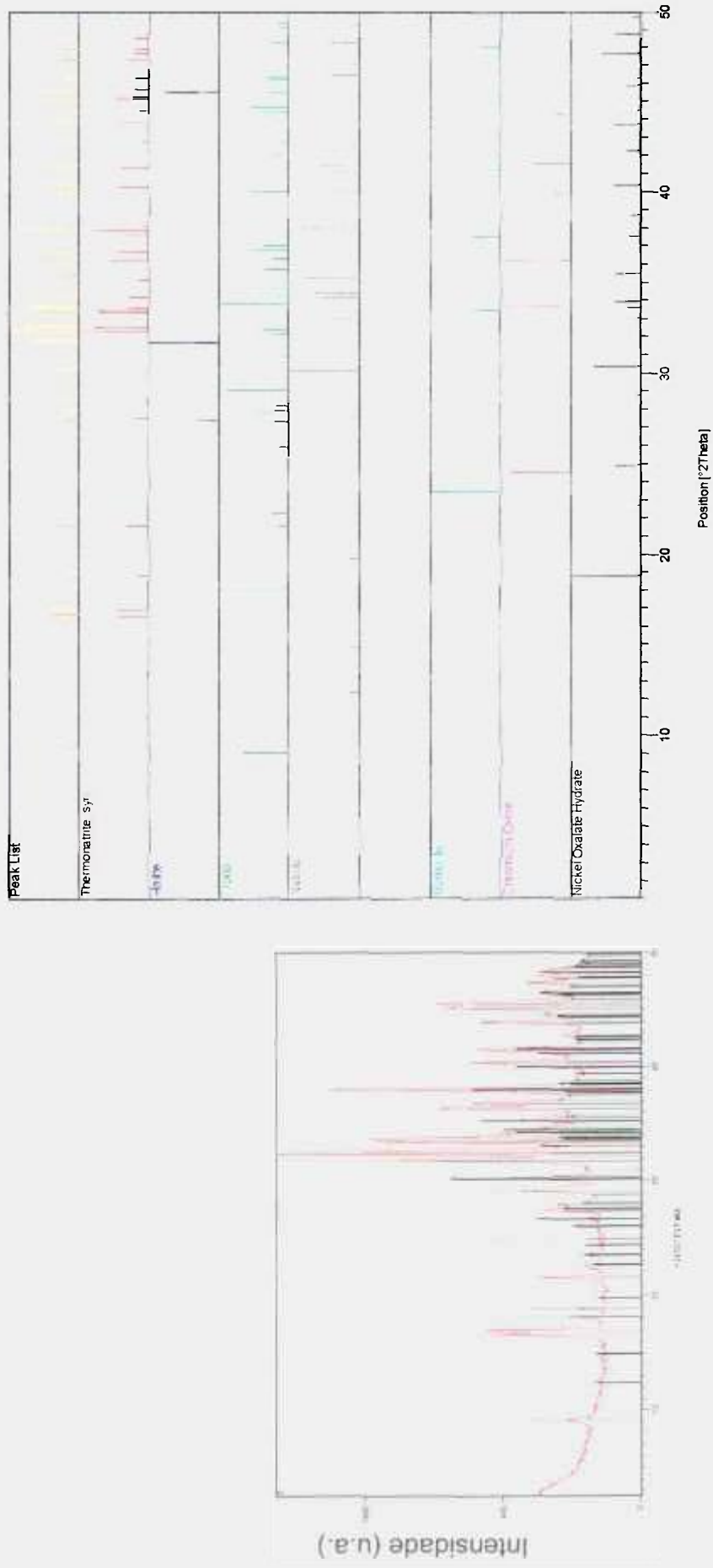
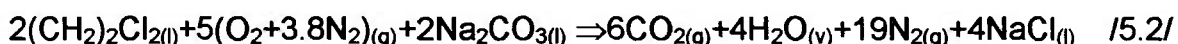


Figura 5.43 - Espectro obtido por difração de raios-x a partir de amostras de carbonato de sódio após a decomposição de dicloroetano (esquerda) e identificação dos principais picos de intensidade (direita).

liberados na forma de compostos orgânicos gasosos, como foi mostrado a partir dos resultados do CG/MS. A exceção foi uma quantidade muito pequena de 1-fluor-dodecano, identificada nos gases de um dos testes de queima do Forane®. Deduz-se daí que formam os sais correspondentes, pela reação com o íon sódio, ficando retidos na massa de sal. Provavelmente ocorrem reações, como:

1,2- dicloroetano



Difluordiclorometano (Forane® 12)



Tabela 5.10 – Resultados da fluorescência de raios-x – amostras de sal.

| Amostra | | Componentes / % em massa aproximada | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------|-------------------------|-------------------------|---------------|------|
| Queima 100% do dicloroetano | Na_2CO_3 | NaCl | NiO | Cr_2O_3 | Fe_2O_3 | SO_3 | MnO |
| | 74,9±2 | 21,63 | 1,51 | 1,34 | 0,27 | 0,33 | 0,07 |
| Queima 50% do dicloroetano | Na_2CO_3 | NaCl | NiO | Cr_2O_3 | Fe_2O_3 | SO_3 | MnO |
| | 88±2 | 9,67 | 0,74 | 0,69 | 0,25 | 0,51 | 0,04 |

Dessa forma, à medida que o processo se desenvolve, e dependendo da maior ou menor quantidade de halogênios presentes, ocorre uma perda de sal por decomposição do carbonato de sódio e uma mudança das propriedades do banho, pelo acúmulo dos sais formados. Além dos sais de halogênios e alguns metais, também são formados óxidos metálicos, que podem ser considerados cinzas. Uma vez que os produtos das reações são borbulhados através da massa fundida, antes de serem liberados na atmosfera, a maior parte é retida no banho.

A observação da figura 5.43 e da tabela 5.11 comprova que há formação de cloreto de sódio. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003). A presença de sais hidratados ocorre, provavelmente, em consequência da armazenagem da amostra, uma vez que os sais em questão são bastante higroscópicos.

Tabela 5.11 -Identificação das fases presentes na amostra de carbonato de sódio após decomposição do dicloroetano.

| Nome do Composto | Fórmula Química | Mineral | ICDD | Obs |
|-----------------------------------|--|--------------|-------------|-----|
| Carbonato de sódio monohidratado | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Termonatrita | 00-008-0448 | |
| Cloreto de sódio | NaCl | Halita | 01-075-0306 | |
| Sesquicarbonato de sódio | $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Trona | 00-029-1447 | |
| Carbonato de sódio | Na_2CO_3 | Natrita | 00-037-0451 | |
| Óxido-hidróxido de ferro e crômio | $\text{Fe}(\text{CrO}_4)\text{OH}$ | | 00-020-0511 | |
| Oxalato de níquel hidratado | $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | 00-025-0581 | |
| Hidróxido de ferro (III) | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | Bernalita | 00-046-1436 | pp |
| Óxido de crômio | Cr_2O_3 | | 01-084-0312 | pp |

Nota: pp = possível presença

A confirmação da presença do cloro pela difração de raios-x, na forma de cloreto de sódio no sal após a queima do dicloroetano, é uma característica do processo da maior importância. Reforça as constatações da espectrometria de massa quanto à ausência de compostos orgânicos clorados nas emissões do processo em estudo. Convém recordar que nos processos de incineração, além da liberação de cloreto de hidrogênio (que necessita de processos de lavagem e neutralização dos gases), há possibilidade de formação de dioxinas e furanos. Embora estes últimos não tenham sido analisados, em razão da complexidade da análise, a retenção do cloro parece ser uma característica intrínseca da oxidação em sais fundidos e os resultados obtidos confirmam que a técnica pode vir a ser aplicada com vantagens, quando do tratamento de resíduos organoclorados.

5.7 Comportamento do mercúrio

5.7.1 Resultados da precipitação do mercúrio com tiouréia

Esse estudo foi realizado de maneira simplificada e complementar. A finalidade foi a investigação preliminar quanto à possibilidade de desenvolver um método simples e eficaz de remoção do mercúrio eventualmente presente nas emissões do processo de oxidação em sais fundidos.

A partir de uma solução aquosa de nitrato de mercúrio (II), preparada com concentração nominal de 1 g.L^{-1} (medida $0,93 \text{ g.L}^{-1}$), foram testadas soluções de tiouréia de diferentes concentrações e com diferentes pHs para verificar as condições mais eficazes na remoção do mercúrio. Uma alíquota de cada uma das soluções de tiouréia, com volume de 20 mL, foi misturada a uma alíquota da solução de mercúrio com 40 mL.

Após a mistura, para os valores de pH mais altos ocorre uma reação muito rápida, formando-se um precipitado escuro. A solução é filtrada para remoção do precipitado em suspensão. O filtrado é encaminhado para análise por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (GFA-AAS). Entre os procedimentos de preparação da amostra, antes da análise, é realizada uma nova filtração com filtro millipore. Os resultados podem ser observados na tabela 5.12 e no gráfico da figura 5.44.

Tabela 5.12 - Concentração final de mercúrio no filtrado em função da concentração e do pH da solução de tiouréia utilizada.

| Concentração final de mercúrio (mg. L^{-1}) | | | | |
|--|------|------|------|-------|
| Concentração da solução de tiouréia (em mol.L^{-1}) | pH 5 | pH 7 | pH 9 | pH 11 |
| 0,25 | 400 | 570 | 430 | 0,001 |
| 0,50 | 420 | 630 | 480 | 0,002 |
| 0,75 | 510 | 600 | 540 | 0,001 |
| 1,00 | 530 | 650 | 590 | 0,005 |

As concentrações do mercúrio após a precipitação em pH 11 foram tão baixas que se decidiu realizar novos experimentos, em pH 10, pH 11 e pH 12 (foi utilizada uma solução de NaOH para acerto do pH deste último, pois com NH₄OH não foi possível). Nestes experimentos, limitaram-se as concentrações das soluções de tiouréia apenas a 0,25 e 1,00 molar. Os resultados foram colocados no gráfico com os resultados anteriores, para efeito de comparação e para complementá-los, podendo ser vistos na figura 5.45.

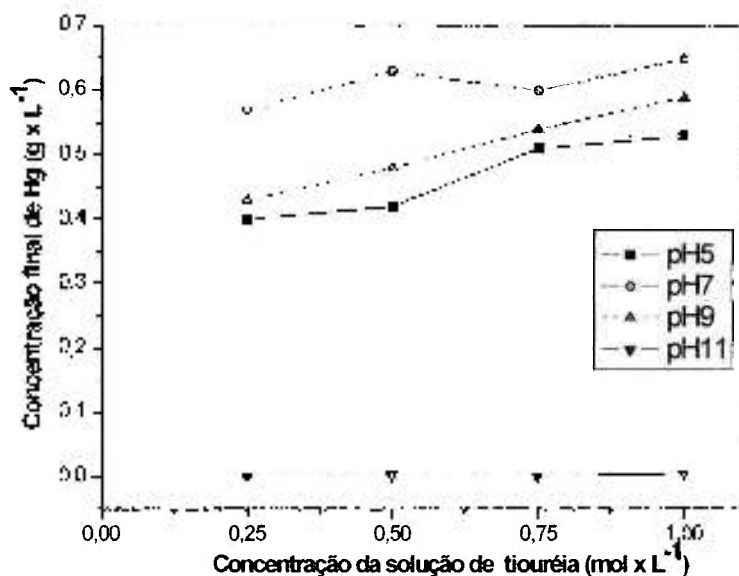


Figura 5.44 - Concentração final de mercúrio em função da concentração e do pH da solução de tiouréia utilizada para a remoção do mercúrio.

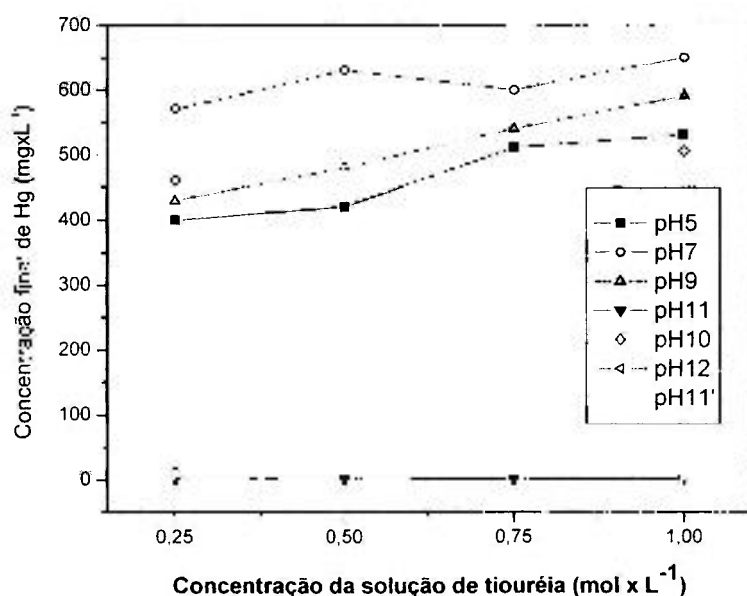


Figura 5.45 - Concentração final de mercúrio – testes complementares.

Foram realizadas mais duas séries de experimentos complementares apenas para o pH 11, com variação da concentração da solução de tiouréia: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 molar. Para análise das soluções resultantes, utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com gerador de hidreto – vapor frio, pois a concentração de mercúrio estava próxima do limite inferior de detecção da técnica GFA-AAS simples. Os resultados são apresentados no gráfico da figura 5.46.

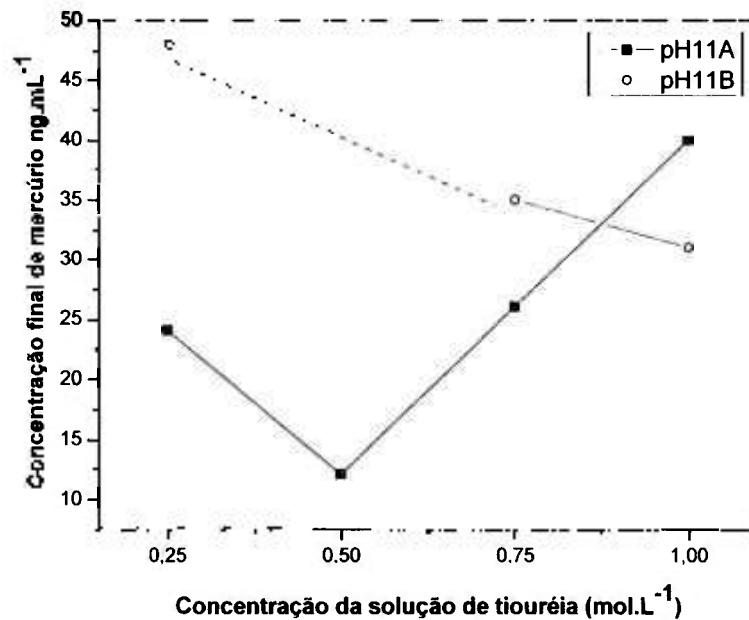


Figura 5.46 - Concentração final de mercúrio em função da concentração da solução de tiouréia para pH 11.

Apesar de a variação, nos resultados apresentados acima, ser da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos, foi confirmado que a faixa de valores de concentração do mercúrio é bastante baixa. Foi demonstrado que a eficácia da remoção não depende muito da concentração da solução de tiouréia, na faixa de valores testada. Contudo, ficou evidenciado que há uma forte dependência do pH. Valores de pH superiores a 11 revelaram-se extremamente mais eficazes. Ou seja, a remoção de mercúrio dissolvido em soluções aquosas com o emprego de soluções de tiouréia é viável e extremamente eficaz em pH elevado.

Apenas para facilitar a visualização, já que não há dados suficientes para afirmar que o comportamento seja esse em todo o intervalo, apresentamos a

figura 5.47. Ela ilustra o efeito sobre a remoção do mercúrio com a alteração do pH. Na figura 5.48 é apresentada uma fotografia das suspensões resultantes da mistura da solução aquosa de mercúrio com soluções com diferentes concentrações de tiouréia e pH 11.

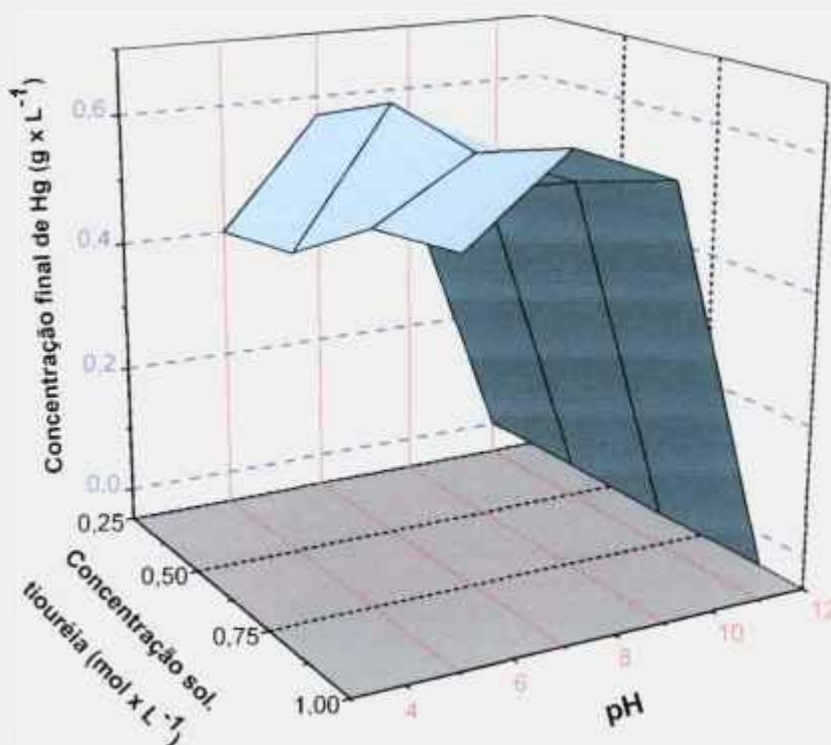


Figura 5.47 - Ilustração do comportamento da remoção de mercúrio de soluções aquosas com soluções de tiouréia de diferentes concentrações e pH.

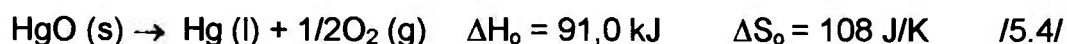


Figura 5.48 - Suspensões resultantes da mistura da solução aquosa de mercúrio com soluções com diferentes concentrações de tiouréia e pH 11.

5.7.2 Injeção do mercúrio no banho salino

5.7.2.1 Previsão do comportamento do mercúrio no sal

Às temperaturas que o processo se desenvolve, o óxido de mercúrio não é estável e se decompõe. Este fato, associado à alta pressão de vapor da forma metálica, permite prever que a maior parte do mercúrio será liberada como vapor. Eventualmente, parte do mercúrio poderá ser oxidada durante o resfriamento. A reação de decomposição do óxido de mercúrio não é espontânea a 25°C.



Supondo por simplificação que ΔH_o e ΔS_o não mudam com a temperatura, e como ΔH e ΔS são ambos positivos, a reação será espontânea a temperaturas mais altas. Para obter a temperatura a partir da qual a reação ocorrerá, devemos determinar T para que $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \Delta H_o - T\Delta S_o \Rightarrow 0 = 91,0 \text{ kJ} - T(0,108 \text{ kJ/K}) \Rightarrow T = 842,6\text{K ou } 569,6^\circ\text{C} \quad /5.5/$$

Portanto, a reação de decomposição do óxido de mercúrio será espontânea a temperaturas acima de 570°C.

Dessa forma, podemos concluir que não deve existir mercúrio na forma de óxido às temperaturas de operação do processo, normalmente maiores que 900°C. Em outras palavras, é pouco provável que o banho salino retenha o mercúrio, já que seus óxidos, que são compostos mais facilmente retidos (na forma de precipitados no sal), decompõem-se a temperaturas significativamente mais baixas. Portanto, devemos contar com um sistema de lavagem de gases que possa reter o mercúrio elementar na forma de vapor ou, eventualmente, na forma condensada (em gotículas ou aderido a alguma partícula de sal). Também deve ser verificada a possibilidade da formação de alguns compostos de mercúrio, como os óxidos, durante o resfriamento que ocorre ao longo dos dutos de exaustão.

Uma das principais características positivas do processo de oxidação em sais fundidos é a retenção de halogênios, em particular o cloro, no próprio banho. Com isso, é evitada a formação de compostos de elevada toxicidade, conforme já foi discutido. Contudo, do ponto de vista da retenção de mercúrio, a

presença do cloro seria benéfica. A presença de altas concentrações de cloro nos gases da exaustão aumenta a quantidade de mercúrio solúvel (forma iônica), reduzindo a presença de mercúrio elementar Hg^0 [20]. Contudo, esta é uma desvantagem do processo de sais fundidos, já que o cloro é removido principalmente como cloreto de sódio.

Neste aspecto, as informações disponíveis na literatura [20,21,55 a 57], quanto à retenção dos compostos de mercúrio em diversos meios, não são muito claras. Além disso, conforme comentário anterior, é possível que, apesar de a liberação do Hg ocorrer na forma de vapor elementar, possa ocorrer recombinação deste com outras espécies, durante o resfriamento.

5.5.2.2 Resultados do comportamento do mercúrio

Para avaliar o comportamento do mercúrio em relação ao banho salino, foi injetado apenas ar no reator. O ar foi pré-aquecido em uma serpentina colocada no interior de um forno resistivo e passou por um reservatório de aço inoxidável contendo cerca de 5,0 g de mercúrio metálico. A vazão de ar foi controlada por um rotâmetro e ajustada para cerca de $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. A temperatura do ar ao chegar ao reservatório era de cerca de 600°C . Com isso, o mercúrio foi vaporizado e injetado no banho de carbonato de sódio de forma gradual. Os gases da exaustão passaram por uma tubulação aquecida por um forno resistivo, para impedir a condensação prematura do mercúrio, a seguir foram borbulhados em uma solução de tiouréia ou passaram por um condensador colocado em uma cuba com gelo e água.

Após a injeção do mercúrio e do ar no sal - carbonato de sódio, este último foi retirado do reator por dissolução em água. A dissolução de todo o material foi necessária, pois os óxidos, produtos da corrosão do equipamento, ficam depositados no fundo do reator. De qualquer forma, as dimensões do reator e a massa de sal, por serem reduzidas, facilitaram esse procedimento. As frações insolúveis, constituídas principalmente por óxidos metálicos dispersos ou precipitados na solução, foram separadas por meio de filtração. O filtrado foi evaporado em estufa, até o aparecimento dos cristais, demonstrando que o sal pode ser reutilizado, dependendo do resíduo queimado, como pode ser

observado na figura 5.49. A parcela retida no filtro foi analisada por fluorescência de raios-x e por difratometria de raios-X. Os espectros obtidos da fluorescência e da difratometria, com a identificação das fases, podem ser observados nas figuras 5.50 e 5.51. Na tabela 5.13 são apresentadas as principais espécies identificadas no material retido no filtro.



Figura 5.49 - Sal recuperado após dissolução, filtração e precipitação a partir do filtrado (esq.) e material retido no filtro, principalmente na forma de óxidos metálicos (direita).

O sal também foi analisado por fluorescência de raios-x, com a amostra retirada antes da dissolução, e os resultados são apresentados na figura 5.52 e na tabela 5.14. Para efeito de comparação, são apresentados, na Tabela 5.15, os resultados da análise, por fluorescência de raios-x, do sal proveniente dos testes de decomposição de tolueno.

Para compreender o comportamento do mercúrio de maneira mais precisa, haveria necessidade de um número maior de análises. Contudo, verificou-se, com as técnicas utilizadas, que não havia indícios da presença de óxidos de mercúrio, ou outros compostos deste elemento, seja dispersos na forma de óxidos com o restante do material insolúvel, seja dissolvidos no sal.

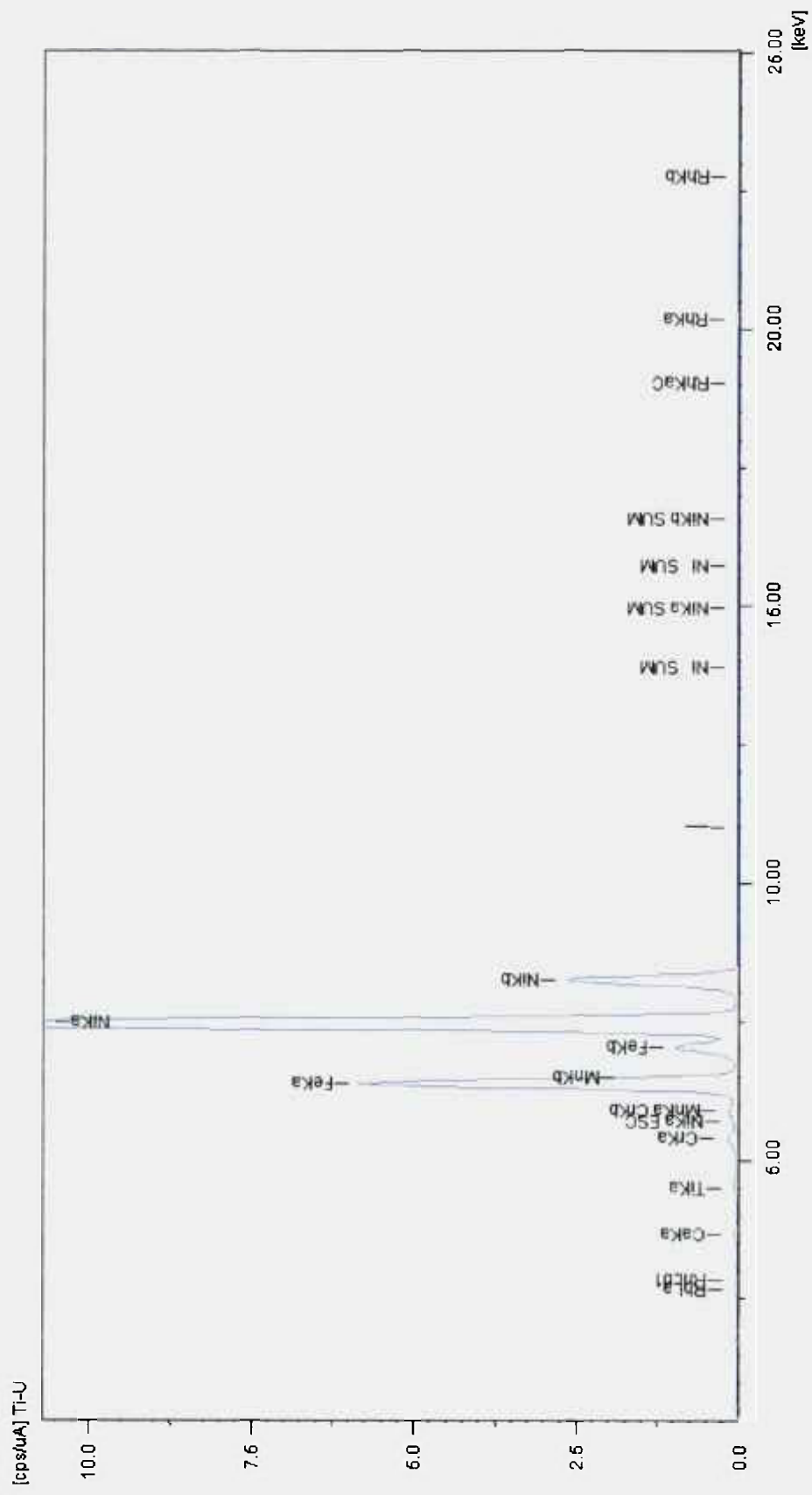


Figura 5.50 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras de material retido na filtração, após a dissolução do sal.

0.1 V

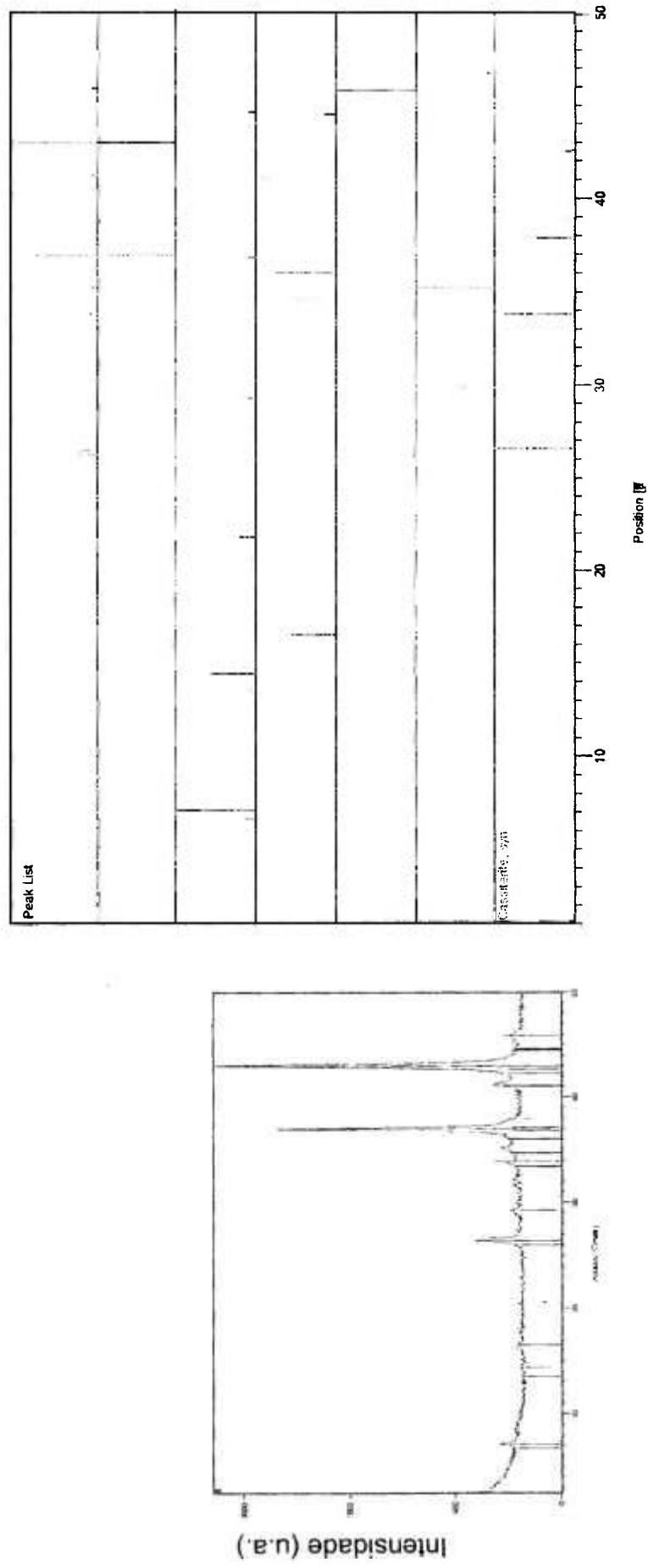


Figura 5.51 - Espectros obtidos por difração de raios-x a partir de amostras de material retido na filtração, após a dissolução do sal (esquerda) e identificação dos principais picos de intensidade (direita).

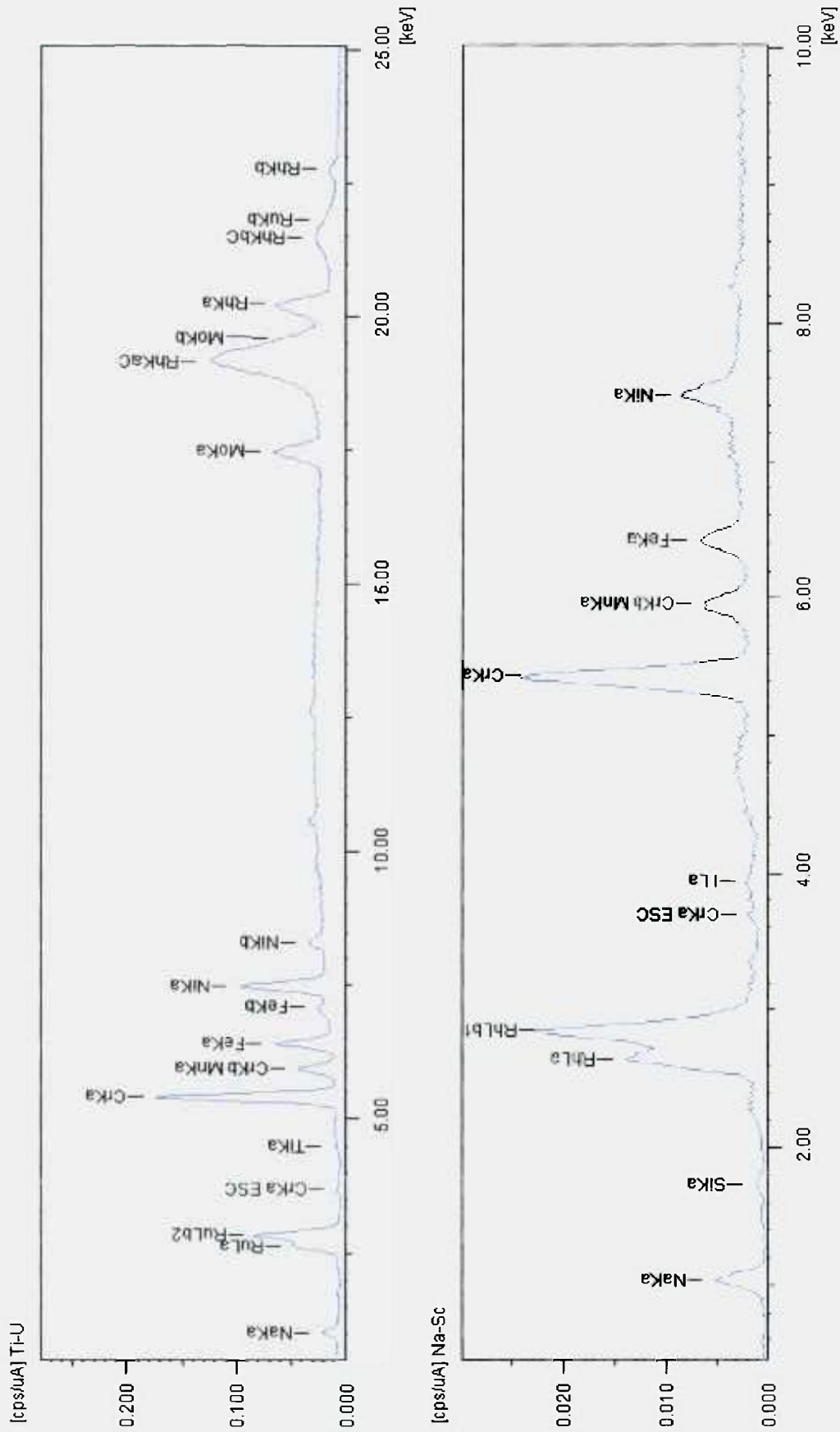


Figura 5.52 - Espectros obtidos por fluorescência de raios-x a partir de amostras do sal retiradas antes da dissolução.

Tabela 5.13 – Resultados da fluorescência de raios-x – amostras dos insolúveis.

| Amostra | Componentes / (%) em massa aproximada | | | | | | |
|----------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|
| Insolúveis | NiO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ | MnO |
| | 79,8 | 15,8 | 1,2 | 0,52 | 0,33 | 1,2 | 0,21 |

Tabela 5.14 – Identificação das fases por difração de raios-x dos insolúveis no sal.

| Nome do Composto | Fórmula Química | Mineral | ICDD | Obs |
|----------------------------|--|----------------|-------------|------------|
| Óxido de níquel e manganês | (NiO) _{0,75} (MnO) _{0,25} | | 01-078-0425 | |
| Tetraceno | C ₁₈ H ₁₂ | | 00-048-2325 | |
| Óxido de ferro e sódio | NaFeO ₂ | | 00-020-1115 | |
| Nitreto de carbono | C ₃ N ₄ | | 01-087-1525 | pp |
| Óxido de ferro e estanho | Fe _{2,8} Sn _{0,2} O ₄ | | 01-071-0693 | pp |
| Óxido de estanho | SnO ₂ | Cassiterita | 01-077-0449 | pp |

Nota: pp = possível presença

Tabela 5.15 – Resultados da fluorescência de raios-x – amostras.

| Amostra | Componentes / (%) em massa aproximada | | | | | | |
|-------------------|--|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|------------------|
| Queima de tolueno | Na ₂ CO ₃ | NiO | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | MnO | TiO ₂ |
| | 96±2 | 1,9 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,1 | 0,1 |

Apesar de a tiouréia apresentar alta eficácia na remoção do mercúrio em solução, verificou-se que este último, na forma de vapor, é muito pouco solúvel em água ou em soluções aquosas de tiouréia. Foram realizados dois experimentos nos quais os gases, ao saírem do reator, passaram por uma coluna com água no primeiro e em uma coluna com uma solução de tiouréia no segundo. Amostras dos dois experimentos foram analisadas (por AAS-GFA e pela técnica do gerador de hidreto). Nos dois casos, a quantidade de mercúrio nas amostras foi inferior a $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, ou seja, da ordem de 50 ppb (partes por bilhão). O que significa que o vapor de mercúrio presente nos gases não foi retido na forma solubilizada, em ambos os casos. Contudo, ocorreu a condensação da maior parte do mercúrio injetado. Pelo balanço de massa, uma quantidade pequena de mercúrio não foi recuperada, podendo ter sido liberada nos gases da exaustão.

Foi montado um condensador com gelo e água na saída do equipamento, para observar a eventual condensação do mercúrio a partir dos gases da exaustão. Na figura 5.53 pode ser observado o mercúrio metálico retido no fundo do condensador, apesar de a fotografia apresentar baixa nitidez.



Figura 5.53- Mercúrio condensado a partir dos gases da exaustão, após passagem pelo banho salino.

Da quantidade de mercúrio injetada no reator de sais fundidos – 5,0 g, foram recuperados cerca de 4,2 g no condensador. Apesar dos cuidados com o

aquecimento das linhas, é possível que parte do mercúrio tenha condensado em outros locais, como a serpentina do condensador e na mangueira da conexão da linha de aço inoxidável com o condensador de vidro. Observou-se que o mercúrio, por vezes, condensa-se na forma de gotículas muito pequenas, de difícil recuperação.

Independentemente do rendimento, ficou demonstrado que a maior parte do mercúrio injetada foi recuperada no condensador, comprovando que o mercúrio passa através do sal fundido a 950°C e sai na forma de vapor do metal. Os resultados das análises apresentados permitem constatar que o banho salino não retém quantidades relevantes de mercúrio. Este estudo não pretendeu esgotar o assunto, porque fugiria dos objetivos principais do trabalho, além de torná-lo muito extenso e impossível de realizar dentro das restrições de tempo e de disponibilidade de suporte analítico existentes. Contudo, constitui uma contribuição inicial quanto a um tema sobre o qual não existem informações na literatura [18].

5.8 Discussão Quanto aos Parâmetros Relevantes na Oxidação em Sais Fundidos

Para a configuração desenvolvida para o equipamento, com as limitações já discutidas quanto às vazões máximas de gases admissíveis, decorrentes da altura do reator, o excesso estequiométrico de oxigênio revelou-se da maior importância para a eficácia da queima. O efeito da variação da temperatura em relação ao processo não só apresentou uma influência relativamente pequena, como teve também um comportamento paradoxal.

Foi constatado que bolhas menores promoviam uma oxidação mais completa do resíduo. Apesar de a complexidade do estudo, procurou-se compreender melhor os fenômenos envolvidos na injeção para correlacionar, de modo mais sistemático, a introdução de alterações na lança com uma oxidação mais completa do resíduo.

O sistema de injeção é de importância fundamental para o processo. Por meio do seu projeto é possível influir no tamanho das bolhas e no tempo de

residência dos reagentes, permitindo obter uma distribuição de calor mais rápida e uniforme, sem os problemas de superaquecimento localizado. Pôde ser observado que existe uma distribuição de tamanhos de bolhas para diferentes vazões de ar e configurações da extremidade da lança. Do ponto de vista construtivo, a principal dificuldade foi uma gama muito limitada de dimensões de tubos disponíveis, nos pouquíssimos fornecedores nacionais de ligas do tipo Alloy 600® ou Inconel®. Essa limitação restringiu a construção de determinadas concepções de lança.

Devido às dificuldades de realizar observações no sal a alta temperatura, a injeção de ar comprimido em água, com as lanças desenvolvidas, foi valiosa para aperfeiçoar o equipamento e compreender um pouco melhor os fenômenos envolvidos. A validade dos testes com água será discutida mais à frente.

5.8.1 Injeção de gases no banho líquido

Os trabalhos de decomposição de resíduos em sais fundidos, encontrados na literatura, não correlacionam tamanho de bolhas à eficácia da decomposição. A questão não é sequer mencionada. Talvez seja em decorrência da natureza dos trabalhos, primordialmente tecnológicos, não havendo interesse em divulgar aspectos fundamentais da técnica.

Em experimentos realizados injetando-se ar em água, foi possível observar a grande diferença de padrões de bolhas, formados a partir de diferentes ejetores. O tamanho das bolhas é alterado com a mudança de parâmetros geométricos do ejetor. Embora os experimentos com água tenham sido de caráter qualitativo, pois não havia como medir o tamanho das bolhas, foi possível concluir que tamanho médio das bolhas diminui consideravelmente com a diminuição do diâmetro dos furos do injetor. Portanto, a mesma vazão (ou volume) de gases pode estar distribuída de forma muito diferente, dependendo do tamanho das bolhas, mudando as interações entre os reagentes e o banho salino.

Além disso, bolhas maiores sobem à superfície muito mais rapidamente. Outro fenômeno observado foi a "dificuldade" que a fração de

bolhas com menores diâmetros tinha para escapar do líquido. Enquanto as bolhas maiores sobem diretamente e escapam ao chegar na interface líquido/ar, as bolhas menores apresentavam um movimento randômico, subindo e descendo diversas vezes na água antes de escaparem.

A maneira mais óbvia de aumento do tempo de residência dos reagentes, no processo de oxidação em sais fundidos, seria o aumento da altura do banho salino. Contudo, este implica em aumento das dimensões do vaso do reator, o que teria grande impacto nos custos de investimento, no caso de sistema industrial.

Entretanto, com o desenvolvimento das atividades ficou claro que é possível atuar em outros parâmetros do processo. Aplicando-se as conclusões dos experimentos com água ao processo em desenvolvimento, foi possível aumentar o tempo médio de contato das espécies reagentes com o sal, já que quanto maior o tempo necessário para as bolhas subirem à superfície e escaparem, maior é o tempo de residência. Quanto menores as bolhas, maior o tempo de subida e maior, portanto, o tempo de residência. Para um volume constante de ar sendo injetado por unidade de tempo, a redução do tamanho das bolhas também implica em aumento da área de superfície, o que favorece as trocas térmicas e de massa entre a mistura de resíduo/ar/oxigênio e o banho salino.

Em relação ao sistema de injeção e aos padrões de formação de bolhas, os modelos mais próximos existentes são proporcionados pelos sistemas de tratamento e refino de metais [47-49]. O objetivo do uso destes modelos é tentar correlacionar geometria e dimensões dos bicos aspersores, além da velocidade e pressão dos gases, com as respectivas distribuições de tamanhos de bolhas no meio salino líquido. Estamos convencidos que a distribuição de tamanhos de bolhas, da mistura ar-resíduo, tem importância fundamental, não só quanto às trocas térmicas, que possibilitam que os reagentes efetivamente atinjam temperaturas mais altas, como quanto ao aumento da possibilidade das moléculas de oxigênio reagirem quimicamente com os fragmentos das moléculas orgânicas.

Diversos processos industriais utilizam métodos de injeção de materiais em banhos líquidos a altas temperaturas, com o objetivo de promover as reações químicas e obter os resultados desejados. Dentre estes processos podem ser citados desde os processos de refino de metais (incluindo-se, neste caso a fabricação do aço) e os denominados tratamentos de panela, para melhoria de propriedades mecânicas de metais. Outra aplicação industrial de processos de injeção de materiais em banhos líquidos a alta temperatura é a decomposição de resíduos orgânicos em materiais fundidos (por exemplo, metais líquidos, sais fundidos e escórias), com a finalidade de eliminar emissões de produtos da combustão incompleta – PCIs - eventualmente presentes em outros processos de tratamento de resíduos.

Para tentar aplicar alguns conceitos ao processo ora em desenvolvimento, é necessária uma simplificação dos fenômenos envolvidos. Do ponto de vista do interesse deste trabalho, ao injetar um gás em um líquido, por meio de um tubo simples, ocorre primeiro a formação e o crescimento da bolha. A seguir a bolha se destaca do orifício onde é formada. Finalmente, a bolha sobe em direção à superfície. Nesta subida, além de uma expansão do volume decorrente da redução da pressão hidrostática, no caso da oxidação em sais fundidos, há uma expansão da bolha decorrente do aumento da temperatura e da formação de produtos gasosos ou vapores no seu interior (formação de CO_2 e H_2O nas reações de oxidação). Segundo a literatura, [47-49], durante a fase de liberação da bolha e subida da mesma, também ocorrem fenômenos como coalescência e fragmentação.

Contudo, todas essas considerações são baseadas em simplificações de um sistema extremamente complexo. A simulação de um fluxo turbulento de duas fases (gás-líquido) é uma área de fronteira da pesquisa fundamental atual. Além das limitações dos modelos postulados para tais fluxos em regime turbulento, também ocorrem interações complexas entre as bolhas de gás e o líquido. A dinâmica de um banho no qual é injetado um gás é complexa e nenhum modelo matemático é capaz de simular todo o fenômeno em detalhe.

Primeiro, uma gama grande de escalas de dimensões está envolvida no fenômeno. Na escala de dimensões das bolhas há processos tais como

coalescência e fragmentação de bolhas [47]. Segundo, os fenômenos ocorrendo no banho mudam dependendo da vazão do gás (volume de gás injetado por unidade de tempo), do modo de injeção e da profundidade.

Em baixas vazões, a pluma de bolhas consiste de bolhas individuais bem definidas, que não interagem muito. À medida que a vazão de gás aumenta, ocorre um aumento da turbulência e as bolhas interagem cada vez mais. Nestas condições, ocorre um aumento na fragmentação e na coalescência das bolhas à medida que elas sobem no banho. Com vazões de gás ainda maiores, o fluxo das bolhas muda para um padrão que poderia ser descrito como “canais de bolhas”. Como fator complicador adicional, estão ocorrendo reações no interior das bolhas e na interface bolha-sal fundido, além da expansão dos gases contidos na bolha pelo aumento da temperatura. As bolhas também aumentam de tamanho à medida que sobem e a pressão hidrostática diminui. Assume-se que a mistura gasosa resíduo-ar (ou oxigênio) forme bolhas quando é injetada no sal em fusão. Estas bolhas sobem através do sal, crescem e colapsam (estouram) na superfície.

Em baixas vazões, para o modelo de lança mais simples adotado inicialmente, e que consistia de um único tubo, as bolhas formam-se na extremidade inferior do tubo (imersa no sal) e destacam-se periodicamente. Isso também é válido para a lança dotada de bocal com furos circunferenciais. Neste caso, as forças atuando na bolha são as pressões do gás e do banho, a tensão superficial e a força de empuxo.

Em vazões elevadas, ou quando a velocidade das bolhas dos gases cresce, pela existência de uma repentina redução de diâmetro, forma-se um jato que penetra certa distância no líquido, fragmentando-se em pequenas bolhas. Isso é válido, particularmente, no caso da lança dotada de bico aspersor.

Além disso, outros fenômenos ocorrem no banho quando um gás é injetado e que podem ser importantes para um processo de oxidação [47]:

- Circulação do banho;
- Expansão do volume – “inchamento” - do banho;
- Movimento de ondas na superfície.

Acrescente-se a essas dificuldades, quanto ao modelamento, algumas dificuldades tecnológicas como, por exemplo, o desgaste acentuado dos bocais. O diâmetro dos furos aumenta à medida que aumenta o tempo de utilização, em consequência das condições severas existentes (temperatura, atmosfera oxidante, corrosividade do sal).

5.8.2 Velocidade ascensional das bolhas

Um dos modelos mais elementares postula que quando misturas gasosas são injetadas em líquidos, por meio de um tubo, uma bolha começa a se formar e cresce, presa ao injetor. Após um determinado período de tempo, o empuxo supera a tensão superficial do líquido e a bolha se destaca do injetor, iniciando a subida em direção à superfície. Segundo Snabre e Magnifotchn [49], o equilíbrio de forças neste ponto determina o diâmetro da bolha que é dado por:

$$d \sim \frac{(\alpha Q^2)^{0,2}}{g^{0,2}} \quad 15.61$$

onde α = parâmetro inercial - adimensional que descreve a força inercial atuando na bolha

Q = vazão

g = aceleração da gravidade

Quando a bolha destaca-se do injetor, sua velocidade é suposta como igual a zero. A força de empuxo é dada por [66]:

$$F_E = \Delta \rho g V \quad 15.71$$

Onde $\Delta \rho = \rho_L - \rho_G$ diferença entre as massas específicas do líquido e do gás

$V = (4/3) \pi \cdot r^3$ volume da bolha

r raio da bolha

A partir do ponto onde a bolha se destaca, a força de empuxo acelera a bolha em direção à superfície. Contudo, à medida que a velocidade aumenta,

uma força de arraste atua sobre a bolha e é proporcional ao quadrado da velocidade:

$$F_A = 0,5 \rho_L C_A A v^2 \quad /5.8/$$

Onde C_A – coeficiente de arraste
 v – velocidade final da bolha
 A – área da superfície da bolha

Após um determinado período de tempo, a força de arraste iguala a força de empuxo e a velocidade da bolha estabiliza-se. Neste ponto, temos que:

Força de arraste = força de empuxo

$$0,5 \rho_L C_A A v^2 = \Delta \rho g V \quad /5.9/$$

Embora não disponhamos de dados para determinar o coeficiente de arraste nem a diferença entre as densidades do sal fundido e a mistura gás-resíduo sendo injetada, podemos usar as relações para ajudar a compreender o fenômeno da subida de uma bolha à superfície.

Assumindo-se que duas bolhas de diâmetros distintos são de um mesmo gás e estão subindo em um mesmo meio líquido, a diferença de densidades entre o líquido e o gás serão as mesmas, assim como a aceleração da gravidade. Sendo assim, quanto maior o diâmetro da bolha, maior será a força de empuxo atuando na bolha.

Por outro lado, maior será também a força de arraste. Contudo, utilizando a equação /5.9/ , temos:

$$\begin{aligned} v^2 &= \frac{2\Delta\rho g V}{\rho_L C_A A} & \frac{2\Delta\rho g \cdot V}{\rho_L C_A A} &= & \frac{2\Delta\rho g}{\rho_L C_A} \cdot \frac{4/3\pi r^3}{\pi r^2} \\ &= \frac{2\Delta\rho g \cdot 4/3r}{\rho_L C_A} & v^2 &= & \frac{8 \Delta\rho g r}{3 \rho_L C_A} \end{aligned}$$

Comparando-se duas bolhas do mesmo gás subindo em um mesmo meio salino, podemos supor que $\Delta\rho$, g , ρ_L e C_A são iguais nos dois casos.

Portanto, a relação entre as velocidades ascensionais v_1 e v_2 finais de duas bolhas de raios r_1 e r_2 , respectivamente com $r_2 > r_1$ será função de:

$$\frac{v_2}{v_1} = (r_2 / r_1)^{1/2}$$

Ou seja, embora a velocidade não cresça tão rapidamente (cresce com o quadrado do raio), quanto maior o diâmetro de uma bolha, maior será a velocidade final atingida e, conseqüentemente, menor será o tempo de residência. Isso porque a força de empuxo cresce com r^3 (volume da bolha) e a força de arraste com r^2 (área da bolha). Porém, o fenômeno é caracterizado não por bolhas de um mesmo diâmetro, mas por ser constituído de uma população de bolhas com diferentes diâmetros. Visualmente, pode-se avaliar, por meio dos experimentos com água, que o desvio padrão dessa população de bolhas é grande.

Se admitirmos que existam, em uma determinada situação, duas bolhas com raios r_1 e r_2 , respectivamente, de 1 e 10, a velocidade ascensional final da maior será cerca de 3,2 vezes maior que a da menor. Essa diferença de diâmetros de bolhas é perfeitamente possível, pelas nossas observações em água, para um sistema de injeção constituído de um tubo simples. Esse aumento da velocidade da bolha significa uma redução substancial do tempo de residência.

Para efeito de comparação, são apresentadas, na tabela 5.15, as velocidades ascensionais finais de uma bolha de ar padrão, na água a 20°C, em função do seu diâmetro, fornecidas por Perry [67].

Tabela 5.16 -Velocidades finais de uma bolha de ar subindo na água a 20°C [67].

| Diâmetro da bolha (em μm) | 10 | 30 | 50 | 100 | 200 | 300 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Velocidade final (em mm/s) | 0,061 | 0,448 | 1,453 | 5,486 | 21,95 | 49,38 |

Contudo, quando comparamos um tubo de injeção simples com um dotado de bico aspersor, verificamos que é possível reduzir, neste segundo caso, o tamanho das bolhas em pelo menos duas ou três ordens de grandeza, o que explicaria a maior eficácia deste último, já que a velocidade ascensional seria muito menor, quando comparada ao primeiro (tubo simples). Dessa forma, o tempo de residência seria aumentado significativamente.

Outros efeitos benéficos indiretos dessa redução do tamanho das bolhas seriam as menores distâncias para trocas térmicas e de massa entre a bolha e o meio salino e uma área de superfície maior para as populações de bolhas de menor diâmetro, quando comparada à área de bolhas maiores, admitindo-se um mesmo volume total de gases. Provavelmente, diversas reações durante a oxidação em sais fundidos estão relacionados a fenômenos superficiais (transferência de calor e massa entre a bolha e o sal).

Outro fenômeno observado nos experimentos em água é que a bolha que se destaca, sobe à superfície a partir do ponto de liberação. Por outro lado, os gases injetados pelo bico aspersor formam um jato de bolhas, em direção ao fundo do reator, que desacelera sob efeito das forças de empuxo. O movimento das bolhas em direção ao fundo atinge velocidade zero e, a partir deste ponto, as bolhas sobem à superfície do banho, aumentando significativamente a distância percorrida pelos gases, na massa de sal fundida, em relação às concepções de lança anteriores. Conseqüentemente, há um aumento do tempo de residência da mistura resíduo/oxidante no interior da massa fundida, sem que sejam alteradas a altura do banho salino ou as dimensões do reator. Quanto maior a vazão, ou quanto menor o diâmetro do furo para uma mesma vazão, maior é a profundidade atingida pelo jato.

O movimento das bolhas, em forma de jato, também provoca um regime turbulento intenso no interior do banho. Esta turbulência influi favoravelmente no contato entre os reagentes, nas trocas térmicas e na dissipação do calor de reação, uma vez que o banho de sais em fusão desempenha a função de um reservatório de calor, permitindo que as reações ocorram em uma faixa de temperaturas bastante estreita, sem oscilações de temperatura típicas de outros processos, como a incineração.

Concluindo. Embora seja impossível identificar claramente o mecanismo das interações e correlacionar os resultados, pelas condições particulares em que o processo é realizado (líquido a alta temperatura contido em um vaso de reação) e pela sua complexidade, acreditamos que dois fenômenos contribuem diretamente para a eficácia do processo:

- Com a redução do tamanho das bolhas, ocorre um aumento no tempo de residência das espécies reagentes no banho, já que bolhas menores demandam mais tempo para atingir a superfície, a partir do ponto de liberação;
- Com a redução do tamanho médio das bolhas, obtêm-se trocas térmicas mais eficientes entre o banho em fusão e as bolhas gasosas e, conseqüentemente, um aquecimento mais rápido dos reagentes e a dissipação mais rápida do calor de reação gerado;
- Com a redução do diâmetro das bolhas, há um aumento na área de superfície destas bolhas, o que favorece as reações de oxidação do resíduo.

5.8.3 Diâmetro das bolhas

Segundo Silberman, citado em 67, a formação de bolhas de gases, em um orifício imerso em um líquido, pode ser dividida em três regimes diferentes, dependendo da vazão dos gases. Para vazões mais baixas (número de Reynolds até 200) prevalece o regime no qual uma bolha é formada de cada vez no orifício. Neste caso mais simples, o diâmetro da bolha é dado por:

$$\frac{d_b}{d_o} = [6.\sigma / d_o^2 (\rho_L - \rho_G)]^{1/3} \quad /5.10/$$

onde d_b - diâmetro da bolha d_o - diâmetro do orifício
 σ - tensão interfacial do filme gás-líquido
 ρ_L - densidade do líquido ρ_G - densidade do gás

Observa-se pela equação acima que o diâmetro da bolha depende do diâmetro do orifício, da tensão interfacial e das densidades do líquido e do gás.

Neste caso, o diâmetro da bolha independe da vazão do gás. O que aumenta com a vazão é a frequência de formação de bolhas. Para líquidos com viscosidades até 100 cp, o diâmetro da bolha praticamente independe da viscosidade.

Já em vazões maiores (número de Reynolds entre 200 e 2100), ocorre o chamado regime intermediário, no qual o diâmetro da bolha é afetado pelo diâmetro do orifício, pela viscosidade do líquido, pela densidade do líquido, pela relação entre a vazão do gás e a pressão no orifício e por um parâmetro ligado à inércia do líquido.

O terceiro regime, denominado regime de jato, ocorre com vazões mais elevadas [67]. Neste caso, há turbulência no orifício e o fluxo de gás tem a aparência de um jato contínuo, que penetra uma certa distância no líquido. De fato, o jato consiste de bolhas grandes e irregulares, com pequeno espaçamento entre si, que se fragmentam em uma nuvem de bolhas menores. Segundo Liebson, citado em [67] a distribuição de tamanho de bolhas de ar na água, neste regime, vai de cerca de 0,25 mm até 12,5 mm de diâmetro, com 4 mm de diâmetro médio.

Komarov e Sano [68] postulam que o diâmetro médio das bolhas é dependente dos seguintes parâmetros:

- Vazão do gás;
- Propriedades físicas do gás e do líquido;
- Temperatura do gás injetado.

Ainda segundo esses autores, é sabido que a tensão superficial e a viscosidade do líquido têm influência na determinação do diâmetro da bolha durante a fase em que esta se destaca do injetor. Quanto mais altas forem a viscosidade e a tensão superficial, maior será o diâmetro da bolha.

5.8.4 Validade dos experimentos com água

A observação dos experimentos utilizando água e injetando ar comprimido através da lança, para simular o que ocorre no banho, permitiu a formulação de uma hipótese, quanto à eficácia do processo estar primordialmente

relacionada ao tamanho das bolhas dos gases, na saída da lança. Permitiu, também, aprimorar o projeto da lança.

Contudo, Pitkälä et alii [69] enfatizam a extrema dificuldade, ou mesmo a impossibilidade, de realizar experimentos e medidas confiáveis em processos de injeção em banhos metálicos devido às altas temperaturas, o que determina a necessidade de modelamento. Consideram que modelos com água podem ser utilizados para ilustrar o fenômeno, mas as propriedades físicas de metais fundidos e escórias diferem tanto das da água (densidade 3 a 10 vezes maior, alta tensão superficial) que o modelo não é adequado.

Contudo, segundo Navratil [38] a viscosidade do carbonato de sódio a alta temperatura é próxima à da água a 25°C. Para verificar estes valores recorreremos a Janz [32], que obteve, para carbonato de sódio, na faixa de temperaturas de 1140 a 1280K, densidades fornecidas pela equação:

$$\rho = a - bT \text{ (em g.cm}^{-3}\text{)} \quad /5.11/$$

Onde:

$$a = 2,4797, \quad b \text{ (x } 10^3\text{)} = 0,4487, \quad T = \text{temperatura em K}$$

Portanto, para 950°C temos:

$$\rho \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 2,4797 - 0,4487 \times 10^{-3} \times 1223 \cong 1,931 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\text{Para: } 900^\circ\text{C} = 1,953 \text{ g.cm}^{-3} \quad - \quad 1000^\circ\text{C} = 1,908 \text{ g.cm}^{-3}$$

Já a viscosidade do carbonato de sódio, segundo a mesma referência, é dada pela seguinte equação, válida na faixa de temperaturas de 1160 a 1240K:

$$\eta \text{ Na}_2\text{CO}_3 = A \exp (E/RT) \text{ em cp} \quad /5.12/$$

Onde:

$$A(10^3) = 0,0383 \quad E_\eta = 26260 \text{ cal.mol}^{-1} \quad T = \text{temperatura em K}$$

Para uma temperatura de 950°C $\Rightarrow T = 1223\text{K}$ e $R = 1,987 \text{ cal. grau}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ temos:

$$\eta \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,0383 \cdot \exp (26260/RT)}{1000} = \frac{0,0383 \cdot e^{10,806}}{1000}$$

$$\therefore \text{ a } 950^\circ\text{C } \eta \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cong 1,89 \text{ cp} \quad (\text{com desvio padrão de } 0,0112)$$

Para 1240K (967°C) $\eta \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cong 1,63\text{cp}$ (967°C extremo da faixa de validade)
Para 1173K (900°C), $\eta \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cong 2,99 \text{ cp}$

Portanto, os valores de densidade e de viscosidade do carbonato de sódio, na faixa de temperaturas do processo, variam de 1,908 a 1,953 g.cm⁻³ e 2,99 a 1,63 cp, respectivamente. Já a densidade da água é 0,997 g.cm⁻³, a viscosidade de 1,00 cp e tensão superficial de 0,0736 Nm [48].

Portanto, as diferenças neste caso (carbonato de sódio líquido) não são tão acentuadas como no caso da água comparada aos respectivos valores dos metais líquidos. Sendo assim, a utilização do sistema ar-água, para realizar observações simulando o que ocorre em sais fundidos, deve ser muito mais adequada do que no caso dos banhos metálicos.

Contudo, estes valores foram calculados apenas para avaliar as diferenças entre as observações realizadas com água e a situação real do sal fundido a alta temperatura, no qual as observações e medidas são impossíveis. Infelizmente, mesmo para o sistema ar-água, não dispomos de meios para quantificar a distribuição de tamanho de bolhas. O uso de um analisador de imagem foi tentado, mas as fotos, ou seqüências de fotos, disponíveis, obtidas com câmeras comuns, não permitiam discernir as bolhas, o que impediu a adoção do método.

Dessa forma, as observações no sistema ar-água são limitadas a avaliações qualitativas. Medidas de tamanhos de bolhas necessitariam de câmeras de alta velocidade e alta resolução. Existem no mercado sistemas de obtenção de imagens com lasers pulsados que permitem capturar até 10000 quadros por segundo e com alta intensidade de luz, o que permite a visualização de campos muito pequenos com alta resolução [70].

Contudo, as observações em água permitiram estimar, ainda que de forma grosseira, que diferentes geometrias de bico e diferentes vazões proporcionam diferentes tamanhos de bolhas. Mais do que isso, estas observações proporcionaram o desenvolvimento da lança que culminou com um pedido de patente do dispositivo. Não foram encontradas informações, seja na literatura em geral, como nas diversas patentes consultadas [27,71-84] quanto ao

controle do tamanho das bolhas, da mistura gases/resíduo injetada no banho, para aumentar a eficácia da decomposição. Tampouco mencionam o uso de um bico aspersor conjugado à lança para injeção da mistura abaixo da superfície do banho. Na figura 5.54 são apresentados desenhos esquemáticos das diferentes concepções de lanças de injeção e os respectivos padrões de formação de bolhas, baseados nas observações em experimentos realizados com água.

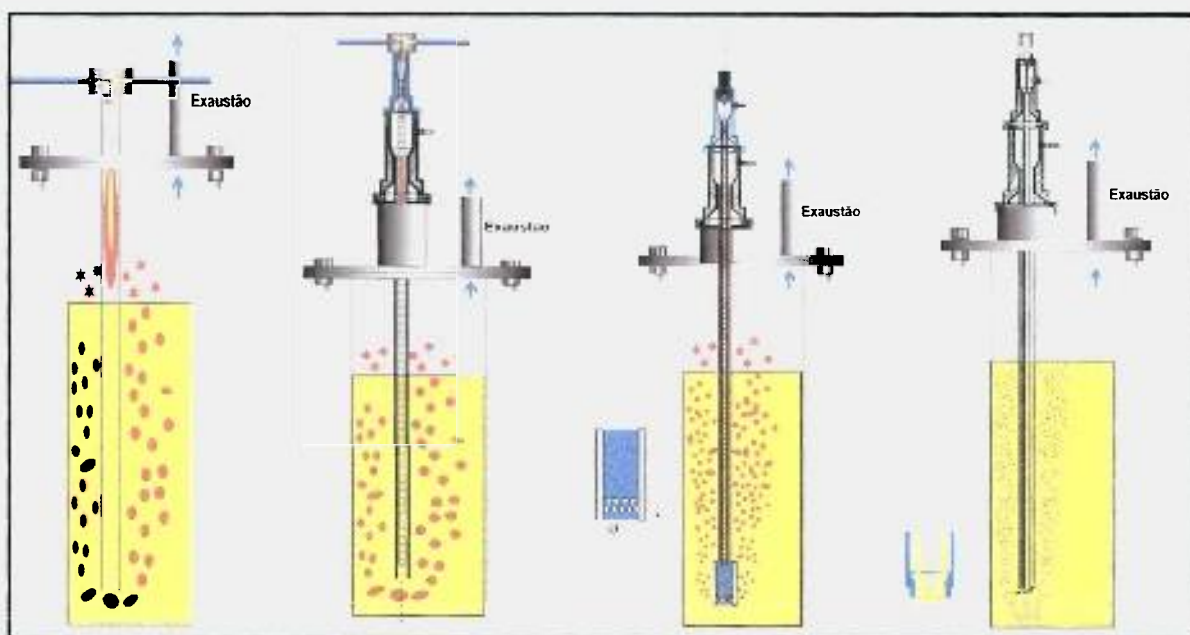


Figura 5.54 - Desenhos esquemáticos das diferentes concepções de lanças de injeção e os respectivos padrões de formação de bolhas.

5.8.5 Mecanismo das reações de oxidação em sais fundidos

Durante o decorrer do trabalho surgiram algumas dúvidas quanto ao mecanismo, ou mecanismos, pelo qual ocorrem as reações de oxidação. No caso de duas lanças, os reagentes entram no banho salino por meio de correntes distintas. O resíduo é injetado no banho juntamente com o ar. Além disso, oxigênio adicional (ar ou ar enriquecido com oxigênio) é injetado pela outra lança. De alguma forma, os átomos de oxigênio têm de entrar em contato com os átomos constituintes do resíduo, para que a oxidação se desenvolva.

Um mecanismo mencionado por Stelman e Gay [37] seria a formação de compostos intermediários, com o oxigênio reagindo com o sal e formando peróxido (Na_2O_2), superóxido (NaO_2) e peroxicarbonato de sódio (Na_2CO_4).

Também afirmam que estes compostos são fortes agentes oxidantes. Contudo, não forneceram maiores detalhes ou evidências que levaram a concluir que há formação dos compostos citados. Estes agentes oxidantes reagiriam com o resíduo na interface entre o sal e a bolha.

Um outro mecanismo possível seria, por exemplo, a coalescência das bolhas durante a injeção, ou durante a fase em que as bolhas se deslocam pelo banho, devido à turbulência do líquido. Portanto, as reações estariam ocorrendo no interior das bolhas.

É possível ainda que outros mecanismos concorram para o processo. Uma das possibilidades é que o oxigênio deva dissolver-se primeiro no sal em fusão, sem formar compostos intermediários, e então iniciar a reação com as outras espécies químicas constituintes do resíduo. Neste caso, a reação também ocorreria na interface formada entre o líquido e as bolhas, durante o tempo de residência dos reagentes no banho. É possível que vários mecanismos ocorram simultaneamente, contribuindo para o processo geral.

Certamente diversos fenômenos e processos químicos desenvolvem-se por meio de reações intermediárias. Contudo, às temperaturas em que o processo se desenvolve, o carbonato de sódio está na fase líquida. Seria necessário aprofundar-nos nas propriedades fundamentais dos líquidos formados pelos sais em fusão e líquidos iônicos. Neste último caso, seria possível a formação dos citados compostos intermediários? São questões complexas, não esclarecidas pela literatura encontrada. Contudo, esta é uma questão que vai além dos objetivos deste trabalho. Além disso, não dispomos de infra-estrutura analítica para esclarecer as questões.

5.8.6 Paradoxo da temperatura

Constatou-se, nos diversos testes realizados, com diferentes resíduos e diferentes parâmetros, que há, de maneira geral, uma tendência para a redução da presença de compostos às temperaturas mais baixas em que os testes foram realizados. Esta constatação é paradoxal, porque supúnhamos que

temperaturas mais altas proporcionariam uma destruição mais completa do resíduo.

Não temos explicação para o fenômeno. Uma hipótese formulada, mas que ainda deve ser verificada em trabalhos futuros e com análise mais profunda do problema, é que a maior viscosidade do banho salino a temperaturas mais baixas pode implicar em aumento do tempo de residência.

Uma evidência desse aumento de viscosidade, constatada na prática operacional, foi a oclusão mais rápida dos dutos de exaustão do reator, a temperaturas entre 850 e 900°C, do que a temperaturas mais elevadas. Por esta razão, os testes foram limitados a temperaturas iguais ou maiores que 900°C porque o sal apresentava uma consistência “pastosa” abaixo desta temperatura, apesar de fundir a pouco mais de 850°C.

Uma abordagem teórica, baseada nos cálculos apresentados anteriormente, mostra que os valores da viscosidade variam de 2,99 cp a 900°C a 1,63cp a 967°C. Não dispomos dos valores da viscosidade acima desta temperatura. No entanto, foram realizados sistematicamente testes de oxidação a temperaturas de 990 e 1020°C. Podemos supor que a viscosidade diminua ainda mais com o aumento da temperatura. Portanto, há algumas evidências de que a diferença de viscosidade pode ser responsável pela maior eficácia da decomposição a temperaturas mais baixas.

Também há evidências de que ocorre uma mudança dos compostos presentes. Em outras palavras, a diferença de temperatura por vezes proporcionou redução de alguns compostos e aumento de outros. Isso é particularmente verdadeiro para a formação de bifenilas a temperaturas mais baixas.

5.8.7 Recombinação de fragmentos moleculares

A análise dos espectros de massa indica que a presença de determinados compostos, como o tolueno, por exemplo, é resultado da recombinação molecular e não da decomposição incompleta do resíduo. Como

pode ser observado nas curvas obtidas para o dicloroetano e para o diclorodifluormetano, ocorre a presença de tolueno, numa indicação clara da recombinação. Principalmente no segundo caso, já que só existe um átomo de C e nenhum de hidrogênio em cada molécula do composto.

Neste processo de recombinação, há uma tendência clara de formação de compostos mais estáveis, no caso os compostos orgânicos policíclicos (PAHs). Compostos com estrutura cíclica como o benzeno, o tolueno e o naftaleno, aparecem com freqüência nos espectros. Por serem compostos de massa molecular relativamente baixa, poderiam ser resultantes da “quebra” das ligações moleculares de compostos de maior massa, por ação da temperatura.

Ocorrem compostos nos gases de exaustão com massa molecular maior que a do composto sendo oxidado, como no caso da constatação da presença de naftaleno, por exemplo, na queima do tolueno. Esta seria uma evidência clara da recombinação de fragmentos moleculares. Todavia, não há elementos para identificar o mecanismo da recombinação.

Outra observação interessante é a presença de contaminantes (provenientes de outros compostos analisados no equipamento) na coluna do cromatógrafo (CG/MS) ou a presença de compostos provenientes da degradação da própria coluna. À medida que se obteve experiência na interpretação dos espectros de massa, foi possível distinguir a presença destes interferentes, que a princípio eram tomados como resultado da recombinação, pois são compostos de massa molecular mais elevada.

5.8.8 Metodologia de amostragem utilizada

Cabe aqui um comentário com relação a um dos trabalhos mais recentes encontrados na literatura [41], publicado em 2004. O trabalho descreve a decomposição de clorobenzeno em sais fundidos. Neste trabalho, utilizaram-se leitos de sal fundido com 11 a 21 cm de altura e vazões do resíduo de 2 mL.minuto⁻¹. Foi encontrada uma redução da presença de compostos orgânicos com o aumento da temperatura, ainda que pouco pronunciada.

Contudo, neste trabalho, a caracterização dos produtos da decomposição foi realizada por meio da técnica Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR (*Fourier Transformer Infrared Spectrometer*) e com o auxílio de um dispositivo acoplado, utilizado para análises de gases, denominado "*Long - Path Cell*", configurado para operação em 1,2 m. O próprio autor informa que o limite de detecção inferior da técnica é de $400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para os compostos orgânicos de interesse. Em consultas à bibliografia e fornecedores de equipamentos, verificou-se que estes são realmente os valores típicos da técnica.

A nosso ver são valores muito elevados para o propósito do trabalho, ainda que seja um método bastante simples e rápido, pois a célula pode ser acoplada diretamente na saída do reator. Como limitação adicional, a análise dos gases é instantânea, ou seja, não é resultado do acúmulo dos compostos presentes. Por outro lado, podem ser feitas algumas medidas durante um mesmo experimento, obtendo-se valores estatisticamente mais representativos.

Com relação aos resultados obtidos no nosso trabalho, que utilizou um leito salino de 70 cm de altura e vazões de 6 a $25 \text{ mL}\cdot\text{minuto}^{-1}$, embora de resíduos diferentes, acreditamos que o método de amostragem foi muito mais rigoroso e com limite de sensibilidade algumas ordens de grandeza menor, proporcionado pelo CG/MS. Além disso, apesar de mais trabalhoso e demorado, o método mede os compostos acumulados na resina ao longo de todo o experimento. O aspecto positivo é que o método de amostragem e análise desenvolvido é muito mais rigoroso, pois há um acúmulo de compostos na resina ao longo de todo o experimento (tempo de duração de dez minutos).

Nos casos em que foi possível preparar soluções de referência, pois havia a disponibilidade do composto (benzeno e tolueno), foi possível constatar que o método tem sensibilidade para detectar a presença de compostos, no n-hexano, em quantidades inferiores a $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Como foi mostrado anteriormente, a primeira eluição já remove praticamente todos os compostos retidos na resina. O segundo amostrador colocado na linha de exaustão de gases praticamente não reteve compostos, comprovando que, para as vazões utilizadas

no processo e as quantidades de compostos presentes nos gases, a resina do primeiro amostrador é eficaz na retenção.

Os valores medidos no CG/MS são relativos à presença de compostos em relação ao solvente, no caso o n-hexano. Ou seja, a eluição da resina é realizada com 10 mL do solvente e a análise é realizada a partir de uma alíquota desta amostra. Os padrões foram preparados em bases volumétricas, obtendo-se os valores em termos de $\mu\text{L.L}^{-1}$, convertidos para $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Portanto, para se obter a quantidade de cada composto presente nos gases da exaustão, alguns cálculos seriam necessários. A título de exemplo, se pelo número de contagens obtido para tolueno, em um determinado experimento, concluíssemos que existem $2 \mu\text{g.g}^{-1}$, este valor se refere à amostra de n-hexano, devendo portanto, ser multiplicado por dez, que é o valor total acumulado na resina, admitindo-se que todo o composto presente foi adsorvido e depois eluído.

Este valor refere-se a todo o experimento, ou seja, acumulado durante dez minutos. Convém recordar que o volume total de gases gerado passou pelo amostrador. As vazões típicas de introdução de ar e oxigênio, dos experimentos, situaram-se na faixa de 40 a 80 L.minuto⁻¹, com extremos de 25 a 100 L.minuto⁻¹. Dependendo da composição do composto oxidado, é possível que haja alterações nos volumes dos gases da exaustão, pois os valores acima referem-se à introdução dos reagentes. Por simplificação, admitamos que 500 litros seja o volume total de gases. Chegáremos a valores de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, nos gases.

5.8.9 Cálculo da eficiência de destruição

A eficiência da destruição, no mesmo caso, pôde ser calculada:

Eficiência de Destruição:

$$\frac{M_i - M_0}{M_i} \times 100$$

M_i - massa de um composto químico alimentada em um sistema de decomposição em um determinado período de tempo

M_0 - massa deste composto químico liberada nos gases de exaustão, na poeira das cinzas, na água do sistema de lavagem de gases, e em qualquer outro resíduo da queima, provenientes do sistema de decomposição no mesmo período de tempo.

Houve experimentos com contagens correspondentes à faixa de $\eta\text{g.g}^{-1}$ (~10 ppb). Tomando-se p.ex. um caso intermediário, com resultado de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Experimento com decomposição de tolueno: 11 mL.min^{-1} , ou seja, 110 mL durante todo o experimento.

Temos $0,11 \text{ L} \times 0,87 \text{ kg.dm}^{-3} \approx 96 \text{ g}$ de tolueno decompostos.

$2 \mu\text{g.g}^{-1}$ referem-se ao n-hexano, portanto, $0,01 \text{ L} \times 0,658 \text{ kg. dm}^{-3} = 6,5 \text{ g}$.

$$2 \mu\text{g.g}^{-1} \times 6,5 \text{ g} = 13 \mu\text{g} \quad DE = \frac{96 \times 106 - 13}{96 \times 106} = 0,99999986 \text{ ou } 99,999986\%$$

A Resolução CONAMA n°. 316 de 29/Out./2002 estabelece:

Processos térmicos ($T > 800^\circ\text{C}$):

EDR $\geq 99,99\%$ para o PCOP (principal composto orgânico perigoso)

A mesma resolução também estabelece o conceito:

“Melhores Técnicas Disponíveis”.

5.9 Considerações Gerais sobre o Processo Desenvolvido

A abordagem inicial deste estudo foi primordialmente empírica, com a construção do primeiro protótipo do equipamento baseada em poucos dados disponíveis na literatura. Esse tipo de abordagem ocorreu pois não havia experiência prévia neste processo, nem qualquer equipamento disponível que possibilitasse os experimentos de decomposição.

Ainda que a literatura sobre o assunto não fosse tão escassa, não foram encontradas informações de cunho tecnológico, como detalhes construtivos e procedimentos operacionais. A compreensão de certos fenômenos, bem como os sucessivos aperfeiçoamentos dos protótipos, componentes e do procedimento

operacional, só foi possível pela condução dos experimentos de forma progressivamente mais controlada, condicionada ao estágio de desenvolvimento em que o equipamento e os métodos de amostragem se encontravam em cada fase do trabalho.

Um aspecto interessante a nosso ver, é que os insucessos e eventuais incidentes registrados durante os testes foram muito mais importantes para o avanço das atividades que os experimentos que transcorreram dentro do esperado. A constatação dos problemas, seguida da análise criteriosa em busca das suas causas, é que permitiu avançar na compreensão dos fenômenos. Esta compreensão mais abrangente possibilitou a introdução de modificações e aperfeiçoamentos de fundamental importância para o desenvolvimento do processo, e permitiu uma abordagem menos empírica à medida que se avançou.

Com os aperfeiçoamentos introduzidos gradualmente no equipamento e, principalmente, na lança de injeção, foi bastante perceptível a melhoria nas condições de decomposição térmica, avaliadas pelo CG/MS. Houve uma redução sensível na presença de compostos orgânicos nos gases de exaustão, sejam eles fragmentos moleculares (produtos da combustão incompleta) ou resultado da recombinação molecular.

As características do conjunto bico aspersor/lanças desenvolvido permitiram atuar na redução do tamanho médio das bolhas da mistura composto orgânico/gás de arraste e gás oxidante. Com isso, aumentou-se o tempo de residência dos reagentes e a turbulência do banho salino. Com base nos resultados obtidos, podemos afirmar que os detalhes geométricos e construtivos do conjunto bico aspersor/lança de injeção são os parâmetros mais importantes na eficácia do processo de decomposição térmica de resíduos orgânicos perigosos em banhos a alta temperatura. Basicamente, o tamanho das bolhas é reduzido com a redução do diâmetro do orifício de injeção e pelo aumento da vazão dos gases passando pelo orifício.

A associação da maior profundidade de injeção possível ao menor tamanho médio de bolhas das espécies reagentes, permite aumentar o tempo de residência e a eficácia da transferência de calor do banho para os reagentes. Por

sua vez, o aumento do tempo de residência e do contato entre as espécies reagentes e o sal, favorece a formação apenas de vapor d'água e de dióxido de carbono (CO₂), produtos da reação de oxidação completa dos resíduos orgânicos.

A eficácia deste tipo de lança foi constatada por meio da análise dos gases gerados no processo de decomposição via espectrometria de massas GC/MS (espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo de gases). Foi analisada a variação da composição dos gases de exaustão com a variação dos parâmetros importantes do processo, em termos de redução da presença de fragmentos moleculares orgânicos.

Os resultados obtidos com o equipamento foram extremamente satisfatórios, tanto em relação à eficácia da queima, como quanto à retenção de halogênios. Estes resultados são particularmente importantes, pois se trata de um equipamento totalmente desenvolvido ao longo do programa de doutorado e com restrições extremamente severas, seja em termos de infra-estrutura prévia, seja em termos de recursos financeiros disponíveis, para a montagem do sistema e aquisição de equipamentos de controle e componentes.

Um resultado, em particular, merece destaque. Contrariava de tal forma a intuição, que foi o principal fator que determinou a revisão e alteração dos métodos de amostragem e analíticos. Os resultados da decomposição dos resíduos foram menos satisfatórios a temperaturas mais altas que às mais baixas. Deve ser ponderado que a oxidação dos resíduos, na faixa de temperaturas adotadas é, de maneira geral, excelente. Nas condições adotadas, a eficácia do processo foi elevada. A diferença dos resultados é, por vezes, sutil.

Este resultado era tão intrigante que fez com que todo o método de coleta de amostras, via seringa cromatográfica, fosse reavaliado e substituído, por não ser confiável. No início, resultados que indicavam um aumento da eficácia de decomposição dos resíduos com a redução da temperatura foram atribuídos às eventuais flutuações estatísticas, decorrentes da coleta com seringas de alíquotas muito pequenas (10 a 50 μ L), e praticamente instantâneas, dos gases da exaustão.

O aspecto positivo é que o método de amostragem e análise desenvolvido em decorrência deste problema é muito mais rigoroso, pois há um acúmulo de compostos na resina ao longo de todo o experimento (tempo de duração de dez minutos).

No caso dos compostos orgânicos presentes nos gases resultantes do processo, além da sua identificação, a quantificação aproximada dos resultados foi possível, em alguns casos, com a preparação de padrões, quando havia disponibilidade da substância de interesse. Com os padrões de benzeno e tolueno preparados, foi possível constatar que o método tem sensibilidade para detectar a presença de compostos, em concentrações inferiores a $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados de redução da presença de compostos com a redução da temperatura foram confirmados ao longo dos muitos experimentos, mesmo após a alteração do método de amostragem.

O desenvolvimento do método de amostragem e a preparação de padrões foram atividades não previstas inicialmente. A quantificação dos compostos nas amostras foi obtida associando-se as áreas dos picos de intensidade relativa dos compostos presentes nos gases, nas diferentes condições, aos resultados obtidos no espectrômetro de massa, com os padrões. Os compostos são identificados em relação ao tempo de retenção dos mesmos na coluna cromatográfica do equipamento. Pôde ser constatada a presença de isômeros, entre os compostos liberados nos gases da queima.

Um dos problemas observados na comparação das queimas de 1,2-dicloroetano e de tolueno é a necessidade muito maior de oxigênio deste último. Ainda que seja óbvio, pela simples comparação das fórmulas de cada um, a retenção do Cl ($2 \times 35,5$) existente no dicloroetano, além da sua maior massa específica $1,25 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, implica em uma eficiência muito maior do equipamento neste caso, em termos de massa de resíduo processada por unidade de tempo.

Do ponto de vista do aperfeiçoamento do equipamento, algumas alterações poderão ser introduzidas, já que existe uma limitação em termos do volume máximo de gases que pode ser introduzido no reator por unidade de tempo (sob pena de provocar a rápida oclusão dos dutos). Uma constatação é a

necessidade de um reator com maior distância entre a superfície do sal (em condições estáticas) e o flange superior do reator, já que alguns compostos demandam maiores volumes de ar/oxigênio, como no caso do tolueno. Esta região, apesar de não ser ocupada pelo sal, deveria ser aquecida a temperaturas superiores à de fusão do sal, ou mistura salina, de forma a manter no estado líquido os respingos de sal eventualmente criados com a introdução de vazões elevadas de gases.

Já havia sido observado que esta providência, além de reduzir eventuais oclusões, seria uma forma de aumentar a eficácia do equipamento. O aumento do comprimento do reator e a criação desta “área livre” seriam muito mais efetivas que o simples aumento de escala (aumento de todas as dimensões) do vaso do reator. Em outras palavras, para obter o máximo de eficácia sem um aumento muito grande nos custos de investimento na unidade, seria muito mais interessante aumentar o comprimento, mantendo-se a mesma área de secção transversal do vaso do reator. Esta alteração já poderia ter sido realizada. Contudo, além dos recursos necessários, implicaria em uma considerável carga de trabalho além dos objetivos programados.

Ainda do ponto de vista do equipamento, no tocante à facilidade da operação, a colocação de um dreno na parte inferior do vaso do reator poderia facilitar a remoção do sal. Durante as atividades, houve necessidade de remover o vaso do reator do sistema de aquecimento por meio de um guincho e basculá-lo. Não fizemos esta alteração com receio de comprometer a estanqüidade do vaso. Contudo, a formação de um “plug”, ou tampão, de sal solidificado deve ser suficiente para manter o banho líquido no vaso. Por ocasião da retirada do sal, um pequeno sistema de aquecimento elétrico, envolvendo o dreno, seria ligado e o tampão de sal fundiria, permitindo o escoamento do sal ainda em fusão, contido no reator.

Teria sido de suma importância que todos os testes de decomposição dos diferentes resíduos pudessem ter sido realizados com uma mesma configuração do equipamento, com o mesmo procedimento experimental, com o mesmo método de amostragem e com o mesmo equipamento analítico. Infelizmente, este não foi o caso. As limitações de tempo e de recursos, além de

outros fatores como, por exemplo, a impossibilidade de obter quantidades adicionais de compostos utilizados para simular os resíduos, impediram a repetição de todos os experimentos nas condições atingidas no último estágio de desenvolvimento alcançado.

Contudo, cabe aqui uma reflexão. Quando o equipamento poderá ser considerado totalmente desenvolvido? Certamente, esta questão é complexa. A nosso ver, os resultados dos experimentos foram os possíveis em cada estágio e proporcionaram um avanço considerável, ao menos quando comparados ao início das atividades.

Quanto ao estudo de retenção do mercúrio, foi verificado que as soluções de tiouréia com pH elevado são extremamente eficazes para a remoção de mercúrio dissolvido em soluções aquosas. O mercúrio é removido, precipitado na forma de sulfeto de mercúrio. Contudo, foi constatado que o sal não retém o mercúrio e a passagem dos gases através de soluções de tiouréia não retém o metal. Parte do mercúrio na forma de vapor pode ser retida, por condensação, mas se não estiver dissolvido, não reage com a tiouréia.

A principal dificuldade durante o desenvolvimento foi a falta de uma infra-estrutura analítica que permita não só uma resposta rápida aos testes efetuados, normalmente necessária ao desenvolvimento de processos, mas também um número de resultados suficiente para que sejam conclusivos. No entanto, há dificuldades em obter até mesmo poucas análises. O número de testes que poderia ser realizado no equipamento de processos em uma única semana, com variação dos parâmetros: temperatura, vazões relativas e composição do sal, é muito maior do que a resposta analítica que poderia ser obtida, mesmo ao longo de vários meses.

Outro problema, quando houve disponibilidade de equipamentos analíticos, como no caso do espectrômetro de massa, foi a ausência de padrões para obter resultados quantitativos dos diversos compostos. Estes problemas implicaram em uma abordagem mais qualitativa. Além disso, durante a realização das atividades, o espectrômetro de massa esteve quebrado durante três longos períodos, o que também prejudicou os trabalhos.

O trabalho desenvolvido originou algumas publicações durante o seu período de duração [85 a 87] e um pedido de patente [88].

6. CONCLUSÕES

Foi verificada a eficácia do equipamento desenvolvido:

- Na decomposição dos resíduos estudados;
- Na retenção de halogênios (muito importante).

O equipamento ainda pode ser bastante desenvolvido: o aumento do comprimento (altura) do vaso do reator permitiria que fossem empregadas maiores vazões de ar e oxigênio, o que não só influenciaria positivamente a eficácia da decomposição, como possibilitaria a decomposição de maiores quantidades de resíduo por unidade de tempo.

A eficácia da queima melhorou sensivelmente com a evolução do equipamento de maneira geral e, em particular, da lança de injeção.

Paradoxo: a eficácia foi mais alta em T baixas. Foi formulada uma hipótese: a viscosidade mais alta do sal a temperaturas mais baixas aumenta o tempo de residência, pois reduz a velocidade ascensional das bolhas.

Ficou evidenciada a ocorrência de recombinação molecular em oposição à queima incompleta.

É necessário compreender melhor o processo de formação e interação de bolhas e dispor dos respectivos métodos de caracterização.

O sal não retém o Hg, seja dissolvido ou precipitado como óxido. Já as soluções de tiouréia com pH elevado são extremamente eficazes na remoção dos íons de Hg em solução, mas completamente ineficazes quanto à remoção do Hg_(v) presente nos gases.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, além do comprimento do vaso do reator, poder-se-ia aprimorar a lança de injeção, refrigerando-a com a circulação de ar. Este ar não seria injetado no reator. Esta providência poderia aumentar a vida útil dos componentes do sistema. Não a executamos em razão da já comentada dificuldade de encontrar, no mercado nacional, tubos da liga Alloy 600[®] nas dimensões necessárias, além dos custos envolvidos.

Com o equipamento construído, diversos trabalhos poderão ser desenvolvidos no futuro, envolvendo decomposição de resíduos como: piridina, tetracloretileno, tricloroetano, tetracloreto de carbono, nitrometano, uréia, álcool, etileno glicol, fosfato n-tributila. Resíduos de tratamento complexo, como o óleo Ascarel, também poderão ser alvo de trabalhos, já que ficou demonstrada a capacidade intrínseca do processo de reter o cloro. Agentes extratores de emprego generalizado no processamento de materiais nucleares, como, por exemplo, fosfato n-tributila e querosene são decompostos, ocorrendo retenção no sal dos elementos radioativos presentes, como o U, como óxidos insolúveis. Materiais sólidos também poderão ser decompostos, desde que sejam previamente triturados. Estes sólidos incluem: resinas de troca iônica na forma de microesferas, plásticos ABS, grânulos de carbono ativado, luvas e botas de borracha trituradas. No caso de sólidos, já vislumbramos um possível sistema de injeção, por meio de rosca sem fim, para introdução do resíduo.

Após a decomposição do resíduo, o sal retém os metais presentes na forma de cloretos (NaCl) e óxidos. No caso da destruição de resíduos contendo isótopos radioativos, o sal solidificado pode ser dissolvido e reciclado, com o material radioativo sendo removido por filtração, e ser imobilizado química ou fisicamente, em uma condição não sujeita a lixiviação (imobilização por vitrificação ou incorporação em matriz de concreto ou polimérica).

Também é de extremo interesse, e constitui um tema inédito, a pesquisa quanto ao uso de misturas salinas oxidantes, como carbonato de sódio e peróxido de sódio - Na₂O₂, ou superóxido de sódio - NaO₂. Não foram encontradas referências quanto ao uso deliberado destas espécies na oxidação

de resíduos. Infelizmente, não foram encontradas as propriedades dos sistemas constituídos pelas suas misturas. Contudo, é provável que a adição destes compostos ao carbonato de sódio reduza a temperatura de fusão e, mais importante, que eles participem das reações, favorecendo a oxidação dos resíduos. O oxigênio presente nas moléculas destes compostos contribuiria para a reação geral de oxidação. Além disso, são de custo relativamente baixo, provavelmente compatíveis com o carbonato de sódio e sem maiores conseqüências deletérias para o equipamento.

O estudo da pirólise de resíduos em misturas salinas, como hidróxido de sódio e carbonato de sódio, constitui campo de pesquisas interessante, pela possibilidade de recuperação de valores. Por exemplo, o tratamento de pneus, sem fragmentação. Com injeção de $H_2O_{(v)}$, pode ser gerado hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIFANI, P., **Services and the Environment**, UNCTAD/SDD/SER/6, March 1996, disponível em <http://www.unctad.org/en/docs/posddserd6.pdf>, acesso em 03/10/2005.
- [2] MUJJEBUR RAHUMAN, M.S.M., PISTONE, L., TRIFIRÒ, F. MIERTIUS, S., **Destruction Technologies for Polychlorinated Biphenyls (PCBs)**, (ICS Proceedings Expert Group on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies and Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs), United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Trieste, Italy, 17-19 April and 4-5 May, 2000.
- [3] MIERTIUS, S., **Introduction**, (ICS Proceedings Expert Group on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies and Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs), United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, Trieste, Italy, 17-19 April and 4-5 May, 2000.
- [4] SUNDÉN-BYLHÉN, A., **Immediate International Action on POPs**, disponível em <http://www.chem.unep.ch/pops/POPs-Inc/proceedings/stpetbrg/agneta.htm>, acesso em 03/10/2005.
- [5] **Governments Will Launch Global Campaign to Eliminate 12 Most Hazardous Chemicals**, Press Release UNEP/282, 26/4/2005, <http://www.un.org/News/Press/docs/2005/unep282.doc.htm>, acesso em 03/10/2005.
- [6] DEMPSEY, C. R. AND OPPELT, E. T., **Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update**, Journal of the Air and Waste Management Association, V. 43, January, 1993 Tradução de Sogabe, M.N. e publicada pela CETESB com o título **Incineração de Resíduos Perigosos – Uma Revisão Crítica Atual**, São Paulo, Janeiro de 1996.
- [7] FURTADO, M., Rigor ambiental aumenta demanda por incineradores. **Química e Derivados**, n.º. 384, p. 36-48, julho, 2000.
- [8] **Procedimento para Utilização de Resíduos em Fornos de Clínquer**, Documento Câmaras Ambientais, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, Secretaria de Estado do Meio Ambiente/Gov. Est. de São Paulo. São Paulo – SP, Janeiro, 1998.

- [9] SCHWINKENDORF, W. E., MCFEE, J., DEVARAKONDA, M., NENNINGER, L.L., FADULLON, F.S., DONALDSON, T.L., DICKERSON, K., **Alternatives to Incineration Technical Area Status Report**, Mixed Waste Integrated Program, U.S. DOE, Washington, D.C., April, 1985, disponível em <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/93988-VncSUG/webviewable/93988.pdf>, acesso em 04/10/2005.
- [10] COSTNER, P., **Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants**, Third Meeting of the Intersessional Group / Intergovernmental Forum on Chemical Safety; Yokohama, Japan.; December, 1998.
- [11] **Hazardous Waste Manifest – Guidance Manual**, Indiana Department of Environmental Management, Indianapolis, Indiana. December, 1994.
- [12] **Hazardous Waste Incinerators**, U.S. Environmental Protection Agency, EPA530-R-99-052. October, 1999.
- [13] **Final Draft for Public and Panel Review – Panel on Emerging Technological Alternatives to Incineration**, Secretary of Energy Advisory Board, U.S. Department of Energy; Jackson, WY. December, 2000.
- [14] **Incineration – Disponível** <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/incinr.htm>, acesso em 23 de Março de 2000.
- [15] SCHWINKENDORF, W.E., MUSGRAVE, B.C., DRAKE, R.N., **“Evaluation of Alternative Nonflame Technologies for Destruction of Hazardous Organic Waste”**, Idaho Falls, Idaho-US: Idaho National Engineering Laboratory, April 1997. (INEL/EXT-97-00123).
- [16] ALLSOPP, M., COSTNER, P., JOHNSTON, P., **Incineration and Human Health State of the Knowledge of the Impacts of Waste Incinerators on Human Health**, March 2001, disponível em http://www.greenpeace.org.au/toxics/pdfs/inc_health.pdf, acesso em 04/10/2005.
- [17] **Review of Environmental and Health Effects of Waste Management: Municipal Solid Waste and Similar Wastes**, disponível em <http://www.defra.gov.uk/environment/waste/research/health/pdf/health-report.pdf>, acesso em 04/10/2005.
- [18] COOLEY, C., KNIGHT, G., **Review of Molten Salt Oxidation at LLNL, October 14, 1998**. Office of Science and Technology, Department of Energy, United States Government, Memorandum to EM-50 / DOE, December 17, 1998.

- [19] YEP, C.; ALGAZI, A.; LOW, J.: **Mercury Study Report to Congress – Volume VIII: An Evolution of Mercury Control Technologies and Costs**, U.S. EPA -452/R-97-010, December, 1997, Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, disponível em http://engineering.tamu.edu/safety/guidelines/mercury/EPA_Mercury_Study%20%20copy/volume8.pdf, acesso em 04/10/2005.
- [20] Ross & Associates Environmental Consulting Ltd., **Mercury Reduction Options**, prepared under contract for U.S. EPA Great Lakes National Program Office, September 2000.
- [21] **Draft Mercury Report**, Hazardous Waste Management Program – Department of Toxic Substances Control CA US, Sacramento, October 2001.
- [22] ABRÃO, A.: **Estudo do Comportamento de Extração de Vários Elementos por Aminas de Cadeias Longas na Presença de Tiouréia como Agente Complexante**. Tese de Doutorado, Instituto de química, Universidade de São Paulo. 1971.
- [23] MARTINS, E. A. J.: **Síntese e caracterização de Sulfetos Metálicos em Baixas Temperaturas por Reação Sólido-Sólido Utilizando-se Gerador de Sulfeto**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2002.
- [24] **LEI No 10.933** de 11 de Agosto de 2004, **Anexo I – Orientação Estratégica de Governo**, Dispõe sobre o Programa Plurianual *Brasil de Todos* para o período 2004/2007 do Governo Federal, disponível em <http://www.planobrasil.gov.br/>, acesso em 03/10/2005.
- [25] MENEZES, R. A., GERLACH, J.L., MENEZES, M.A., **Estágio Atual da Incineração no Brasil**, VII Seminário Nacional de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública, Curitiba, abril, 2000, disponível em <http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.html>, acesso em 1/10/2005.
- [26] CAMILO, Y. M.V., LOPES, T.A., BARROS, R.M., CONEGLIAN, C.M.R., DRAGONI SOBRINHO, G., TONSO, S., PELEGRINI, R., **Incineração**, III Fórum de Ciências Contábeis, 2003.
- [27] UNITED STATES STEEL CORPORATION. Bach, R. D. and Nagel, C. J. **Destruction of Toxic Chemicals**, U.S. Patent 4,574,714, Jun. 10, 1985, Mar.11, 1986.

- [28] PLATT, B. AND SELDMAN, N., **Wasting and Recycling in the United States 2000**, GrassRoots Recycling Network, Institute for Local Self-Reliance, Washington, DC, <http://www.grrn.org/reports/w2k/w2k.pdf>, acesso em 04/10/2005
- [29] **Rachel's Environment & Health Weekly**, # 592, April 2, 1998.
- [30] **Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes**, Review Report Number 4 – November, 1997, disponível em <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/chemicals/scheduled-waste/swtt/summary.html>, acesso em 06/07/2005.
- [31] MA, B.M., **Nuclear Reactor Materials and Applications**, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983.
- [32] JANZ, G.J., **Molten Salts Handbook**, Academic Press, New York, 1967.
- [33] LOVERING, D. G. **Molten Salt Technology**. New York, N.Y. Plenum Press, 1982, p. 413.
- [34] **Molten-Salt Oxidation of Wastes – An Attractive Alternative to Incineration**. Department of Energy - US, Lawrence Livermore National Laboratory. Disponível em Technology Profiles <http://www.llnl.gov/lpandC/op96/03/3h-mol.html>. Acesso em 06 de setembro de 2000.
- [35] YOSIM, S.J., BARCLAY, K.M., GRANTHAM, L.F. apud ACSChicago “**Molten Salt Decomposes Pesticides Wastes**”, **Chem. & Eng. News**, September 12, 1977.
- [36] DUSTIN, D.F., RIORDAM, M., VIGUS, E. WAGNER, A. “**Applications of Molten Salt Incineration to the Demilitarization and Disposal of Chemical Material**”, Aberdeen Proving Ground, Maryland – U.S.. Edgewood Arsenal Technical Report, EM-TR-76099. February , 1977.
- [37] STELMAN, D., GAY, R. L., “**Fundamental Chemical and Process Differences Between Molten Salt Oxidation and Incineration**”, Canoga Park, CA – US. Rockwell International, Rocketdyne Division. Rockwell International Internal Report, August, 1993.
- [38] NAVRATIL, J. D., STEWART A. E. “**Waste Treatment Using Molten Salt Oxidation**”, **Nukleonika** Vol. 41 No. 4, pg 29-42, October 14, 1996.

- [39] HSU, P., ADAMSON, M.G., HIPPLE, D.L., HOPPER, R. W. "**FY98 Final Report for the Expedited Technology Demonstration Project: Demonstration Test Results for the Integrated MSO Waste Treatment System**", Lawrence Livermore National Laboratory, Expedited Technology Demonstration Project. Relatório para o DOE – U. S. Department of Energy. November, Livermore, CA , US, 1998.
- [40] HSU, P., HIPPLE, D.L, FOSTER, K. G., FORD, T.D., ADAMSON, M.G. "**Molten Salt Oxidation for Treating Low-Level Mixed Wastes**", Livermore, Ca – US. WM99 Conference – Proceedings. February 28 – March 4, 1999.
- [41] PANDETTI, S. AND BUCKLEY, S.G., "**Molten Salt Oxidation of Chlorobenzene**" *Combustion Science and Technology* 176 (2): pp 257-276 (2004).
- [42] **Molten-Salt Oxidation of Wastes – An Attractive Alternative to Incineration.** Department of Energy - US, Lawrence Livermore National Laboratory. Disponível em Technology Profiles <http://www.llnl.gov/lpandC/op96/03/3h-mol.html>. Acesso em 06 de setembro de 2000.
- [43] **Molten Salt Oxidation Facility - Process Description.** Indian Head, Maryland – US. Indian Head Division. Disponível em <http://www.msocorp.com/IHD-NSWC.html>, acesso em 17 de junho de 2000.
- [44] **Technology Development – Molten Salt Oxidation.** Oakland Operations Group Site Technology Coordination Group. Disponível em <http://www.oak.doe.gov /DIVISION/STCG/techdev/mso.html>. Acesso em , 4 de fevereiro de 2001.
- [45] **Low Level Waste Technical Dictionary 5. Mixed Low Level Waste Technologies.** Idaho Falls, Idaho – US. Idaho National Engineering Laboratory. Disponível em http://nllw.inel.gov/dictionary_mllw_section5.htm. Acesso em 02 de Janeiro de 2001.
- [46] **Waste Management – Final Environmental Impact Statement – Savannah River Site.** Disponível em <http://nepa.eh.doe.gov>. Acesso em Feb. 2001.
- [47] SCHWARZ, M.P., **Simulation of Gas Injection into Liquid Melts**, *Appl. Math. Modeling*, vol. 20, pag. 41-50, New York, January, 1996.
- [48] LIOVIC, P., RUDMAN, M. , LIOW, J.L., **Numerical Modelling of Free Surface Flows in Metallurgical Vessels**, *Appl. Math. Modeling*, vol. 26, Issue 2, pag. 113-140, New York, February, 2002.
- [49] SNABRE, P. AND MAGNIFOTCHM, F., "**Formation and Rise of a Bubble Stream in a Viscous Liquid**", *European Physical Journal* 4, 369-377 (1998).

- [50] **Monitoring of Stack Emissions to Air**, Technical Guidance Note (Monitoring) **M2**, United Kingdom Environment Agency, Version 2, May 2003.
- [51] GRATZ, L.D., BAGLEY, S.T., LEDDY, D. G. JOHNSON, J.H., CHIU, C. STOMMEL, P., **Interlaboratory Comparison of HPLC-Fluorescence Detection and CG/MS: Analysis of PAH Compounds Present in Diesel Exhaust**", Journal of Hazardous Materials, 74 (2000), p. 37-46.
- [52] CARSWELL, P.B., WASMUND, D.C., ANDERSON, W.C. **The Application of Tradicional Data Quality Objectives (DQOs) to Measurement of Stack Gas Unspeciated Mass: Techniques and Observations**, Waste Management, 20 (2000) 385-394.
- [53] RYAN, J. V., LEMIEUX, P. M., POLLARD, K., WORKMAN, R., ANTLEY, B., YURK, J., **"Characterization of Organic Emissions from Hazardous Waste Incineration Process under the New EPA Draft Risk Burn Guidance: Measurement Issues"**, Waste Management, 20 (2000) 347-353.
- [54] CRUMP, D., **Standardization of Air Sampling Methods**, IAP 1998 Presentation, http://iaq.dk/iap1998/1998_02.htm, acesso em 29/10/2003.
- [55] SAENGER, M., WERTHER, J.; HANSSSEN, H., **Concentrations and Mass Balance of Mercury in a Fluidized Bed Sewage Sludge Incineration Plant**, Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Savannah, Georgia. May, 1999.
- [56] **The Position Paper on Mercury: The Technical Report of the European Air Quality Directive on Mercury**, European Comission, National Research Council, Institute for Atmospheric Pollution. Rome, Italy. February, 2003.
- [57] **Mercury Waste Solutions – Mercury Facts**. Disponível em <http://www.mwsi.com/about/mercuryfacts.htm>, acesso em Dezembro, 1998.
- [58] **Tiourea**, International Chemical Safety Cards. Em <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0680.htm>, acesso em Janeiro de 2003.
- [59] TELLES, P.C.DA S., **Materiais para Equipamentos de Processo**, Editora Interciência, 3ª Edição, Rio de Janeiro, 1986.
- [60] **The Online Materials Information Resource, INCONEL™ Alloy 600**, MatWeb Materials Property Database, Disponível em <http://www.matweb.com>

/SpecificMaterial.asp?bassnum=ninc30&group=General. Acesso em 3 de agosto de 2001.

- [61] **Catálogo de Produtos**. Multialloy Engenharia de Materiais Ltda., 2001.
- [62] **Certificado de Qualidade - Composição Química**, da chapa com que foi confeccionado o vaso do reator, Usilam Comércio e Usinagem (pertencente à Multialloy Engenharia de Materiais Ltda., 11/02/2000.
- [63] **Certificado de análise química do carbonato de sódio (barrilha leve)**, fornecido pela empresa Usiquímica, de 17/05/1999.
- [64] **Method 0010 Modified Method 5 Sampling Train**– EPA – U. S. Environmental Protection Agency, para coleta de amostras de fontes estacionárias, tais como incineradores e caldeiras, September, 1986.
- [65] **Amberlit XAD-4 Industrial Grade Polymeric Adsorbent**, Catálogo da Rohm & Raas Company, 2001.
- [66] ZHANG, J., FAN, L., **On the Rise Velocity of an Interactive Bubble in Liquids**, Chemical Engineering Journal 92, 2003, p. 169-176.
- [67] PERRY, R. H. AND GREEN, D. W., **Perry's Chemical Engineers Handbook**, The McGraw - Hill Companies Inc., 1999.
- [68] KOMAROV, S.V. , SANO, M., **Bubble Behavior and Heat Transfer in Preheated Gas Injection into Liquid Bath**, ISIJ Internationak, Vol.38 (1998), N° 10, p 1045-1052.
- [69] PITKÄLÄ, XIA, VAARNO, **Simulation of Flow Phenomena in Metal Melts** <http://www.hut.fi/Units/LMP/mesi.htm>, acesso em 15/02/2005.
- [70] **Heat Transfer and Two Phase Flows**, Applications Note www.oxfordlasers.com , acesso em 15/02/2005.
- [71] ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION, Samuel J. Yosim, LeRoy F. Grantham and Donald A. Huber, **Non-Polluting Disposal of Explosives and Propellants**, U.S. Patent 3,778,320, Dec. 11, 1973.
- [72] ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION, LeRoy F. Grantham, **Treatment of Organic Waste**, U.S. Patent 4,145,396, March, 20, 1979.
- [73] ASEA AKTIEBOLAG, Ake Archenholtz, **Powder Injection Apparatus for Injection of Powder in Molten Metal**, U.S. Patent 4,244,562, Jan.13, 1981.

- [74] ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION, Richard L. Gay, Arthur L. Kohl, Samuel J. Yosim, ***Destruction of Halogen-Containing Materials***, U.S. Patent 4,447,262, May 8, 1984.
- [75] UNITED STATES STEEL CORPORATION, Bach, R. D. and Nagel, C. J., ***Destruction of Toxic Organic Chemicals***, U.S. Patent 4,602,574, Jul. 29, 1986.
- [76] ALUMINUM COMPANY OF AMERICA, Michael J. Kinosz, Alan P. Mitchell, ***Injection Apparatus for Introduction of a Fluid Material into a Molten Metal Bath and Associated Method***, U.S. Patent 4,767,598, Aug. 30, 1988.
- [77] MOLTEN METAL TECHNOLOGY, INC., Christopher J. Nagel, ***Method and System for Controlling Chemical Reaction in a Molten Bath***, U.S. Patent 5,191,154, Mar. 2, 1993.
- [78] THE M. W. KELLOGG COMPANY, Alan E. Bogner, Peter Cherish, Scott T. Schamp, ***High Temperature Liquid Injection Apparatus***, U.S. Patent 5,346,133, Sep. 13, 1994.
- [79] ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION, Richard L. Gay, Jerold Guon, John C. Newcomb, Albert C. Stewart, ***Energetic Material Feeder***, U.S. Patent 5,390,901, Feb. 21, 1995.
- [80] REGENTS OF UNIVERSITY OF CALIFORNIA, Willian A. Brummond, Ravindra S. Upadhye, Cesar O. Pruneda, ***Molten Salt Destruction of Energetic Waste Materials***, U.S. Patent 5,434,335, Jul. 18, 1995.
- [81] MOLTEN METAL TECHNOLOGY INC., Mark A. Wilkinson, Rick M. Rauenzahn, Christopher J. Nagel, ***Method and Apparatus for Injection of a Liquid Waste into a Molten Bath***, U.S. Patent 5,436,210, Jul. 25, 1995.
- [82] MOLTEN METAL TECHNOLOGY, INC., Mark A. Wilkinson, Christopher J. Nagel, ***Apparatus and Method for Submerged Injection of a Feed Composition into a Molten Metal Bath***, U.S. Patent 5,443,572, Aug. 22, 1995.
- [83] REGENTS OF UNIVERSITY OF CALIFORNIA, Willian A. Brummond, Ravindra S. Upadhye, ***Injector Nozzle for Molten Salt Destruction of Energetic Waste Materials***, U.S. Patent 5,491,280, Feb. 13, 1996.
- [84] REGENTS OF UNIVERSITY OF CALIFORNIA, Willian A. Brummond, Dwight V. Squire, Jeffrey A. Robson, Palmer A. House, ***Delivery System for Molten Salt Oxidation of Solid Waste***, U.S. Patent 6,489,532B1, Dec. 3, 2002.

- [85] LAINETTI, P.E.O., ABRÃO, A., **DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS CONTENDO RADIONUCLÍDEOS POR MEIO OXIDAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS**, 6th Enan Meeting on Nuclear Applications, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, August 11-16, 2002.
- [86] LAINETTI, P.E.O., ABRÃO, A., **DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ORGANOCORADOS POR MEIO DE OXIDAÇÃO SUBMERSA EM SAIS FUNDIDOS**, ICTR 2004 - Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis, Santa Catarina, 17 - 20 de outubro de 2004.
- [87] LAINETTI, P.E.O., ABRÃO, A., DUARTE, C.L., **DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE DICLORODIFLUOR METANO POR MEIO DE OXIDAÇÃO SUBMERSA EM SAIS FUNDIDOS**, ICTR 2004 - Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis, Santa Catarina, 17 - 20 de outubro de 2004.
- [88] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Lainetti, P.E.O., Abrão, A., **Dispositivo para Injeção de Compostos Orgânicos Perigosos e Reativos, no Estado Líquido ou Gasoso, em Sistema de Oxidação Submersa em Sais Fundidos**, Patente: Protocolo Provisório INPI n°. 020050098261, setembro, 2005.