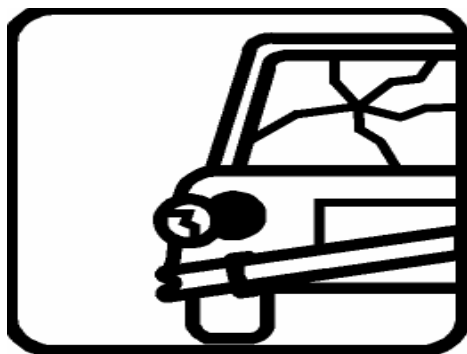




# UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

## INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO



### VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA FRACÇÃO COMBUSTÍVEL DOS RESÍDUOS DE FRAGMENTAÇÃO AUTOMÓVEL – ESTUDO DE CINZAS –

**Márcia Susana Marto Freire**

Licenciada em Ciências do Ambiente

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em  
**Ciência e Engenharia de Materiais**

**ORIENTADOR:** Doutora Maria Helena Santos Duarte Lopes (INETI)

**CO-ORIENTADOR:** Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido (IST)

#### **JÚRI**

**PRESIDENTE:** Doutor Luís Manuel Guerra da Silva Rosa (IST)

**VOGAIS:** Doutor Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida (FEUP)

Doutor Paulo Manuel Cadete Ferrão (IST)

Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido (IST)

Doutora Maria Helena Santos Duarte Lopes (INETI)

**JUNHO 2008**



## **A**GRADECIMENTOS

À Doutora Helena Lopes, minha orientadora, pelos ensinamentos, apoio, incentivo, disponibilidade e sentido crítico ao longo de todo o trabalho.

À Professora Fernanda Margarido, minha co-orientadora, pelo incentivo e revisão cuidadosa do manuscrito.

À Eng.<sup>a</sup> Margarida Galhetas pelo apoio facultado na realização de todo o trabalho experimental.

À Doutora Isabel Cabrita, Directora do DEECA, e ao Dr. Ibrahim pelas facilidades concedidas que tornaram possível a realização da presente dissertação.

À Eng.<sup>a</sup> Susana Gomes e Mestre Paula Teixeira pela colaboração no laboratório, à Sr.<sup>a</sup> Maria José Fino e ao Sr. Cruchinho pelo apoio técnico, ao Mestre Pedro Azevedo pelo apoio informático, amizade e incentivo prestados ao longo da realização da dissertação, à Dr.<sup>a</sup> Rita Gonçalves, ao Eng.<sup>o</sup> Eli Abreu, ao Eng.<sup>o</sup> Bruno Henriques e à Dr.<sup>a</sup> Daniela Nunes pela amizade e incentivo.

À equipa do LCM/DMTP, em especial à Sr.<sup>a</sup> Teresa Magalhães, pelo trabalho realizado no DRX e à Eng.<sup>a</sup> Dulcínea Santos pelos trabalhos no MEV.

A todos os restantes colegas e funcionários do DEECA pelo bom ambiente concedido.

Aos meus pais e irmã pelo apoio, incentivo, dedicação, carinho, amizade e espírito de sacrifício demonstrados ao longo de toda a minha vida.

## ***R*ESUMO**

No presente trabalho é apresentada a caracterização físico-química de Resíduos de Fragmentação Automóvel bem como das cinzas obtidas através da sua combustão num sistema piloto de leito fluidizado. A composição e a lixiviação do combustível foram comparadas com as cinzas utilizando as três metodologias de lixiviação mais usadas: o método europeu EN 12457-2, o método americano US TCLP 1311 e o método de disponibilidade holandês EA NEN 7371.

Os resultados obtidos revelaram que, além da lixiviação de matéria orgânica, sob condições ácidas a libertação de metais pesados da FCRFA pode constituir um sério problema pelo que a sua deposição em aterro deverá ser abandonada.

As cinzas resultantes do processo de combustão de FCRFA apresentaram alguns níveis de lixiviação de metais, como por exemplo Cr, todavia a destruição do conteúdo orgânico, associada à diminuição das quantidades de resíduo a depositar em aterro, fazem do tratamento térmico uma opção a considerar na gestão deste tipo de resíduos.

## **PALAVRAS-CHAVE**

Resíduos de Fragmentação Automóvel

Combustão em Leito Fluidizado

Cinzas

Lixiviação

Metais Pesados

Deposição em Aterro Sanitário

## ABSTRACT

In the present work, a full characterization of automotive shredder residues (ASR) and ashes obtained during its combustion in a fluidized bed system is present. The composition of fuel and leachability of ashes were compared with that of ASR using the three most used methods: the European Standard EN 12457-2, the US TCLP and the availability test EA NEN 7371.

The results obtained revealed that in addition to the release of organic matter, under acidic conditions the release of heavy metals from ASR may be of a serious concern and hence its direct landfilling should be abandoned.

Ashes obtained during ASR combustion presented also some metal leachability, but the destruction of organic matter, together with the decrease of quantities achieved by combustion, make thermal treatment one option to manage these residues.

## KEYWORDS

Automobile Shredder Residue

Fluidised Bed Combustion

Leachability

Ash

Heavy Metals

Landfill

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFNOR – Association Française de Normalisation  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
COD – Carbono Orgânico Dissolvido  
CLF – Combustão em Leito Fluidizado  
CNA – Capacidade de Neutralização Ácida  
CRF – Code of Federal Regulation  
FCRFA – Fracção Combustível dos Resíduos de Fragmentação Automóvel  
FIRFA – Fracção Incombustível dos Resíduos de Fragmentação Automóvel  
DEECA – Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental  
DIN – Deutsches Institut für Normung  
DMTP – Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção  
DRX – Difracção de Raios X  
EA – Environmental Agency (United Kingdom)  
EAA – Espectrometria de Absorção Atómica  
ECI – Electroforese Capilar Iónica  
EDE – Espectrometria de Dispersão de Energias  
EPA – Environmental Protection Agency  
EQSS – Environmental Quality Standards for Soil (Japan)  
EUA – Estados Unidos da América  
INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação  
LER – Lista Europeia de Resíduos  
L/S – Razão Líquido Sólido  
MEV – Microscopia Electrónica de Varrimento  
NEN – Netherlands Standardization Institute  
NP – Norma Portuguesa  
RDF – Refused Derived Fuel  
RFA – Resíduos de Fragmentação Automóvel  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos  
UE – União Europeia  
VALORCAR – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda  
VFV – Veículos em Fim de Vida

## ÍNDICE

	Pág.
Agradecimentos .....	I
Resumo .....	II
Abstract .....	III
Índice .....	IV
Índice de Figuras .....	VIII
Índice de Tabelas .....	X
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Considerações Gerais .....	1
1.2 A Indústria Automóvel e a Problemática dos VFV .....	2
1.3 Objectivos e Organização do Trabalho .....	5
2. GESTÃO INTEGRADA DE VFV .....	9
2.1 Introdução .....	9
2.2 Operações Unitárias de Tratamento de VFV .....	10
2.2.1 Desmantelamento .....	10
2.2.2 Fragmentação .....	11
2.2.3 Tratamento Térmico de RFA .....	16
2.2.3.1 Pirólise .....	16
2.2.3.2 Gasificação .....	18
2.2.3.3 Combustão .....	19
2.2.4 Deposição em Aterro .....	20
3. SISTEMAS DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO .....	25
3.1 Introdução .....	25
3.2 Caracterização dos Sistemas .....	25
3.3 Formação de Poluentes Gasosos em Sistemas de CLF .....	29
3.3.1 Óxidos de Enxofre .....	29
3.3.2 Óxidos de Azoto .....	30
3.3.3 Halogéneos .....	32
3.3.4 Dioxinas / Furanos .....	32
3.4 Formação de Cinzas e Transformações dos Metais Pesados na Combustão .....	33
3.5 Caracterização de Cinzas e Resíduos .....	37
3.5.1 Lixiviação .....	37
3.5.1.1 Factores que Influenciam os Mecanismos de Lixiviação .....	39
3.5.1.2 Fracção Solúvel Total e Disponibilidade dos Elementos .....	43
3.5.1.3 Perfis de Lixiviação em função do pH .....	44
3.5.1.4 Capacidade de Neutralização Ácida .....	48
3.5.1.5 Procedimentos de Lixiviação – Métodos Normalizados .....	49

4	METODOLOGIAS APLICADAS NO TRABALHO EXPERIMENTAL .....	55
4.1	Introdução .....	55
4.2	Ensaio de Combustão .....	55
4.3	Metodologias de Caracterização Físico-Química de Resíduos e Cinzas .....	58
4.3.1	Análise Granulométrica .....	58
4.3.2	Análise Mineralógica .....	59
4.3.3	Análise Morfológica .....	59
4.3.4	Teor em Cinzas .....	59
4.3.5	Teor em Matérias Voláteis .....	60
4.3.6	Teor em Humidade .....	60
4.3.7	Poder Calorífico .....	60
4.3.8	Fusibilidade .....	61
4.3.9	Teor em Carbono Fixo .....	61
4.3.10	Conteúdo Total em Carbono, Hidrogénio, Azoto e Enxofre .....	62
4.3.11	Teor Total em Cloro e Flúor .....	63
4.3.12	Teor Total em Mercúrio .....	64
4.3.13	Conteúdo Total em Metais .....	66
4.3.14	Teor Total em Crómio VI .....	67
4.4	Caracterização de Resíduos e Cinzas quanto à sua Toxicidade Ambiental .....	68
4.4.1	Norma EN 12457-2:2002 – Lixiviação com Água .....	69
4.4.2	US EPA 1311:1990 – TCLP – Lixiviação Ácida .....	70
4.4.3	EA NEN 7371:2004 – Disponibilidade para Lixiviação e CNA .....	72
5.	ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA FCRFA E DAS CINZAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DA FCRFA .....	75
5.1	Introdução .....	75
5.2	Ensaio de Combustão .....	75
5.2.1	Preparação do Resíduo de Fragmentação Automóvel para Combustão .....	75
5.2.2	Condições de Ensaio de Combustão .....	76
5.2.3	Eficiência da Combustão .....	77
5.2.4	Cinzas Produzidas .....	78
5.3	Caracterização Físico-Química do Combustível – FCRFA .....	80
5.3.1	Preparação da Amostra de RFA original e FCRFA para Análise Laboratorial .....	80
5.3.2	Análise Mineralógica .....	80
5.3.3	Análise Morfológica .....	81
5.3.4	Fusibilidade das Cinzas .....	82
5.3.5	Análise Química .....	83
5.3.6	Admissão em Aterro – Comparação com a Legislação Nacional .....	86
5.4	Caracterização Físico-Química da Areia de Leito .....	87
5.5	Caracterização Físico-Química das Cinzas de Combustão da FCRFA .....	87
5.5.1	Preparação de Amostras de Cinzas de Combustão para Análise Laboratorial .....	87
5.5.2	Análise Mineralógica .....	88



---

5.5.3	Análise Morfológica .....	90
5.5.4	Análise Granulométrica .....	93
5.5.5	Análise Química .....	94
5.5.6	Admissão em Aterro – Comparação com a Legislação Nacional .....	96
6.	ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DA FCRFA E CINZAS DE COMBUSTÃO QUANTO À SUA TOXICIDADE AMBIENTAL .....	99
6.1	Introdução .....	99
6.2	Caracterização da FCRFA e Cinzas de Combustão quanto à sua Toxicidade Ambiental .....	99
6.2.1	Norma EN – 12457-2:2002 – Lixiviação com Água .....	99
6.2.1.1	Admissão em Aterro .....	105
6.2.2	Norma US EPA 1311 – TCLP – Lixiviação ácida .....	109
6.2.2.1	Classificação da Perigosidade .....	114
6.2.3	Norma EA NEN 7371:2004 – Disponibilidade para Lixiviação e CNA .....	115
6.2.3.1	Capacidade de Neutralização Ácida .....	117
6.2.4	Comparação entre as Metodologias de Lixiviação utilizadas .....	119
6.2.5	Enquadramento Legal dos Resíduos: FCRFA e Cinzas de Combustão .....	122
7.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO .....	127
7.1	Conclusões .....	127
7.2	Propostas de Trabalho Futuro .....	132
	Bibliografia .....	133
	Anexo I .....	143

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Produção mundial de veículos automóveis em 2006 (em milhares) [ACEA, 2007] .....	2
Figura 1.2 Número de veículos ligeiros em uso na Europa 25 – 2000 -2005 (em milhões) [ACEA, 2007].	3
Figura 1.3 Materiais usados na produção de veículos automóveis na UE (1998) [Kanari et al., 2003]. ...	4
Figura 1.4 Sucata a céu aberto. ....	5
Figura 2.1 Ciclo de vida dos veículos automóveis [Kanari et al., 2003]. ....	9
Figura 2.2 Exemplos de peças que podem ser recicladas a partir dos componentes de VFV. ....	11
Figura 2.3 Resíduo de Fragmentação Automóvel. ....	12
Figura 3.1 Principais regimes de combustão em Leito Fluidizado: Leito Fluidizado Fixo; (2) Leito Fluidizado Borbulhante; (3) Leito Fluidizado Circulante [Abelha, 2004]. ....	26
Figura 3.2 Fenómenos que ocorrem durante a combustão de resíduos sólidos em sistemas de Leito Fluidizado. ....	27
Figura 3.3 Processos reaccionais que ocorrem durante a combustão de resíduos sólidos. ....	27
Figura 3.4 Mecanismos de formação de cinzas durante a combustão de Resíduos [Kaer et al., 2006]. ..	34
Figura 3.5 Sistema de Lixiviação [Chandler et al., 1997]. ....	38
Figura 3.6 Parâmetros determinantes do processo de lixiviação [Lopes, 2002]. ....	39
Figura 3.7 Fenómenos relevantes no controlo dos processos de lixiviação para uma grande variedade de materiais colocados em relação ao pH como um dos factores-chave de controlo. ....	45
Figura 3.8 Perfis de Lixiviação de Cd, Cu, Pb e Zn em função do pH, para vários tipos de resíduos: Resíduos de Fragmentação Automóvel (RFA); Cinzas de Fundo e Volantes de Incineração de RSU. ....	47
Figura 4.1 Instalação de combustão – Leito Fluidizado Piloto. ....	56
Figura 4.2 Configuração esquemática do funcionamento do Analisador de Mercúrio LECO AMA 254	65
Figura 4.3 Fluxograma para a escolha do fluido extractante a utilizar nos ensaios de lixiviação segundo o método US EPA 1311 – TCLP. ....	71
Figura 4.4 Fluxograma para a classificação das amostras em função do pH segundo o método EA NEN 7371. ....	73
Figura 5.1 <i>Pellets</i> de fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel utilizadas no ensaio de combustão. ....	76
Figura 5.2 Perfil de temperaturas no Reactor de Leito Fluidizado durante o ensaio de combustão de FCRFA. ....	77
Figura 5.3 Aspecto geral das cinzas resultantes do ensaio de combustão de FCRFA. ....	79
Figura 5.4 Difractograma da FCRFA. ....	81
Figura 5.5 Imagens de MEV e análise EDE da FCRFA. ....	82
Figura 5.6 Comparação entre os teores totais em metais presentes na FCRFA com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002 para a aceitação de resíduos em diferentes classes de aterros. ....	86
Figura 5.7 Difractograma das cinzas de Leito, 1.º ciclone e 2.º ciclone. ....	89
Figura 5.8 Imagens de MEV e análises EDE das Cinzas de Leito. ....	90
Figura 5.9 Imagens de MEV e análises EDE das Cinzas de 1.º Ciclone. ....	91

Figura 5.10	Imagens MEV e análises EDE das Cinzas de 2.º Ciclone. ....	92
Figura 5.11	Distribuição granulométrica da aAreia e das cinzas do Leito, 1º Ciclone e 2.º Ciclone. ....	93
Figura 5.12	Distribuição granulométrica da areia e das cinzas do Leito, 1º Ciclone e 2.º Ciclone. ....	94
Figura 5.13	Comparação entre os teores totais em metais presentes nas cinzas com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002 para a aceitação de resíduos em diferentes classes de aterros. ....	97
Figura 6.1	Taxa de Lixiviação (a) e Taxa de Imobilização (b) de metais nas amostras de FCRFA e cinzas de combustão depois do processo de lixiviação segundo o método EN 12457-2. ....	103
Figura 6.2	Comparação dos teores em metais pesados lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002. ....	105
Figura 6.3	Comparação dos teores em sulfatos, cloretos e carbono orgânico dissolvido lixiviados segundo a norma EN 12457-2 dos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002. ....	106
Figura 6.4	Comparação dos teores em metais pesados lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE. .	107
Figura 6.5	Comparação dos teores em cloretos, sulfatos e carbono orgânico dissolvido lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos Decisão do Conselho 2003/33/CE. ....	108
Figura 6.6	Taxa de Lixiviação (a) e Taxa de Imobilização (b) de metais pesados nas amostras de FCRFA e cinzas de combustão depois do processo de lixiviação segundo o método TCLP. ..	112
Figura 6.7	Comparação dos teores em Cr, Pb, As e Cd segundo o método TCLP nos diferentes resíduos com os níveis tóxicos consignados na legislação americana – CFR. ....	115
Figura 6.8	Disponibilidade relativa para a lixiviação de metais pesados nas amostras da FCRFA e cinzas. ....	117
Figura 6.9	Capacidade de neutralização ácida para as amostras de FCRFA e cinzas a pH 4 e pH 7. ....	118
Figura 6.10	Comparação entre pH e condutividade e os teores libertados de Cl <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> nos lixiviados das diferentes amostras obtidos a partir dos métodos TCLP 1311 e EN 12457-2. ....	119
Figura 6.11	Comparação entre os teores libertados para cada espécie nos lixiviados das quatro amostras em estudo segundo o método TCLP 1311e EN 12457-2. ....	120
Figura 6.12	Comparação entre os valores de disponibilidade relativa obtidos para cada tipo de ensaio de lixiviação (EA NEN 7371, TCLP 1311 e EN 12457-2). ....	122

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Composição dos RFA reportados por vários autores [Harder et al., 2002]. .....	13
Tabela 2.2 Características físicas e químicas de RFA reportados por vários autores. ....	14
Tabela 2.3 Comparação entre a reactividade dos RFA e diferentes carvões [Mirabile et al., 2002; Nourredine, 2007]. ....	15
Tabela 2.4 Critérios de admissão da análise sobre o resíduo segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002. ....	22
Tabela 2.5 Critérios de admissão da análise sobre o resíduo segundo o Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE. ....	22
Tabela 2.6 Critérios de admissão da análise sobre o lixiviado segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002 e a Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE. ....	23
Tabela 3.1 Composição de resíduos produzidos na incineração de RFA [Lee, 2007]. ....	36
Tabela 3.2 Composição química de cinzas volantes de sistemas de CLF [Yoshiie et al., 2002]. ....	37
Tabela 3.3 Exemplos de objectivos gerais e específicos inerentes à selecção dos ensaios de lixiviação a utilizar no estudo dos resíduos granulares e lamas industriais [Sloot et al., 1997]. ....	49
Tabela 3.4 Procedimentos normalizados utilizados na realização dos ensaios de lixiviação do presente trabalho. ....	50
Tabela 3.5 Concentração em metais presentes nos lixiviados de RFA segundo o método DIN 38414-S4 [Gonzalez-Fernandez et al., 2007]. ....	52
Tabela 3.6 Valores máximos admissíveis de acordo com a legislação americana 40CFR 261.24 para a classificação de resíduos perigosos. ....	53
Tabela 3.7 Comparação entre os resultados de lixiviabilidade de metais pesados em Resíduos de Fragmentação Automóvel, cinzas de incineração de RFA e cinzas de incineração de RSU, segundo o método TCLP. ....	53
Tabela 4.1 Condições Instrumentais de Análise do equipamento Water Capillary Ion Analyzer (ECI). ...	64
Tabela 4.2 Síntese das condições operatórias utilizadas em EAA pelo equipamento <i>UNICAM SOLAAR</i> . ....	67
Tabela 4.3 Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método EN 12457-2:2002. ....	69
Tabela 4.4 Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método US EPA 1311. ....	71
Tabela 4.5 Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método NEN 7371:2004. ....	72
Tabela 5.1 Parâmetros de combustão. ....	77
Tabela 5.2 Quantidades de cinzas produzidas no sistema de combustão de FCRFA. ....	78
Tabela 5.3 Principais fases minerais presentes na amostra de FCRFA obtidas por Difracção de Raio-X. ....	81
Tabela 5.4 Fusibilidade das cinzas da FCRFA. ....	83
Tabela 5.5 Análise Imediata e Poder Calorífico do RFA original e da FCRFA. ....	83
Tabela 5.6 Análise Elementar do RFA original e do FCRFA. ....	84
Tabela 5.7 Conteúdo em metais no RFA original e na FCRFA. ....	84

Tabela 5.8	Constituição da areia utilizada no leito. ....	87
Tabela 5.9	Principais fases minerais presentes nas amostras de cinzas resultantes da combustão da FCRFA obtidas por Difracção de Raio-X. ....	88
Tabela 5.10	Diâmetro médio e gamas de diâmetros correspondentes aos percentis 10% e 90% das cinzas de ciclones. ....	94
Tabela 5.11	Composição das Cinzas resultantes do ensaio de combustão de FCRFA. ....	95
Tabela 5.12	Teores totais em metais pesados e de matriz nas cinzas resultantes do ensaio de combustão FCRFA. ....	96
Tabela 6.1	Resultados da lixiviação – EN – 12457-2. ....	100
Tabela 6.2	Lixiviação de metais – EN – 12457-2. ....	101
Tabela 6.3	Valores de pHi e pHe obtidos para a FCRFA e cinzas de combustão e o respectivo fluido extractante utilizado em cada ensaio de lixiviação segundo o método TCLP. ....	109
Tabela 6.4	Resultados da lixiviação – US EPA 1311 - TCLP. ....	109
Tabela 6.5	Lixiviação de metais segundo o método US EPA 1311 - TCLP. ....	111
Tabela 6.6	Valores de pHi e pHe obtidos para a suspensão de FCRFA e cinzas de combustão após 1 e 10 minutos de agitação e respectiva classificação do material em função do pH para a Etapa 1 (pH 7) e Etapa 2 (pH 4). ....	115
Tabela 6.7	Disponibilidade para lixiviação ( $U_{disp}$ ) e disponibilidade relativa ( $U_{rel}$ ) segundo a norma EA NEN 7371:2004. ....	116
Tabela 6.8	Massa de cinzas obtida por cada quilograma de FCRFA incinerado e Massa lixiviada por quilograma de FRCFA obtida para cada um dos métodos de lixiviação em estudo. ....	123
Tabela 6.9	Classificação da FCRFA e respectivas cinzas de combustão quanto à sua deposição em aterro considerando os níveis lixiviados segundo o método EN 12457-2 e os critérios de admissibilidade impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002. ....	124
Tabela 6.9	Classificação da FCRFA e respectivas cinzas de combustão quanto à sua deposição em aterro considerando os níveis lixiviados segundo o método EN 12457-2 e os critérios de admissibilidade impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE. ....	125





# INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com o objectivo de garantir uma gestão de resíduos que reduza ao mínimo os seus efeitos no ambiente e na saúde pública, a estratégia da União Europeia (UE) para a gestão de resíduos obedece a uma hierarquia de princípios consagrada através da Directiva 91/156/CEE, de 18 de Março:

1. Redução da produção e da nocividade dos resíduos
2. Reutilização
3. Reciclagem
4. Valorização
5. Destruição e colocação em Aterro Sanitário

Segundo a hierarquia da gestão integrada de resíduos a prevenção/minimização da produção é a opção prioritária a tomar (estratégia da prevenção). Não sendo possível evitar a produção de um resíduo a alternativa a adoptar será então a sua valorização. Esta alternativa pode traduzir-se no re-aproveitamento do resíduo num ciclo produtivo, utilizando-o como matéria-prima para o fabrico do mesmo ou outro produto (reciclagem) ou para a produção de energia (valorização energética). Deste modo, a opção pelo tratamento e ou deposição em aterro deve ser reservada aos casos em que não seja viável adoptar formas de valorização.

Com efeito, a gestão integrada de resíduos é um desafio inadiável para as sociedades modernas e tem como grande objectivo a promoção do desenvolvimento sustentável, entendido como a satisfação das necessidades do presente sem comprometer a satisfação das necessidades das gerações futuras. Deste modo, a prossecução de um desenvolvimento sustentável coloca na ordem do dia a premência da mudança de atitudes de quem produz e de quem consome, com base em informação científica válida e objectiva.

Um dos fluxos de resíduos que viu recentemente reconhecida a sua importância e dimensão foram os **Veículos em Fim de Vida (VFV)**, através da publicação da Directiva n.º 2000/53/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Setembro (Anexo I) [Directiva n.º 2000/53/CE]. Esta Directiva veio definir o regime aplicável à gestão de Veículos em Fim de Vida, tendo em vista, a prevenção da produção de resíduos provenientes de veículos e a promoção da reutilização, da reciclagem e de outras formas de valorização de

VFV [Directiva n.º 2000/53/CE]. Esta Directiva foi entretanto transposta para a legislação nacional através da publicação do Decreto-Lei n.º 196/2003, de 23 de Agosto (Anexo I) [Decreto-Lei n.º 196/2003] que estabelece um conjunto de normas de gestão que visam a criação de circuitos de recepção de VFV, o seu correcto transporte, armazenamento e tratamento, designadamente no que respeita à separação das substâncias perigosas neles contidas e ao posterior envio para reutilização ou reciclagem, desencorajando, sempre que possível, o recurso a formas de eliminação tais como a sua deposição em aterros.

## 1.2 A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL E A PROBLEMÁTICA DOS VFV

A produção de automóveis tem aumentado nos últimos 20 anos, alcançando, segundo a ACEA (European Automobile Manufacturers Association), cerca de 69 milhões de unidades em 2006, sendo a UE o principal produtor (aproximadamente 18,5 milhões) (Figura 1.1) [ACEA, 2007]. De acordo com projecções da OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), o número total de veículos crescerá cerca de 32% entre 1997 e 2020.

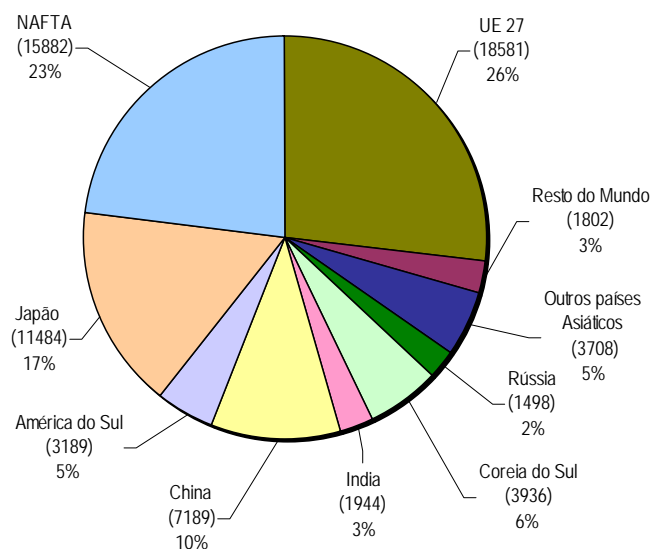


Figura 1.1 – Produção mundial de veículos automóveis em 2006 (em milhares) [ACEA, 2007]  
NAFTA (*North American Free Trade Agreement* – Canadá, México e EUA )

A frota automóvel em uso na UE rondava em 2001 os 180 milhões, mas em 2006 ultrapassou os 215 milhões de unidades (Figura 1.2). Actualmente a idade média dos veículos automóveis na UE é 8 anos e mais de 70% dos veículos possui idade inferior a 10 anos [ACEA, 2007]. A evolução tecnológica permanente, a criação de novos modelos e a maior complexidade dos seus componentes contribuem para que a longevidade de um veículo tenha tendência a diminuir. Os custos de reparação são mais elevados e a mão-



de-obra especializada para a manutenção dos veículos também é mais escassa [Dias, 2005]. Os números referidos mostram a importância da indústria automóvel na sociedade actual.

Todavia, a indústria automóvel enfrenta, hoje em dia, uma série de desafios relacionada essencialmente com o seu impacto ambiental. De facto, ao longo do ciclo de vida de um veículo automóvel as consequências negativas para o ambiente são várias, salientando-se o consumo de energia e recursos, emissão de gases de efeito de estufa e outras substâncias perigosas e a geração de resíduos (nomeadamente VFV).

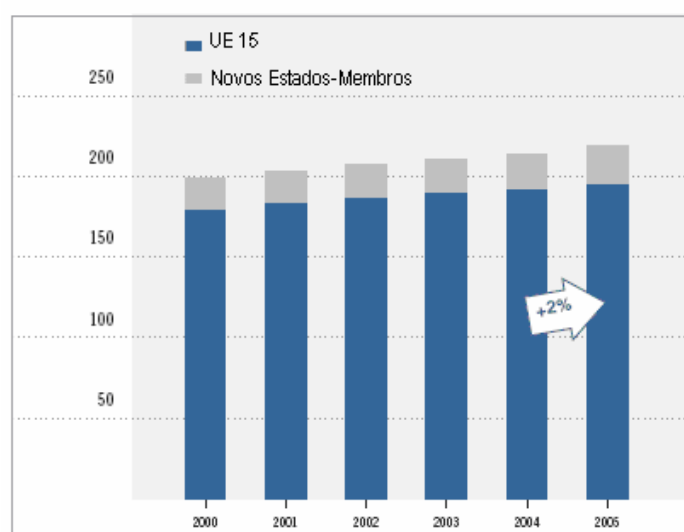


Figura 1.2 – Número de veículos ligeiros em uso na Europa 25 – 2000 -2005 (em milhões) [ACEA, 2007].

Segundo um estudo efectuado pelo IPTS (Institute for Prospective Technological Studies) para a Comissão Europeia o número de veículos em fim de vida atingiu os 8,8 milhões de unidades em 2000 sendo a massa média por veículo de aproximadamente 1 tonelada [Zoboli et al., 2000]. Todavia, com o constante aumento do número de novos veículos anualmente matriculados, o problema tenderá a agravar-se nos próximos anos estimando-se que em 2015 o número de VFV na Europa atinja os 11 milhões [Nourreddine, 2007]. O panorama europeu é muito similar ao que se verifica na América do Norte onde o número de VFV ronda os 13 milhões [Marco et al., 2007]. No Japão o número de VFV registados por ano é aproximadamente de 4 milhões de unidades [Funazaki, 2003]. Em Portugal, o número de automóveis ligeiros em circulação, em 2005, rondava os 4,2 milhões. Estima-se que chegam ao fim de vida perto de 170 000 veículos por ano, ou seja, sensivelmente 4,3 % do parque automóvel ligeiro nacional [Dias, 2005].

Os materiais utilizados no fabrico de um veículo, bem como os respectivos métodos de concepção e de montagem, influenciam a forma como decorrerá o seu tratamento quando este se converte num VFV. Zoboli et al. (2000) referiram que em 1965, a massa total de um veículo europeu incluía cerca de 82 % de metais

ferrosos e não ferrosos (2 % alumínio) e 2 % de plásticos. Na década de 80 o conteúdo médio de metais ferrosos e não ferrosos foi reduzido para 74-75 % (com 4,5 % de alumínio) e o conteúdo de plásticos aumentou para os 8-10 %. A utilização de materiais mais leves (alumínio e plástico) permitiu reduzir o peso do veículo e consequentemente contribuiu para a economia de combustível e para a redução das emissões gasosas (uma redução de 100 kg no peso do veículo permitiu uma poupança de 0,7L/100 km de combustível). A composição média dos veículos automóveis em 1998 na UE encontra-se ilustrada na Figura 1.3, a qual mostra claramente o aumento do conteúdo em alumínio (~8 %) na massa total do veículo [Kanari et al., 2003].

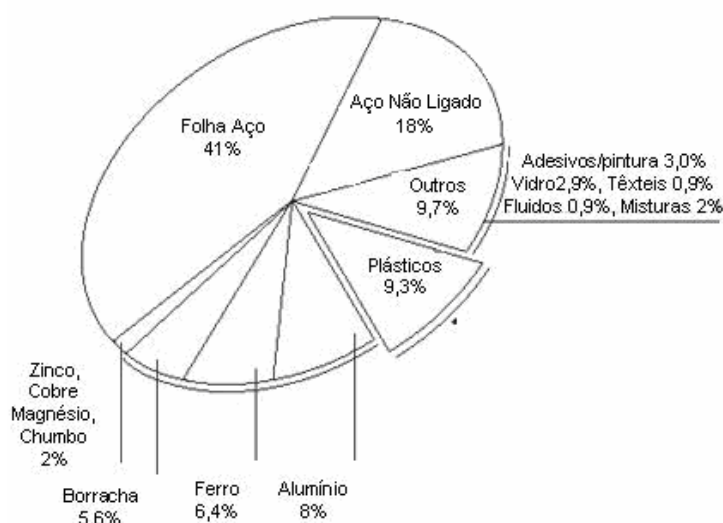


Figura 1.3 – Materiais usados na produção de veículos automóveis na UE (1998) [Kanari et al., 2003]

O aumento da fracção dos plásticos representa um aumento na quantidade de material para o qual a opção de reciclagem/recuperação é limitada por razões técnicas, económicas e de segurança: contrariamente aos metais, os plásticos são extremamente complicados de identificar, separar e reciclar e a sua utilização como matéria-prima oferece, na maioria das vezes, menor qualidade do que as matérias-primas virgens [Zevenhoven, 2003]. Este é um dos principais problemas dos grandes construtores europeus, pelo que está a obrigá-los a redefinir as suas políticas de produção.

Tomando em consideração, que hoje em dia, o tempo de vida útil de um automóvel ronda os 8 - 12 anos (na UE) significa que os veículos cuja composição está representada na Figura 1.3 serão reciclados, nos países da UE, no início da próxima década. Similarmente, os VFV que se encontram actualmente na cadeia de reciclagem foram manufacturados nas décadas de 80 – 90.

O número de VFV tem-se tornado num problema crescente. Para além de responsáveis por fortes impactes visuais negativos, a acumulação de VFV em depósitos de sucata a céu aberto (Figura 1.4) ou na via pública

traz repercussões preocupantes, uma vez que, consomem espaço, diminuem a mobilidade dos cidadãos, têm um impacto ambiental negativo e absorvem recursos económicos com a sua gestão.



Figura 1.4 – Sucata a céu aberto.

No âmbito do desenvolvimento sustentável o problema dos VFV pode ser avaliado segundo diversas vertentes [Smith et al., 2004]:

- ★ Ambiental: prejudicam a qualidade de vida dos bairros residenciais, são pontos negros para a paisagem urbana e focos de poluição constituindo um factor de agressão ambiental; de facto, os constituintes maioritários dos automóveis não são biodegradáveis, podendo libertar substâncias tóxicas, como por exemplo, bifenilos policlorados (PCB), metais pesados, óleos, combustíveis, entre outros compostos que por lixiviação e percolação atingem e contaminam os solos e lençóis freáticos;
- ★ Social: consomem espaço e atraem vandalismo, são focos de incêndio e geram um ambiente de degradação;
- ★ Económico: o seu tratamento tem custos elevados, acrescidos desde 2000 com a implementação das medidas impostas pela União Europeia transpostas para a legislação portuguesa em 2003;
- ★ Desperdício de recursos: a maioria dos materiais utilizados na fabricação dos automóveis pode ser reciclada.

### 1.3 OBJECTIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O aumento do número de VFV e a aplicação de legislação cada vez mais apertada tem fomentado a procura e desenvolvimento de tecnologias que permitam a valorização deste fluxo de resíduos. Na perspectiva da gestão integrada dos VFV a combustão da fracção combustível dos resíduos resultantes do processo de fragmentação (FCRFA) constitui uma das principais vias de valorização energética, diminuindo os volumes de resíduos a depositar em aterros e eliminando a fracção orgânica de acordo com a Directiva sobre deposição de resíduos em aterros contendo matéria orgânica. Os elevados conteúdos em metais e outros

agentes poluentes na FCRFA, pode, no entanto, criar problemas a uma eliminação ambientalmente sustentável das cinzas resultantes dos processos térmicos. A avaliação da transformação dos contaminantes durante os processos de valorização térmica desempenha assim um papel fundamental para ajuizar a melhor opção de tratamento/eliminação de tais resíduos. A comparação do potencial de libertação ambiental de contaminantes de FCRFA com o das suas cinzas pode ajudar a clarificar os impactes associados a estes processos, numa óptica de ciclo de vida incorporando os destinos finais, de acordo com as linhas de orientação da UE relativa aos resíduos.

Neste contexto, o presente estudo pretende contribuir para este conhecimento. Dada a existência de numerosas metodologias de avaliação da libertação de contaminantes em situação de deposição em aterro, o presente trabalho pretende contribuir para esclarecer os diferentes resultados obtidos empregando as diversas metodologias, de forma a clarificar vantagens e desvantagens do tratamento térmico de FCRFA, bem como as diversas opções de eliminação, de FCRFA ou das suas cinzas, de forma a minimizar impactes ambientais associados.

Decidiu-se, deste modo, avaliar quanto à composição físico-química e propriedades lixiviantes, a fracção combustível de resíduos de fragmentação automóvel provenientes de uma de empresa nacional de descontaminação, desmantelamento e fragmentação de VFV, pertencente à rede VALORCAR, bem como as cinzas resultantes da sua combustão na instalação piloto de Leito Fluidizado existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) no INETI.

Em síntese, no capítulo 1 desta dissertação procurou-se mostrar a importância do tema em estudo, realçando a problemática dos VFV mediante a apresentação dos principais impactes causados pela acumulação de VFV em sucatas a céu aberto.

No capítulo 2 é feita uma abordagem à análise da gestão integrada de VFV salientando as operações inerentes ao seu tratamento, como o desmantelamento, a fragmentação, o tratamento térmico e a deposição em aterro. Neste capítulo apresentam-se as principais características físico-químicas dos resíduos de fragmentação automóvel, bem como as principais tecnologias de valorização energética (gasificação, pirólise e combustão). Por último, inserida na estratégia de gestão de resíduos da UE, é feita a descrição dos principais critérios de admissibilidade impostos pela legislação nacional e europeia para a deposição de resíduos nas diferentes classes de aterro.

No capítulo 3 deste trabalho são apresentadas as características dos sistemas de combustão em leito fluidizado salientando-se a formação de poluentes gasosos e de cinzas. Sendo a FCRFA e as cinzas resultantes do processo da sua combustão o objecto de estudo deste trabalho, é efectuada, também, a

descrição das diferentes metodologias aplicadas ao estudo das propriedades lixiviantes dos resíduos de forma a simular diferentes cenários ambientais de crescente agressividade ambiental, nomeadamente a Norma Europeia (EN 12457-2), empregue para a aceitação de resíduos em aterros, a norma americana (US EPA 1311 – TCLP), usada para classificação da perigosidade de resíduos destinados a aterros mistos e a norma holandesa (EA NEN 7371), usada para previsão da disponibilidade em condições de maior agressividade ambiental.

As metodologias aplicadas ao trabalho experimental encontram-se descritas no capítulo 4. São descritos os métodos utilizados na caracterização granulométrica, mineralógica, morfológica e química das diferentes amostras, bem como os métodos utilizados para a avaliação da sua toxicidade ambiental.

No capítulo 5 são apresentados os resultados relativos às condições do ensaio de combustão e os resultados relativos ao estudo das características físico-químicas das diferentes amostras, FCRFA e respectivas cinzas de combustão.

No capítulo 6 apresentam-se os resultados relativos ao estudo efectuado sobre as amostras de FCRFA e cinzas para avaliação da sua toxicidade ambiental.

Por último, no capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões dos estudos efectuados sobre a FCRFA e respectivas cinzas resultantes do ensaio de combustão esperando, assim, contribuir para uma política de desenvolvimento mais sustentável nesta área. Na perspectiva de aprofundar o conhecimento sobre a área em estudo são apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro.





## CAPÍTULO 2

# GESTÃO INTEGRADA DE VFV

### 2.1 INTRODUÇÃO

Para que os objectivos impostos pela Directiva n.º 2000/53/CE sejam atingidos é imperativo que todos os participantes do ciclo de vida dos veículos colaborem entre si. O produtor (fabricante ou importador profissional de veículos) é o elemento principal uma vez que estabelece a ligação entre os fornecedores e os recolectores, desmanteladores e fragmentadores, desempenhando deste modo, um papel fundamental na infra-estrutura do sistema de prevenção, recolha e tratamento dos VFV. A Figura 2.1 apresenta o fluxograma do ciclo de vida dos veículos enfatizando o circuito de tratamento dos VFV.

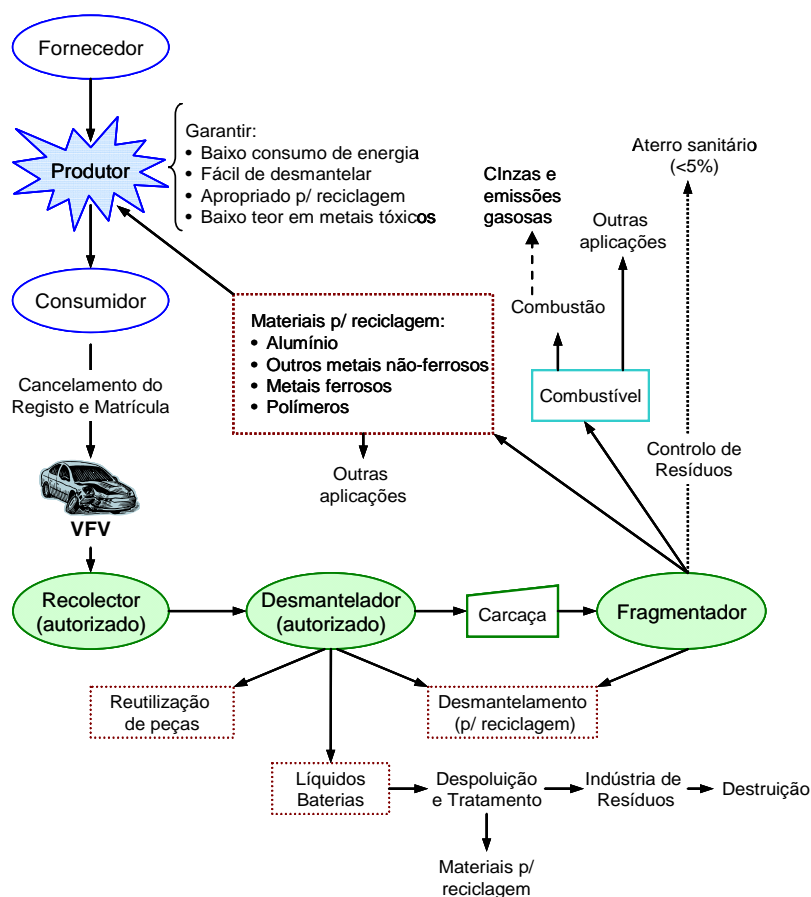


Figura 2.1 – Ciclo de vida dos veículos automóveis [Kanari et al., 2003].

De acordo com o fluxograma, os detentores/proprietários dos VFV devem entregá-los em centros de recepção (recolectores) ou centros de desmantelamento (desmanteladores) devidamente autorizados (em Portugal devem pertencer à rede VALORCAR (Anexo I)) de forma a garantir que os VFV sejam tratados de forma ambientalmente correcta e que os respectivos registo e matrícula sejam cancelados.

Uma vez, no Centro de Desmantelamento o VFV é submetido a dois tipos de operações:

1. Operações de despoluição
2. Operações para promover a reutilização e a reciclagem

Depois de desmantelados, os VFV são encaminhados para os Fragmentadores onde são sujeitos a operações de corte, retalhamento e trituração [Veasey et. al., 1993; Kanari et al., 2003; Ferrão et al., 2006; Nourreddine, 2007; VALORCAR, 2007].

## 2.2 OPERAÇÕES UNITÁRIAS DE TRATAMENTO DE VFV

### 2.2.1 DESMANTELAMENTO

O desmantelamento é um dos processos de maior importância no tratamento dos VFV pelo que a eficiência da sua execução determina a possibilidade de reutilização e a reciclagem das peças e componentes [Toyota, 2002], bem como o grau de contaminação da carcaça a fragmentar.

O desmantelamento dos VFV inicia-se com a operação de despoluição. Esta operação consiste na remoção dos componentes dos VFV que são considerados perigosos, tais como os depósitos de gás liquefeito, a bateria, os fluidos (óleos lubrificantes, óleos hidráulicos, líquido de arrefecimento, fluido do ar condicionado, etc.), bem como na neutralização dos componentes pirotécnicos ("*air-bags*" e pré-tensores dos cintos de segurança). Esta etapa do processo de desmantelamento quando efectuada correctamente permite obter, posteriormente, resíduos de fragmentação com baixos níveis de contaminação [Harder, et al., 2007].

Depois de efectuada a operação de despoluição removem-se os diversos componentes do VFV, para revenda como peças em segunda mão (por exemplo: faróis, portas, motor, caixa de velocidades) ou para reciclagem (por exemplo: catalisadores, pneus, vidros, grandes componentes de plástico). A Figura 2.2 apresenta algumas das peças que constituem um VFV (os elementos que se encontram entre parêntesis constituem os resíduos resultantes de cada uma das partes do automóvel) e que podem ser recicladas.

O desmantelamento encontra-se, deste modo, relacionado com três actividades distintas: comércio de peças sobresselentes, reciclagem de material e descontaminação (despoluição) [VALORCAR, 2007].



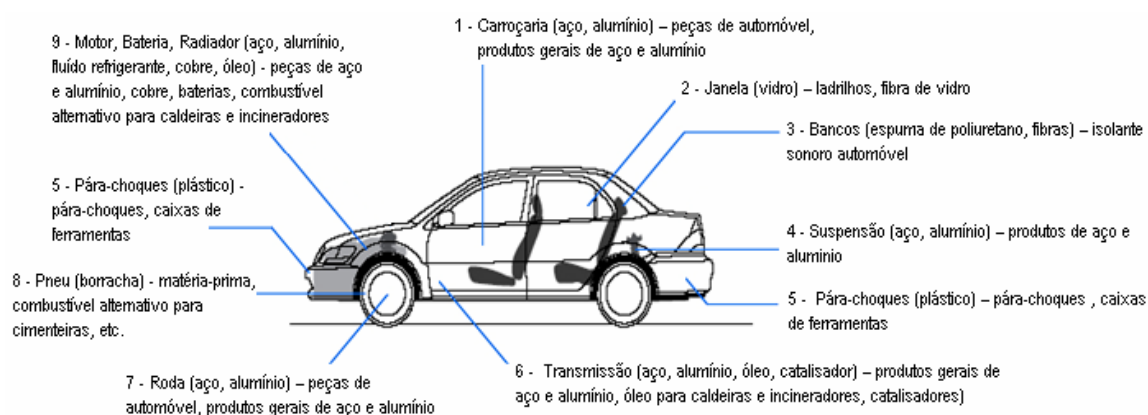


Figura 2.2 – Exemplos de peças que podem ser recicladas a partir dos componentes de VFV.

De forma a otimizar e facilitar o desmantelamento de VFV o Consórcio Internacional de Fabricantes/Importadores produziu um programa informático designado por *International Dismantling Information System* (IDIS). Este programa disponibiliza, entre outras, instruções sobre a forma mais eficiente de desmantelar os diversos componentes de um VFV, informações sobre os equipamentos/ferramentas a utilizar, bem como, informações sobre os materiais que constituem cada componente, de forma a facilitar uma correcta separação e encaminhamento para valorização [DEFRA, 2003; VALORCAR, 2007].

Todos os componentes e materiais removidos dos VFV depois de identificados e catalogados quanto à sua perigosidade, segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER), são encaminhados para reutilização ou valorização, ou para eliminação adequada (nos casos em que ainda não existem opções de valorização) [Decisão n.º 2000/532/CE].

Os VFV desmantelados (carcaças) são posteriormente encaminhados para a operação de fragmentação.

## 2.2.2 FRAGMENTAÇÃO

Na unidade de fragmentação as carcaças dos VFV são reduzidas a pedaços de pequenas dimensões dando origem, após diferentes operações unitárias de separação, a três fracções:

- ♦ Metais ferrosos (aço)
- ♦ Metais não ferrosos (cobre, alumínio, magnésio, etc.)
- ♦ Resíduos de fragmentação (plásticos, borracha, fibras, resíduos metálicos de pequena dimensão, etc.).

Depois da fragmentação do VFV, os metais ferrosos são separados mediante a passagem por um campo magnético. Técnicas de triagem automáticas ou manuais permitem, em seguida, separar os metais não ferrosos dos restantes materiais. Estas fracções são posteriormente encaminhadas para reciclagem, sendo utilizadas como matéria-prima secundária em outros ciclos de produção (por exemplo: siderurgias e fundições). Estas duas fracções representam, hoje em dia, entre 75 – 80 % da massa do veículo [Kanari et al., 2003].

Durante e após a fragmentação, as partículas de materiais de menor densidade são aspiradas, dando origem à fracção denominada por **Resíduos de Fragmentação Automóvel<sup>1</sup> (RFA)** ou *autofluff* (Figura 2.3) [Saxena, et al., 1995; Lopes et al., 2007; Nourreddine, 2007; VALORCAR, 2007].



Figura 2.3 – Resíduo de Fragmentação Automóvel.

Os Resíduos de Fragmentação Automóvel representam, actualmente, entre 20 – 25 % da massa total do veículo. Considerando que cada VFV representa, aproximadamente, uma tonelada de resíduos, significa que actualmente, na UE, são produzidos entre 8 a 9 milhões de toneladas de resíduos o que perfaz dois milhões de toneladas de RFA a “entupirem” os aterros europeus e a afectarem a saúde pública [Toyota, 2002; Lopes et al., 2007]. Na América do Norte os números sobem para os 3 a 4 milhões de toneladas/ano de RFA, igualmente depositados em aterros [Boughton, 2007].

O Resíduo de Fragmentação Automóvel é um resíduo sólido extremamente heterogéneo formado por uma complexa mistura de plásticos, elastómeros, têxteis, materiais cerâmicos, vidro, cablagens eléctricas e fragmentos de metais. Por vezes, os RFA encontram-se contaminados por fluídos não drenados (óleo de travões, combustíveis, etc.) devido a operações de despoluição mal efectuadas [Zoboli e al., 2000; Roy, et al., 2001; Harder et al., 2007]. A presença de substâncias tóxicas como por exemplo metais pesados e a sua não biodegradabilidade faz do RFA um resíduo perigoso encontrando-se consignado na Lista Europeia de Resíduos (Decisão da Comissão 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000) com o código 19 10 03 (resíduos de

---

<sup>1</sup> Em inglês – *Automobile Shredder Residue (ASR)*

trituração - fracções leves e poeiras contendo substâncias perigosas) [Decisão 2000/532/CE; Roy et al, 2001].

A Tabela 2.1 sumariza a composição dos RFA reportados por vários autores no trabalho de Harder et al. (2007). Pela análise da tabela facilmente se constata a grande heterogeneidade na categorização e respectivos resultados. É importante salientar que a sua composição depende fortemente dos modelos automóveis, bem como, do ano de produção e das condições do processo de fragmentação (eficiência dos processos de extracção de metais) [Jody et al., 1996; Harder et al, 2007].

Tabela 2.1 – Composição dos RFA reportados por vários autores [Harder et al., 2007].

Composição	(%)
Combustíveis	5 – 10
Poeiras	0,8 – 8,6
Fibras / Tecidos	1,61 – 42
Finos (terra/areia) / Material inerte	4,88 – 75
Espumas (PU, PS, borracha) / Material leve	3,3 – 42,9
Vidro	0,8 – 40
Metais	2,7 – 8,8
Miscelânea	0,6 – 24,1
Humidade	2 – 35
Plásticos	6,06 – 70
Borracha / Elastómeros / Pneus	2,34 – 21
Têxteis (tapetes, couro, etc.)	3,1 – 36,1
Vinil e Couro	13,3
Fios Eléctricos (Cu, cabos / material cerâmico e eléctrico)	0,7 – 5,0
Madeira / Papel	0,47 – 20

Contudo é fácil denotar que o conteúdo em matéria orgânica pode atingir os 40 a 70 % do seu peso total. O material plástico é constituído, principalmente, por polipropileno (35 %), poliuretano (14 %), polietileno (10 %) e policloreto de vinilo (7 %); o material elastómero é constituído por borracha de etileno-propileno-dieno (39%), borracha natural (25 %) e fracções de estireno-butadieno (23 %) e polipropileno esfluoreto (2,3 %) [Mirabile et al., 2002].

Segundo os dados de Roy et al. (2001) os RFA provenientes dos EUA e da Europa apresentam densidades aparentes que variam entre os 282 – 563 kg/m<sup>3</sup>, teores em humidade que variam entre os 0,6 – 6,6 % (m/m) e poder calorífico médio de 20,0 MJ/kg (16,9 – 30,7 MJ/kg). O conteúdo energético dos RFA é crucial na

selecção do melhor método de valorização térmica. Além do elevado conteúdo em matéria orgânica, os RFA, contêm conteúdos críticos de metais pesados como zinco e cobre (~1 %), chumbo (~0,25 %), cádmio e crómio (< 0,05 %) [Nourredine, 2002].

A Tabela 2.2 apresenta a composição de RFA segundo os dados reportados por vários autores. Os resultados apresentados (oxigénio, azoto, flúor e a presença relevante de enxofre) confirmam a extrema heterogeneidade e variabilidade (no tempo e no espaço) deste tipo de resíduo.

Tabela 2.2 – Características físicas e químicas de RFA reportados por vários autores.

	[Roy et al., 2001]	[Mirabile et al., 2002]	[Abelha et al., 2005]
Cinzas (%)	17,7 – 58,7	36,2	68,8
Matérias Voláteis (%)	-	54,18	24,9
Poder Calorífico (kJ/kg)	14 900 – 30700	16 720	6 100
Densidade apar. (kg/m <sup>3</sup> )	282 – 563	359	-
C (%)	32,8 – 45,1	49,5	15,8
H (%)	4,1 – 6,2	5,3	2,2
O (%)	-	6,9	4,0
N (%)	0,6 – 3,1	4,5	0,4
S (%)	0,2 – 1,0	0,2	0,4
Cl (%)	0,1 – 3,4	0,5	0,18
F (%)	-	0,05	<0,01
Cu (%)	0,62 – 3,90	1,2	1,0
Cr (%)	0,023 – 0,066	0,08	0,02
Cd (%)	0,005 – 0,007	-	0,005
Ni (%)	0,018 – 0,093	0,07	0,03
Pb (%)	0,224 – 0,645	0,2	0,23
Zn (%)	0,72 – 0,94	1,9	0,49
Mn (%)	-	-	0,22
Hg (mg/kg)	-	-	0,90
P (%)	-	0,7	-
Si (%)	-	2,1	-
Fe (%)	13,0 – 13,2	25,7	-
Al (%)	1,05 – 2,10	-	-
Ti (%)	-	0,9	-
H <sub>2</sub> O (%)	-	2,2	-

Segundo os dados reportados por Mirabile et al. (2002) e Nourredine (2007), os RFA possuem teores em cinzas e matérias voláteis superiores ao carvão e iniciam a sua combustão aos 300 °C, como mostra a Tabela 2.3. Os autores referem, também, que os RFA possuem temperaturas de combustão muito próximas do carvão (à excepção dos carvões com baixo teor em cinzas cuja temperatura de ignição ronda os 400 °C).

Tabela 2.3 – Comparação entre a reactividade dos RFA e diferentes carvões [Mirabile et al.,2002; Nourredine, 2007].

Amostra	Matérias Voláteis (MV) (%)	Cinzas (%)	Temperatura de Ignição (°C)	Temperatura de Perda Máxima de Massa (°C)
Carvão de referência	24,9	10,1	310	530
A (baixo teor em cinzas)	17,8	4,8	400	550
B (elevado teor em MV)	28,5	9,3	310	540
C (baixo teor em MV)	11,7	10,7	370	550
<b>RFA</b>	54,2	36,2	300	350

Para além dos elementos reportados na Tabela 2.2 outros constituintes presentes nos RFA foram analisados por Sakai et al., (2007). Segundo os autores, os RFA possuem potencial para a libertação de poluentes orgânicos persistentes (POP) no ambiente. De facto, segundo os seus estudos os RFA podem apresentar concentrações de PBDE (éteres difenílicos polibromados) na ordem das centenas de ppm (110 - 310 mg/kg), HBCD (hexabromociclododecanos) – 0,99 - 5,7 mg/kg, TBBPA (tetrabromobifenol A) – 0,22 - 15 mg/kg e TBP (tribromofenóis) – 0,068 - 0,180 mg/kg. De acordo com os mesmos autores as concentrações dos poluentes referidos são mais elevadas nos RFA do que nos resíduos sólidos urbanos (RSU). Os RFA contêm, ainda, teores de 30 ng/g de PBDD/DF (dioxinas/furanos polibromados) e 270 ng/g de PCB (bifenilos policlorados) mas não contêm MoBrPCDD/DF (dioxinas/furanos monobromados-policlorados). No entanto, Mirabile et al. (2002) concluíram no seu trabalho que este tipo de resíduo apresenta baixa toxicidade e mutagenicidade.

Péra et al. (2004) separou os RFA em duas categorias, iguais em massa, tendo como critério a sua combustibilidade. A primeira é constituída maioritariamente por borracha, têxteis e plásticos e é designada por fracção combustível de resíduos de fragmentação automóvel (FCRFA). A segunda é constituída pelos materiais inorgânicos (como por exemplo quartzo, calcite, magnetite, hematite e gipsite) e uma pequena fracção de matéria orgânica e designa-se por fracção incombustível dos resíduos de fragmentação automóvel (FIRFA). A FCRFA pode ser valorizada energeticamente mediante a sua utilização como combustível alternativo em incineradores ou altos fornos de cimenteiras e a FICRFA pode ser utilizada na produção de betão para aplicação, por exemplo, na construção das redes viárias.

As principais práticas de gestão de RFA têm envolvido fundamentalmente a deposição em aterro, todavia a consciencialização ambiental e a legislação apertada tem fomentado a procura de novas soluções ambientalmente sustentáveis [Decisão n.º 2003/33/CE; Rosetti, 2006; CEC, 2007]. No sub-capítulo seguinte (2.2.3) é feita uma exposição sumária das principais tecnologias de valorização energética que podem ser aplicadas aos RFA.

### 2.2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE RFA

Para os resíduos com um significativo poder calorífico (mínimo de 5 000 KJ/kg) é vantajoso proceder-se à sua utilização em processos de combustão, substituindo combustíveis fósseis, garantindo-se assim a sua valorização energética. A substituição dos combustíveis fósseis pelos resíduos pode mesmo tornar-se vantajosa se as emissões poluentes destes últimos não forem significativamente diferentes.

Apesar de muito heterogéneo os RFA apresentam poderes caloríficos na ordem dos 20 000 KJ/kg conferindo-lhes a possibilidade de serem utilizados em processos de valorização térmica. De facto, há vários anos que se fazem estudos sobre as vantagens das várias tecnologias. Países como o Japão, Coreia do Sul, França, EUA já possuem unidades industriais de valorização térmica de RFA a funcionar.

Pasel et al. (2003) referiram no seu trabalho vários processos de valorização térmica ou termoquímica que podem ser aplicados a diferentes resíduos contendo elevados poderes caloríficos, permitindo:

- ✓ A obtenção de energia
- ✓ A obtenção de produtos de valor económico acrescentado, ou pelo menos a
- ✓ Redução no volume dos resíduos a depositar em aterro

Apontaram a pirólise, a gasificação e a combustão como os processos mais eficientes de conversão térmica ou termoquímica de resíduos heterogéneos (como é o caso dos RFA) enquanto que para resíduos mais homogéneos a hidrólise e a hidrogenação são os processos mais indicados.

#### 2.2.3.1 PIRÓLISE

A pirólise é um processo térmico onde ocorre a decomposição física e química da matéria orgânica na ausência de ar ou oxigénio, provocando-se a rotura das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de mais baixa massa molecular. Neste processo são normalmente utilizadas temperaturas moderadas e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. Actualmente o principal objectivo da pirólise é a obtenção de produtos líquidos que poderão ser usados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria, podendo formar-se também compostos gasosos, em condições normais de pressão e temperatura e um resíduo sólido [Costa, 2006; Harder et al, 2007]. O aumento da temperatura no processo de pirólise provoca a quebra das ligações originais dos compostos químicos, o que origina a formação de fragmentos moleculares de menores dimensões designados por radicais livres. Consoante as condições de ensaio podem formar-se hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, eteno, propano, etc.) bem como compostos estáveis de maiores dimensões (resíduo carbonoso) [Costa, 2006].

Os produtos de pirólise obtidos dependem, não só, das características dos RFA utilizados, mas também da temperatura, tempo de residência e gases de arraste usados. O resíduo carbonoso<sup>2</sup> obtido através dos vários processos de pirólise raramente ultrapassa os 33 – 68% em massa o que demonstra o elevado potencial da pirólise como processo de valorização dos RFA (em comparação com outros processos como por exemplo a incineração, onde os hidrocarbonetos são queimados). Os processos para a pirólise de RFA podem ser especificamente concebidos para maximizar os produtos gasosos (por exemplo para a obtenção de combustíveis) ou para a produção de óleos ou combustíveis líquidos [Harder et al, 2007].

A pirólise de RFA pode, igualmente, focar-se na recuperação do material. Neste caso o resíduo carbonoso será processado para remover quaisquer metais remanescentes (os que originalmente se encontravam associados ao material polimérico) e posteriormente utilizado como combustível ou como matéria-prima em determinados ciclos de produção (indústrias do ferro, aço e cimenteiras). Todavia, nestes casos é imperativo conhecer o nível de contaminação do resíduo carbonoso, uma vez que este tipo de indústria possui algumas restrições relativamente ao conteúdo em metais e cloro. Geralmente, para a indústria cimenteira os teores em metais pesados e cloro são excessivos [Boughton, 2007; Harder et al., 2007]. Uma forma de reduzir estes teores é remover estes contaminantes durante a fase de despoluição dos VFV. Quando o resíduo carbonoso não é reciclado mas depositado em aterro existe a possibilidade de que este não possua os requisitos impostos pela legislação relativamente aos parâmetros de lixiviabilidade de metais pesados e cloro. Este problema pode ser resolvido mediante a vitrificação do resíduo carbonoso [Harder et al., 2007].

Foram estudados vários tipos de pirólise os quais apresentaram excelentes desempenhos. A *destruição térmica por microondas e plasma de arco* é um dos processos que pode ser usado no tratamento dos RFA. Este processo consiste na decomposição química de uma substância por intermédio de calor (275 – 300°C). O processo permite a produção de fuel-óleo e resíduo carbonoso [Rausa et al., 1997; Nourredine, 2007].

A *pirólise em vácuo* é efectuada a temperaturas entre os 496 – 524 °C sob pressões de 1,2 – 4,7 kPa. Permite a obtenção de resíduos sólidos (52,5 %), líquidos orgânicos (27,7 %), água (13,2 %) e gás (6,6 %) valorizando, deste modo, os RFA (transformando as substâncias orgânicas em produtos de valor acrescentado) e reduzindo o volume de resíduos a depositar em aterro [Roy et al., 2001].

Outro processo de valorização térmica foi desenvolvido, a fim de recuperar o conteúdo metálico dos resíduos, e aproveitar os componentes orgânicos quer pelo seu conteúdo calorífico quer pela sua capacidade redutora. O processo denominado por *Oxi-Redução* consiste no aquecimento e pirólise dos componentes orgânicos dos resíduos, redução dos óxidos metálicos ao seu estado metálico e a sua separação em fracções de Fe, Cu e Mn a elevadas temperaturas, e a oxidação dos gases produzidos. O processo

---

<sup>2</sup> Em inglês – *char*

desenvolve-se num forno rotativo onde a temperatura, concentração em oxigénio e tempo de retenção são factores determinantes. Mediante esta tecnologia 45 % dos RFA são reciclados como material e 50 % é reciclado como substituto do gás natural. A instalação implementada em França (Le Havre) pela Citron SA processa mais de 10 000 toneladas de RFA [Nourredine, 2007].

### 2.2.3.2 GASIFICAÇÃO

A gasificação é um processo de conversão termoquímica dos hidrocarbonetos presentes nos RFA que tem por objectivo a produção de compostos gasosos. A gasificação ocorre em condições redutoras, conseguidas através da restrição do fornecimento de oxigénio, normalmente fornecido através da injeção de ar e a temperaturas que variam entre os 400 – 500 °C aos 1500 °C e tempos de residência que podem variar desde mais de uma hora a menos de um segundo [Zevenhoven et al., 2003]. O gás resultante consiste numa mistura de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, alguns gases inertes e pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados pelo que o seu poder calorífico é baixo (normalmente entre 4 a 10 MJ/Nm<sup>3</sup>) [Costa, 2006].

O gás produzido pode ser usado como combustível ou matéria-prima na produção de produtos líquidos como o metanol [Jody et al., 1996]. Zevenhoven et al. (2003) referem que as principais vantagens da gasificação de RFA são:

- ◆ Não são produzidas dioxinas/furanos devido à deficiência em oxigénio (ao contrário dos processos de combustão onde se verificou a produção deste tipo de contaminante [Kondoh et al., 2001])
- ◆ Os metais podem ser recuperados a partir dos resíduos parcialmente não-oxidados
- ◆ São produzidos gases de valor económico

Investigadores japoneses (*EBARA Corporation*) desenvolveram uma tecnologia de tratamento térmico passível de utilização para vários tipos de resíduos (RFA, lamas residuais, RSU, etc.) designada *TwinRec*. A tecnologia baseia-se em dois sistemas, um gasificador de leito fluidizado (500 – 600 °C) que permite separar a fracção combustível da fracção inerte e metálica dos RFA e um forno de ciclone onde os combustíveis gasosos e as partículas carbonáceas geradas no primeiro sistema são queimadas a temperaturas que rondam os 1350 – 1450 °C, mediante adição de ar secundário. As elevadas temperaturas usadas no forno de ciclone permite a destruição dos poluentes orgânicos como por exemplo as dioxinas. A instalação de Aomori (Japão) entrou em funcionamento em 1995 e em 2000 já processava 20 t/h de resíduos (70 % RFA e 30 % de lamas residuais desidratadas) e possuía uma capacidade térmica de 80 MW [Ando et al., 2002].

Um processo de gasificação de RFA, denominado por destilação seca/gasificação, encontra-se em desenvolvimento no Japão [Horii et al., 2001].



### 2.2.3.3 COMBUSTÃO

Existem várias tecnologias de combustão dedicada e de co-combustão de RFA, tais como:

- \* Fornos rotativos
- \* Fornos de ciclones
- \* Fornos de grelha
- \* Sistemas de leito fluidizado

De facto, a redução no volume dos resíduos mediante a mineralização e imobilização da fracção inorgânica e a destruição da fracção orgânica com recuperação energética do seu conteúdo calorífico faz da combustão uma das possíveis vias de tratamento dos RFA.

Devido ao elevado teor em cinzas dos RFA, a sua combustão produzirá igualmente elevadas quantidades de cinzas, que devido às características dos resíduos originais serão ricas em metais (Zn, Pb, Ni, Cd, Sb, As, Sn, etc.) e compostos orgânicos (em especial, compostos orgânicos clorados). A concentração de poluentes gasosos será igualmente elevada (por exemplo: dioxinas/furanos, NO<sub>x</sub> e metais pesados como Cd e Pb) [Zevenhoven et al., 2003].

A APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) e a APC (American Plastics Council) realizaram um estudo sobre a co-combustão de RFA com Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) num incinerador comercial de RSU na Alemanha. Os ensaios foram realizados com diferentes misturas de RSU (76 – 69 %) e RFA (24 – 31 %) e tiveram como objectivo analisar os problemas operacionais e a influência dos RFA nas emissões gasosas e na qualidade das cinzas produzidas. Não foram detectados problemas operacionais e as emissões de CO diminuíram. As concentrações de dioxinas/furanos (PCDD/Fs) e de alguns elementos como o Cd, As, Pb e Zn sofreram um aumento (de um factor 6), todavia não foram detectados problemas nos equipamentos de tratamentos dos gases e as emissões gasosas permaneceram abaixo dos valores limite impostos pela legislação. As cinzas de fundo (de grelha) apresentaram maiores concentrações em Zn, Cu, Sb, Ni, Sn e Pb quando comparadas com as cinzas resultantes da incineração de RSU. No entanto os seus lixiviados cumpriram os valores limites referidos pelas normas alemãs para a re-utilização deste tipo de material. As cinzas volantes (de caldeira, de tratamento de gases e de filtros) foram classificadas, por definição, como resíduos perigosos [Zevenhoven et al., 2003].

Saxena et al. (1995) estudaram a eficiência de combustão de RFA num sistema convencional de Leito Fluidizado a fim de produzir energia e cinzas vitrificadas. Utilizando temperaturas na ordem dos 675 – 865 °C, um leito de alumina e gás propano para o pré-aquecimento da instalação, obtiveram-se eficiências de combustão de carbono na ordem dos 75,2 – 89,2 %. Os RFA utilizados nos ensaios tinham uma granulometria média de 5,6 mm e 40,2 % de humidade. Flutuações na qualidade e alimentação do

combustível resultaram num aumento nas emissões de CO (> 1,6 % v/v, a 3,6 – 15 % v/v O<sub>2</sub>). As emissões de HCl, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, foram de 13000 ppm, 400 ppm e 1500 ppm, respectivamente, estando dependentes do excesso de ar, velocidade do gás, temperatura do leito e taxa de alimentação do combustível.

Apesar das várias tecnologias de valorização energética disponíveis para o tratamento dos RFA, actualmente a deposição em aterro deste tipo de resíduos continua a ser a opção tomada. Por outro lado, a maioria dos resíduos resultantes dos processos de valorização térmica, dado o seu nível de perigosidade, são igualmente depositados em aterro.

#### 2.2.4 DEPOSIÇÃO EM ATERRO

A deposição em aterro continua a ser a prática mais comum para a eliminação dos resíduos de fragmentação automóvel, de facto em muitos países é consideravelmente a opção mais rentável.

O aterro sanitário é um depósito controlado de resíduos sólidos no solo, que tem a preocupação de minimizar os danos à saúde e reduzir os impactes ambientais. Os aterros apresentam baixos custos de implantação e de operação, permitem o depósito dos resíduos de forma sanitariamente adequada, com drenagem de gases e colecta e tratamento dos líquidos gerados na degradação da matéria orgânica e possibilitam a drenagem de águas pluviais e o aproveitamento da energia contida nos gases gerados pela decomposição da matéria orgânica.

Os principais inconvenientes passam pela necessidade de grandes áreas adjacentes aos centros produtores de lixo, a influência das condições meteorológicas, a necessidade de drenagem e de tratamento dos percolados (gases e líquidos), a desvalorização das áreas, o perigo de existência de fugas e impregnação dos solos com consequente contaminação das águas subterrâneas e o facto de impossibilitar a recuperação dos materiais que podem ainda ser reaproveitáveis (recuperação do potencial energético e químico contido nos resíduos) [INR, 2007].

A entrada em vigor da **Directiva do Conselho 1999/31/CE**, de 26 de Abril de 1999 (relativa à deposição de resíduos em aterros) veio regulamentar a utilização dos aterros sanitários e prever medidas, processos e orientações que evitem ou reduzam tanto quanto possível os efeitos negativos sobre o ambiente, em especial a poluição das águas de superfície, das águas subterrâneas, do solo e da atmosfera, sobre o ambiente global, incluindo o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana, resultantes da deposição de resíduos em aterros durante todo o ciclo de vida do aterro. A directiva referida preconiza a

redução gradual do teor em matéria orgânica dos resíduos bem como das fracções combustíveis [Directiva 1999/31/CEE].

A transposição para o ordenamento jurídico português, da referida directiva, foi realizada pelo Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio. A deposição de resíduos em aterros constitui uma particular operação de gestão de resíduos que, em Portugal, encontra no Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 Setembro, ou Lei -Quadro dos Resíduos, as regras gerais do seu exercício [Decreto-Lei n.º 152/2002]. Deste modo e de acordo com a legislação supracitada (nacional e comunitária) os aterros podem ser classificados numa das seguintes classes:

- a) **Aterros para resíduos inertes** – só podem ser depositados os resíduos inertes (os resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas importantes) constantes da tabela n.º 1 do anexo III do Decreto-Lei n.º 152/2002, tais como resíduos de vidro, betão, tijolos, telhas e cerâmica, solo e pedras;
- b) **Aterros para resíduos não perigosos** – só podem ser depositados resíduos não abrangidos pela legislação de resíduos perigosos (Directiva do Conselho 91/689/CEE) e não assinalados na Lista Europeia de Resíduos – LER (Decisão da Comissão 2000/532/CE): resíduos urbanos, resíduos não perigosos e resíduos perigosos estáveis e não reactivos;
- c) **Aterros para resíduos perigosos** – destinam-se à deposição de resíduos perigosos (os abrangidos pela legislação de resíduos perigosos e os assinalados como tal na lista de resíduos) de acordo com os critérios de admissão estabelecidos no anexo III do Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 Maio;

Não obstante um determinado resíduo poder ser genericamente associado a cada uma das 3 classes atrás referidas, previamente à sua deposição em aterro dever-se-á conhecer, de forma a mais exacta possível, as suas propriedades gerais, a sua composição, lixiviabilidade e comportamento a longo prazo. Segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002, para serem admitidas em cada uma das classes de aterro, os resíduos e os seus eluatos deverão respeitar os valores especificados para os vários parâmetros constantes nas tabelas n.º 2 e 3 do Anexo III do referido diploma, os quais constituem valores máximos de admissibilidade para todas as classes de aterros, salvo no que se referem ao ponto de inflamação, cujos valores são mínimos. Sempre que sejam ultrapassados os valores limite fixados para os aterros de resíduos perigosos o resíduo deverá ser submetido a tratamento prévio à sua deposição.

A 19 de Dezembro de 2002, a Comissão da União Europeia estabeleceu, mediante a implementação **Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE**, os critérios específicos e/ou método de verificação e valores-limite a

utilizar na determinação da admissibilidade dos resíduos em cada classe de aterros, conforme estabelecido no artigo 16.º da Directiva 1999/31/CE.

Nas Tabelas 2.4, 2.5 e 2.6 encontram-se os critérios de admissão da análise sobre o resíduo e da análise sobre o lixiviado constantes no Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 Maio, bem como os valores-limite estipulados pela Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE para os resíduos e seus lixiviados a depositar em aterros para resíduos inertes, não perigosos e perigosos.

Mediante a análise dos dois diplomas (nacional e comunitário) relativos aos critérios de admissibilidade de resíduos em aterro verifica-se a existência de algumas discrepâncias, nomeadamente quanto ao tipo e números de parâmetros a avaliar, bem como os seus respectivos valores-limite.

Tabela 2.4 – Critérios de admissão da análise sobre o resíduo segundo o Decreto-Lei n.º152/2002.

Parâmetro	Unidade	Decreto-Lei n.º152/2002		
		Inertes	Não perigosos	Perigosos
Perda 105°C	(%)	65	65	65
Perda 50°C – perda 105°C	(%)	5	15	15
Ponto de inflamação	(°C)	55	55	55
Substâncias lipofílicas	(%)	0,5	4	10
Comp. Org. Vol. Hal	(%)	0,05	0,1	1
Comp. Org. Vol. Não Hal	(%)	0,15	0,3	3
Arsénio	(mg/kg)	250	2 000	-
Cádmio	(mg/kg)	50	1 000	-
Cobre	(mg/kg)	6 000	6 %	-
Crómio	(mg/kg)	3 000	5 %	-
Chumbo	(mg/kg)	2 000	5 %	-
Mercúrio	(mg/kg)	25	250	-
Níquel	(mg/kg)	2 000	5 %	-
Zinco	(mg/kg)	8 000	7,5 %	-

Tabela 2.5 – Critérios de admissão da análise sobre o resíduo segundo o Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE.

Parâmetro	Unidade	Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE		
		Inertes	Não perigosos	Perigosos
COT	mgC/kg	30 000	5 %	6 %
BTEX	mg/kg	6	-	-
PCB	mg/kg	1	-	-
Óleo mineral (C10 a C40)	mg/kg	500	-	-
HAP	mg/kg	a definir	-	-
CNA		-	deve ser avaliada	deve ser avaliada

COT – Carbono orgânico total; BTEX – Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno; PCB – Policlorobifenilos; HAP – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; CNA – Capacidade de Neutralização Ácida

Tabela 2.6 – Critérios de admissão da análise sobre o lixiviado segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002 e a Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE.

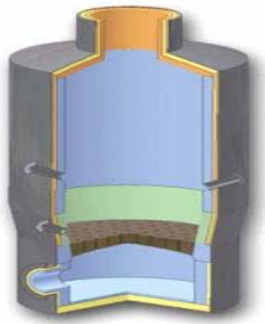
Parâmetro	Unidade	Decreto-Lei n.º152/2002			Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE		
		Inertes	Não perigosos	Perigosos	Inertes	Não perigosos	Perigosos
pH		$5,5 < x < 12$	$4 < x < 13$	$4 < x < 13$	-	$> 6,0$	-
Condutividade	mS/cm	$6 < y < 50$	-	100	-	-	-
Arsénio	mg/kg	1	5	10	0,5	2	25
Bário	mg/kg	-	-	-	20	100	300
Cádmio	mg/kg	1	2	5	0,04	1	5
Cobre	mg/kg	20	50	100	2	50	100
Crómio VI	mg/kg	1	1	5	-	-	-
Crómio Total	mg/kg	5	20	50	0,5	10	70
Mercurio	mg/kg	0,2	0,5	1	0,01	0,2	2
Molibdénio	mg/kg	-	-	-	0,5	10	30
Níquel	mg/kg	5	10	20	0,4	10	40
Chumbo	mg/kg	5	10	20	0,5	10	50
Antimónio	mg/kg	-	-	-	0,06	0,7	5
Selénio	mg/kg	-	-	-	0,1	0,5	7
Zinco	mg/kg	20	50	100	4	50	200
Fenóis	mg/kg	10	100	500	-	-	-
Fluoretos	mg/kg	50	250	500	10	150	500
Cloretos	mg/kg	5 000	50 000	100 000	800	15 000	25 000
Sulfatos	mg/kg	5 000	15 000	50 000	1 000	20 000	50 000
Nitratos	mg/kg	30	100	300	-	-	-
Amónio	mg/kg	50	2 000	10 000	-	-	-
Cianetos	mg/kg	1,0	5,0	10	-	-	-
AOX	mgCl/kg	3,0	15	30	-	-	-
Índice de fenol	mg/kg	-	-	-	1	-	-
COD	mg C/kg	400	1 000	2 000	500	800	1 000
SDT	mg/kg	-	-	-	4 000	60 000	100 000

COD- Carbono orgânico dissolvido; SDT – Sólidos dissolvidos totais; AOX - Compostos organoclorados;

O diploma nacional estabelece critérios para os resíduos e para os seus lixiviados calculados com proporções líquido/sólido (L/S) iguais a 10 L/kg enquanto o diploma comunitário estabelece valores-limite para os lixiviados calculados com base em relações de líquidos para sólidos de 2 L/kg e 10 L/kg para libertação total e ensaio de percolação com proporções líquido/sólido de 0,1L/kg.

Analisando os valores apresentados na tabela 2.6 verifica-se que não existe uma harmonização entre estes. De facto, os valores-limite dos lixiviados relativos aos parâmetros de avaliação dos resíduos para deposição em aterros para resíduos inertes estipulados pelo diploma nacional são consideravelmente mais elevados do que os valores estabelecidos pela legislação comunitária, verificando-se a situação inversa para os valores-

limite dos lixiviados de resíduos para deposição em aterro para resíduos perigosos (é exceção o teor em cloretos).



## SISTEMAS DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

### 3.1 INTRODUÇÃO

Apesar da existência de várias tecnologias de combustão, neste capítulo dar-se-á ênfase apenas ao sistema de combustão em leito fluidizado, por ser aquele que será utilizado no decorrer do trabalho experimental, bem como aos produtos resultantes deste tipo de tecnologia, nomeadamente poluentes gasosos e cinzas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS

Neste processo, a combustão ocorre num leito, normalmente de areia, o qual é mantido em turbulência pela introdução de ar, conferindo ao leito a aparência e algumas propriedades de um líquido borbulhante. Esta turbulência promove a rápida mistura entre os vários sólidos que se introduzem no leito e assegura a uniformização da temperatura em toda a extensão do leito, bem como as elevadas transferências de calor permitindo obter boas condições de combustão [Chandler et al., 1997].

Os sistemas de Combustão em Leito Fluidizado (CLF) compreendem, essencialmente, uma câmara de combustão (reactor) na qual se desenrola a combustão. As câmaras podem exibir várias dimensões e formatos (paralelepípedicas, cilíndricas, cónicas ou prismáticas). As temperaturas são mantidas, em geral, entre os 650 °C e os 950 °C, mediante arrefecimento com permutadores de calor. Nestes sistemas podem distinguir-se as seguintes zonas [Lopes, 2002]:

- Caixa de distribuição de ar (*Windbox*) – para estabilização e pré-mistura de ar e gases combustíveis;
- Leito – provido de um sistema de distribuição de ar de fluidização ou ar primário que suporta o material do leito (geralmente areia, mas também podem ser incorporados outros materiais como o calcário, alumina ou material cerâmico);
- Coluna livre acima do leito (*Freeboard*) – constitui a zona de menor densidade de sólidos, dependendo do tipo de sistema. Nesta zona pode efectuar-se a admissão de ar secundário (estagiamiento de ar);

- Topo ou parte superior – através da qual se dá o escoamento de gases de combustão, podendo estar ligado a uma câmara secundária, a sistemas de recuperação de energia ou a sistemas de ciclones para remoção de partículas elutriadas e cinzas e eventual recirculação destas ao leito.

Os tipos de comportamento dum leito fluidizado dependem das características hidrodinâmicas do leito, as quais são condicionadas não só pela velocidade superficial como também pelo tipo de partículas (densidade, forma e dimensão). Existem fundamentalmente dois tipos de sistemas CLF, os estacionários e os circulantes (Figura 3.1).

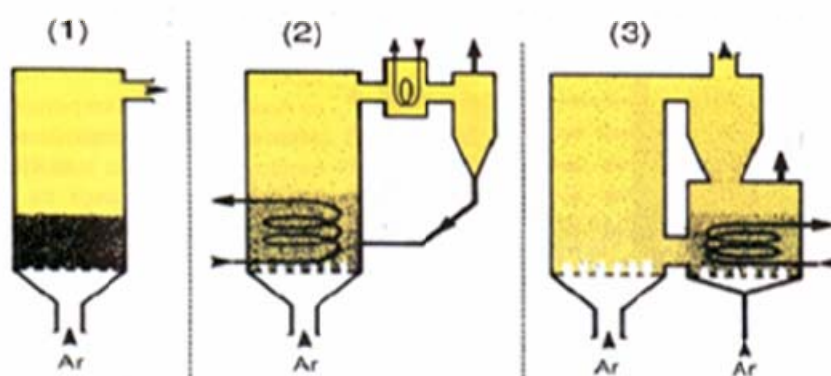


Figura 3.1 – Principais regimes de combustão em Leito Fluidizado: (1) Leito Fluidizado Fixo; (2) Leito Fluidizado Borbulhante; (3) Leito Fluidizado Circulante [Abelha, 2004].

Os sistemas estacionários usam velocidades de ar de fluidização entre 0,9 m/s e 3,1 m/s, funcionando em geral à pressão atmosférica. Estes sistemas podem funcionar em regime borbulhante ou em regime turbulento consoante o número de fluidização (relação entre a velocidade de fluidização e a velocidade mínima de fluidização). Os regimes borbulhantes apresentam números de fluidização inferiores a 2 e os turbulentos apresentam números de fluidização superiores a 2 [Saxena et al., 1994]. As temperaturas de combustão nos sistemas borbulhantes situam-se entre os 760 – 845 °C na região do leito podendo atingir os 982 °C na região da coluna livre acima do leito [Tillman, 1994].

Os sistemas circulantes utilizam velocidades de fluidização maiores, entre 4,6 m/s e 9,1 m/s ocorrendo a recirculação contínua de partículas ao leito [Saxena et al., 1994]. Neste caso, não existe uma zona definida de leito, mas sim zonas de diferentes densidades de partículas. As temperaturas de combustão nos sistemas circulantes rondam os 845 °C quando se utiliza carvão como combustível mas podem operar na gama dos 982 °C quando são utilizados resíduos perigosos como combustíveis [Tillman, 1994].

Os sistemas CLF podem funcionar à pressão atmosférica ou a pressões mais elevadas, denominando-se neste caso por sistemas pressurizados.



Os combustíveis sólidos podem ser alimentados de diversas formas, dependendo da sua granulometria, mediante alimentador pneumático, mecânico ou por gravimetria [Chandler et al., 1997]. Para material muito fino ( $< 6$  mm) pode efectuar-se alimentação pneumática pelo fundo do leito, para granulometrias entre 10 mm e 50 mm pode efectuar-se no leito, acima deste ou mesmo em zonas superiores do corpo ou pelo topo do reactor [Lopes, 2002]. Os elevados tempos de residência dos combustíveis no leito, contribuem para a melhoria da eficiência de combustão dos materiais mais difíceis. A combustão em sistemas de leito fluidizado envolve vários fenómenos. Quando uma partícula é injectada no leito aquecido perde humidade por secagem e redução de diâmetro seguido muitas vezes de encolhimento, posteriormente o processo de aquecimento é responsável pela libertação da matéria volátil (orgânica ou inorgânica) da matriz sólida da partícula; as partículas remanescentes de resíduo carbonoso compostas essencialmente por carbono e cinzas entram em ignição e sofrem combustão mediante reacções heterogéneas com o oxigénio [Tarelho, 2001; Ravelli et al, 2007]; a oxidação das partículas de resíduo carbonoso ocorre essencialmente quando estas se encontram submersas no leito [Tillman, 1994]. O fluxograma reaccional da combustão de resíduos sólidos encontra-se esquematizado na Figura 3.2.

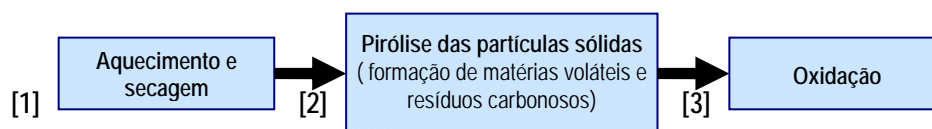


Figura 3.2 – Fenómenos que ocorrem durante a combustão de resíduos sólidos em sistemas de Leito Fluidizado.

Na Figura 3.3 referem-se as reacções que ocorrem em cada uma das fases do fluxograma referido na figura anterior.

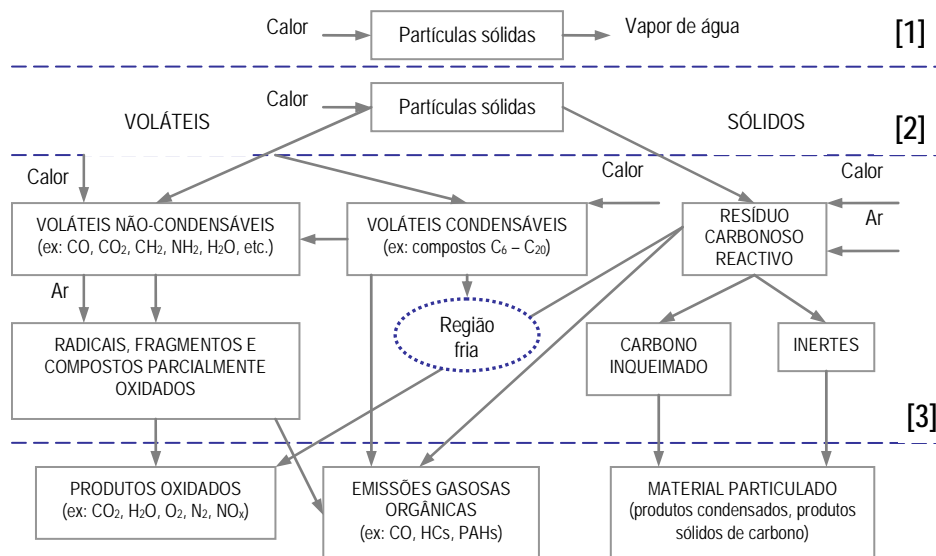


Figura 3.3 – Processos reaccionais que ocorrem durante a combustão de resíduos sólidos.

A combustão em Leito Fluidizado apresenta algumas vantagens em relação aos outros sistemas de combustão. Na literatura sobre este tema são frequentemente referidas as suas mais-valias [Tillman, 1994; Chandler et al., 1997; Lind, 1999; Béer, 2000; Tarelho, 2001; Scala et al., 2004]:

- Boa mistura de sólidos
- Grande área superficial das partículas exposta ao fluido
- Altas taxas de transferência massa e calor entre a fase sólida e a fase gasosa
- Coeficientes de transferência de calor elevados permitindo operar com permutadores mais compactos
- Permite a libertação de elevados fluxos de energia térmica, até 3 MW/m<sup>2</sup> de área do leito, possibilitando instalações mais compactas
- Condições isotérmicas axialmente e radialmente permitindo um controlo de operação simples e fiável
- Grande inércia térmica (devido à presença de grandes quantidades de material inerte no leito) que amortece flutuações de temperaturas devido a reacções fortemente exotérmicas
- Permite a adição de adsorventes de SO<sub>2</sub> directamente no leito
- Baixa temperatura de operação na gama 800 – 900 °C permitindo maximizar a eficiência dos adsorventes de SO<sub>2</sub>, reduzir simultaneamente as emissões de NO<sub>x</sub>, minimizar os problemas relacionados com as cinzas (aglomerações, incrustações, deposições) e ainda poupar no tipo de material de construção
- Apresenta grande flexibilidade em relação ao tipo de combustível com que pode operar, permitindo a operação com combustíveis de teor elevado de cinzas e humidade
- Não requer a pulverização do combustível, pelo que apresenta custos de preparação do combustível mais baixos

Todavia, algumas desvantagens ou limitações têm sido apontadas a esta tecnologia:

- Possível erosão das superfícies de transferência de calor e dos componentes que suportam os sólidos, por abrasão
- Dificuldade de descrever matematicamente o fluxo de gases, dado o desvios ao comportamento de reactor tipo pistão
- Sólidos muito friáveis sofrem bastante atrito e são elutriados nos gases de combustão
- Alguns combustíveis produzem cinzas com temperaturas de fusão baixas (700 – 800 °C) provocando aglomerações no leito levando à desfluidização
- Emissões mais elevadas de N<sub>2</sub>O, devido à operação a temperaturas mais baixas. Este gás é considerado como potencial destruidor da camada de ozono e tem elevado potencial de efeito de estufa
- Maior necessidade de potência associada aos ventiladores de ar devido à queda de pressão registada na placa distribuidora de ar e no próprio leito

Apesar das desvantagens, que tecnicamente podem ser eliminadas, ou pelo menos, minimizadas, as suas vantagens em termos de flexibilidade e eficiência de utilização de combustíveis mais difíceis de transformar, como é o caso de alguns resíduos, tornam esta técnica bastante atractiva.

### 3.3 FORMAÇÃO DE POLUENTES GASOSOS EM SISTEMAS DE CLF

Da combustão de resíduos sólidos resultam gases com teor variável em  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , óxidos de azoto ( $NO + NO_2 = NO_x$  e  $N_2O$ ),  $SO_2$ ,  $Cl_2$  e  $HCl$ . A combustão incompleta pode ainda originar emissões de  $CO$ , de compostos orgânicos voláteis (COV) e emissões de carbono não queimado presente nas partículas das cinzas. Existe ainda a possibilidade de emissão de outros poluentes como é o caso de metais pesados e compostos orgânicos persistentes (como por exemplo dioxinas, furanos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) [Brereton, 1996; Reijnders, 2005]. A presença deste tipo de poluente no combustível condiciona grandemente a sua emissão atmosférica.

O comprovado efeito adverso no ambiente dos poluentes gasosos levou à limitação das suas emissões mediante legislação própria. Assim e de forma a preconizar um elevado nível de protecção do ambiente e da saúde humana, a **Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2000/76/CE**, de 4 de Dezembro de 2000, cuja transposição para o direito interno foi assegurada pelo **Decreto-Lei n.º 85/2005**, de 28 de Abril, visa o estabelecimento e a manutenção rigorosa de condições de exploração, requisitos técnicos, valores limites de emissão e condições de monitorização para as instalações de incineração e de co-incineração de resíduos perigosos e não perigosos. A directiva comunitária referida insere-se no âmbito do controlo integrado de poluição (IPPC – Directiva 96/61/CE), abrange todos os processos de tratamento térmico, quer se tratem de processos oxidativos, gaseificação, pirólise ou tratamento por plasma e aplica-se tanto a resíduos perigosos como a não perigosos (revogando as directivas 89/369/CEE, 84/429/CEE, 94/67/CE) [Directiva 2000/76/CE].

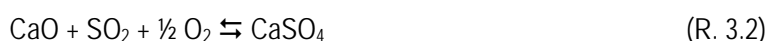
No que diz respeito às emissões de poluentes gasosos os sistemas de CLF apresentam particularidades que permitem diminuir as emissões de  $SO_2$ ,  $NO_x$  e  $HCl$  (ou outros compostos halogenados).

#### 3.3.1 ÓXIDOS DE ENXOFRE

Abelha (2004) refere que durante a queima do combustível o enxofre é libertado como  $SO_2$  e em menor escala como  $SO_3$  podendo ser encontradas quantidades vestigiais de  $H_2S$ ,  $COS$  e  $CS_2$ . A quantidade de  $SO_2$  libertada depende directamente do teor em S no combustível pelo que é possível efectuar a dessulfurização dos gases de combustão mediante utilização de adsorventes na zona de combustão, sendo o mais usado o

calcário, embora se possam usar de igual forma dolomites e caulinos. O cálcio livre presente nas cinzas do combustível pode, em condições de leito fluidizado, agir como adsorvente e fixar o enxofre como  $\text{CaSO}_4$ . Todavia, a quantidade formada é demasiado pequena para satisfazer os requisitos legais de emissão.

A captação do  $\text{SO}_2$  com calcário, composto essencialmente por  $\text{CaCO}_3$ , envolve primeiro a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  e a sua posterior sulfatação a  $\text{CaSO}_4$  [Anthony et al., 2001]:



A reacção do  $\text{SO}_2$  e o  $\text{CaO}$  pode envolver passos intermédios, com prévia oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  seguida de sulfatação do  $\text{CaO}$  [Anthony et al., 2001]. A eficiência da retenção do  $\text{SO}_2$  encontra-se dependente da qualidade e granulometria do calcário usado, bem como da temperatura e tempos de residência. Uma vez que o  $\text{CaSO}_4$  tem um volume consideravelmente superior ao do  $\text{CaO}$ , dá-se um esgotamento da capacidade de retenção superficial das partículas de  $\text{CaO}$  pelo que geralmente usam-se proporções molares de  $\text{Ca/S}$  entre 2,5 e 5,0 para sistemas borbulhantes e 1,5 a 2,5 para sistemas circulantes [Lopes, 2002].

O estudo efectuado por Abelha et al. (2005) revelou que as emissões gasosas resultantes da combustão de RFA em CLF não ultrapassaram os valores-limite estipulados na legislação nacional. De facto, os autores verificaram que os teores em  $\text{SO}_2$  eram significativamente baixos tendo sido libertados para a atmosfera apenas 10 – 15 % do enxofre total.

O  $\text{SO}_2$  é um gás irritante para as mucosas dos olhos e vias respiratórias, podendo ter, em concentrações elevadas, efeitos agudos e crónicos na saúde humana, especialmente ao nível do aparelho respiratório e consequentemente aparelho cardiovascular. Em contacto com a humidade do ar, o  $\text{SO}_2$  e o  $\text{SO}_3$  sofrem oxidação e convertem-se em ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), respectivamente, contribuindo desta forma, para a formação de chuvas ácidas responsáveis pela acidificação das águas e dos solos e pela ocorrência de lesões nas plantas.

### 3.3.2 ÓXIDOS DE AZOTO

As emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$  durante a combustão em leito fluidizado resultam quase exclusivamente da oxidação do azoto presente no combustível (N-combustível), bem como dos parâmetros operatórios, como por exemplo a temperatura, o excesso de ar e o estagiamento de ar, bem como das propriedades do próprio combustível [Gulyurtlu, 1995; Abelha, 2004].

O processo de formação/redução dos óxidos de azoto é relativamente complexo e para ele contribui um número elevado de reacções homogéneas e heterogéneas que geralmente são favorecidas pelo aumento da temperatura e do excesso de ar.

Chandler et al. (1997) atribuem a formação de  $\text{NO}_x$  a dois mecanismos: oxidação do N-combustível e a combinação do azoto e oxigénio atmosféricos a elevadas temperaturas ( $\text{NO}_x$ -térmico). A conversão do N-combustível depende da razão ar/combustível, da quantidade de azoto presente no combustível e da sua estrutura química, da temperatura, da razão carbono fixo/matéria volátil, entre outros factores. As reacções de formação do  $\text{NO}_x$  térmico estão fortemente dependentes da temperatura uma vez que este é formado pela combinação de radicais das duas espécies. Abelha (2004) e Obernberger et al. (2006) referem nos seus trabalho que a formação de  $\text{NO}_x$  por este mecanismo é desprezável para temperaturas abaixo dos 1300 °C assumindo importância relativa crescente com o aumento da temperatura.

Em leito fluidizado as temperaturas situam-se normalmente no intervalo 800 – 900 °C, pelo que a formação de  $\text{NO}_x$  se encontra associada apenas ao azoto do combustível.

O  $\text{NO}_2$  é um gás acastanhado facilmente detectável pelo odor, muito corrosivo e um forte agente oxidante. Consoante a sua concentração no ar e a duração da exposição o  $\text{NO}_2$  pode provocar lesões, reversíveis ou irreversíveis, nos brônquios e nos alvéolos pulmonares podendo também aumentar a reactividade a alérgenos de origem natural. Em doses elevadas pode provocar edema pulmonar e em concentrações mais fracas, bronquite crónica e enfisemas [MA, 1998].

A maioria dos  $\text{NO}_x$  convertem-se, numa última fase e em contacto com a água, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) e seus respectivos sais contribuindo para a acidificação dos solos e das águas, o envelhecimento das florestas e a nitrificação excessiva dos solos. Conjuntamente com os compostos orgânicos voláteis (COV) e na presença de radiação solar, os óxidos de azoto são ainda responsáveis pela formação de oxidantes fotoquímicos, entre os quais se destaca o ozono ( $\text{O}_3$ ) troposférico (altamente tóxico) responsável pelo nevoeiro fotoquímico.

O  $\text{N}_2\text{O}$  é um gás considerado hilariante e narcótico em elevada concentração. Possui um elevado tempo de vida e constitui um dos gases responsáveis pelo efeito de estufa.

O controlo das emissões de  $\text{NO}_x$  pode ser feito por limitação da formação durante a própria combustão, por processos de desnitrificação dos gases de combustão ou por sistemas combinados de dessulfurização e desnitrificação simultâneos. Chandler et al. (1997) descrevem algumas técnicas para o controlo de emissões de  $\text{NO}_x$ .

### 3.3.3 HALOGÉNEOS

Dos vários halogéneos o Cl é o que maior importância assume dada a sua maior abundância, embora em resíduos, o Br e o F possam também ser importantes. Os compostos halogenados presentes nos resíduos são um dos principais factores que conduzem à formação de dioxinas e HCl. A formação de HCl durante a combustão de resíduos deve-se fundamentalmente à presença de compostos orgânicos clorados nos combustíveis (por exemplo PVC – Policloreto de Vinilo), embora também se possa dever à presença de compostos inorgânicos clorados (como por exemplo, o NaCl) [Kobyashi et al., 2005].

O Cl presente nos combustíveis, quer em associação orgânica, quer inorgânica, forma predominantemente HCl em condições de combustão, embora possam permanecer menores quantidades associadas às cinzas, como substituições isomórficas em sulfatos, fosfatos e silicatos, cloretos metálicos ou adsorvidos no material carbonoso não queimado [Vassilev et al., 2000].

A remoção de HCl em sistemas de CLF é possível mediante a adição de CaO, embora as temperaturas ideais se situem entre os 600 – 650 °C, pelo que geralmente as retenções no leito são baixas. Segundo Liu et al. (2000), a dificuldade de captação de Cl, para temperaturas mais elevadas, pode estar relacionada com a perda de actividade do adsorvente, dado que o CaCl<sub>2</sub> funde a cerca de 780 °C, além de que a temperaturas elevadas o HCl é convertido a Cl<sub>2</sub> dificultando a sua retenção. Os autores referem igualmente que a reacção entre o CaO e o HCl não depende apenas da temperatura, mas também da concentração de HCl nos gases de combustão (a eficiência da retenção aumenta quando se atingem concentrações entre os 500 – 1500 ppm de HCl).

O ácido clorídrico é um gás altamente corrosivo e pode provocar inúmeras consequências nas mais diversas superfícies. Possui um papel muito importante no desenvolvimento de chuvas ácidas e consequentemente na acidificação de solos e águas.

### 3.3.4 DIOXINAS / FURANOS

A maioria dos mecanismos propostos para explicar a formação de compostos de dibenzo-p-dioxinas-policlorados (PCDDs) e compostos de dibenzo-p-furanos-policlorados (PCDFs), designados por PCDD/Fs, durante a combustão de resíduos envolve precursores químicos similares, como por exemplo os clorofenóis, que podem resultar da combustão incompleta. Estudos laboratoriais demonstraram que as transições de iões metálicos como o Cu e o Fe são capazes de catalisar as reacções de formação dos PCDD/Fs e podem ter lugar nas partículas das cinzas volantes [Liu et al., 2000; Sakai et al., 2007]. As moléculas orgânicas podem

ser adsorvidas pelas cinzas volantes, presentes nos gases de combustão, e serem convertidas em PCDD/Fs. A formação de  $\text{Cl}_2$  parece ter um papel controlador na produção dos PCDD/Fs [Liu et al., 2000].

Um das estratégias estudadas para a redução das emissões de PCDD/Fs é a utilização de compostos de enxofre e azoto como inibidores. A adição de carvão, com elevado conteúdo de enxofre, como combustível secundário permite suprimir a formação de compostos orgânicos clorados [Liu et al., 2000].

As dioxinas e furanos são compostos invisíveis, inodoros e bioacumuláveis, que possuem efeitos teratogénicos e mutagénicos. São potentes causadores de cancro e estão associados a efeitos crónicos no sistema imunitário, desenvolvimento de alterações sexuais, problemas reprodutivos femininos e masculinos, diabetes, toxicidade orgânica e efeitos no crescimento e desenvolvimento dos seres vivos. A toxicidade das dioxinas advém do facto de serem insolúveis em água e, conseqüentemente, não serem eliminadas do organismo através dos rins. Ficam, por outro lado, muito facilmente retidas nas gorduras e, como tal, podem aparecer em concentrações elevadas no leite materno [Gomes, 2001].

### **3.4 FORMAÇÃO DE CINZAS E TRANSFORMAÇÕES DOS METAIS PESADOS NA COMBUSTÃO**

Os resíduos sólidos resultantes do processo de combustão denominam-se por cinzas. São geralmente gerados vários fluxos, dependendo do sistema de combustão e extracção de cinzas, bem como das características da matéria mineral. Em geral, distinguem-se duas fracções de cinzas: as cinzas de fundo e as cinzas volantes. Estes fluxos de cinzas apresentam características granulométricas diferentes assim como propriedades físicas e químicas distintas [Chandler et al., 1997].

As cinzas de fundo, vulgarmente designadas de escórias (nos sistemas de CLF estas cinzas são denominadas de cinzas de leito), apresentam granulometrias elevadas e em gamas mais ou menos amplas. Contêm elementos litofílicos de baixas pressões de vapor (como por exemplo o silício e o alumínio) [Chandler et al., 1997]. As cinzas volantes podem individualizar-se em várias classes, nomeadamente cinzas de caldeira e cinzas de tratamento de gases (de ciclones, de precipitador electrostático, de filtro ou outras) apresentando, geralmente, granulometrias pequenas e baixas densidades [Lopes, 2002]. Para além destas, há ainda a considerar as cinzas volantes dos efluentes dos sistemas de combustão, sendo estas as que maiores riscos ambientais acarretam; dada a sua dispersão no ambiente são facilmente inaladas através do sistema respiratório causando inúmeros problemas de saúde (estas partículas encontram-se, muitas vezes, enriquecidas em compostos tóxicos) [Lind, 1999].

As cinzas formadas nos processos de combustão incluem essencialmente os constituintes minerais contidos nos combustíveis no estado original ou transformados noutras fases ou noutros compostos. Essencialmente, são constituídas por Si, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti, S, P, Cl. Estes elementos podem encontrar-se sob diversas formas influenciando o comportamento lixiviante das cinzas [Chandler et al., 1997], destacando-se a sílica, o quartzo, as pirites, as argilas, os carbonatos, os óxidos, os oxihidróxidos, os sulfatos, os fosfatos e os cloretos [Lopes, 2002]. Os minerais podem encontrar-se associados à matéria orgânica (inclusões minerais) ou então como minerais externos [Buhre et al., 2006].

Os principais mecanismos responsáveis pela formação de cinzas encontram-se esquematizados na Figura 3.4. Estes mecanismos encontram-se estudados principalmente em cinzas de combustão de carvão [Lind, 1999; Buhre et al., 2006], biomassa [Kaer et al., 2006], RSU [Tillman, 1994; Chandler et al., 1997].

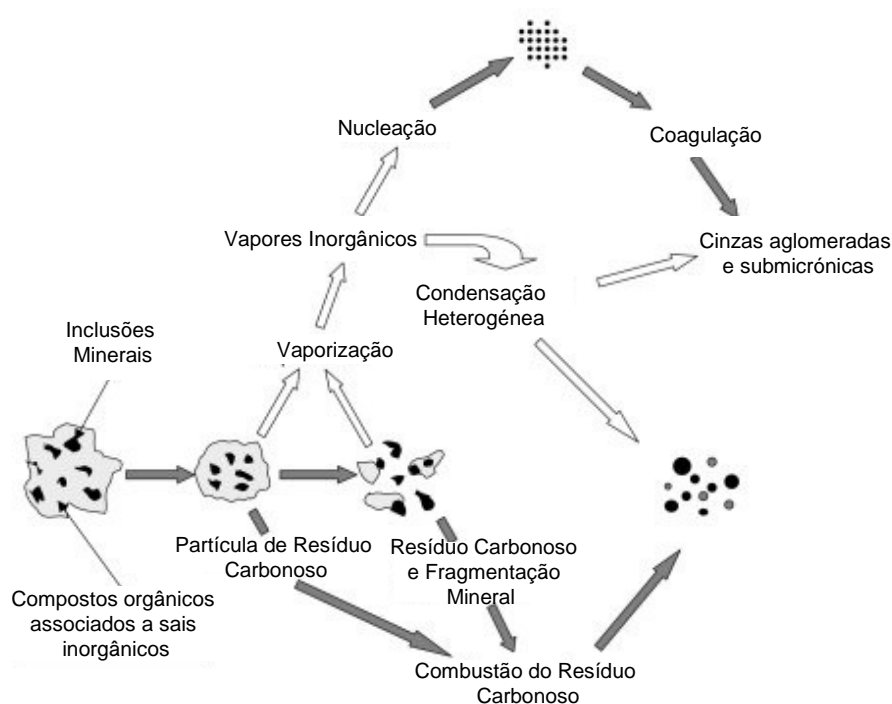


Figura 3.4 – Mecanismos de formação de cinzas durante a combustão de Resíduos [Kaer et al., 2006].

Segundo Buhre et al. (2006), geralmente, a granulometria, a morfologia e a densidade das partículas de cinzas é condicionado pelo tipo de processo de formação associado; deste modo as partículas supermicrônicas (diâmetros compreendidos entre os 1 – 100  $\mu\text{m}$ ) formam-se mediante processos de coalescência das inclusões minerais e da fragmentação dos minerais externos, bem como de fragmentação das partículas de resíduo carbonoso e as partículas submicrônicas (diâmetros inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ) têm origem, principalmente, em fenómenos de vaporização e consequente condensação e nucleação da matéria inorgânica (vapores metálicos). A volatilização é favorecida por temperaturas elevadas e atmosferas



redutoras, mesmo os elementos mais refractários como por exemplo o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  podem sofrer volatilização nestas condições [Lind, 1999].

Em sistemas de CLF, a temperaturas moderadas, alguns minerais deverão permanecer relativamente inalterados, tal como a sílica, a alumina e os silicatos. No entanto, podem verificar-se alterações mais ao nível da superfície, alteração de fases e substituições isomórficas. Outros minerais, pertencentes à família das argilas sofrem processos de desidratação e desidroxilação, podendo ocorrer transformações de fases. Os carbonatos sofrem calcinação, libertando  $\text{CO}_2$  e formando óxidos, os sulfuretos e as pirites são oxidados formando sulfatos mais ou menos instáveis (ou óxidos e  $\text{SO}_2$ ). Os óxidos, os sulfatos e os fosfatos, poderão sofrer transformações físico-químicas e interactuar entre si [Lopes, 2002]. Os sulfatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são bastante estáveis, sendo esta a razão pela qual são usados compostos de Ca (calcário) e Mg (dolomite), para a captação de enxofre em sistemas CLF.

Lopes (2002) referiu no seu trabalho vários mecanismos para as transformações dos metais pesados nos processos de combustão, os quais poderão ser mais ou menos adequados, dependendo do sistema específico: retenção nos sólidos ou cinzas de fundo, transporte com as partículas nos gases de combustão (dependentes da quantidade e da natureza da matéria mineral existente nos combustíveis), volatilização com ou sem condensação; explosão de cenosferas, reacção química com espécies gasosas, adsorção física ou química nas partículas volantes, encapsulamento e vitrificação.

Nos sistemas de CLF os metais são capturados nos produtos sólidos da combustão; as concentrações e quantidades de metais emitidos para a atmosfera são muito baixas como consequência do processo de combustão (baixas temperaturas nos leitos fluidizados em comparação com as temperaturas de volatilização dos metais e a elevada eficiência dos filtros de mangas utilizados na captura do material particulado) [Tillman, 1994]. Todavia, a divisão de metais entre os diferentes fluxos de emissão é denominada de fraccionamento [Trouvé, et al., 1998].

O conhecimento do comportamento de volatilização e condensação das várias espécies de metais pesados nos sistemas de combustão é fundamental na avaliação da sua toxicidade, uma vez que a sua toxicidade depende da especiação dos elementos [Trouvé et al., 1998; Sørum et al., 2003]. Sørum et al. (2003) investigaram a influência de vários parâmetros operacionais (razão ar/combustível e temperatura) e várias composições de RSU (razão cloro/metal) na volatilização e especiação química de vários metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) durante a combustão num sistema de grelha recorrendo a cálculos termodinâmicos. Os resultados do seu estudo mostraram que para temperaturas compreendidas entre 675 – 1325 °C e sob condições redutoras e oxidantes na grelha, o Cd, Hg e o Pb são completamente volatilizados, sob a forma de Cd (g), Hg (g) e Pb (g),  $\text{PbCl}$  (g),  $\text{PbCl}_2$  (g) e PbS (g). Contudo, o Cr apresentou elevada

estabilidade na fase sólida (sob a forma de  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) em toda a gama de temperaturas. A volatilidade das espécies referidas não mostraram qualquer relação com os factores em estudo, ao contrario do As, Cu, Ni e Zn.

Trouvé et al. (1998) avaliaram o comportamento de alguns metais pesados (Ba, Cu, Pb e Zn) durante a incineração de RFA a 848 °C e 1098 °C. Verificaram que a presença de cloro aumenta a fracção gasosa das espécies metálicas formadas (à excepção do Ba). Por outro lado, o hidrogénio na presença de cloro tende a limitar as espécies metálicas gasosas uma vez que a formação de HCl é preferencial sobre as outras espécies. O Cu e o Ba não volatilizam durante a incineração de resíduos, permanecendo retidos na matriz das cinzas. O Pb é altamente volátil sendo encontrado quase na sua totalidade na fase gasosa. O Zn mostrou um fraccionamento idêntico nas fases sólidas e gasosas.

Ao contrário do carvão e RSU a repartição dos metais pesados nos processos de combustão de RFA ainda não se encontra muito aprofundada. A Tabela 3.1 apresenta os teores em metais pesados presentes nos resíduos sólidos produzidos na incineração de RFA reportados por Lee (2007). O autor referiu que a concentração em Cu nas cinzas de fundo era muito superior aos teores encontrados em cinzas de fundo de sistemas de incineração de RSU e ainda que o Pb contido nos RFA sofreu volatilização durante a combustão pelo que a sua concentração nas cinzas de fundo é inferior a 600 mg/kg.

Tabela 3.1 – Composição de resíduos produzidos na incineração de RFA [Lee, 2007].

Elemento	Cinzas de fundo	Cinzas de ciclone	Cinzas de caldeira	Cinzas de Tratam. de gases	Cinzas de filtro de mangas
As	10,7–12,3	12	38,4	10,7	20,4
Cd	< 1,0	7,0	110	16,0	105
Cr	11,4 – 12,1	9,7	10,2	6,5	5,4
Pb	540 – 600	1400	12000	4700	9600
Cu	27000 – 34000	2800	3400	1200	4600
Cl	6100 – 6700	580	8500	156000	243000

Yoshiie et al. (2002) reportaram a composição química das cinzas volantes resultantes da combustão de RFA em sistemas CLF (Tabela 3.2) e compararam-na com as cinzas volantes de combustão de RDF. Os resultados mostraram uma vez mais, que os conteúdos em metais pesados, especialmente em Cu, Zn e Pb são mais elevados do que nas cinzas de RDF. Os teores em Fe também são mais elevados mas os conteúdos em constituintes alcalinos e fósforo são mais baixos.

Tabela 3.2 – Composição química de cinzas volantes de sistemas de CLF [Yoshiie et al., 2002].

Cinzas volantes de um sistema de CLF			
Elementos Maioritários		Metais pesados	
SiO <sub>2</sub>	18,7	Zn	8290
CaO	28,0	Cu	18300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	Mo	353
MgO	1,74	Pb	4080
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,23	Cr	230
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% 0,00	Ni	977
TiO <sub>2</sub>	2,30	Sn	455
Na <sub>2</sub> O	0,96	Cd	14
K <sub>2</sub> O	0,24		
S	0,74		
Cl	4,91		

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS E RESÍDUOS

Um dos maiores problemas inerentes às estratégias de gestão e tratamento dos resíduos baseia-se na potencial contaminação dos recursos aquáticos e do solo mediante a lixiviação de sais e metais presentes nos resíduos e nas cinzas resultantes dos processos de valorização térmica. Deste modo, é importante que se efectuem estudos de caracterização físico-química dos resíduos e cinzas a fim de avaliar a sua toxicidade ambiental e definir possíveis vias de tratamento/imobilização.

#### 3.5.1 LIXIVIAÇÃO

A lixiviação consiste na mobilização, extracção ou lavagem dos constituintes solúveis contidos numa fase sólida por contacto com um solvente. O processo ocorre naturalmente no ecossistema terrestre, mediante a exposição dos materiais/resíduos com as águas pluviais e/ou outros fluxos hídricos [Sloot, et al., 1997]. A lixiviação é um fenómeno de extrema importância nos aterros sanitários pelo que é usado como critério de classificação de resíduos em classes de perigosidade segundo a Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE.

A lixiviação trata-se, deste modo, de um parâmetro com importantes repercussões económicas e ambientais pelo que é necessário definir claramente as metodologias a usar para o seu estudo. Segundo Sloot et al. (1997) existem várias metodologias de estudo da lixiviação, nomeadamente: Ensaio de Extracção (extracção com agitação, extracção estática, extracção química sequencial, extracção incremental) e Ensaio Dinâmico (extracção descontínua em série, extracção com circulação e extracção por percolação em coluna ou em lisímetros).

A escolha dos ensaios de lixiviação é condicionada pelas características dos sólidos em estudo, nomeadamente as suas dimensões e permeabilidade, bem como pelo tempo, meios e quantidade de amostra disponível e ainda pelo objectivo do estudo [Lopes, 2002]. Os ensaios de lixiviação aplicados a aos mais variados tipos de resíduos permitem obter informação sobre a libertação de componentes específicos sob condições de referência ou sob condições que procuram simular as condições de campo (como por exemplo deposição em aterro). Estes estudos permitem construir modelos matemáticos de modelação termodinâmica contribuindo para a compreensão dos mecanismos de lixiviação através da identificação das fases sólidas que controlam o processo de lixiviação, bem como os fenómenos responsáveis pela alteração dos equilíbrios previsíveis, nomeadamente os efeitos de complexação e de adsorção [Chandler et al., 1997; Slood, et al., 1997].

A fim de abordar convenientemente o fenómeno da lixiviação é necessário definir alguma nomenclatura relativa ao sistema de lixiviação; deste modo, o resíduo constitui a fase sólida e o solvente o lixiviante; os elementos constituintes da fase sólida que sofrem mobilização para o solvente constituem o soluto e o sistema soluto/solvente é denominado lixiviado. A razão Líquido/Sólido (L/S) é definida como a razão entre a quantidade de lixiviante que esteve em contacto com uma determinada quantidade de resíduo (L – volume (L) e S – massa de resíduo seco (kg)). Na Figura 3.5 encontra-se representado o sistema de lixiviação.

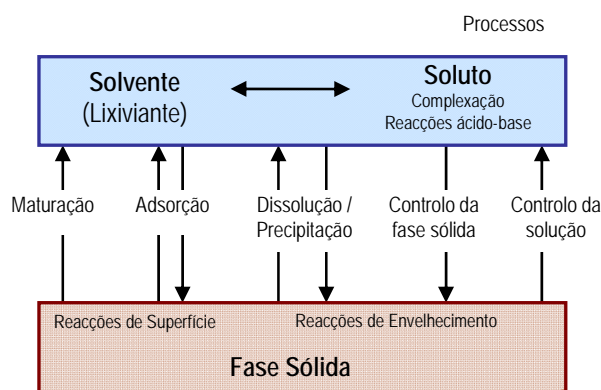


Figura 3.5 – Sistema de Lixiviação [Chandler et al., 1997].

Se o soluto está uniformemente distribuído pelo sólido, o material perto da superfície será dissolvido em primeiro lugar, restando um resíduo sólido com uma estrutura porosa. O solvente terá então que penetrar nesta camada antes de atingir o soluto. O processo torna-se assim mais difícil e a velocidade de extracção irá diminuir. Se o soluto constituir uma proporção muito elevada do sólido, a estrutura porosa pode quebrar-se quase imediatamente originando um depósito de resíduo finamente dividido e o acesso do solvente ao soluto não será impedido. Geralmente no processo podem considerar-se três etapas fundamentais: mudança de fase (do soluto ao dissolver-se no solvente), difusão (do soluto no solvente através dos poros do sólido

para a superfície das partículas) e transferência (do soluto da camada em contacto com as partículas para o seio da solução).

### 3.5.1.1 FACTORES QUE INFLUENCIAM OS MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO

Os mecanismos envolvidos nos fenómenos de lixiviação de cinzas de combustão e RFA são extremamente complexos em virtude da sua complexa constituição química e mineralógica. O processo é governado por uma série de equilíbrios ácido-base e oxi-redox que muitas vezes são cineticamente dissimilares e condicionam outros fenómenos possíveis, como a dissolução, a precipitação, a adsorção e a complexação [Chandler et al., 1997].

São vários os factores que influenciam a dissolução e a estabilidade dos constituintes da fase sólida no solvente, perturbando as leis da termodinâmica e impondo condicionantes de natureza cinética e difusional ao processo. Estes factores são de natureza física, química e biológica [Sloot et al., 1997]. Entre os factores físicos salientam-se: o tamanho das partículas (superfície exposta à lixiviação) e forma geométrica (controlam a lixiviação através de processos de difusão), a homogeneidade e heterogeneidade da matriz sólida em termos de fases mineralógicas, o tempo de contacto entre a fase sólida e o solvente, a temperatura a que ocorre o processo de lixiviação, a porosidade e permeabilidade da matriz sólida. Entre os factores químicos salientam-se: o controlo cinético, o potencial para lixiviação dos constituintes, pH do material, complexação com compostos inorgânicos ou orgânicos, condições de oxi-redução, processos de adsorção [Johnson et al., 1996; Sloot et al., 1997; Lo et al., 2007; Kalbe et al., 2007]. Os factores biológicos levam à alteração do pH, potencial redox (Eh) e reacções de complexação com a matéria orgânica.

Na Figura 3.6 apresentam-se os principais parâmetros determinantes do processo de lixiviação.

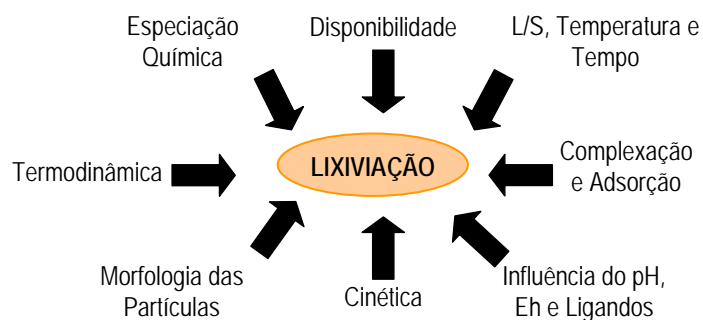


Figura 3.6 – Parâmetros determinantes do processo de lixiviação [Lopes, 2002].

A facilidade de dissolução de um sólido, depende da natureza das suas ligações as quais podem distinguir-se entre ligações metálicas, iónicas e covalentes e/ou mistas. Os sais como o NaCl, o KCl e o  $\text{CaCl}_2$ , dissolvem-se mais rapidamente do que a maioria dos óxidos, uma vez que apresentam ligações iónicas.

### **TAMANHO DA PARTÍCULA**

A razão entre o volume e a área superficial da partícula, o tamanho médio da partícula e a estrutura interna dos poros controlam a área superficial onde ocorre a dissolução da fase sólida para o solvente. Quanto menor o seu tamanho, maior a área interfacial entre o sólido e o líquido e portanto maior será a velocidade de transferência do material e menor a distância que o soluto terá de percorrer para atingir o seio da solução. Chandler et al. (1997) verificaram que as partículas das cinzas de fundo resultantes da incineração de RSU (em fornos rotativos) possuem elevadas áreas superficiais e áreas totais de poros e pequenos diâmetros médios de poros ao contrário das cinzas volantes que se caracterizam por pequenas áreas superficiais e áreas totais de poros e elevados diâmetros de poros. Estes dados sugerem fenómenos significativos de resistência interna difusional e retardação química nas cinzas de fundo ao contrário das cinzas volantes onde estes fenómenos são menos intensos.

### **AGITAÇÃO DO SISTEMA DE LIXIVIAÇÃO**

A agitação do sistema de lixiviação é um factor importante na medida em que minimiza o controlo por difusão das espécies através da camada limite, entre a fase sólida e o solvente. Os sistemas de lixiviação quando em agitação permitem a suspensão das partículas (não permitindo a sua sedimentação) favorecendo deste modo elevadas transferências de massa. A difusão molecular, a advecção e a dispersão hidrodinâmica são os processos responsáveis pela transferência de massa entre o seio da solução, a camada limite e a superfície da partícula [Chandler et al., 1997].

### **TEMPO E TEMPERATURA**

O tempo de contacto entre o sólido e o fluído, determina o grau de equilíbrio atingido no ensaio de lixiviação. De facto, a maioria das reacções químicas são reversíveis, mas algumas são relativamente rápidas ou lentas. As reacções ácido-base ou as reacções de complexação são geralmente rápidas (na ordem dos segundos); reacções de adsorção superficial (como por exemplo a adsorção de Pb ou Cd na superfície dos óxidos) podem demorar horas ou dias; a precipitação, dissolução e reacções redox envolvendo a fase sólida são lentas (na ordem de horas a anos); reacções de maturação e alterações na estrutura cristalina e mineral

podem demorar desde meses a milénios. Deste modo, a duração do ensaio de lixiviação ditará o tipo de reacções que poderão ser observadas. Nos ensaios de extracção com agitação (EA) utilizam-se normalmente períodos entre 18 e 24 horas, tempo considerado suficiente para a obtenção das condições de equilíbrio para a maioria das espécies de interesse (para partículas menores que 3 mm). Para os elementos constitutivos da matriz silicatada das cinzas e óxidos diversos, não se atinge contudo o equilíbrio nestes períodos [Lopes, 2002].

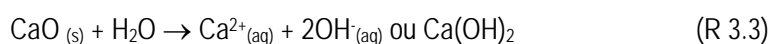
A temperatura é outro factor a ter em conta, uma vez que a solubilidade da fase sólida e o coeficiente de difusão aumentam com o aumento da temperatura, obtendo-se maior velocidade de extracção. Geralmente os ensaios de lixiviação são efectuados à temperatura ambiente, embora possam ser utilizadas temperaturas mais elevadas de forma a efectuar a translação para condições de campo mais difíceis [Sloot et al., 1997].

## pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes que governa os mecanismos de lixiviação uma vez que está directamente relacionado com o comportamento de lixiviação dos metais. A razão L/S e a presença de fases adsorventes (como por exemplo as argilas) ou agentes complexantes (como o Cl ou compostos orgânicos) podem também desempenhar um papel importante na libertação de elementos tóxicos dependendo do pH, do elemento e sua especiação [Lopes et al., 2001].

Alguns metais exibem um notável aumento na solubilidade em todas as gamas de pH (por exemplo o Pb e o Zn); outros constituintes podem exibir o seu máximo de solubilidade a pH neutros (é o caso dos oxianíons como por exemplo o vanadato e o molibdato) ou então não mostrar qualquer tipo de dependência do pH (como é o caso do Na e do Cl) [Sloot et al., 1997]. O pH do lixiviado é governado pela solubilização das fases minerais do sólido ou então pelo CO<sub>2</sub> atmosférico. Em sistemas de deposição em aterro prolongados, a captura de CO<sub>2</sub> atmosférico conduz à precipitação da calcite diminuindo a lixiviabilidade de alguns elementos mediante a sua co-precipitação ou neutralização do pH (para valores de 8) [Lopes et al., 2001].

As cinzas apresentam, geralmente, valores de pH alcalinos em meio aquoso devido à rápida hidrólise dos óxidos de Ca, Mg, Na e K. Para cinzas de sistemas de CLF, em que sejam utilizados aditivos à base de Ca e para cinzas de sistemas de tratamentos alcalinos, esta situação é relevante, podendo gerar-se valores de pH superiores a 12. Todavia, as cinzas volantes podem apresentar valores de pH mais baixos, devido à condensação de ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl), dependendo da temperatura da sua colheita e da existência de fenómenos de adsorção destas espécies [Lopes, 2002].



Lee (2007) verificou que as cinzas resultantes da incineração de RFA (em incinerador comercial) apresentam o mesmo comportamento que as cinzas de incineração de RSU exibindo um pH alcalino (pH entre 7 e 12). As características alcalinas das cinzas (pH entre 8 e 12) justificam as baixas taxas de lixiviação da maioria dos metais pesados, devendo-se essencialmente à formação de hidróxidos. No entanto, alguns metais são solúveis nesta zona, como é o caso dos cromatos, vanadatos, arsenatos e molibdatos. No caso dos metais anfotéricos, a alcalinidade excessiva pode favorecer a sua solubilidade, sendo este efeito geralmente mais pronunciado para o Pb, o Zn e o Al.

## COMPLEXAÇÃO

Na presença de agentes complexantes específicos alguns constituintes (insolúveis nas condições de ensaio de lixiviação) podem ser mobilizados e atingir concentrações de equilíbrio. Um exemplo comum da complexação inorgânica é a mobilização do Cd mediante a formação de complexos iónicos de  $\text{CdCl}_4^{2-}$  [Sloot et al., 1997]. De facto a complexação dos iões presentes em solução diminui a sua actividade inibindo a sua participação nos equilíbrios químicos de solubilização/precipitação e dificultando a sua adsorção nos substratos sólidos [Lopes, 2002].

Em sistemas que contenham matéria orgânica degradável a complexação dos iões metálicos com carbono orgânico dissolvido (COD) é conhecida para várias matrizes [Sloot et al., 1997]. A complexação do Cu pelo COD em cinzas de fundo resultantes da incineração de RSU constitui um dos exemplos [Kalbe et al., 2007].

Lopes (2002) refere no seu trabalho que na maioria dos lixiviados, os solutos de interesse (como por exemplo os catiões metálicos) podem coordenar-se com vários ligandos existentes em solução (como por exemplo, iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , moléculas neutras de  $\text{NH}_3$ , ou ligandos orgânicos como grupos acetato, citrato e grupos funcionais carboxílicos, fenólicos, etc., de cadeias orgânicas complexas, como as substâncias húmicas, formando quelatos). As reacções de complexação são governadas por equilíbrios químicos dependentes das condições de pH e potencial redox (Eh) do meio e das características do metal e do ligando.

## POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

As características oxidantes ou redutoras do sistema de lixiviação desempenham, igualmente, um papel fundamental na especiação dos metais da fase sólida [Chandler, et al., 1997]. A maioria das cinzas apresenta características redutoras.



Os fenómenos de oxidação/redução podem estar relacionados com a constituição do próprio material ou do extractante usado, bem como, com a existência de microorganismos com actividade oxidante ou redutora. A alteração do potencial electroquímico (potencial redox) dos sistemas de lixiviação pode conduzir à solubilização de espécies que por oxidação ou por redução dão origem a formas, mais solúveis do que as originais. Este efeito torna-se significativo para os metais calcófilos (metais que apresentam pouca afinidade para o oxigénio, preferindo ligar-se com o enxofre), tais como o Hg, Zn, Pb, Cu e Cd, uma vez que os sulfuretos em condições oxidantes dão origem a sulfatos, cuja solubilidade depende do catião e de reacções secundárias possíveis [Lopes, 2002]. O Cr é um elemento que vê a sua solubilidade aumentar com o aumento do potencial electroquímico das soluções, devido à possibilidade de formação de cromatos e à libertação de  $\text{Cr}^{+6}$  para a solução.

## ADSORÇÃO

Muitas fases minerais possuem a capacidade de adsorver na sua superfície vários constituintes dissolvidos em solução. Muitas das reacções de adsorção são dependentes do pH. A carga de superfície de adsorção é importante e determina quais os aniões ou catiões que são retidos [Sloot et al., 1997].

Durante a lixiviação de cinzas podem ocorrer fenómenos de adsorção, dado que estas contêm vários componentes com capacidades adsorventes, nomeadamente carbonatos, óxidos de Si, Fe, e Al, oxihidróxidos de Fe, Al e Mn e argilas, bem como resíduos ricos em carbono. O fenómeno contribui para a imobilização de catiões e aniões, consoante a carga de superfície, dada a natureza anfotérica dos óxidos e oxihidróxidos. Este processo pode ser afectado pela existência de matéria húmica.

### 3.5.1.2 FRACÇÃO SOLÚVEL TOTAL E DISPONIBILIDADE DOS ELEMENTOS

Nos processos de lixiviação, a concentração de uma determinada espécie em solução pode ser essencialmente controlada pela solubilidade dos sólidos (equilíbrios de solubilização/precipitação) – Controlo por Solubilidade. Este tipo de controlo é importante para as fases pouco solúveis e em condições de baixo L/S [Lopes, 2002].

As cinzas de fundo resultantes da incineração de RSU são geralmente pouco solúveis em água (apenas 6 % - L/S = 20 L/kg), sendo o K, Na, Ca e os sulfatos os constituintes com maior solubilidade. Ao contrário das cinzas de fundo, as cinzas volantes apresentam elevada solubilidade (entre 30 a 65 %) constituindo, desta forma, um sério problema ambiental [Chandler et al., 1997].

A solubilidade das espécies, pode, contudo, sofrer alterações mediante a adição de ácidos ou bases, ou de substâncias complexantes, pelo que o é importante conhecer a evolução da lixiviação das espécies em função do pH – *Perfis de Lixiviação em função do pH*. Quando a lixiviação dos elementos da fase sólida é governada, essencialmente, pela sua constante de solubilidade é possível obter os perfis de lixiviação mediante modelação geoquímica MINTEQA2 [Chandler et al., 1997; Lo et al., 2007]

Quando se verifica a passagem para a solução de toda a fase disponível estamos perante um Controlo por Disponibilidade. A disponibilidade é definida por Chandler et al. (1997), como a quantidade máxima de um constituinte do sólido que pode ser libertada para a solução, em condições de forte agressividade do meio. Segundo os mesmos autores, a disponibilidade de um elemento pode ser significativamente menor que o seu conteúdo total, dependendo da especiação dos elementos. A diferença entre a concentração total e o nível de disponibilidade constitui um indicador da *taxa de imobilização dos elementos*.

Nas cinzas volantes de incineração de RSU a disponibilidade é elevada (50%) para o Pb, Zn, Mg e aproximadamente 100% para o Cd, Na, K, Ca, Cl, SO<sub>4</sub> revelando mais uma vez o risco ambiental que este tipo de resíduo acarreta quando depositado em aterros sanitários sem antes sofrer tratamentos de estabilização.

### 3.5.1.3 PERFIS DE LIXIVIAÇÃO EM FUNÇÃO DO PH

Como já foi referido anteriormente os lixiviados apresentam diversos valores de pH consoante o tipo de elementos que a fase sólida apresenta na sua constituição. Desta forma, o conhecimento de perfis de lixiviação em função do pH é muito importante para a compreensão do comportamento dos materiais, na medida em que permite prever a libertação de determinados componentes de um resíduo em diferentes ambientes. É portanto, possível a definição de campos de aplicação dos materiais e a prevenção de outros, que apresentam maiores riscos de mobilização das espécies contaminantes.

A maioria dos metais pesados apresenta, essencialmente, equilíbrios ácido/base durante o seu processo de dissolução. Considerando o caso mais simples de equilíbrio químico de dissolução de um hidróxido:



E tendo em conta as constantes de produto de solubilidade, pode exprimir-se a concentração do ião em solução em função do pH, explicando os ramos ascendentes dos perfis de lixiviação para pH progressivamente mais baixos:

$$\log[M^{m+}] = -mpH + \text{const.} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Contudo, existem espécies que exibem um comportamento anfotérico, isto é, que tanto se dissolvem em condições fortemente ácidas, como em condições fortemente alcalinas, como é o caso do Al, Zn, Pb, Ni, Cu, Co e Hg, podendo estar envolvidos equilíbrios do tipo:



Outras espécies intensificam a sua dissolução pela adição de  $\text{H}^+$ , através da protonação da base conjugada, tal como acontece no caso do  $\text{SO}_4^{2-}$  que é protonado a  $\text{HSO}_4^-$  e a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sucessivamente, durante a dissolução dos sulfatos em meio ácido. Verificando-se o mesmo comportamento para os fosfatos, carbonatos e outras espécies que contêm ligandos mais complexos.

Segundo Lopes (2002), os metais que originam espécies catiónicas com propriedades anfotéricas, apresentam, na sua maioria, um comportamento característico de lixiviação em função do pH, sob a forma de uma curva em U, com mínimos de concentração na solução, geralmente entre pH 8 e 10. O fenómeno deve-se, fundamentalmente, ao controlo de solubilidade por hidróxidos e carbonatos. Para valores de pH progressivamente mais ácidos, observa-se uma subida acentuada dos valores de concentração, atingindo-se geralmente, valores máximos a pH 4 ou 3. O ramo direito da curva, apenas costuma ser observado para o caso do Al, Pb e Zn. Todavia, estes perfis podem alterar-se, devido à existência de fenómenos de complexação e adsorção, ou à existência de condições redutoras, conforme ilustrado na Figura 3.7.

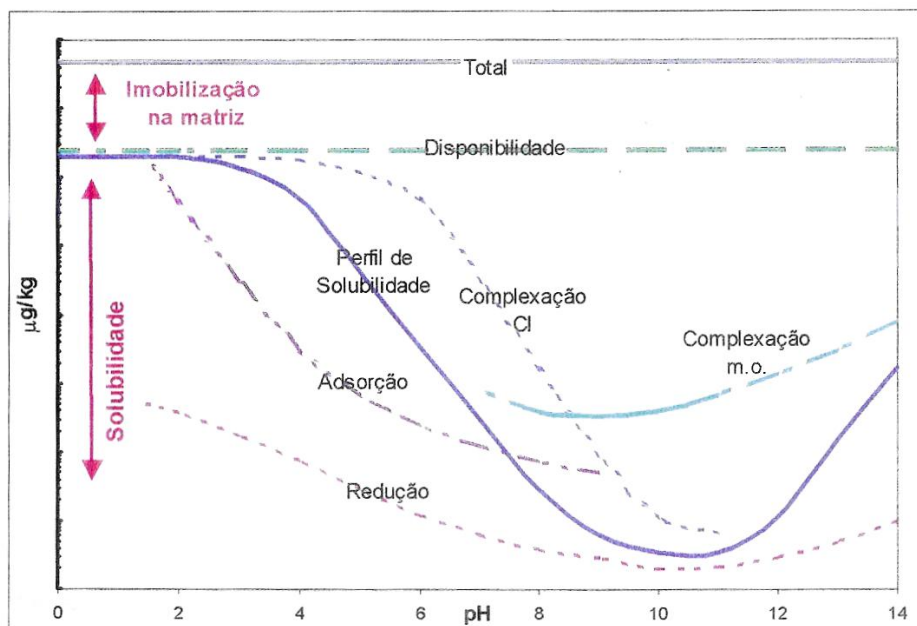


Figura 3.7 – Fenómenos relevantes no controlo dos processos de lixiviação para uma grande variedade de materiais colocados em relação ao pH como um dos factores-chave de controlo.

As espécies solúveis, como o Cl, Na e K, não apresentam, em geral, variações significativas de solubilidade em função do pH, podendo exibir um perfil mais ou menos rectilíneo, coincidente com a disponibilidade (sendo esta próxima dos valores do conteúdo) [Chandler et al., 1997].

Os metais que formam oxianíons, como por exemplo, o Se, Mo, V e o Cr, exibem um comportamento diverso, sendo essencialmente solúveis em condições neutras e alcalinas. Algumas espécies, como o  $\text{Cr}^{6+}$ , são solúveis a valores de pH superiores a 4, enquanto que a maioria das espécies contendo  $\text{Cr}^{3+}$  só são solúveis a pH inferior a 4 [Chandler et al., 1997]. Os perfis de lixiviação destas espécies são mais irregulares, dependendo da existência simultânea de espécies com diferentes números de oxidação.

Chandler et al. (1997), Sloat et al. (1997) apresentam nos seus trabalhos perfis de lixiviação em função do pH para vários tipos de resíduos. Cada perfil de lixiviação ilustra comportamentos distintos, em função das características de cada metal e de vários efeitos específicos, devido à constituição de cada resíduo.

A Figura 3.8 apresenta os perfis de lixiviação do Cd, Cu, Pb e Zn em função do pH obtidos em amostras de RFA e cinzas de fundo e cinzas volantes resultantes da incineração de RSU em incineradores comerciais.

No caso do Cd verificou-se uma acentuada variação de lixiviabilidade em função do pH obtendo-se mínimos de lixiviação apenas na zona alcalina e aumento da lixiviação até aos níveis de disponibilidade na zona ácida. O aumento da lixiviabilidade do Cd, neste tipo de resíduos, encontra-se associada à complexação do Cd como  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , uma vez que os teores de cloro nas cinzas de fundo e volantes da incineração de RSU, bem como, nos RFA são geralmente elevados. É fácil denotar que a neutralização do pH para valores de 8 provoca uma diminuição significativa na lixiviação do Cd.

Para o Cu, o levantamento dos mínimos de lixiviação a um patamar situado na zona de alcalinidade intermédia, reflecte a sua complexação pela matéria orgânica dissolvida presente, característica deste tipo de resíduos. Johnson et al. (1996) referem que em extracções de cinzas de fundo de incineração de RSU, 20 % do Cu encontra-se associado a cadeias pequenas de ácidos orgânicos como o lactato, o oxalato, o acetato e o formato

Nos casos do Pb e do Zn, a lixiviação é controlada por fenómenos de solubilidade, exibindo um perfil típico em forma de U. O aumento das suas solubilidades a pH alcalinos encontra-se governada pela formação de complexos com hidróxidos. Johnson et al. (1996) referem no seu trabalho que a solubilidade do Pb é igualmente influenciada pela precipitação dos carbonatos.

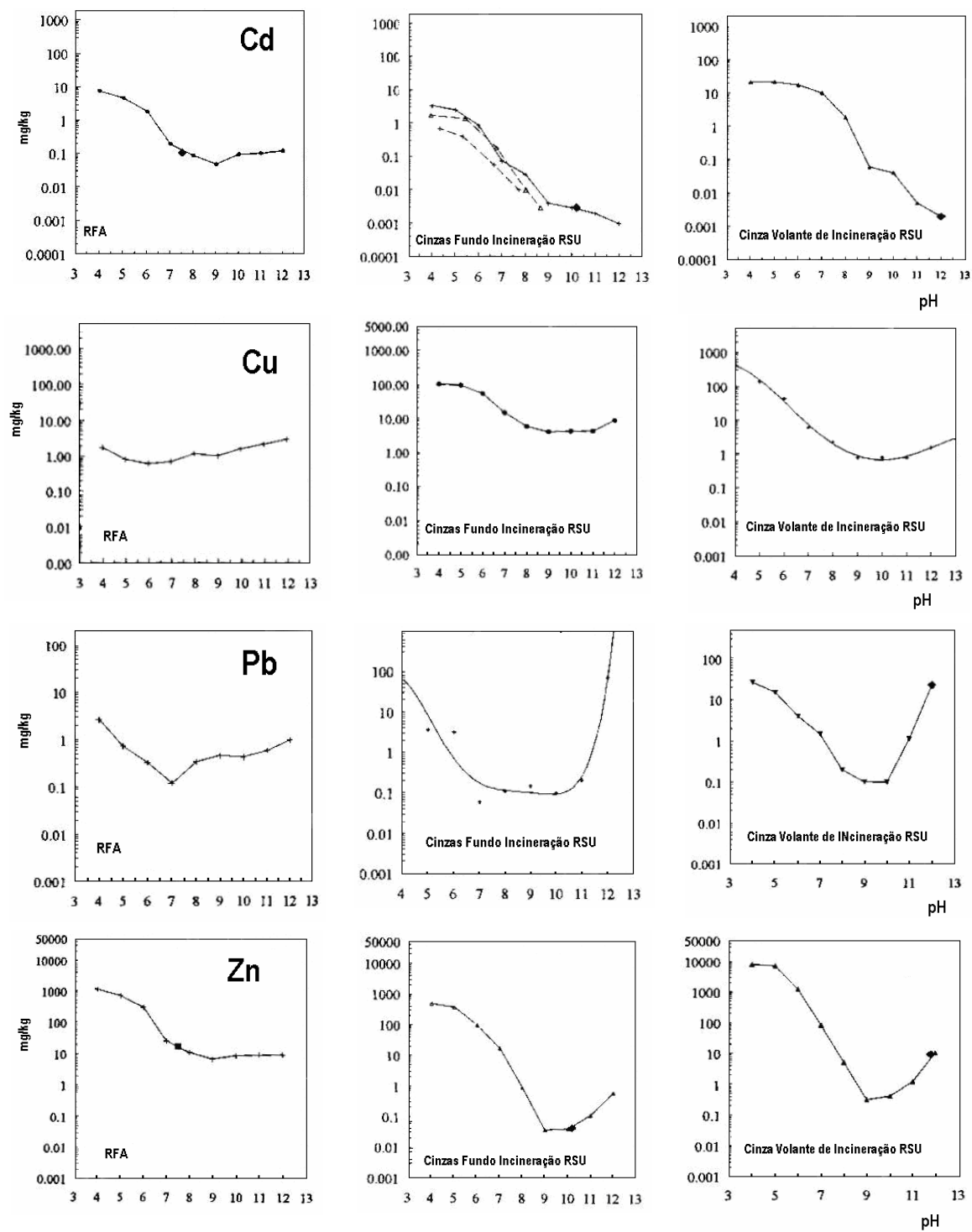


Figura 3.8 – Perfis de Lixiviação de Cd, Cu, Pb e Zn em função do pH, para vários tipos de resíduos: Resíduos de Fragmentação Automóvel (RFA); Cinzas de Fundo e Volantes de Incineração de RSU. (os gráficos de cada linha referem-se ao elemento referido no primeiro gráfico de cada linha) [Chandler et al., 1997].

### 3.5.1.4 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA

A Capacidade de Neutralização Ácida (CNA) traduz a capacidade de um determinado sólido em neutralizar substâncias ácidas, adicionadas ou geradas no sistema, sendo muitas vezes definida como a alcalinidade. A CNA depende da presença de várias espécies alcalinas, podendo exprimir-se como um somatório das espécies aniónicas, ou como a diferença entre o somatório dos catiões das bases fortes dissolvidas e o somatório dos aniões básicos de ácidos fortes.

A Capacidade de Neutralização Ácida de uma substância é um factor importante a ter em conta nos fenómenos de lixiviação naturais, na medida em que controla o pH do meio, neutralizando as chuvas ácidas [Lopes, 2002] e garantindo a bioestabilização de aterros e a digestão anaeróbia [Lo et al., 2007]. A CNA permite, ainda, avaliar a sensibilidade de um resíduo ao pH imposto num determinado ambiente permitindo definir campos de aplicação e de prevenção de outros que apresentem maiores riscos de mobilização das espécies contaminantes.

No campo da lixiviação a CNA pode ser determinada mediante titulação do sólido com uma solução ácida de título conhecido, até à obtenção de um determinado valor de pH (denominado ponto final). Chandler et al. (1997) definem a CNA, como a quantidade de equivalentes de  $\text{HNO}_3$  necessários para reduzir o pH, de 1 g de sólido para um valor de 4,3. De acordo com a metodologia holandesa EA NEN 7371:2004, podem obter-se valores de CNA para pH7 e para pH 4. A escolha de um ponto final para a determinação do CNA deve ser feita em função da aplicação previsível do resíduo. Deste modo, e segundo Lopes (2002), em aplicações ambientais naturais (como aplicação em solos) têm importância valores de pH entre 3 e 9, em aplicações de construção civil têm interesse valores de pH alcalinos. Além da determinação de CNA mediante a titulação com uma solução ácida a um pH fixo, podem efectuar-se determinações de CNA através da construção de curvas de titulação (variação do pH vs quantidade de equivalentes de ácido adicionado).

A Capacidade de Neutralização Ácida de um resíduo é influenciada pela constituição dos materiais, nomeadamente, a presença de óxidos e carbonatos e pelo tempo. Yan et al. (1999) e Lo et al. (2007) referem que a CNA de cinzas de incineração deve-se fundamentalmente à presença de várias espécies solúveis alcalinas como o Ca, Na, K, Mg, Al e Fe.

Para cinzas de fundo de incineração de RSU com valores de pH natural entre 10,5 e 12,2 foram determinados valores de CNA na ordem de 1,2 meq/g a 4,1 meq/g; os valores de CNA permitem concluir que as cinzas de fundo apresentam alguma capacidade de tamponização e conseguem moderadamente resistir a alterações no pH; a alcalinidade das cinzas deve-se em grande parte à existência de hidróxidos de cálcio [Chandler et al., 1997]. As cinzas de precipitadores electrostáticos podem exibir valores de pH mais baixos (7,0 – 11,3) e valores de CNA entre 2,5 meq/g e 3,5 meq/g e as cinzas provenientes do tratamento alcalino

de gases de exaustão podem exibir valores de pH superiores a 12, com valores de CNA de 5,6 meq/g a 12 meq/g, devidos à incorporação de hidróxidos de cálcio.

### 3.5.1.5 PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO – MÉTODOS NORMALIZADOS

Existem vários procedimentos de lixiviação consoante o tipo de ensaio de lixiviação que se pretenda realizar. Como já foi referido no sub-capítulo 3.5.1 existem várias metodologias de estudo da lixiviação de sólidos. Nesta secção do trabalho serão apenas apresentados os procedimentos utilizados na parte experimental do estudo, fazendo-se referência apenas aos métodos aplicados à lixiviação de resíduos granulares e lamas residuais industriais.

Os ensaios de lixiviação aplicados a resíduos permitem obter informação sobre a libertação de componentes específicos sujeitos a condições de referência ou a condições que procuram simular as actuais situações de campo. Na Tabela 3.3 apresentam-se alguns dos principais objectivos gerais e específicos, bem como o tipo de ensaio de lixiviação associado.

Tabela 3.3 – Exemplos de objectivos gerais e específicos inerentes à selecção dos ensaios de lixiviação a utilizar no estudo dos resíduos granulares e lamas industriais [Sloot et al., 1997].

CAMPO DE APLICAÇÃO	OBJECTIVO GERAL	OBJECTIVO ESPECÍFICO	TIPO DE ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO QUE PROVIDENCIARÁ A RESPOSTA
Avaliação do Impacte Ambiental	Determinação do comportamento lixiviante a curto/longo prazo dos resíduos	Qual a taxa de lixiviação dos vários contaminantes em função do tempo e/ou do L/S?	- Ensaios em coluna/lisímetros - Ensaios de extracção múltipla
		Qual a influencia de vários factores (por exemplo: pH, Eh, COD, etc.) na taxa de lixiviação dos contaminantes?	- Extracção a pH estático - Extracção sob condições especiais
	Determinação da disponibilidade de qualquer contaminante presente nos resíduos utilizados/depositados a longo prazo.	Qual a quantidade total lixiviada de qualquer contaminante sob determinadas condições que favoreçam a sua libertação (Granulometria reduzida, elevado L/S, pH na gama da solubilidade dos contaminantes em estudo)?	- Ensaios de disponibilidade
Controlo de Qualidade	Verificar se as propriedades de lixiviação de um determinado resíduo sujeito a tratamento cumprem as normas legais.	As concentrações dos componentes lixiviados sob condições específicas cumprem os valores limite?	- Extracção simples ou múltipla
Classificação de Resíduos	Classificar os resíduos consoante as suas características lixiviantes (classificação de resíduos para aterro)	As concentrações dos componentes lixiviados sob condições específicas cumprem os valores limite?	- Extracção simples ou múltipla

Dos vários procedimentos existentes, referidos na bibliografia [Chandler et al., 1997; Sloot et al., 1997], foram seleccionadas três tipos de ensaios cujo procedimento se encontra normalizado (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Procedimentos normalizados utilizados na realização dos ensaios de lixiviação do presente trabalho.

Tipo de ensaio	Procedimento normalizado	País / Região
Ensaio de Extracção Simples	EN 12457-2:2002	UE
	US EPA 1311:1990 – TCLP	EUA
Ensaio de Disponibilidade	EA NEN 7371:2004	Holanda (adaptada para o Reino Unido)

Diferentes testes de lixiviação permitem obter diferentes resultados reflectindo alguns aspectos do comportamento lixiviante dos vários elementos tóxicos. A lixiviação de elementos traço de resíduos resultantes de processos de combustão é um processo lento e o equilíbrio entre a fase sólida e líquida pode nunca acontecer mesmo com longos períodos de lixiviação. Uma vez que os resíduos de combustão reagem com soluções ácidas, como por exemplo as chuvas ácidas, a sua capacidade de tamponização é consumida por reacções de neutralização. Um ambiente de lixiviação ácida é deste modo o cenário típico da deposição de vários resíduos. Deste modo, as fracções ácidas solúveis dos resíduos de combustão providenciam algumas informações acerca do potencial para a lixiviação de um dado elemento ou contaminante [Saikia et al., 2006].

A aplicação dos diferentes métodos, permite estimar o comportamento lixiviante dos resíduos sujeitos a diferentes, mas bem definidas, condições.

Seleccionou-se o método EN 12457-2 por ser um dos métodos indicados na Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE para a classificação de resíduos a depositar em classes de aterros para resíduos inertes, não perigosos e perigosos e por ser idêntico ao procedimento de lixiviação DIN 38414-S4 referido na legislação nacional (Decreto-Lei n.º 152/2002) relativa aos critérios de admissão de resíduos em aterros.

A norma US EPA 1311 – TCLP foi seleccionada por ser o método de referência da US EPA (Environmental Protection Agency) para a classificação de resíduos quanto à sua toxicidade tendo em consideração o seu potencial para a libertação de componentes tóxicos em cenário de elevada agressividade ambiental (deposição em aterro sanitário misto).

A norma EA NEN 7371 constitui o método adaptado pela EA (Environmental Agency – United Kingdom) baseado na tradução da norma holandesa do Netherlands Normalisation Institute (NEN 7341:1993).



Seleccionou-se o método EA NEN 7371 por este se encontrar disponível *on-line* ao contrário do método original e por ser um método de avaliação de disponibilidade, permitindo avaliar a disponibilidade máxima para a lixiviação de materiais e resíduos granulares em condições ambientais adversas. Esta metodologia permite obter uma avaliação geral da toxicidade ambiental com vista a definir o tipo de utilização dos materiais aos substratos de construção.

Os métodos seleccionados possuem condições experimentais distintas, como a proporção L/S, tempo de ensaio, fluídos extractantes e pH, fornecendo deste modo, diferentes resultados, permitindo prever quais os comportamentos de lixiviação dos resíduos em diferentes cenários de agressividade ambiental.

### **EN 12457-2:2002**

O ensaio de extracção simples efectuado segundo os procedimentos descritos na norma europeia EN 12457-2 – *Characterization of Waste Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges – Part 2 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with particle size below 4 mm*, tem como objectivo identificar a capacidade de lixiviação dos resíduos.

É usado como fluido extractante água desmineralizada numa proporção L/S =10 L/kg durante 24 horas sob agitação moderada de forma a não provocar a fragmentação das partículas por abrasão. O pH final do eluato é governado pelas características alcalinas ou ácidas do material. A gama de pH observada na lixiviação de cinzas de incineração de RSU ronda os 9 – 12 [Chandler et al., 1997] e os 8 – 10 na lixiviação de RFA [Gonzalez-Fernandez et al., 2007].

Os teores dos vários contaminantes determinados neste tipo de eluato permitem classificar os resíduos consoante o tipo de aterro a que se destinam. Os critérios, bem como os valores máximos admissíveis de resíduos para as várias classes de aterros encontram-se discriminados na Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE (diploma comunitário) e no Decreto-Lei n.º 152/2002 (diploma nacional) mencionados na secção 2.7.1 e referidos na tabela 2.5.

Este tipo de ensaio de lixiviação segue os mesmos procedimentos que o método alemão DIN 38414 e o método francês AFNOR 31-210.

Gonzalez-Fernandez et al. (2007) avaliaram o potencial para a lixiviação dos RFA segundo o método DIN 38414-S4 (Tabela 3.5). Segundo os dados da tabela, os autores concluíram que o RFA não ultrapassa os valores-limite impostos pela legislação espanhola (Cd – 0,2 mg/L; Cu – 5 mg/L; Ni – 1,0 mg/L; Pb – 1,0 mg/L

e Zn – 5 mg/L) e como tal não é classificado como resíduo perigoso ou como resíduo que necessita de ser depositado em aterro. O Pb, Cd e Cu encontram-se abaixo do limite de detecção e o Ni exibe concentrações detectáveis nas fracções mais finas. A lixiviabilidade do Zn aumentou tanto nas fracções finas como nas grosseiras. Os baixos teores em Pb encontram-se relacionados com o elevado pH do meio (8,5 – 9,7).

Tabela 3.5 – Concentração em metais presentes nos lixiviados de RFA segundo o método DIN 38414-S4 [Gonzalez-Fernandez et al., 2007].

RFA fracção granulométrica (mm)	Cd	Cu	Ni mg/L	Pb	Zn	pH final
2,0 – 6,0	< 0,0005	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,175 ± 0,013	8,75
1,0 – 2,0	< 0,0005	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,087 ± 0,010	9,71
0,500 – 1,0	< 0,0005	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,057 ± 0,010	9,50
0,25 – 0,5	< 0,0005	< 0,03	0,050 ± 0,010	< 0,03	0,080 ± 0,010	9,30
0,125 – 0,250	< 0,0005	< 0,03	0,071 ± 0,015	< 0,03	0,063 ± 0,015	9,10
< 0,125	< 0,0005	< 0,03	0,126 ± 0,023	< 0,03	0,122 ± 0,022	8,55

## USEPA 1311:1990 – TCLP

O ensaio de extracção simples efectuado segundo os procedimentos descritos na norma americana US EPA 1311 – TCLP – *Toxicity Characteristics Leaching Procedure*, é aplicado à determinação da mobilidade de analitos orgânicos e inorgânicos presentes num resíduo líquido, sólido ou multifásico. Este procedimento foi desenvolvido pela Environmental Protection Agency (EPA) para a classificação de resíduos quanto à sua perigosidade [Chang et al., 2001; Gonzalez-Fernandez et al., 2007].

A lixiviação é efectuada com uma proporção L/S = 20 L/kg durante um período de  $18 \pm 2$  horas. O ensaio decorre sob agitação e à temperatura ambiente. O fluído extractante é escolhido consoante a alcalinidade dos resíduos. Para resíduos muito alcalinos utiliza-se uma solução de ácido acético (pH 2,88) e para os restantes utiliza-se uma solução de ácido acético tamponizada com hidróxido de sódio (pH 4,93). Geralmente, o pH final do eluato será aproximadamente 5, mas os resíduos fortemente alcalinos poderão apresentar um pH final entre 5 e 12, dependendo da capacidade de neutralização ácida do resíduo. Deste modo, os resultados de cada componente em estudo serão muito variáveis consoante a dependência da sua solubilidade com o pH. O método TCLP pode considerar-se parcialmente um ensaio de disponibilidade [Chandler et al., 1997; Sloot et al., 1997] prevendo aproximadamente as concentrações máximas presentes nos lixiviados dos resíduos de incineração de RSU [Chang et al., 2001].

Os limites máximos admissíveis para os resultados de TCLP que permitem classificar um resíduo como perigoso ou não perigoso encontram-se estipulados no *Code of Federal Regulation 40 CFR Ch. I part 261 – Identification and Listing of Hazardous Wastes – Toxicity Characteristic* [CFR, 2005]. O TCLP avalia a toxicidade de 39 elementos. Na tabela seguinte apresentam-se os limites máximos de lixiviabilidade, em mg/L, para alguns dos contaminantes, que um resíduo pode apresentar para não ser considerado perigoso.

Tabela 3.6 – Valores máximos admissíveis de acordo com a legislação americana 40CFR 261.24 para a classificação de resíduos perigosos.

Contaminante		Valor Máximo Admissível para TCLP (mg/L)
Arsénio	(As)	5,0
Bário	(Ba)	100,0
Cádmio	(Cd)	1,0
Crómio	(Cr)	5,0
Chumbo	(Pb)	5,0
Mercúrio	(Hg)	0,2
Selénio	(Se)	1,0
Prata	(Ag)	5,0

Na Tabela 3.7 comparam-se os teores em As, Cd, Cr, Pb, Cu, Zn e Hg, expressos em mg/L, bem como o pH final, obtidos por vários autores em amostras de RFA, cinzas de incineração de RFA e cinzas de incineração de RSU, segundo o método TCLP.

Tabela 3.7 – Comparação entre os resultados de lixiviabilidade de metais pesados em Resíduos de Fragmentação Automóvel, cinzas de incineração de RFA e cinzas de incineração de RSU, segundo o método TCLP.

		As	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn	Hg	pH final
		mg/L							
RFA (1)		< 0,002	1,5	< 0,05	7,1	-	-	0,005	-
RFA (2)		-	0,13 – 0,38	-	0,64 – 1085	0,20 – 7,0	68 – 170	-	4,62 – 5,90
Cinzas Fundo de Incineração de RSU (3)		-	0,05	< 0,10	27	0,44	0,14	-	12
Cinzas de Incineração de RFA (4)	Cinzas Fundo 1	< 0,05	< 0,10	< 0,05	< 0,05	< 0,02	-	-	3,79
	Cinzas Fundo 2	< 0,05	< 0,10	< 0,05	0,1	0,40	-	-	3,84
	Cinzas de Ciclone	< 0,05	< 0,10	0,14	< 0,05	< 0,02	-	-	3,78
	Cinzas de Caldeira	< 0,05	6,26	< 0,05	7,4	0,34	-	-	3,95
	Cinzas Tratam. de Gases	< 0,05	0,16	< 0,05	17,2	0,07	-	-	4,68
	Cinzas de Filtros	< 0,05	0,44	< 0,05	685	84,7	-	-	3,91

(1) [Saxena et al., 1995]; (2) [Gonzalez-Fernandez et al., 2007]; (3) [Chang et al., 2001]; (4) [Lee, 2007]

Segundo Lee (2007) os teores em metais pesados nas cinzas de fundo e de ciclone resultantes da incineração de RFA encontram-se abaixo dos valores limites estipulados na legislação coreana e americana, classificando os resíduos como não perigosos. O autor constatou, de igual forma, que o teor em Pb presente nos lixiviados das cinzas de fundo resultantes da incineração de RFA era inferior ao teor em Pb dos lixiviados de cinzas de fundo de incineração de RSU reportados por Chang et al. (2001). Actualmente, a lixiviação de Pb em cinzas de fundo de incineração de RSU impossibilita a sua incorporação em asfaltos, sem antes sofrer tratamento. Todavia, as cinzas de fundo de incineração de RFA apresentam a vantagem de não necessitar de tratamentos de remoção de metais pesados possibilitado a sua utilização na construção de asfaltos. No caso das cinzas volantes (caldeira, tratamento de gases e de filtros), os teores em Cd, Pb e Cu presentes nos lixiviados são muito elevados, pelo que este tipo de resíduo necessita de sofrer processos de remoção ou de estabilização antes de se proceder à sua deposição em aterro ou à sua utilização como matéria-prima em outros processos como por exemplo na construção de asfaltos [Lee, 2007]. Entre os processos de tratamentos podemos mencionar a estabilização mediante a incorporação em agregados de cimento e a remoção de metais pesados mediante a lavagem ácida [Lee, 2007].

Saxena et al. (1995) avaliou a toxicidade dos RFA bem como das cinzas resultantes de um sistema CLF concluindo que os lixiviados das cinzas produzidas não ultrapassaram os valores-limite impostos pela legislação americana para a classificação de resíduos perigosos, não se verificando a mesma situação para o RFA (combustível) onde os níveis de Pb e Cd foram elevados.

#### **EA NEN 7371:2004**

O ensaio de disponibilidade efectuado segundo o método (adaptado) holandês EA NEN 7371:2004 – *Leaching Characteristics of Granular Building and Waste Materials – The determination of availability of inorganic components for leaching- The maximum availability leaching test*, aplica-se à determinação da disponibilidade de componentes inorgânicos para lixiviação em materiais de construção e resíduos sólidos com constituição predominantemente inorgânica, a serem usados em condições aeróbias. Os resultados desta determinação são interpretados como a emissão cumulativa (em mg/kg) que pode ocorrer na prática durante um longo, ou muito longo, período de tempo sob condições extremas, após a desintegração do material, oxidação completa e perda da capacidade de neutralização ácida. A concentração (expressa em µg/L) medida no eluato não possuiu significado relativamente ao comportamento lixiviante expectável em condições normais.



# METODOLOGIAS APLICADAS NO TRABALHO EXPERIMENTAL

## 4.1 INTRODUÇÃO

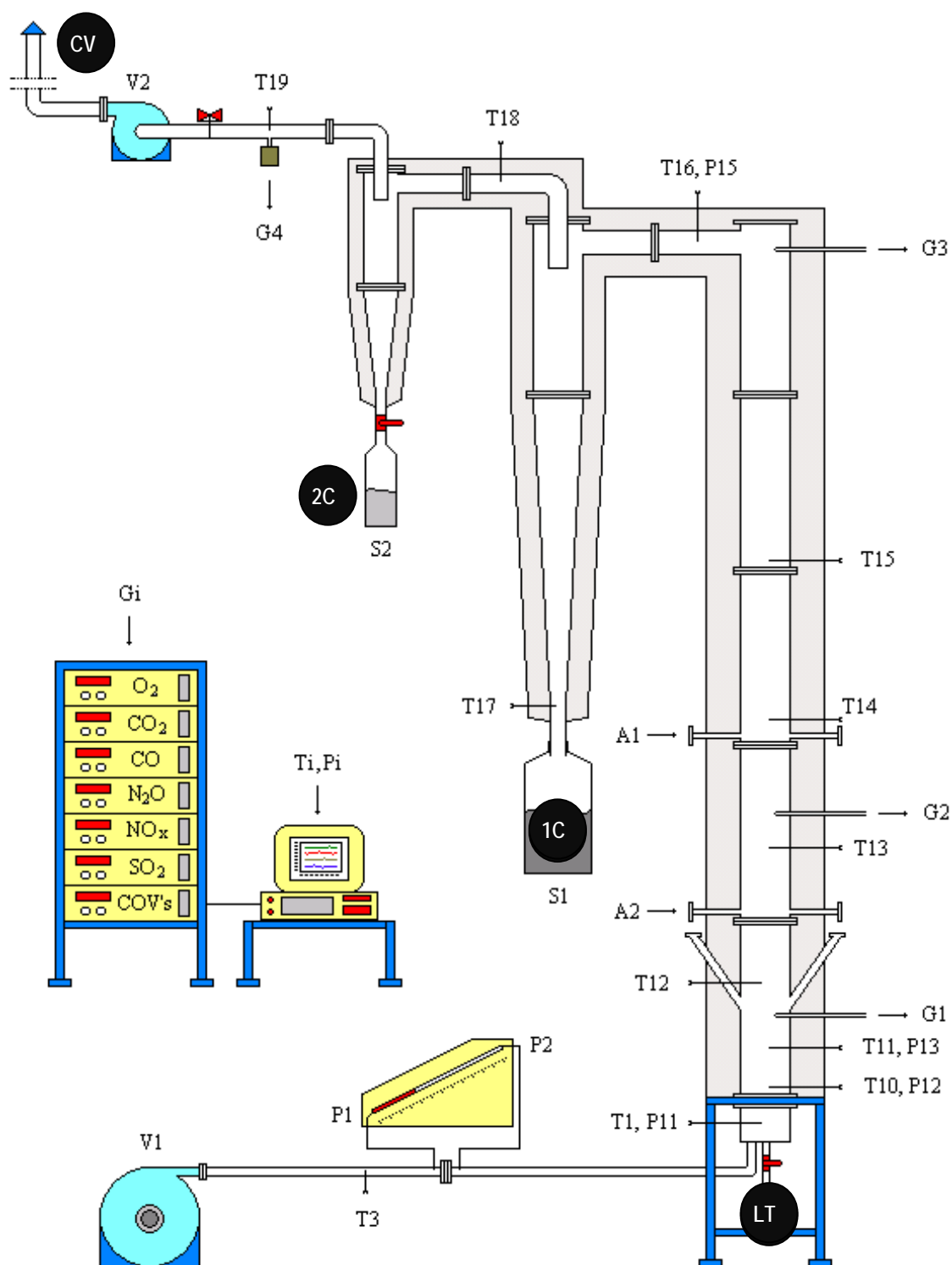
O presente capítulo apresenta de forma sucinta as metodologias utilizadas ao longo do trabalho experimental. Seleccionou-se, como foi referido anteriormente, a tecnologia de combustão em leito fluidizado para efectuar a combustão da fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel (FCRFA), tendo sido utilizada a instalação piloto de CLF existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) no INETI cujas características se encontram descritas no sub-capítulo 4.2.

O combustível utilizado (FCRFA) bem como as cinzas resultantes do processo de combustão foram caracterizados quanto às suas propriedades mineralógicas, morfológicas, granulométricas e químicas segundo os métodos descritos no sub-capítulo 4.3. Avaliaram-se, de igual forma, as características do FCRFA e respectivas cinzas quanto à sua toxicidade ambiental mediante os ensaios normalizados de lixiviação descritos no sub-capítulo 4.4.

## 4.2 ENSAIO DE COMBUSTÃO

A instalação piloto de combustão em leito fluidizado existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA / INETI) é constituída por um reactor de secção quadrada, de 0,3 m de lado e 5 m de altura, acoplado a um primeiro ciclone (ciclone de alta capacidade), onde são separadas as partículas sólidas elutriadas do reactor, e a um segundo ciclone (ciclone de alta eficiência) que retém as cinzas volantes até um diâmetro de cerca de 5 – 6  $\mu\text{m}$ . A instalação encontra-se esquematizada na Figura 4.1.

O sistema encontra-se isolado exteriormente com fibras cerâmicas e o controlo de temperatura no interior é feito através de 2 permutadores de calor independentes no reactor, um no interior da zona do leito e outro na coluna livre acima do leito (*freeboard*).



Legenda:

S (i) – Silos de Cinzas

LT – Silo de recolha de leite

1C – Silo de recolha de cinzas 1.º Ciclone

2C – Silo de recolha de cinzas de 2.º Ciclone

CV – Cinzas volantes

T (i) – Temperaturas

P (i) – Pressões

V (i) – Ventiladores

### G (i) – Amostragem de Gases

A (i) – Ar Secundário

Figura 4.1 – Instalação de combustão – Leito Fluidizado Piloto.

A composição dos gases de combustão, bem como as temperaturas e pressões ao longo do reactor, são monitorizadas continuamente, através de vários pontos de picagem ao longo do reactor assinalados com as letras T e P respectivamente na figura 3.2, de forma a possibilitar a regulação da operação do sistema.

A placa distribuidora do ar tem secção quadrada de 0,3 x 0,3 m de dimensão e tem a forma de corpo de pirâmide invertida, com uma inclinação de 80° em relação ao eixo do reactor. É composta por injectores regularmente distribuídos pela sua superfície.

O sistema permite a divisão de ar de combustão por patamares. O ar primário é introduzido através da placa de distribuição de ar que suporta o leito, servindo para a fluidização daquele e para a queima do material. O ar secundário é introduzido no *freeboard*, para completar a combustão. Com uma regulação adequada da repartição de ar e das temperaturas na zona do leito e no *freeboard* é possível diminuir a emissão de óxidos de azoto assim como de monóxido de carbono e evitar a elutriação das partículas a partir do leito.

A instalação é pré-aquecida com gás propano introduzido em mistura apropriada com o ar primário, até ser obtida uma temperatura no leito de cerca de 700 – 800 °C. O combustível começa então a ser alimentado gradualmente até o valor desejado e o gás é cortado.

A alimentação do combustível é efectuada através da descarga de um silo de armazenagem com auxílio de um parafuso sem-fim, cuja velocidade de rotação é comandada por um variador de frequência, e directamente acima do leito. Todo este sistema assenta sobre uma balança com um indicador instantâneo da massa presente no silo, pelo que o caudal de combustível pode ser facilmente regulado.

Quando a temperatura do leito e da zona livre acima do leito atingem valores estáveis ao longo do tempo as emissões gasosas tornam-se também estáveis e inicia-se então a recolha de dados para caracterização do ensaio. Deste modo, desde o início do aquecimento até ao início da recolha de dados podem decorrer cerca de três horas.

O material acumulado no leito do reactor, constituído pela areia de fluidização e cinzas de leito, bem como as cinzas acumuladas nos ciclones, são recolhidas após arrefecimento do sistema (geralmente no dia seguinte ao da execução do ensaio), pesadas e acondicionadas em recipientes fechados, à temperatura ambiente.

## 4.3 METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS E CINZAS

### 4.3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os dados apresentados referentes à granulometria das cinzas foram efectuados por duas técnicas consoante o tamanho das partículas. A granulometria das cinzas de leito foi determinada por crivagem e a granulometria das cinzas de 1.º e 2.º ciclone foi determinada por difracção de raios laser.

#### CRIVAGEM

A análise granulométrica das cinzas de leito foi efectuada por crivagem, a seco, em agitador electromagnético RETSCH utilizando uma série de peneiros ASTM, com malha de 32  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 212  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 355  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ . Os tempos de agitação mecânica foram reduzidos a um mínimo de 5 min, sendo usada a vibração intermitente de baixa magnitude, de forma a evitar a erosão das partículas durante o processo e a colmatação das redes. As análises foram efectuadas em duplicado sendo utilizado o valor médio e tendo-se procurado garantir que a variação dos diâmetros médios fossem inferiores a 5 %.

#### DIFRACÇÃO DE RAIOS LASER

A análise granulométrica das cinzas de 1.º e 2.º ciclone foi efectuada num sistema *Malvern* – MALVERN SERIES 2600 – DROPLET AND PARTICLE SIZER cuja gama de trabalho se situa entre os 500  $\mu\text{m}$  – 5  $\mu\text{m}$ . O sistema baseia-se na medição da *difracção Fraunhofer* de um feixe de luz paralela e monocromática proveniente de uma fonte de raios *laser*, provocada pelas partículas que atravessam o feixe.

A medição foi efectuada em suspensão aquosa, numa célula óptica de recirculação ligada a uma unidade de dispersão com agitação mecânica. As lentes foram seleccionadas de forma a abranger a gama completa de diâmetros das amostras.

O equipamento Malvern permite a obtenção directa dos parâmetros da distribuição, no entanto, usaram-se os valores das frequências de diâmetros para a construção de gráficos de curvas de frequência e curvas cumulativas inferiores.

As análises foram efectuadas em duplicado para cada uma das amostras e os valores médios utilizados. Procurou-se garantir que as variações dos diâmetros médios fossem inferiores a 5 %.



#### 4.3.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

A análise mineralógica das amostras de FCRFA e cinzas de combustão foi efectuada por Difracção de Raio X (DRX) no Laboratório de Caracterização de Materiais do DMTP/INETI. Utilizou-se um difractómetro RIGAKU D/MAX IIC, com goniómetro vertical e fonte de Cobre  $K\alpha$ , com  $\lambda$  de 1,54 nm, operado a uma voltagem de 45 kV e uma intensidade de corrente de 20 mA. Usou-se um monocromador de grafite e velocidades de varrimento de  $2\theta$  de 1,0 °/min entre 5 – 105 °, com passo de 0,01°. O limite de detecção do difractómetro utilizado é de 4 % (m/m).

Para a identificação dos difractogramas recorreu-se a uma base de dados de difracção – Jade – tendo sido necessário proceder à identificação manual, por localização dos ângulos e intensidades relativas, em geral de três picos principais, dos minerais prováveis. Os difractogramas obtidos evidenciaram um elevado número de picos, de intensidades variáveis. A zona em que ocorreram os fenómenos de difracção situou-se entre os 10 e os 100°.

#### 4.3.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

O estudo da morfologia das partículas das amostras de FCRFA e cinzas de combustão foi efectuado através de Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) de alta resolução num microscópio Philips XL 30 FEG/EDAX/NX com microanálise de raios X por Espectrometria de Dispersão de Energias (EDE), no Laboratório de Caracterização de Materiais do DMTP/INETI. Previamente aos estudos MEV/EDE, com vista a garantir a condutibilidade eléctrica necessária, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, usando um evaporador de vácuo JEOL JEE 4X. Devido a problemas técnicos no EDE, só foi possível a detecção de elementos químicos com número atómico igual ou superior ao do sódio.

#### 4.3.4 TEOR EM CINZAS

A determinação do teor em cinzas foi efectuada segundo o método ASTM D 3174 – 97 numa mufla CARBOLITE. Entende-se como teor em cinzas a quantidade de resíduo livre de material carbonoso que permanece após incineração de uma quantidade de amostra. É geralmente constituído por material inorgânico e permite estimar a quantidade de resíduos a obter nos sistemas de combustão, bem como, seleccionar a tecnologia de limpeza e pulverização a aplicar na sua preparação. O teor em cinzas é obtido através da determinação da massa de resíduo obtida após a queima da amostra para análise (a  $575 \pm 25$  °C), sob condições rigidamente controladas de massa de amostra, temperatura e atmosfera. Efectuaram-se

ensaios em duplicado para cada amostra garantindo-se que a diferença absoluta entre os resultados duplicados não excedesse o limite de repetibilidade (em base seca), indicado na norma, de 0,22.

#### **4.3.5 TEOR EM MATÉRIAS VOLÁTEIS**

O teor em matérias voláteis define-se pela perda de massa de amostra (subtraída a perda devida a humidade) quando aquecida ao abrigo de ar e sob condições bem definidas de velocidade de aquecimento, temperatura final e duração total do ensaio, segundo métodos normalizados. É um indicador da dinâmica de combustão: entre a fase gasosa, libertada por pirólise, e fase sólida, vulgarmente denominada por resíduo carbonoso podendo dar indicação sobre o tipo de sistema de queima a aplicar de modo a obter boa eficiência de combustão e reduzidas emissões de material inqueimado, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos. O teor em matérias voláteis de amostras de RFA e FCRFA foi determinado por gravimetria após pirólise a 900 °C tendo por base a norma portuguesa NP 3423 – 87. Foram efectuados ensaios em duplicado para cada amostra tendo-se procurado garantir que a diferença absoluta entre os resultados dos duplicados sobre a mesma amostra não fosse superior a 3 % (do resultado médio), como indicado na norma.

#### **4.3.6 TEOR EM HUMIDADE**

Este método baseia-se na perda de massa das amostras numa atmosfera com condições controladas de temperatura, tempo e fluxo de ar e consiste na secagem em estufa de uma porção de amostra a 105 °C até massa constante. A determinação da humidade teve como base o método NP 4323:1999.

#### **4.3.7 PODER CALORÍFICO**

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor libertado por unidade de massa em consequência da sua combustão completa. A determinação do poder calorífico teve como base o método ASTM 5865 – 00. Foi utilizado um calorímetro adiabático PARR e realizam-se ensaios em duplicado para cada amostra tendo-se procurado garantir que a diferença absoluta entre os resultados dos duplicados não excedesse o limite de repetibilidade, indicado na norma, de 115 J/g em mais de 5 %.

O poder calorífico é determinado queimando uma determinada massa de amostra, em oxigénio, num calorímetro adiabático calibrado com ácido benzóico, sob condições controladas. O calorímetro consiste numa bomba e seu conteúdo, no vaso do calorímetro com agitador, na água na qual a bomba é imersa e nas porções do termómetro e do fio de ignição dentro do vaso do calorímetro. O poder calorífico da amostra é

calculado a partir das observações de temperatura feitas antes, durante e depois da combustão, tendo em consideração o calor fornecido por outros processos e as correcções termométricas e termoquímicas.

Define-se Poder Calorífico Superior (PCS) como a energia libertada pela queima da unidade de massa da amostra, quando todo o vapor de água formado se condensou. Neste ensaio, o vapor de água formado condensa-se e liberta o seu calor latente de condensação. Diz-se assim que se determina o poder calorífico superior a volume constante. Na prática de utilização de combustíveis o vapor de água formado é emitido para a atmosfera (a pressão constante) sob a forma de vapor (+/- 150 °C) não sendo assim aproveitado o seu calor latente de condensação. Devido a esta situação define-se também o Poder Calorífico Inferior (PCI) como a quantidade de energia libertada pela combustão de uma amostra de combustível mantendo toda a água formada sob a forma de vapor.

PCI's elevados correspondem, normalmente, a resíduos ricos em carbono e hidrogénio, é o caso por exemplo dos produtos derivados do petróleo; PCI's reduzidos são característicos de substâncias ricas em matéria mineral e pobres em fracções combustíveis.

#### 4.3.8 FUSIBILIDADE

A fusibilidade do combustível (FCRFA) foi determinada segundo o método ASTM D 1857 – 87 num forno de fusão de cinzas de carvão CARBOLITE. Este método baseia-se na observação das temperaturas às quais as pirâmides triangulares preparadas a partir das cinzas dos combustíveis (obtidas mediante a calcinação da amostra de combustível a 550 °C) atingem certos estados definidos de fusão e fluidez quando aquecidos em atmosferas redutoras e oxidantes sob condições controladas.

Os índices de temperatura avaliados são: temperatura de deformação inicial, temperatura de amolecimento, temperatura de hemisfério e temperatura de escoamento. Foi realizado um ensaio em duplicado tendo-se garantido que a diferença absoluta entre o duplicado (para cada índice de temperatura) não excedesse os 30 °C, indicados no método de análise.

O estudo da fusibilidade das cinzas dos combustíveis permite prever qual o seu comportamento durante o processo de combustão. De facto, a avaliação das cinzas obtida a partir de ensaios de fusibilidade permitem conhecer as possibilidades de formação de aglomerados/agregados muitas vezes responsáveis pela obstrução do equipamento.

#### 4.3.9 TEOR EM CARBONO FIXO

O carbono fixo é definido como sendo o resíduo sólido, retirada a cinza, que fica após a desvolatilização controlada da amostra. É um parâmetro calculado por diferença de acordo com o método ASTM 3172 – 89, a partir dos teores de humidade, de matérias voláteis e de cinza.

#### 4.3.10 CONTEÚDO TOTAL DE CARBONO, HIDROGÉNIO, AZOTO E ENXOFRE

A determinação do conteúdo em Carbono, Hidrogénio e Azoto, foi efectuada por análise das amostras segundo o método ASTM D 5373 – 93 através de um equipamento automático LECO CHN-2000. Sob um fluxo de  $O_2$  o carbono, hidrogénio e azoto contidos nas amostras, são convertidos em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $NO_x$ , na câmara de combustão do analisador a qual possui uma temperatura nominal de 900 °C. A detecção dos produtos formados é efectuada através de células de infravermelho ( $CO_2$  e  $H_2O$ ) e de uma célula de condutividade térmica ( $NO_x$ ).

A obtenção dos resultados é efectuada através de uma curva de calibração realizada através de ensaios com materiais de referência certificados, nomeadamente EDTA, Canspex 2003-3, Canspex 2005-2 e Heavy Fuel Oil LECO. Os resultados são aceites quando a diferença absoluta entre duplicados é de 0,64; 0,16; e 0,11 para o C, H e N respectivamente. A validação da curva de calibração é efectuada com os materiais de controlo antes e durante a sequência de análise das amostras, de acordo com as gamas de concentrações obtidas.

A determinação do enxofre (e carbono) foi efectuada segundo o método ASTM 4239 através do equipamento LECO SC 144-DR após calibração. O equipamento mencionado permite determinar concentrações de enxofre acima de 0,1 % até 90 % e de carbono acima de 0,6 % até 40 %.

Sob um fluxo de  $O_2$ , o enxofre e o carbono contido nas amostras é convertido em  $SO_2$  e  $CO_2$ , respectivamente, na câmara de combustão do analisador a qual possui uma temperatura nominal de 1350 °C. A quantificação dos produtos formados é efectuada por espectrometria de infravermelhos. Este equipamento contém uma célula de infravermelho para carbono e duas para o enxofre, nomeadamente uma para a gama alta de enxofre ( $> 4,5$  %) e uma para a gama baixa ( $< 4,5$  %).

A presença de humidade nos gases formados influencia a análise por infravermelho; De forma a contornar o problema os gases são secos em dois tubos com perclorato de magnésio, antes de serem medidos nas células de IV.

A calibração do equipamento é efectuada com materiais de referência certificados (MRC) e materiais de controlo designadamente Carbonato de Cálcio LECO, Canspex 2003-3 (para o carbono), Carvão LECO 498-101 e Carvão LECO 407-101 (para o enxofre). A curva de calibração é validada quando o valor obtido se situar dentro do intervalo de incerteza do MRC usado, ou quando o erro relativo para cada ponto experimental é inferior a 5 % do valor conhecido do material de controlo. Por outro lado, os resultados obtidos são aceites quando a diferença absoluta entre os duplicados é de 0,64 para o carbono e 0,08 para o enxofre.

#### 4.3.11 CONTEÚDO TOTAL DE CLORO E FLÚOR

O doseamento do cloro numa amostra a incinerar é muito importante, uma vez, que este é responsável por fenómenos de corrosão ao nível dos equipamentos, contribui para a poluição atmosférica e promove a formação de dioxinas e furanos.

A determinação do teor total de cloro e flúor nas amostras de FCRFA teve como base a norma ASTM D 4208 – 88. A amostra sofre uma combustão numa bomba calorimétrica contendo uma atmosfera de oxigénio; o cloro é convertido em cloretos e o flúor em fluoretos e são absorvidos numa solução alcalina (2 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Foi utilizado um calorímetro adiabático, bem como, bombas calorimétricas PARR.

A quantificação do cloro e do flúor foi efectuada por Electroforese Capilar Iónica segundo o método US EPA 6500:1998 em equipamento WATERS CAPILLARY ION ANALYSER tendo-se procurado garantir um limite de repetibilidade entre duplicados inferior a 10 % do valor médio obtido.

O equipamento de Electroforese Capilar Iónica WATER CAPILLARY ION ANALIZER permite dosear os aniões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{F}^-$  presentes em solução aquosa sendo constituído pelos seguintes componentes:

- Fonte de corrente eléctrica de elevada voltagem, capaz de gerar um potencial entre 0 – 30 KV
- Carrossel para as amostras e electrólito; Mecanismo para introdução das amostras, que possibilita amostragem hidrostática ou com electromigração
- Mecanismo de purga do capilar, que permite purgar automaticamente o capilar após cada análise, a fim de eliminar qualquer contaminação proveniente da amostra anterior e de preencher o capilar com electrólito fresco
- Detector de UV, capaz de efectuar medidas indirectas a 254 nm (lâmpada de mercúrio), com uma constante de tempo de 0,1seg
- Uma coluna capilar de sílica fundida de 75  $\mu\text{m}$  x 375  $\mu\text{m}$  x 60 cm, revestida com um polímero, que lhe confere boas propriedades de flexibilidade e com uma secção transparente na zona do detector

- Um compartimento a temperatura constante, que permite manter o capilar, as amostras e o electrólito a temperatura constante ( $25 \pm 0,5$  °C)
- Um processador de dados Millennium CIA/CR (Capillary Ionic Analysis/Capillary Electrophoresis) que permite adquirir os electroferogramas, determinar os tempos de retenção, usar picos de referência para identificação e quantificação, integrar os picos obtidos, traçar rectas de calibração e calcular a concentração das amostras

A análise de padrões e amostras foi efectuada em cada sequência após optimização das condições instrumentais. Na tabela 4.1 encontram-se resumidas as condições instrumentais utilizadas.

Tabela 4.1 – Condições Instrumentais de Análise do equipamento Water Capillary Ion Analyzer (ECI).

<b>Capilar</b>	Sílica fundida 75µm (Ø interno) x 375 µm (Ø externo) x 60 cm (comprimento)
<b>Electrólito</b>	Ion Select High mobility Anion Electrolyte
<b>Temperatura</b>	$\pm 25$ °C
<b>Voltagem</b>	15 kV
<b>Intensidade de corrente</b>	$14 \pm 2$ µA
<b>Amostragem</b>	Migração hidrostática

#### 4.3.12 TEOR TOTAL EM MERCÚRIO

A determinação do conteúdo em Mercúrio foi efectuada por análise das amostras segundo o método EPA 7473:1998 através de um equipamento automático LECO AMA 254. O equipamento mencionado permite obter resultados analíticos directos de concentrações vestigiais de mercúrio (0,2 – 600 ng), de uma forma rápida e simples, em amostras sólidas e líquidas sem necessitarem de um pré-tratamento químico (no caso das amostra sólidas é apenas necessária a redução da granulometria da amostra). Os resultados fornecidos pelo equipamento são de elevada sensibilidade analítica e independentes da matriz da amostra.

Uma amostra de massa ou volume conhecido, no estado sólido ou líquido, é introduzida em barquinhas de níquel ou de outro material adequado, como por exemplo quartzo ou platina, e submetida a uma secagem (para remover o solvente ou humidade), seguida de um ciclo de decomposição térmica controlada a aproximadamente 550 °C a fim de permitir a volatilização do mercúrio (Figura 4.2).

Os produtos de decomposição da amostra são arrastados por um fluxo de oxigénio permanente e contínuo que actua como gás de purga e como gás comburente, para uma amálgama de ouro onde ocorre a retenção

selectiva do mercúrio; Os restantes produtos de decomposição (óxidos de enxofre, azoto e halogéneos) são conduzidos para o exterior do aparelho.

A fim de prevenir a condensação da água a amálgama está termostatzada para uma temperatura de 120 °C. Em condições de sobre-aquecimento (500 – 700 °C) a amálgama liberta o mercúrio que por sua vez é transportado por um fluxo de oxigénio e recolhido em dois colectores, um de elevada sensibilidade que opera na gama das baixas concentrações (até cerca de 40 ng) e outro na gama das altas concentrações (40 – 600 ng).

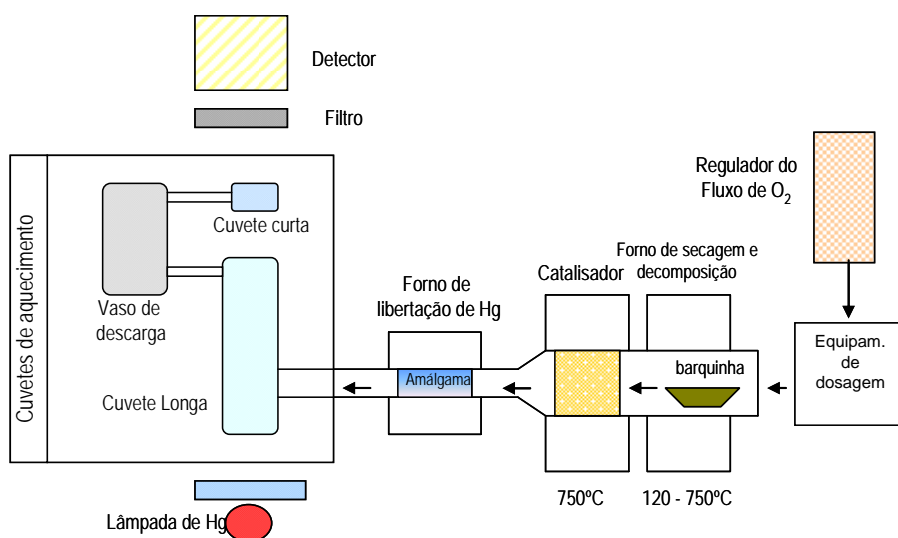


Figura 4.2 – Configuração esquemática do funcionamento do Analisador de Mercúrio LECO AMA 254

A quantificação do mercúrio é realizada por Espectrometria de Absorção Atómica onde uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão é usada como fonte luminosa. A linha de ressonância do mercúrio – 253,65 nm – é isolada mediante a acção de um filtro. O uso da amalgamação permite obter linhas estreitas e compridas e limites de detecção inferiores a 0,1ng [Welz, 1985]. A calibração é feita com soluções padrão. Existem duas gamas de trabalho a que correspondem duas curvas de calibração entre 0 – 40 ng e 40 – 600 ng, com uma selecção automática entre curvas para valores respectivamente menores ou maiores que 0,8000 unidades de absorvância.

Para a gama de concentrações mais baixa usam-se soluções padrão de mercúrio de 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 ppm. A primeira curva deve ter em consideração a solução zero (0 ng de Hg), cujo objectivo é corrigir a quantidade de Hg presente na água e no ácido das soluções padrão de calibração. A segunda gama de concentrações recomendada é de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 ppm.

O limite de detecção do equipamento é de 0,001ppm e o limite de quantificação de 0,003 ppm. As amostras foram analisadas em duplicado tendo-se garantido que a diferença absoluta entre os resultados do duplicado sobre a mesma amostra não excedesse o limite de repetibilidade, constante na norma, dado pela expressão

$$I_r = 0,008 + 0,06\bar{x} \quad (\text{Eq.4.1})$$

Em que  $\bar{x}$  é o valor médio dos 2 ensaios.

#### 4.3.13 CONTEÚDO TOTAL EM METAIS

A digestão das amostras de RFA, FCRFA e cinzas resultantes do ensaio de combustão, com vista à determinação de metais é realizada segundo a norma EN 13656:2002. Este método aplica-se à análise "total" dos elementos Al, Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V e Zn por Espectrometria de Absorção com chama ou atomização electotérmica e *Indutived Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometers*.

O ataque químico da amostra tem como objectivo a solubilização dos elementos a determinar sem que ocorram perdas por ataque incompleto ou por volatilização. A escolha do método EN 13656:2002 está relacionada com a sua capacidade para avaliar a disponibilidade total dos metais pesados presentes nas amostras.

O método consistiu na digestão assistida por microondas com ácido fluorídrico (HF) e mistura de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) com ácido clorídrico (HCl). As amostras com elevado teor de matéria orgânica (teor em carbono superior a 30 %) foram previamente convertidas a cinzas (550 °C). Utilizou-se um forno de microondas CEM MDS 2000 de 630W e conjuntos de 12 vasos de digestão em Teflon (ACV-PFA), com válvulas de pressão, sendo a medida de pressão efectuada num dos vasos, no qual se colocaram as amostras de maior massa e maior conteúdo orgânico.

A digestão foi efectuada por passos. No primeiro passo efectuou-se a digestão durante 20 minutos em vaso fechado, utilizando 6 mL de HCl concentrado, 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 2 mL de HF concentrado. No segundo passo adicionou-se 20 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4 % para neutralização de excesso de HF e dissolução de fluoretos, submetendo-se as amostras a novo período de radiação microondas por 3 min. As amostras foram filtradas com filtros de papel e recuperadas para balões volumétricos de 100 mL de polietileno. Utilizou-se água de elevada pureza (Millipore®) e ácidos p.a. Todo o material de laboratório usado na preparação de amostras para a análise de metais foi previamente descontaminado com HNO<sub>3</sub> 10 % durante 24h.



Todas as amostras foram preparadas em duplicado. As análises de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Al, Ca, Fe, K, Mg e Na foram efectuadas por Espectrometria de Absorção Atómica em equipamento UNICAM M SERIES – SOLAAR tendo-se procurado garantir um limite de repetibilidade entre duplicados inferior a 10 % do valor médio obtido.

Na análise por Espectrometria de Absorção Atómica utilizou-se como fonte luminosa, lâmpadas de cátodo oco elementares e como correcção de fundo uma lâmpada de deutério. O atomizador utilizado na determinação do Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb e Zn foi um queimador de pré-mistura com chama de ar – acetileno e um percurso óptico de 10 cm, para o Al, As, Ca, Cr e Mg foi utilizado um queimador de pré-mistura com 5 cm de percurso óptico e chama de protóxido de azoto – acetileno.

Na tabela 4.2 estão sintetizadas, para cada elemento doseado, as condições instrumentais utilizadas e definidas após optimização do aparelho.

Tabela 4.2 – Síntese das condições operatórias utilizadas em EAA pelo equipamento *UNICAM SOLAAR*.

Elemento	$\lambda$ (nm)	Intensidade da lâmpada (mA)	Chama	Fluxo de gases (L/min)	Altura do queimador (mm)	Largura da banda (nm)	Sensibilidade (mg/L)
Al	309,3	10,0	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,1 – 4,4	7,0	0,5	0,340
As	193,7	12,0	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,1 – 4,6	10	0,5	0,380
Ca	422,7	6,0	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,0 – 4,4	13,0	0,5	0,015
Cd	228,8	8,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0 – 1,3	5,0	0,5	0,032
Cr	357,9	12,0	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,0 – 4,4	5,0	0,5	0,050
Cu	324,8	12,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,8 – 1,1	5,0	0,5	0,041
Fe	248,3	15,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,8 – 1,0	5,0	0,2	0,060
K	766,5	8,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,1 – 1,3	6,0	0,5	0,012
Mg	285,2	4,0	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9 – 1,2	6,0	0,5	0,003
Mn	279,5	6,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9 – 1,2	6,0	0,2	0,029
Na	589,0	8,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9 – 1,2	7,0	0,2	0,013
Ni	232,0	6,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,8 – 1,0	5,0	0,2	0,063
Pb	217,0	7,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9 – 1,2	6,0	0,5	0,100
Zn	213,9	7,0	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,9 – 1,2	5,0	0,2	0,013

#### 4.3.14 TEOR TOTAL EM CRÓMIO VI

O crómio hexavalente é um poluente ambiental devido ao seu forte poder oxidante e muito mais tóxico que o Cr (III).

A digestão das amostras de RFA, CRFA e cinzas resultantes do ensaio de combustão, com vista à determinação de Cr (VI) é realizada com base no método US EPA 3060A:1996. Este método baseia-se na digestão alcalina dos componentes solúveis e insolúveis presentes nas amostras. As amostras são digeridas usando uma solução de 0,28 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 0,5 M NaOH e aquecidas até aos 90 – 95 °C durante 60 min a fim de dissolver o Cr (VI) e estabilizar a sua redução a Cr (III). O pH deve ser cuidadosamente ajustado ao longo do procedimento da digestão.

O Cr (VI) depois de dissolvido, na ausência de interferentes como por exemplo, o molibdénio, vanádio e mercúrio, pode ser determinado colorimetricamente mediante a reacção com a difenilcarbazida em solução ácida. A reacção do crómio (VI) com a difenilcarbazida devolve uma cor vermelho-violeta à solução e a sua absorvância é medida fotometricamente a 540 nm. O procedimento de análise regeu-se pelo método EPA 7196A:1992. Foi utilizado um Espectrómetro de UV/Vis PERKIN-HELMER Lambda 15 tendo-se procurado garantir um limite de repetibilidade entre duplicados inferior a 10 % do valor médio obtido.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS E CINZAS QUANTO À SUA TOXICIDADE AMBIENTAL

A avaliação das propriedades lixiviantes dos FCRFA e respectivas cinzas resultantes do processo de combustão é um factor importante no controlo da sua toxicidade ambiental. Como tal, para a previsão da quantidade de poluentes que podem ser lixiviados em diferentes cenários ambientais de crescente agressividade ambiental, devem aplicar-se testes de lixiviação que permitam estimar o comportamento de lixiviação dos elementos em condições específicas.

Para o estudo da mobilidade dos metais e aniões do FCRFA e respectivas cinzas de combustão empregaram-se três tipos de metodologias de lixiviação:

- ✓ **EN – 12457- 2 :2002**– Characterization of Waste Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste materials and Sludges – Part 2 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with particle size below 4 mm (Norma Europeia)
- ✓ **US EPA 1311:1990 – TCLP** – Toxicity Characteristics Leaching Procedure (Norma Americana)

- ✓ **EA NEN 7371:2004** – Leaching Characteristics of Granular Building and Waste Materials – The determination of availability of inorganic components for leaching, the maximum availability leaching test (Norma Holandesa adaptada para o Reino Unido)

#### 4.4.1 NORMA EN – 12457- 2:2002 – LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA

Os ensaios de lixiviação do FCRFA e cinzas foram realizados de acordo com a norma europeia EN – 12457- 2. Os ensaios foram efectuados em duplicado, sendo ensaiadas amostras sem tratamento prévio.

Os ensaios consistiram no contacto das amostras com água de elevada pureza (Millipore®), com agitação em proporções e tempos definidos. No final mediu-se o pH, o potencial electroquímico (Eh) e a condutividade (k) e temperatura das soluções sobrenadantes e procedeu-se à separação dos eluatos mediante filtração. Os lixiviados foram posteriormente divididos em duas porções adequadas e mantidos a 4 °C. A porção destinada à análise de metais foi acidificada a pH 2 mediante a adição de HNO<sub>3</sub> concentrado.

O método EN 12457- 2 compreende um ciclo único de agitação da amostra com água, sendo usada uma proporção de líquido/sólido (L/S) de 10 L/kg, durante um período de 24 horas. Usaram-se tomas de amostra de 20 g e 200 mL de água para o FCRFA e 50 g e 500 mL de água para as cinzas, em frascos de 250 mL e 1000 mL, respectivamente, de polipropileno. Utilizou-se um sistema de agitação vertical HEIDOLPH REAX 20 a 10 rpm, à temperatura ambiente ( $22 \pm 2$  °C). A filtração foi efectuada por vácuo com kitasato em vidro de recolha de soluções utilizando filtros de membrana de acetato de celulose de 45 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método EN 12457-2.

Tabela 4.3 – Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método EN 12457-2:2002.

Parâmetros de Lixiviação – EN 12457- 2:2002	
Líquido extractante	H <sub>2</sub> O
L/S	10 L/kg
Temperatura	23 °C
Tempo de agitação	24 h
Velocidade de Agitação	10 rpm

A medição de pH foi efectuada por electrometria, com eléctrodo de vidro combinado METRHOM 60232 ligado a um titulador automático METRHOM 718 STAT TITRINO. A calibração do eléctrodo foi efectuada com 5 soluções tampão de pH 2, 4, 7, 10 e 12.

A medição do potencial electroquímico foi efectuada com eléctrodo combinado de platina METRHOM 60451, cuja resposta foi verificada com solução tampão redox de 220 mV METLER TOLEDO. Os valores de potencial medidos foram corrigidos para potencial relativo ao eléctrodo de hidrogénio,  $E_h$  (V). A condutividade e a temperatura foram medidas com um condutivímetro com termómetro WTW LF 325.

As concentrações de Al, As, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e, Zn foram determinadas por EAA por chama. O teor em  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $F^-$  foi determinado por ECI de acordo com o método EPA 6500.

O Cr(VI) foi determinado por Espectrofotometria de UV/Vis segundo o método EPA 7196 A. O Hg foi medido em fase líquida no analisador LECO AMA 254 segundo o método EPA 7473. O Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foi determinado no laboratório de análises químicas do DER-INETI (Departamento de Energias Renováveis) envolvendo a combustão e detecção espectrofotométrica por infravermelho.

#### 4.4.2 US EPA 1311:1990 – TCLP – LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

A avaliação da toxicidade dos lixiviados foi efectuada segundo o método US EPA 1311 (TCLP). Os ensaios foram efectuados em duplicado em amostras sem tratamento prévio.

O tipo de fluído extractante utilizado depende da alcalinidade das amostras. Materiais de elevada alcalinidade são lixiviados com uma solução de ácido acético (pH 2,88) os restantes são lixiviados com uma solução de ácido acético tamponizado com hidróxido de sódio a pH 4,93.

##### ESCOLHA DO FLUÍDO EXTRACTANTE

Para a escolha do fluído extractante a utilizar na lixiviação de cada tipo de amostra pesaram-se 5 g de cada amostra, com uma granulometria inferior a 1mm, adicionou-se 96,5 mL de água de elevada pureza (Millipore®) e colocou-se a suspensão em agitação durante 5 minutos; posteriormente registou-se o pH ( $pH_i$ ), medido com eléctrodo de vidro combinado METRHOM 60232 ligado a um titulador automático METRHOM 718 STAT TITRINO.

As amostras que apresentaram valores de  $pH_i$  superiores a 5 foram acidificadas com 3,5 mL de HCl 1*N* e aquecidas em placa de aquecimento (SHOTT) durante 10 minutos a 50 °C. Em seguida arrefeceram-se até

temperatura ambiente e registou-se novamente o pH (*pHe*). A escolha do fluido extractante foi efectuada com base no fluxograma da Figura 4.3:

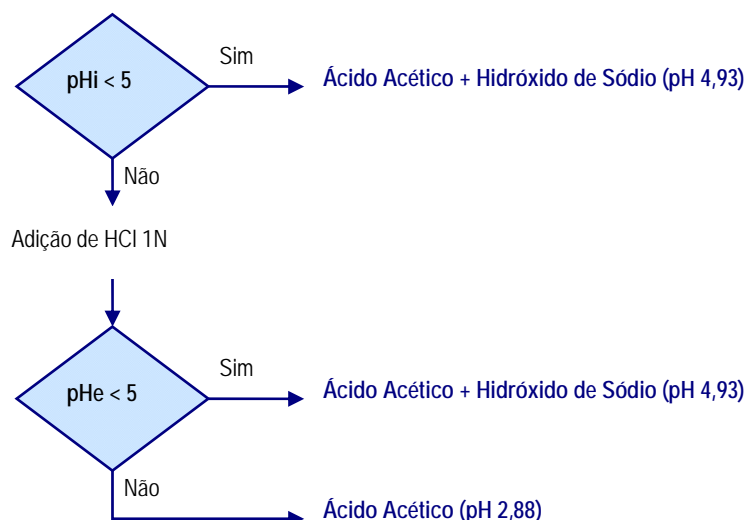


Figura 4.3 – Fluxograma para a escolha do fluido extractante a utilizar nos ensaios de lixiviação segundo o método US EPA 1311 – TCLP.

### LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os ensaios de lixiviação consistiram no contacto das amostras com o fluido extractante seleccionado segundo a tabela anterior com agitação e em proporções e tempos definidos.

A norma US EPA 1311 compreende um ciclo único de agitação da amostra com o líquido extractante adequado usando uma razão líquido/sólido (L/S) de 20 L/kg durante um período de 18 horas. Foram usadas tomas de amostra de 10 g e 200 mL de líquido extractante (solução de ácido acético para o FCRFA e cinzas de 1.º e 2.º Ciclone e solução de ácido acético tamponizado com hidróxido de sódio para as cinzas de Leito), em frascos de 250 mL de polipropileno. Foi usado o sistema de agitação vertical (*HEIDOLPH REAX 20*) a 15 rpm à temperatura ambiente ( $22 \pm 2$  °C). Na Tabela 4.4 encontram-se resumidos os parâmetros de lixiviação utilizados nos ensaios.

No final mediu-se o pH, o potencial electroquímico (Eh), a condutividade (k) e temperatura das soluções sobrenadantes com os mesmos equipamentos utilizados nos ensaios descritos na secção anterior. Posteriormente procedeu-se à separação dos eluatos mediante filtração por vácuo com kitasato em vidro de recolha de soluções utilizando filtros de membrana de acetato de celulose de 45 mm de diâmetro e 0,45 µm

de porosidade. Os lixiviados foram depois divididos em duas porções adequadas e mantidos a 4 °C. A porção destinada à análise de metais foi acidificada a pH 2 mediante a adição de HNO<sub>3</sub> concentrado.

Tabela 4.4 – Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método US EPA 1311.

Parâmetros de Lixiviação – US EPA 1311 (TCLP)	
L/S (L/kg)	20
Temperatura	24 °C
Tempo de agitação	18 h
Velocidade de Agitação	15 rpm

As concentrações de Al, As, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e, Zn foram determinadas por EAA por chama. O teor em Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e F<sup>-</sup> foi determinado por ECI de acordo com o método EPA 6500. O Cr(VI) foi determinado por Espectrofotometria de UV/Vis segundo o método EPA 7196 A. O Hg foi medido em fase líquida no analisador LECO AMA 254 segundo o método EPA 7473.

#### 4.4.3 EA NEN 7371:2004 – DISPONIBILIDADE PARA LIXIVIAÇÃO E CNA

A Disponibilidade para Lixiviação e a Capacidade de Neutralização Ácida (CNA) do FCRFA e respectivas cinzas de combustão foi determinada tendo por base a norma holandesa EA NEN 7371:2004. Os ensaios foram efectuados em duplicado em amostras sem tratamento prévio.

A disponibilidade para lixiviação é determinada por extracção dupla consecutiva (2 etapas) de uma amostra de material finamente dividido, com uma proporção líquido/sólido (L/S) de 50 L/kg, a pH 7 e a pH 4, respectivamente, durante um período de 3 horas e utilizando HNO<sub>3</sub>, 1N. As quantidades dos vários componentes inorgânicos presentes nos resíduos, disponíveis para lixiviação, podem ser calculadas através deste ensaio, assim como a Capacidade de Neutralização Ácida do material.

Os ensaios consistiram no contacto das amostras com água de elevada pureza (Millipore®), com agitação em proporções, tempos e pH definidos. A tabela 4.4 apresenta os parâmetros de ensaio utilizados:

Tabela 4.5 – Parâmetros de Lixiviação utilizados nos ensaios de lixiviação segundo o método NEN 7371:2004.

Parâmetros de Lixiviação – NEN 7371:2004	
L/S (L/kg)	50
Temperatura	23 °C
Tempo de agitação	3 h

### ETAPA 1 – EXTRACÇÃO A PH 7

A primeira fase do procedimento consistiu na avaliação das amostras quanto ao pH. Usaram-se tomas de 5 g de cada amostra e volumes de água Millipore® de 250 mL, de modo a originar soluções com proporções L/S de 50 L/kg, em copos de precipitação de 500 mL. Seguidamente colocou-se a suspensão em agitação e registou-se o pH decorrido o período de um minuto ( $pHi_1$ ) e de dez minutos ( $pHe_1$ ). Com os resultados obtidos classificou-se o material de acordo com o seguinte esquema:

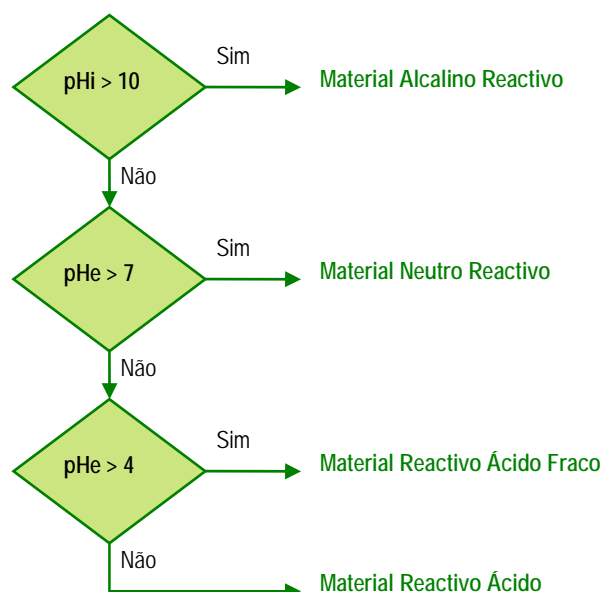


Figura 4.4 – Fluxograma para a classificação das amostras em função do pH segundo o método EA NEN 7371.

Depois de classificar as amostras continuou-se a agitação e para as amostras do tipo Alcalino e Neutro Reactivo adicionou-se lentamente  $\text{HNO}_3$  1N através de um doseador automático acoplado ao titulador *Metrom 718 STAT Titrino* e dotado de placa de agitação *Metrohom 728 Stirrer*, utilizando uma programação adequada, de forma a manter o lixiviado a pH 7 durante 3 horas. O título da solução de  $\text{HNO}_3$  usado foi determinado por titulação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Decorrido o tempo de ensaio filtraram-se as amostras mediante filtração por vácuo com kitasato em vidro de recolha de soluções utilizando filtros de membrana de acetato de celulose de 45 mm de diâmetro e 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade. Os sobrenadantes foram posteriormente divididos em duas porções adequadas, preservados e mantidos a 4 °C. A porção destinada à análise de metais foi acidificada a pH 2 mediante a adição de  $\text{HNO}_3$  5N.

## ETAPA 2 – EXTRACÇÃO A pH 4

A etapa 2 consiste na extracção do resíduo obtido mediante separação na etapa 1 a pH 4 durante igual período de tempo (3 horas). Ao resíduo obtido após filtração da suspensão preparada na etapa 1 é adicionada água de elevada pureza (Millipore®) de forma a obter uma proporção L/S de 50 L/kg.

Posteriormente, procedeu-se à medição do pH ( $\text{pH}_{\text{I}_2}$  e  $\text{pH}_{\text{E}_2}$ ), após agitação das suspensões durante 1 e 10 minutos respectivamente, e à sua classificação segundo o fluxograma anterior (tabela 3.10). De seguida acidificaram-se as suspensões mediante a adição de  $\text{HNO}_3$  1N, a uma velocidade adequada, até pH 4 durante um período de 3 horas. Decorrido o tempo de ensaio filtraram-se as amostras e dividiram-se os eluatos duas porções adequadas e preservaram-se a 4 °C. A porção destinada à análise de metais foi acidificada a pH 2 mediante a adição de  $\text{HNO}_3$  5N. Decorridas as 2 etapas combinaram-se 2 porções de cada extracto obtido em cada etapa. Determinaram-se as concentrações em metais e aniões presentes nos diferentes extractos (individuais e combinados) pelas técnicas anteriormente descritas.





## ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA FCRFA E DAS CINZAS RESULTANTES DA SUA COMBUSTÃO

### 5.1 INTRODUÇÃO

O trabalho experimental desenvolvido teve como objectivo avaliar quanto à composição e propriedades físico-químicas, bem como propriedades lixivantes, os FCRFA e cinzas resultantes do ensaio de combustão, empregando as metodologias mais utilizadas para avaliação das características de toxicidade, quer na perspectiva de deposição em aterro sanitário, quer de perigosidade ambiental.

Os resíduos de fragmentação automóvel utilizados foram fornecidos por uma empresa nacional de descontaminação, desmantelamento e fragmentação de VFV, pertencente à rede VALORCAR, tendo sido posteriormente preparados para o ensaio de combustão na instalação piloto de Leito Fluidizado existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) no INETI. As cinzas utilizadas resultaram do ensaio de combustão da FCRFA.

### 5.2 ENSAIO DE COMBUSTÃO DE FCRFA

#### 5.2.1 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE FRAGMENTAÇÃO AUTOMÓVEL PARA COMBUSTÃO

Os resíduos de fragmentação automóvel fornecidos pela empresa de reciclagem da rede VALORCAR resultaram do processo de corte e fragmentação, seguido de triagem mecânica (separação de metais ferrosos, metais não ferrosos e resíduo resultante do processo mecânico), de triagem manual (posterior à primeira, assegura um maior grau de eficácia na separação dos materiais) e de despoeiramento.

Devido à sua elevada heterogeneidade e a fim de melhorar as suas propriedades para o processo de combustão, os RFA fornecidos foram sujeitos a uma separação manual adicional. As cabelagens eléctricas e os fragmentos metálicos foram retirados e os materiais plásticos grosseiros com dimensões superiores a 10 mm foram triturados recorrendo a um triturador mecânico e reintroduzidos no RFA original.

Depois de sujeitos à triagem manual os RFA foram peneirados a fim de se separar o material fino incombustível ( $< 0,5$  mm) do restante material combustível. A fracção incombustível foi rejeitada tendo-se utilizado apenas a fracção combustível – FCRFA.

Devido à necessidade de adaptar o combustível aos meios de alimentação disponíveis optou-se pela sua densificação através de um peletizador obtendo-se *pellets* com dimensões de 6 mm de diâmetro e comprimento máximo de 30 mm. Sem a densificação do material não teria sido possível obter um caudal de alimentação de combustível suficiente para auto-sustentar a combustão. A Figura 5.1 apresenta o aspecto do FCRFA depois de densificado.



Figura 5.1 – *Pellets* de fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel utilizadas no ensaio de combustão.

### 5.2.2 CONDIÇÕES DE ENSAIO DE COMBUSTÃO

As condições utilizadas no ensaio de combustão apresentam-se na Tabela 5.1. Foi utilizada uma areia de rio como leito, com um diâmetro médio de 0,32 mm. Nestas condições, verificou-se ser possível realizar o ensaio de combustão sem qualquer combustível auxiliar, em regime de combustão auto-sustentada.

A temperatura do leito manteve-se abaixo dos 850 °C para controlo da formação de  $\text{NO}_x$ ; contudo, a elevada quantidade de matéria volátil do combustível permitiu uma elevação de temperatura no *freeboard* até aos 1040 °C (Figura 5.2), suficiente para a destruição completa dos compostos orgânicos e oxidação completa do CO.

Tabela 5.1 – Parâmetros de combustão.

Parâmetro	Unidade	
Temperatura do Leito	°C	817- 838
Temperatura à Saída do 1.º Ciclone	°C	575
Temperatura à Saída do 2.º Ciclone	°C	477
O <sub>2</sub> (Exaustão de Gases)	% (v/v)	7,78
Ar Secundário	% Ar Total	26,0
Massa areia no leito	kg	13,8
Caudal Combustível	kg/h	14,16
Combustível alimentado	kg	57,34
Tempo de ensaio	h	4
Velocidade fluidização	Leito	0,91
	Freeboard	1,23

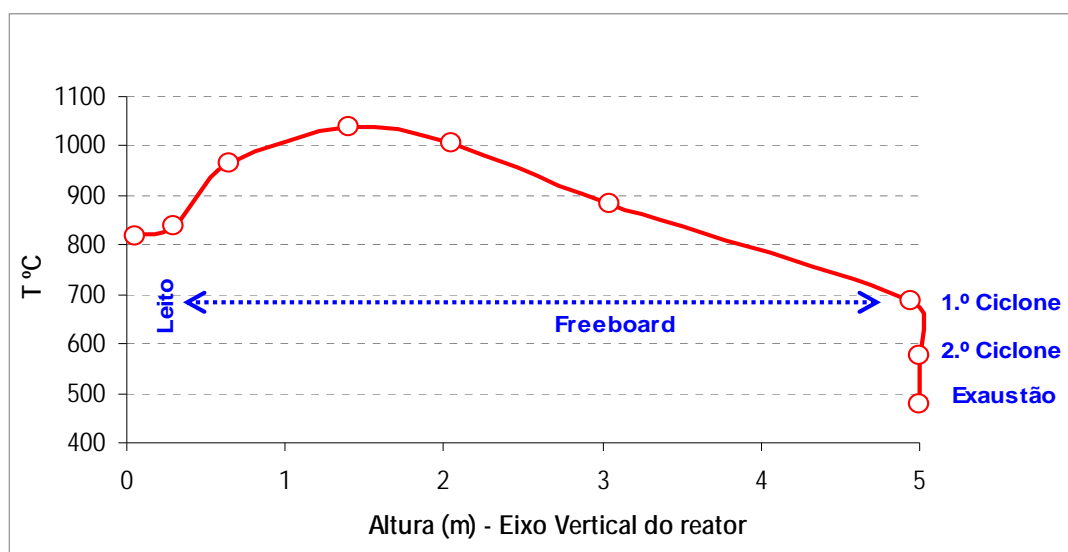


Figura 5.2 – Perfil de temperaturas no Reactor de Leito Fluidizado durante o ensaio de combustão de FCRFA.

### 5.2.3 EFICIÊNCIA DE COMBUSTÃO

A eficiência de combustão foi bastante elevada tendo sido alcançada uma eficiência de conversão de carbono superior a 98 % (98,4 %), mesmo sem recirculação de cinzas. Para isto contribuiu o elevado tempo de residência das partículas e a boa mistura entre o ar de combustão e o combustível sólido, características deste tipo de tecnologia, e ainda das elevadas temperaturas alcançadas no sistema.

### 5.2.4 CINZAS PRODUZIDAS

O processo de combustão deu origem a quatro fluxos de cinzas, embora na sua constituição se incluam outros materiais, como areia e matéria inqueimada, para além dos constituintes minerais do combustível.

Os fluxos de cinzas produzidas foram:

- ☑ Cinzas de Leito – mistura de cinzas acumuladas no leito com a areia
- ☑ Cinzas de 1.º Ciclone – cinzas colhidas no primeiro ciclone
- ☑ Cinzas de 2.º Ciclone – cinzas colhidas no segundo ciclone
- ☑ Cinzas volantes – cinzas emitidas do sistema com o efluente gasoso

A Figura 5.3 apresenta o aspecto geral das cinzas de leito e de ciclones resultantes do ensaio de combustão do FCRFA e que constituem o objecto de estudo do presente trabalho. O fluxo de cinzas volantes emitidas do sistema de combustão com o efluente gasoso não serão abordados no presente trabalho por não constituírem um material representativo dos sistemas industriais de combustão, uma vez que estes empregam vários sistemas de despoeiramento dos gases de combustão com características muito distintas, como por exemplo: reactores de neutralização de gases ácidos, precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas.

No ensaio de combustão produziram-se cerca de 32,1 kg de cinzas (leito+areia, 1.º e 2.º ciclone) a uma taxa de 4,5 kg/h. A proporção da cinza retida no leito, no 1.º ciclone e 2.º ciclone foi de cerca de 80 %, 16,5 % e 3,5 %, respectivamente, relativamente ao total de cinza recuperada. Às cinzas de leito acresce a massa de areia utilizada no ensaio. Na Tabela 5.2 encontram-se discriminadas as quantidades de cinzas produzidas no ensaio de combustão do FCRFA, bem como a sua taxa de produção (em g de cinzas / kg de combustível) e na Figura 5.3 o seu aspecto geral.

Tabela 5.2 – Quantidades de cinzas produzidas no sistema de combustão de FCRFA.

Tipo de Cinza	Quantidade produzida	Taxa de produção de cinzas
	(kg)	g/kg combustível
Massa de areia	13,8	-
Cinza de Leito (cinzas + areia)	28,4	495
Cinza de leito (cinza)	14,6	255
Cinza de 1.º Ciclone	3,01	52
Cinza de 2.º Ciclone	0,651	11
TOTAL	32,1	558

Confrontando o valor de massa de combustível utilizado no ensaio de combustão e a massa de cinzas produzidas verifica-se que ocorreu uma redução em massa de 44 % (considerando a mistura de cinzas de leito, areia e cinzas de ciclone). Uma parte substancial é constituída pelas areias de leito, pelo que a operação em contínuo permitiria o prolongamento da utilização do leito, diminuindo assim a proporção relativa de cinzas finais obtida.



Figura 5.3 – Aspecto geral das cinzas resultantes do ensaio de combustão de FCRFA.

Por não ser possível uma separação eficiente das cinzas de leito da areia utilizada na fluidização do leito e porque a mistura constitui um fluxo de resíduos a gerir consignado na Lista Europeia de Resíduos com o código 19 01 19 (Resíduos de Instalações de Gestão de Resíduos – areia de leito fluidizado) a caracterização físico-química bem como a avaliação da toxicidade ambiental foi efectuada à mistura de cinza de leito com areia, pelo que a designação de cinzas de leito refere-se, sempre, à mistura.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMBUSTÍVEL – FCRFA

A análise da constituição física e química dos combustíveis revela-se de grande importância não só para a optimização do processo de combustão, mas também para o controlo dos potenciais riscos de poluição.

#### 5.3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE RFA ORIGINAL E FCRFA PARA ANÁLISE LABORATORIAL

Os resíduos de fragmentação automóvel são, como já foi referido anteriormente, muito heterogéneos, constituídos por produtos de dimensões não uniformes e composições muito distintas. Como tal exigem cuidados especiais quer na forma de obter uma amostra representativa de RFA quer na posterior preparação dessa amostra para análise química.

A preparação da amostra de RFA para análise laboratorial consiste em tornar a amostra de RFA (húmida e extremamente heterogénea) num material seco, finamente dividido ( $< 0,5$  mm) e praticamente homogéneo. Depois da amostra estar assim preparada é que poderá ser determinada a sua composição química.

Prepararam-se dois tipos de amostras para caracterização física e química:

- ✓ Amostra de RFA original obtida a partir dos resíduos fornecidos pela empresa nacional de descontaminação, desmantelamento e fragmentação de VFV.
- ✓ Amostra da fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel preparados para o ensaio de combustão (FCRFA).

Ambas foram preparadas da mesma forma, mediante a recolha de porções dos resíduos mencionados. Posteriormente procedeu-se à sua secagem em estufa a uma temperatura não superior a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  até que a perda de massa fosse menor que  $0,1\%$  por hora. Depois de secas as amostras foram trituradas em moinho de lâminas RETSCH até se obter uma granulometria de cerca de  $0,5$  mm. Findo este procedimento as amostras encontravam-se prontas para análise laboratorial.

#### 5.3.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

A análise do difractograma da FCRFA permitiu identificar como espécies minerais cristalinas dominantes a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), entre outras como a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a goetite ( $\text{FeOOH}$ ) (Tabela 5.3). O difractograma da FCRFA apresentou uma elevação da linha de base, abaixo dos  $45^{\circ}$ , correspondente à presença de matéria orgânica, colocando, como mostra a Figura 5.4, dificuldades à

análise do espectro nessa gama. O elevado limite de detecção do difractómetro (4 % (m/m)) não permitiu detectar outros minerais de extrema importância como é o caso dos compostos metálicos.

Tabela 5.3 – Principais fases minerais presentes na amostra de FCRFA obtidas por Difrakção de Raio-X.

FCRFA	
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ),
Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),
Goetite ( $\text{FeOOH}$ )	Rútilo ( $\text{TiO}_2$ )

Além dos minerais identificados, a FCRFA pode conter outros minerais em estado amorfo, hidrolizáveis em contacto com água, cuja identificação não é possível pela técnica usada. Algumas destas substâncias poderão contribuir para o fenómeno de adsorção durante os processos de lixiviação.

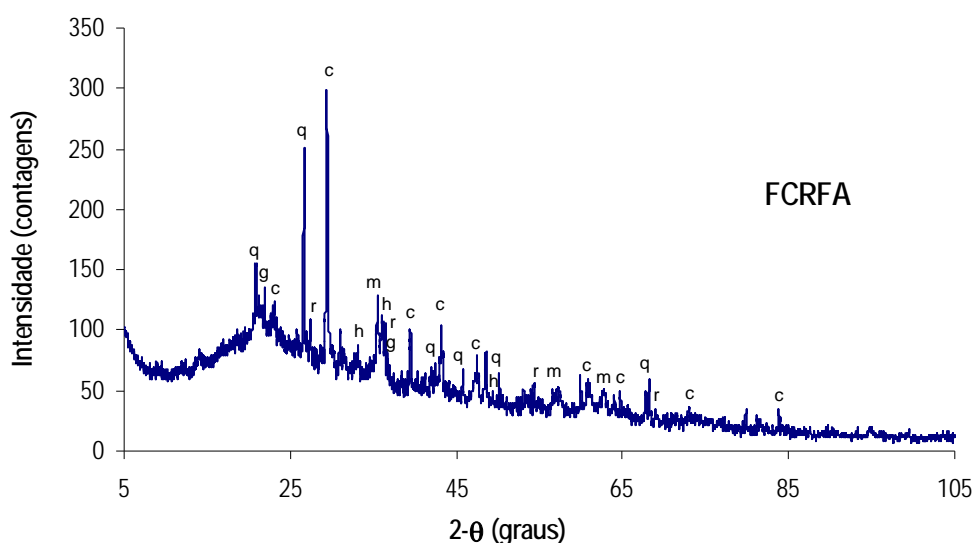


Figura 5.4 – Difractograma da FCRFA.  
c – calcite; q – quartzo; m – magnetite; h – hematite; g – goetite; r – rútilo

### 5.3.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Na Figura 5.5 apresentam-se imagens de MEV da fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel bem como a análise qualitativa fornecida pelo EDE. Como foi referido no capítulo anterior, por problemas técnicos no EDE só foi possível a detecção de elementos químicos com número atómico superior ou igual ao do sódio.



Pela observação das imagens e das análises do EDE verificou-se que a FCRFA apresenta uma morfologia muito variada com partículas de formas irregulares e várias dimensões. A imagem 1) mostra vários fragmentos ricos em Si, Ca, Fe, Na e Ti. A imagem 2) apresenta a morfologia de uma partícula irregular com deposições de pequenos fragmentos na sua superfície. A análise qualitativa efectuada por EDE detectou a presença de Na, Si e Ca. As imagens 3) e 4) mostram diferentes partículas de morfologia irregular e várias dimensões (< 5  $\mu\text{m}$  e > 20  $\mu\text{m}$ ) onde se detectou a presença de Ca, Si, Cr e Fe.

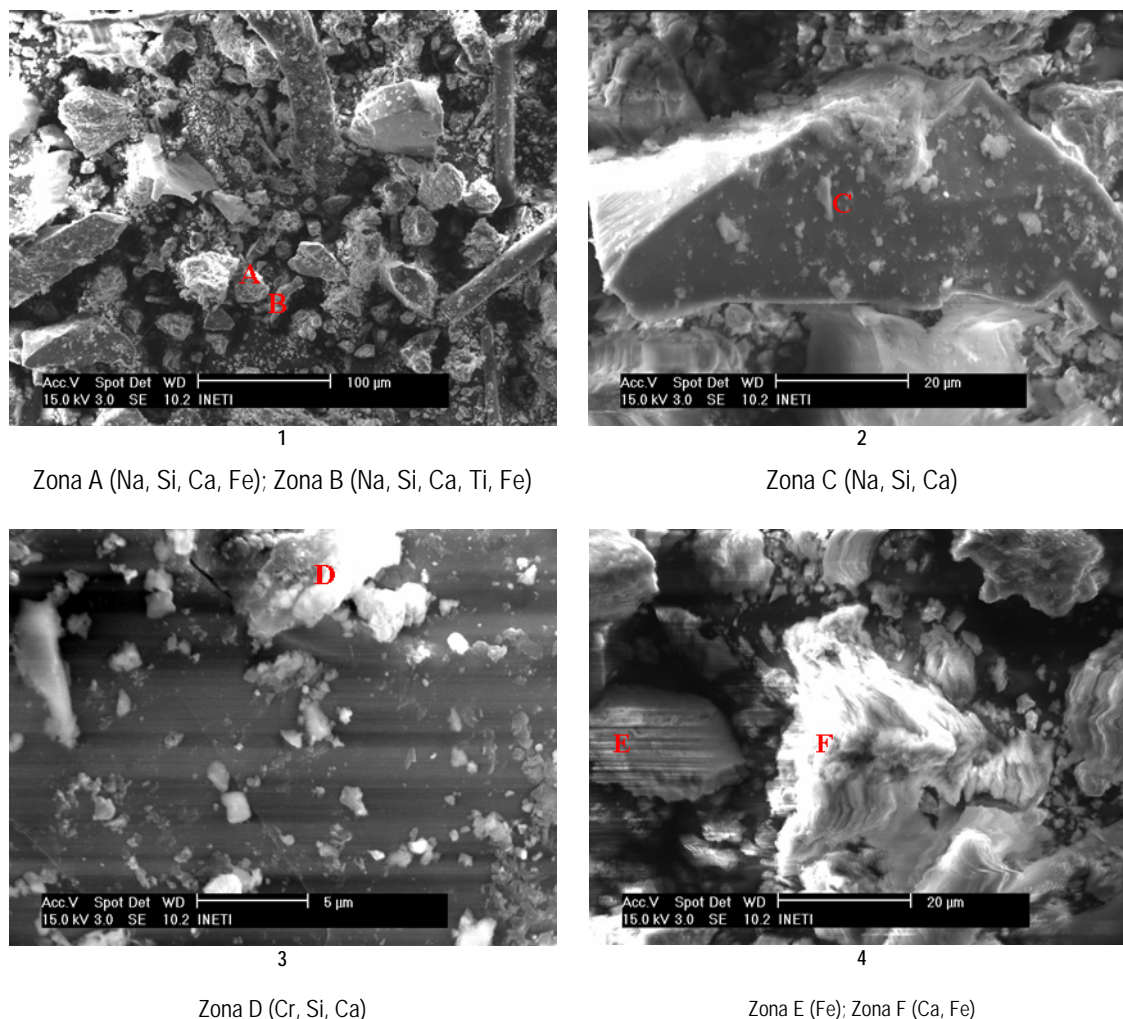


Figura 5.5 – Imagens de MEV e análise EDE da FCRFA.

#### 5.3.4 FUSIBILIDADE DAS CINZAS

Na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados do estudo da fusibilidade das cinzas da FCRFA. Como é ilustrado na Tabela 5.5 a FCRFA possui um elevado conteúdo em cinzas (50,1 %) cuja temperatura de deformação inicial é de 915 °C. Como a temperatura de operação do Leito Fluidizado se encontra entre os



817 e os 838 °C não é previsível que ocorram problemas relacionados com a formação de aglomerados das cinzas com o leito de areia.

Tabela 5.4 – Fusibilidade das cinzas da FCRFA.

Método	Estado das cinzas	Unidade	Temperatura de Fusão	
			Atmosfera redutora	Atmosfera Oxidante
ASTM D 1857	Deformação Inicial	°C	964	915
	Amolecimento		1159	1149
	Hemisfério		1166	1161
	Escoamento		1244	1241

### 5.3.5 ANÁLISE QUÍMICA

As tabelas seguintes apresentam os resultados da análise imediata, análise elementar e teor em metais dos resíduos de fragmentação automóvel original (RFA<sub>original</sub>) e fracção combustível dos resíduos de fragmentação automóvel (FCRFA).

Os vários parâmetros encontram-se referenciados para a base húmida e base seca sendo apresentados valores médios de análises em duplicado. Os replicados foram aceites tomando em consideração valores aceitáveis de desvio padrão relativos inferiores a 10 % ou inferiores aos limites de repetibilidade das metodologias normalizadas empregadas e referidas no capítulo anterior. Os cálculos dos vários parâmetros em base seca efectuaram-se com base na norma ASTM D 3180 – 89.

Tabela 5.5 – Análise Imediata e Poder Calorífico do RFA original e da FCRFA.

Método	Parâmetro	Unidade	RFAoriginal		FCRFA	
			b.h.	b.s.	b.h.	b.s.
ANÁLISE IMEDIATA						
NP 4323 - A	Humidade	% m/m	5,4	-	4,2	-
ASTM D 3174	Cinzas a 750°C		68,2	72,1	48,0	50,1
NP 3423	Matérias Voláteis a 900°C		21,9	23,2	47,8	49,9
ASTM D 3172	Carbono Fixo		4,5	4,8	0,0	0,0
PODER CALORÍFICO						
ASTM D 5865	Poder Calorífico Superior	KJ/kg	Não mensurável		13210	13789
	Poder Calorífico Inferior				12348	12973

A análise das Tabelas 5.5 a 5.7 mostra, a elevada heterogeneidade do resíduo original. O RFA<sub>original</sub> apresenta um teor muito elevado de material não combustível (cinzas) e um baixo teor em carbono, não possuindo, por isso, boas propriedades para o processo de combustão directo. O teor em metais é, igualmente, elevado, consequência de um processo de despoluição e desmantelamento ineficientes.

O processo de separação manual, trituração e crivagem traduziu-se numa melhoria das propriedades combustíveis do resíduo verificando-se uma diminuição no teor em cinzas (72,1 % – RFA<sub>original</sub> para 50,1 % na FCRFA), um aumento no teor em matérias voláteis (23,2 % no RFA<sub>original</sub> para 49,9 % na FCRFA). O teor em humidade também diminui passando dos 5,4 % no RFA<sub>original</sub> para 4,2 % na FCRFA. Observou-se, de igual forma, uma melhoria nos valores de poder calorífico, apesar da FCRFA ainda apresentar um poder calorífico moderado, foi suficiente para reunir as condições necessárias à combustão directa, não necessitando de um combustível auxiliar.

A análise elementar efectuada às duas amostras e apresentada na Tabela 5.6 revelou um aumento nos teores em carbono, hidrogénio e azoto do RFA<sub>original</sub> (10,9 %; 1,6 % e 0,6 %, respectivamente) para a FCRFA (32,5 %; 3,8 % e 1,0 %, respectivamente).

Tabela 5.6 – Análise Elementar do RFA original e do FCRFA.

Método	Parâmetro	Unidade	RFA <sub>original</sub>		FCRFA	
			<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>
ANÁLISE ELEMENTAR						
ASTM D 5373	Carbono (C)		10,3	10,9	31,1	32,5
	Hidrogénio (H)	% m/m	2,1	1,6	4,1	3,8
	Azoto (N)		0,6	0,6	1,0	1,0
ASTM D 4239	Enxofre (S)	% m/m	0,56	0,59	0,43	0,45
ASTM D 4208	Cloro (Cl)	% m/m	Não medido		0,73	0,76
	Flúor (F)				<0,02	<0,02

O moderado teor em carbono e um considerável teor em cinza na FCRFA denotam a susceptibilidade para a formação de cinzas e partículas em quantidades que se podem tornar significativas durante a combustão, o que aliado às baixas densidades pode levar à emissão de concentrações apreciáveis de partículas e materiais inqueimados.

Na fracção combustível (FCRFA), a presença de cloro é considerável (0,76 %), pelo que deverá ser dada particular atenção às emissões resultantes da sua valorização energética. Relativamente ao teor em enxofre

(0,45 %) e azoto (1,0 %) embora menos preocupantes, são igualmente responsáveis pela formação de gases poluentes como os óxidos de enxofre e óxidos de azoto, pelo que também se deverá ter em atenção as emissões gasosas resultantes da sua combustão.

Tabela 5.7 – Conteúdo em metais no RFA original e na FCRFA.

Método	Parâmetro	Unidade	RFA <sub>original</sub>		FCRFA	
			<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>
Calcinação + Digestão Ácida e Análise por EAA (EN 13656)	Arsénio (As)	%	< 0,010	< 0,011	0,010	0,010
	Cádmio (Cd)		0,258	0,273	0,005	0,006
	Crómio (Cr)		0,048	0,051	0,023	0,024
	Cobre (Cu)		1,035	1,094	1,523	1,590
	Níquel (Ni)		0,049	0,052	0,032	0,033
	Chumbo (Pb)		0,764	0,808	0,576	0,601
	Zinco (Zn)		0,885	0,936	0,717	0,748
	Manganês (Mn)		0,179	0,190	0,138	0,144
	Ferro (Fe)		14,35	15,2	9,15	9,55
	Alumínio (Al)		2,02	2,1	1,55	1,62
	Cálcio (Ca)		6,27	6,6	4,66	4,86
	Magnésio (Mg)		0,8	0,8	0,51	0,53
	Potássio (K)		0,48	0,5	0,34	0,35
	Sódio (Na)		1,49	1,6	1,14	1,19
EPA 3060A, EPA 7190	Crómio VI (Cr VI)	mg/kg	Não medido		10,63	11,10
ASTM D 6722	Mercúrio (Hg)	mg/kg			1,43	1,49

Quanto à presença de metais, os teores revelaram-se relativamente altos, sendo de assinalar a presença de ferro e cálcio, com teores superiores a 4 %. O cálcio é um elemento importante que interfere directamente nas emissões de SO<sub>2</sub> [Anthony et al, 2001].

A separação da fracção combustível conduziu, de uma maneira geral, à redução da concentração de metais e elementos precursores da formação de poluentes, relativamente ao resíduo original. De facto, à excepção do cobre (Cu), o teor em metais pesados é consideravelmente mais baixo na FCRFA. O cádmio (Cd) sofreu uma redução significativa passando de 2730 mg/kg para 55 mg/kg e o chumbo (Pb) passou de 8080 mg/kg para 6011 mg/kg. Contudo, os teores em metais presentes na FCRFA ainda se podem considerar elevados, quando comparados com os teores existentes em combustíveis fósseis (carvão).

A FCRFA apresenta elevadas concentrações em Fe, Ca, bem como concentrações moderadas de Al, Mg, K e Na perfazendo um total de 17,3 %. Relativamente aos teores em metais pesados o Cu, Pb e Zn variam entre os 0,6 e os 1,5 % e o Cd, Cr, Ni e Mn encontram-se abaixo dos 0,2 %. A magnitude destes valores leva-nos a inferir que as operações de desmantelamento e fragmentação necessitam de ser optimizadas.

Efectuando a comparação entre os valores da composição química da FCRFA e os valores reportados por Roy et al. (2001) e Mirabile et al. (2002) apresentados na tabela 2.2 verifica-se que os teores em Cr, Ni, Zn, Cd e Fe foram ligeiramente mais baixos mas em contrapartida os teores em Cu e Pb foram um pouco superiores. Esta diferença deve-se fundamentalmente à heterogeneidade deste tipo de resíduo.

Comparando agora os resultados obtidos, com um RFA diferente, em trabalhos anteriormente reportados por Abelha et al. (2005) e os resultados obtidos para a amostra de FCRFA verifica-se uma melhoria das suas propriedades, nomeadamente um aumento do poder calorífico. Contudo, o teor em metais pesados encontra-se na mesma ordem de grandeza do RFA reportado por Abelha et al. (2005), tendo o conteúdo em Cl e Pb aumentado, evidenciando, efectivamente a ineficiência do processo de despoluição e separação dos resíduos de fragmentação automóvel para combustão, na redução do conteúdo em metais pesados.

### **5.3.6 ADMISSÃO EM ATERRO – COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO NACIONAL**

A Figura 5.6 compara os teores totais de Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, expressos em % (gráfico A), As, Cd e Hg, expressos em mg/kg (gráfico B) determinados na FCRFA com os valores-limite de admissibilidade dos resíduos para cada classe de aterros estabelecidos no Decreto-Lei n.º 152/2002. O diploma legislativo nacional não define critérios de admissão de resíduos para aterros de resíduos perigosos, considerando que todos os resíduos que apresentem teores superiores aos estipulados para os aterros destinados a resíduos não perigosos devem ser depositados em aterros para resíduos perigosos.

Pela análise da Figura 5.6 podemos considerar que os teores totais em As, Cr, Ni, Zn e Hg permitem depositar este tipo de resíduo na classe de aterros para resíduos inertes. Contudo, os conteúdos em Pb, Cu e Cd colocam este resíduo na classe de aterros para resíduos não perigosos uma vez que ultrapassam os limites impostos pelo diploma normativo.

Os critérios de admissibilidade de resíduos em aterros impostos pela Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE, não incluem a análise do teor total em metais, mas fundamentalmente compostos orgânicos pelo que não é possível efectuar qualquer tipo de avaliação de perigosidade com base nas análises reportadas.

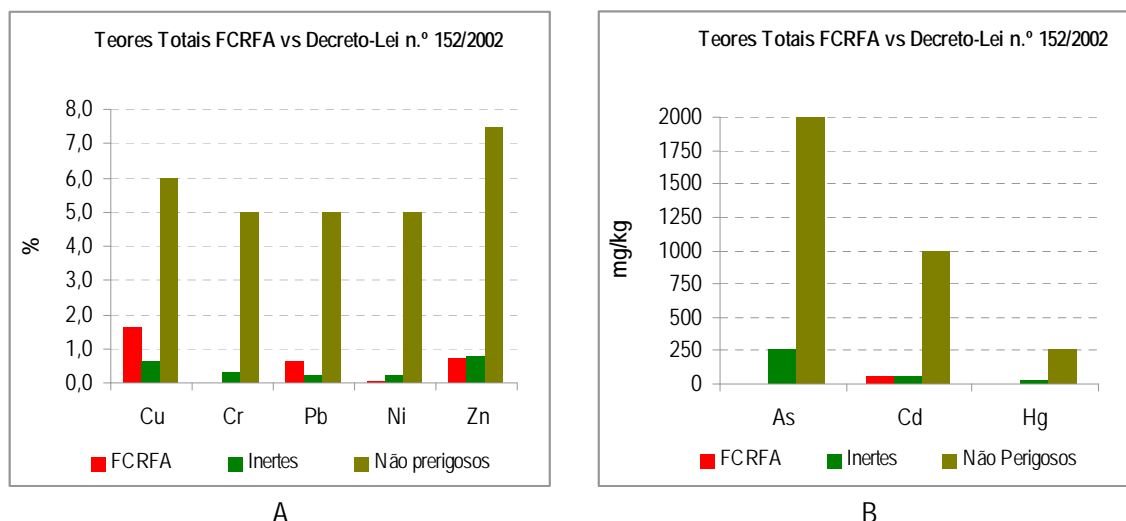


Figura 5.6 – Comparação entre os teores totais em metais presentes na FCRFA com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002 para a aceitação de resíduos em diferentes classes de aterros.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA AREIA DE LEITO

O material inerte utilizado como leito consistiu em areia de sílica extraída do rio, lavada e classificada. O diâmetro médio das partículas ( $d_{50}$ ) é de 330  $\mu\text{m}$  sendo o  $d_{sv}$  (diâmetro médio das partículas corrigido para a razão superfície/volume) igual a 360  $\mu\text{m}$ . A densidade das partículas desta areia é de 2651  $\text{kg/m}^3$  e a sua densidade aparente de 1576  $\text{kg/m}^3$ . A constituição química da areia, dada pelo fornecedor, é apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Constituição da areia utilizada no leito.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
	% (m/m)							
Areia sp45	99,40	0,34	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CINZAS DE COMBUSTÃO DA FCRFA

### 5.5.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE CINZAS DE COMBUSTÃO PARA ANÁLISE LABORATORIAL

Após homogeneização manual de cada uma das cinzas recolhidas foram retiradas porções, tanto quanto possível representativas para análise química.

As cinzas de 2.º ciclone, como possuíam uma granulometria muito pequena ( $<100\ \mu\text{m}$ ), não sofreram qualquer tipo de pré-tratamento. As cinzas de 1.º ciclone e de leito foram moídas e homogeneizadas em moinho de discos HERZOG HSM 100A a uma granulometria inferior a  $125\ \mu\text{m}$ . Todas as amostras destinadas à análise de metais pesados foram guardadas em recipientes de vidro ou plástico fechados.

### 5.5.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

As características mineralógicas das cinzas de combustão desempenham um papel muito importante no seu comportamento lixiviante [Chandler et al., 1997]. A análise dos difractogramas apresentados na Figura 5.7 permitiu verificar que a sua constituição é muito semelhante, em especial no caso das cinzas de 1.º e 2.º ciclone. Na Tabela 5.9 apresentam-se as principais fases minerais presentes nas cinzas resultantes da combustão da FCRFA.

Tabela 5.9 – Principais fases minerais presentes nas amostras de cinzas resultantes da combustão da FCRFA obtidas por Difrração de Raio-X.

Cinzas de Leito	Cinzas de 1.º Ciclone	Cinzas de 2.º Ciclone
Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	Silvite ( $\text{KCl}$ )	Silvite ( $\text{KCl}$ )
Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Anidrite ( $\text{CaSO}_4$ )	Anidrite ( $\text{CaSO}_4$ )
Anidrite ( $\text{CaSO}_4$ )	Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ )
Rútilo ( $\text{TiO}_2$ )	Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
	Halite ( $\text{NaCl}$ )	Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )
	Ferro ( $\text{Fe}$ )	Halite ( $\text{NaCl}$ )
		Óxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ )

As cinzas de leito apresentaram como espécie dominante o quartzo, o que se deve fundamentalmente à presença de areia utilizada na fluidização do leito. Todavia, identificaram-se outros minerais como a hematite e a magnetite (compostos insolúveis de ferro), a anidrite e em quantidades muito pequenas o rútilo. Relativamente às cinzas de 1.º ciclone e 2.º ciclone identificaram-se como espécies dominantes a silvite, a magnetite, a anidrite, a hematite e a calcite.

Os difractogramas das várias cinzas permitiram constatar que os teores em magnetite aumentaram do leito para as cinzas dos ciclones. Os teores de sais solúveis de sódio, potássio e cálcio aumentaram das cinzas de 1.º ciclone para as cinzas de 2.º ciclone pelo que será de esperar elevados teores de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos seus lixiviados [Abbas et al., 2003].

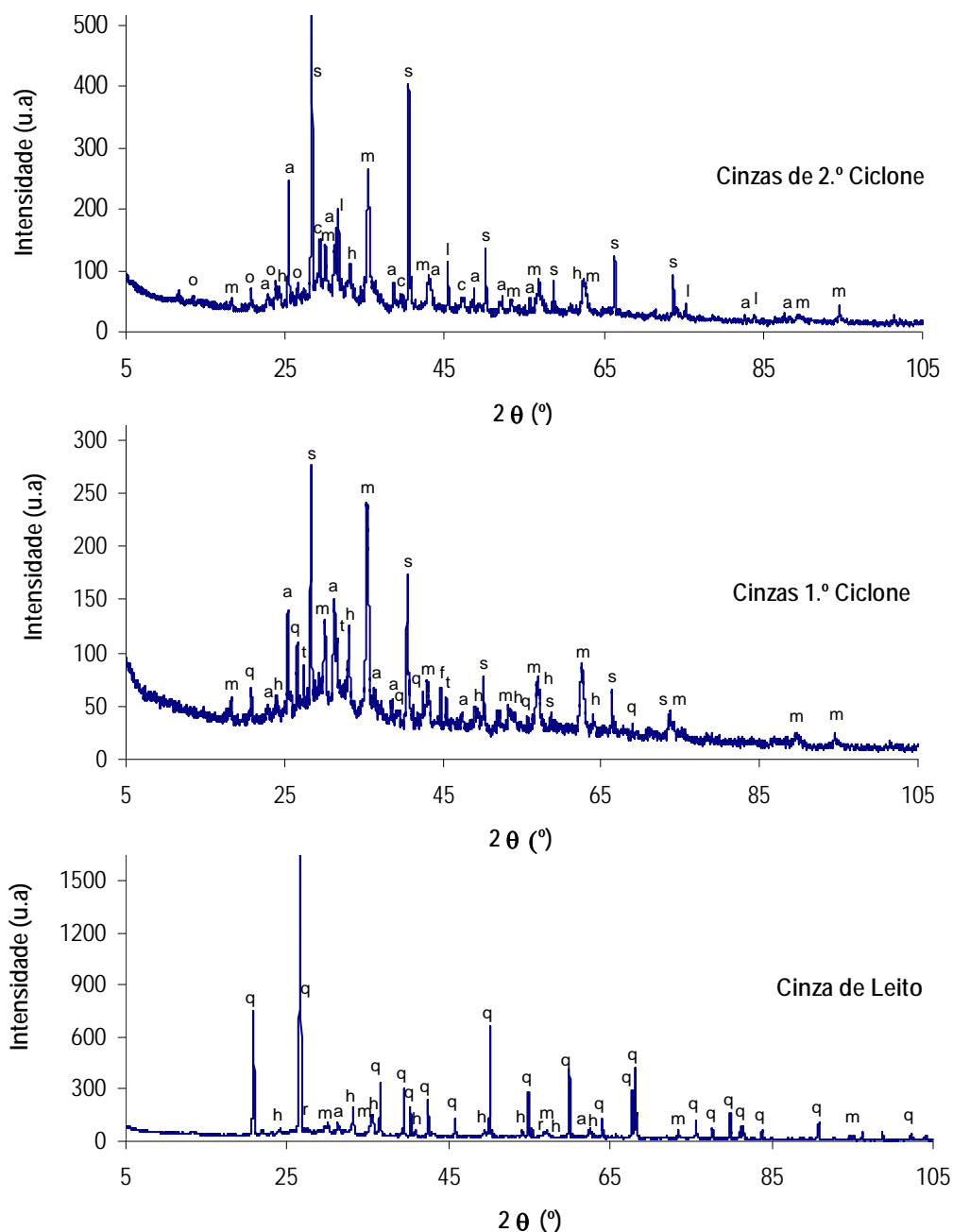


Figura 5.7 – Difractograma das cinzas de Leito, 1.º ciclone e 2.º ciclone.  
a – anidrite; c – calcite; f – ferro; h – hematite; l – cloreto de sódio; m – magnetite; o – óxido de silício; q – quartzo; r – rútilo; s – silvite; t – halite

A presença de calcite, presente em abundância na FCRFA, diminuiu nas cinzas, aumentando a anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ), o que evidencia a importância dos fenômenos de calcinação e a combinação de compostos de Ca com os óxidos de S no processo de combustão. Koukouzas et al. (2007), referem que a hematite e a anidrite podem ter origem nas reações entre o enxofre pirítico e a calcite que se iniciam aos 500 °C.

### 5.5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

#### CINZAS DE LEITO

Na Figura 5.8 apresentam-se imagens de MEV das cinzas de leito, bem como, a análise qualitativa fornecida pelo EDE.

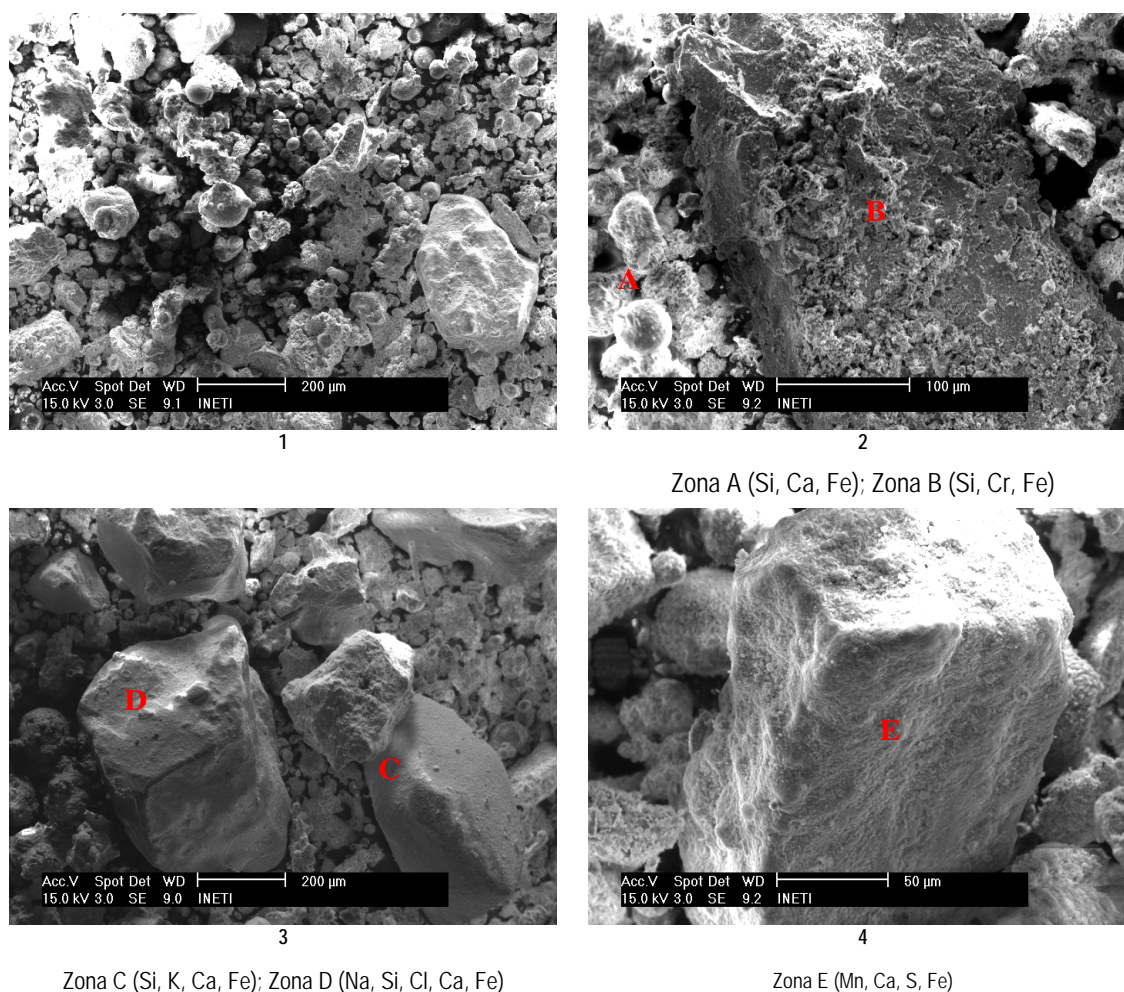


Figura 5.8 – Imagens de MEV e análises EDE das Cinzas de Leito.

A imagem 1) mostra várias estruturas diferentes, de formas irregulares com dimensões que podem ultrapassar os 200  $\mu\text{m}$ . A imagem 2) mostra algumas partículas esféricas (A) constituídas por Si, Ca e Fe de dimensões inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . É também visível uma estrutura (B) de grandes dimensões (> 200  $\mu\text{m}$ ) de superfície irregular onde se encontram depositados fragmentos mais pequenos. Na imagem 3) distinguem-se partículas que denotam alguma fragmentação e são constituídas em diferentes proporções por Si, Ca, Fe, K, Na e Cl. A imagem 4) apresenta uma estrutura rectangular de superfícies rugosas constituída por Mn, Ca, S e Fe.



## CINZAS DE 1.º CICLONE

Na Figura 5.9 apresentam-se imagens de MEV das cinzas de 1.º Ciclone, bem como, a análise qualitativa fornecida pelo EDE. A imagem 1) mostra claramente que as cinzas de 1.º ciclone consistem em aglomerados de partículas de várias dimensões de aspecto mais ou menos esférico onde se detectou a presença de Cr, Co, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe. A imagem 2) mostra uma partícula esférica com fragmentos depositados na sua superfície. A imagem 3) mostra em maior escala a aglomeração de várias partículas com incrustações nas suas superfícies de Cr, Zn, Al, Si, Cl, K, Fe, Ca. Na imagem 4) é visível uma partícula de aspecto irregular com fragmentos depositados na sua superfície, alguns em forma de palito.

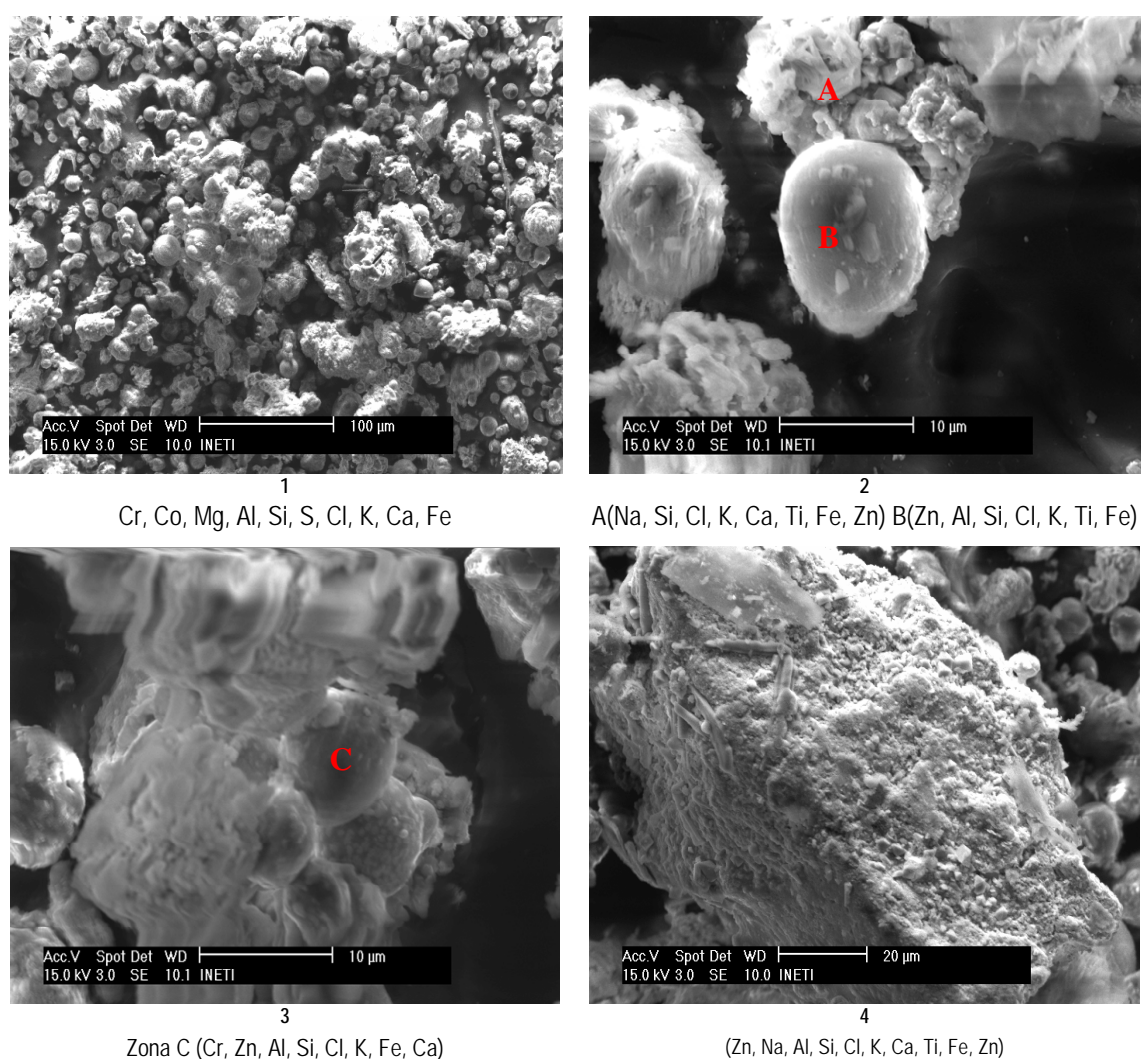


Figura 5.9 – Imagens de MEV e análises EDE das Cinzas de 1.º Ciclone.

## CINZAS DE 2.º CICLONE

Na Figura 5.10 apresentam-se imagens de MEV das cinzas de 2.º Ciclone, bem como, a análise qualitativa fornecida pelo EDE.

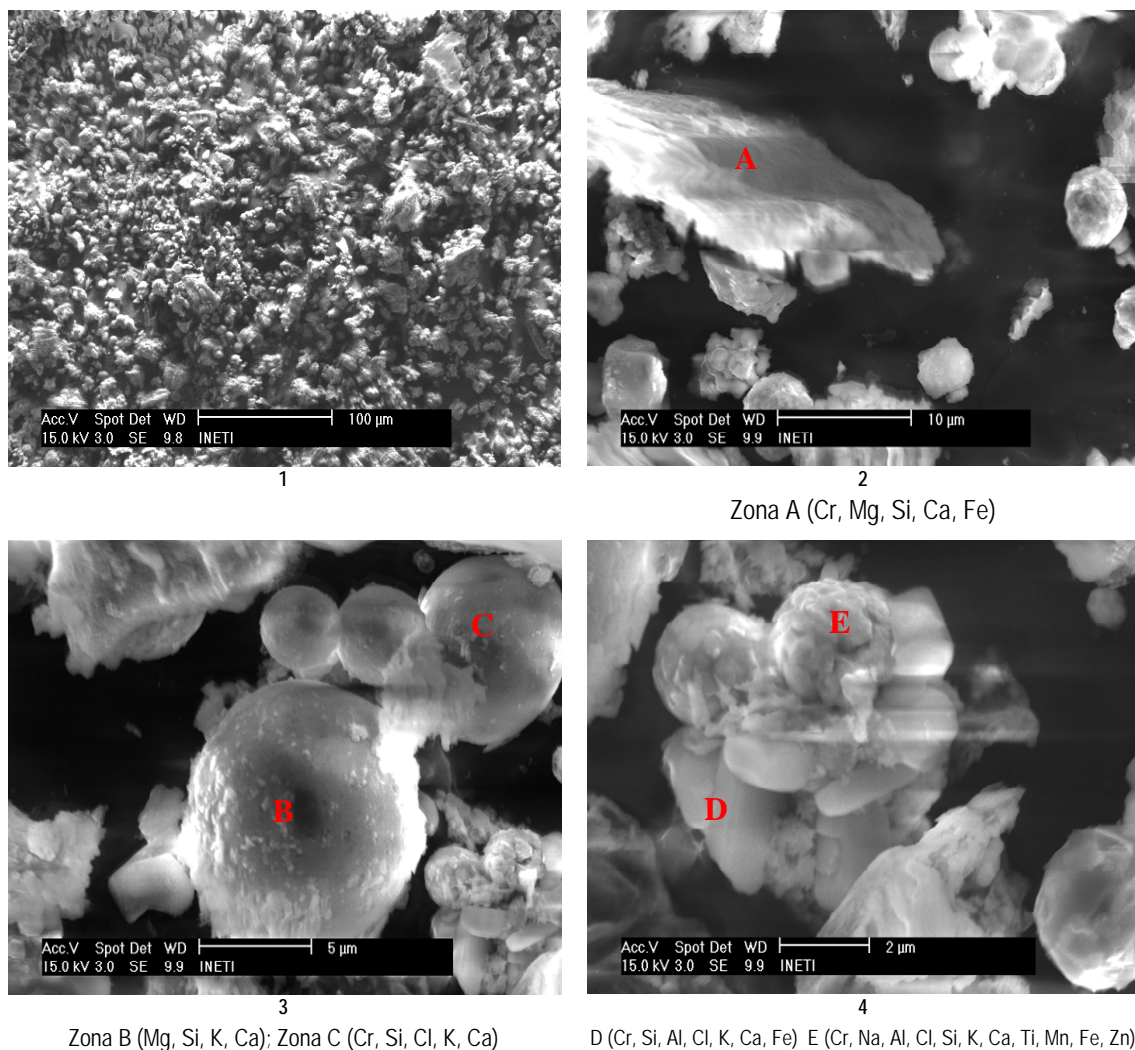


Figura 5.10 – Imagens MEV e análises EDE das Cinzas de 2.º Ciclone.

As imagens mostram que a dimensão das partículas é sensivelmente inferior à das cinzas anteriores (imagem 1), observando-se partículas com 2 e 5 µm (imagem 2, 3 e 4). À semelhança das cinzas de 1.º ciclone, também as cinzas de 2.º ciclone apresentam aglomerados de partículas de variados formatos (desde mais ou menos esféricas a estruturas em palito ou flocos) (imagens 3 e 4). Segundo Saikia et al. (2006) a natureza aglomerada das partículas indica que estas são produzidas devido a reacções de sinterização a elevadas temperaturas.

#### 5.5.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Nas Figuras 5.11 e 5.12 apresentam-se as análises granulométricas das cinzas colhidas no leito, 1.º ciclone e 2.º ciclone, bem como a análise granulométrica da areia utilizada para a fluidização do leito. Na Figura 5.11 encontram-se representadas as curvas de frequências de tamanhos das partículas e na Figura 5.12 as curvas cumulativas inferiores das frequências. Na Tabela 5.10 apresentam-se os diâmetros médios e gamas de diâmetros correspondentes aos percentis 10 % e 90 % das cinzas de 1.º e 2.º ciclone.

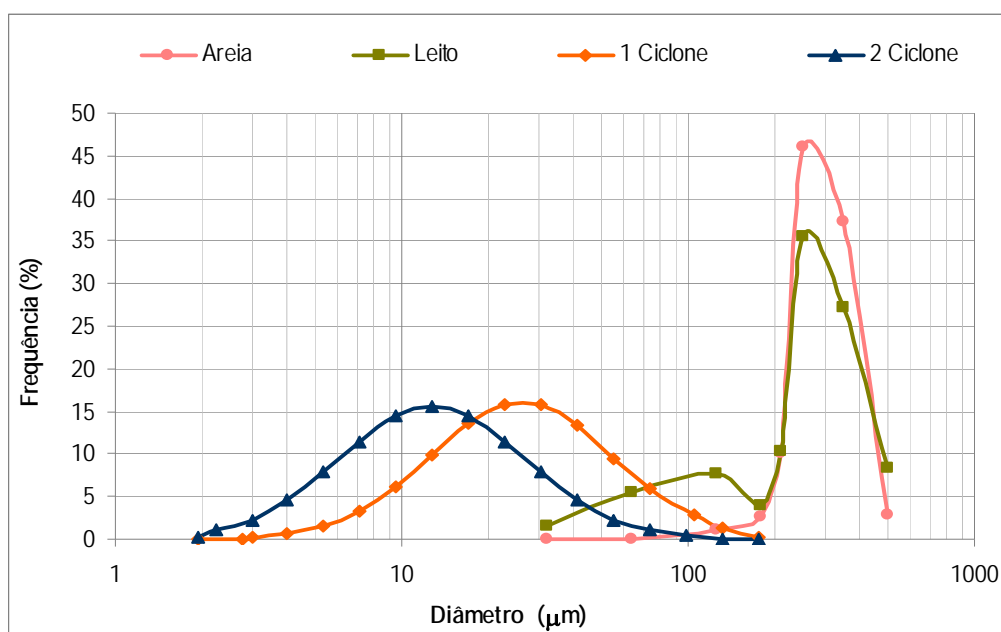


Figura 5.11 – Distribuição granulométrica da Areia e das cinzas do Leito, 1º Ciclone e 2º Ciclone.

Pela análise da Figura 5.11 observa-se que a análise granulométrica das cinzas de leito revela uma distribuição bimodal com diâmetros modais de aproximadamente 130  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$ . Todavia, a sobreposição da curva de frequências da areia permite inferir que a gama mais alta da distribuição bimodal (300  $\mu\text{m}$ ) das cinzas de leito corresponde à gama da granulometria da areia e a gama mais baixa (130  $\mu\text{m}$ ) corresponde efectivamente à fracção das cinzas de leito que constituem a mistura (cinzas de leito + areia). Deste modo, podemos inferir que a gama de diâmetros das cinzas de leito está compreendida entre os 30  $\mu\text{m}$  e 250  $\mu\text{m}$ .

A distribuição granulométrica das partículas captadas nos ciclones, mostra que as partículas colhidas no 2º ciclone são de menor dimensão (mais finas), cerca de metade do tamanho, que as colhidas no 1º ciclone, apresentando, um diâmetro médio de 14,8  $\mu\text{m}$  e 30,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Todavia ambas revelam distribuição tipo normal larga com gamas de diâmetros compreendidos entre os 4  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$  para as cinzas de 1.º ciclone e 2  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$  para as cinzas de 2.º ciclone (Tabela 5.11).

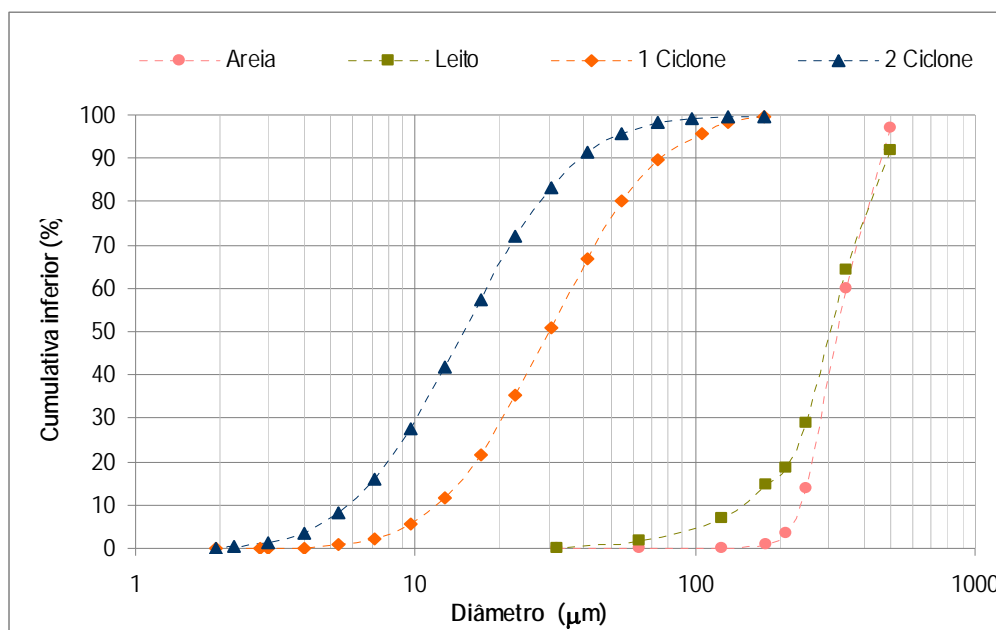


Figura 5.12 – Distribuição granulométrica da Areia e das cinzas do Leito, 1º Ciclone e 2.º Ciclone.

Tabela 5.10 – Diâmetro médio e gamas de diâmetros correspondentes aos percentis 10% e 90% das cinzas de ciclones.

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	1º Ciclone	2º Ciclone
$D_{50}$	30,0	14,8
$D_{10}$	12,2	5,7
$D_{90}$	73,5	38,4

Segundo Koukouzas et al. (2007) a granulometria das partículas de cinzas é um factor a ter em conta nos processos para a recuperação de metais. As partículas mais pequenas são mais reactivas facilitando a sua lixiviação além de que os metais tendem a concentrar-se nas partículas mais finas, principalmente quando estas são produzidas a temperaturas elevadas, uma vez que ocorrem fenómenos de volatilização e condensação.

### 5.5.5 ANÁLISE QUÍMICA

Os vários parâmetros encontram-se referenciados para a base húmida e base seca e referem-se a valores médios de análises em duplicado. Os replicados foram aceites tomando em consideração valores aceitáveis de desvio padrão relativos inferiores a 10 % ou inferiores aos limites de repetibilidade das metodologias normalizadas empregadas e referidas no capítulo anterior.

Na Tabela 5.11 encontram-se os teores em carbono e enxofre e na tabela 5.12 as concentrações em metais. As cinzas colhidas nos ciclones apresentam uma concentração moderada de carbono o que indica uma boa eficiência de combustão, face às condições de operação de um sistema piloto sem recirculação de cinzas. O nível de enxofre encontrado nas várias fracções difere em função da presença de inertes (areia) e é consequência do elevado nível de fixação de enxofre como sulfato de cálcio.

Tabela 5.11 – Composição das Cinzas resultantes do ensaio de combustão de FCRFA.

Método	Parâmetro	Unidade	Cinza Leito		Cinza 1.ºCiclone		Cinza 2.º Ciclone	
			<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>
NP 4323 - A	Humidade		0,2	-	1,7	-	6,0	-
ASTM D 5373	Carbono (C)	% m/m	<0,50	<0,50	0,32	0,33	0,75	0,80
ASTM D 4239	Enxofre (S)		0,67	0,67	1,31	1,51	1,56	1,71

Em relação à presença de metais (Tabela 5.12), encontraram-se teores consideráveis nas cinzas de leito e em maiores concentrações nas cinzas de ciclones, sendo que as cinzas de 2.º ciclone apresentaram concentrações mais elevadas do que as cinzas de 1.º ciclone, para a maioria dos metais presentes no combustível. De facto, observou-se que a maioria dos metais sofreu um aumento de concentração nas cinzas dos ciclones relativamente às do leito. Os menores teores em metais verificados nas cinzas de leito estão relacionados com o facto destas cinzas se encontrarem diluídas com a areia. O enriquecimento verificado nas cinzas de ciclones poderá estar relacionado com a volatilização de alguns metais devido às elevadas temperaturas de combustão verificadas no leito (830 °C). É possível que quando os gases de combustão atingem as zonas mais frias do sistema de combustão, como os ciclones (575 °C – 1.º ciclone e 477 °C – 2.º ciclone), a fracção de metais na fase gasosa seja condensada nas partículas sólidas. A volatilização dos metais é provavelmente favorecida pelo elevado conteúdo em cloro presente na FCRFA, uma vez que os cloretos metálicos possuem menores temperaturas de volatilização [Lopes et al., 2007; Rio et al., 2007].

O mercúrio constitui a excepção, ao verificar-se o seu decréscimo da FCRFA (1,49 mg/kg) para as cinzas (< 0,003 mg/kg nas cinzas de leito; 0,30 mg/kg nas cinzas de 1.º ciclone e 0,55 mg/kg nas cinzas de 2.º ciclone) levando à conclusão de que foi perdido nos gases de exaustão e nas partículas finas que escaparam do 2.º ciclone. No entanto, parte do Hg retido nas cinzas de ciclone poderá estar associado, de igual forma, ao conteúdo de cloro presente no combustível, uma vez que este favorece a formação de cloretos de mercúrio (HgCl<sub>2</sub>) que por sua vez são mais fáceis de capturar nas partículas sólidas [Abelha et al., 2005; Diaz-Somoano et al., 2006].

Tabela 5.12 – Teores totais em metais pesados e de matriz nas cinzas resultantes do ensaio de combustão FCRFA.

Método	Parâmetro	Unidade	Cinza Leito		Cinza 1.ºCiclone		Cinza 2.º Ciclone	
			<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>	<i>b.h.</i>	<i>b.s.</i>
Digestão Ácida Análise por EAA (EN13656)	Arsénio (As)		< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,011
	Cádmio (Cd)		0,002	0,002	0,007	0,007	0,017	0,018
	Crómio (Cr)		0,063	0,063	0,131	0,133	0,102	0,108
	Cobre (Cu)	% m/m	0,417	0,418	1,044	1,062	1,533	1,631
	Níquel (Ni)		0,033	0,033	0,952	0,969	0,653	0,694
	Chumbo (Pb)		0,138	0,138	0,481	0,489	1,281	1,362
	Zinco (Zn)		0,768	0,770	1,950	1,983	2,643	2,812
	Manganês (Mn)		0,143	0,143	0,316	0,321	0,236	0,251
	Potássio (K)		2,74	2,75	8,96	9,11	10,49	11,16
	Sódio (Na)		0,83	0,83	1,19	1,21	1,49	1,59
	Magnésio (Mg)	% m/m	0,59	0,59	1,65	1,68	1,92	2,04
	Alumínio (Al)		3,82	3,83	6,27	6,38	6,05	6,44
	Ferro (Fe)		7,61	7,63	13,48	13,71	8,80	9,36
	Cálcio (Ca)		6,66	6,67	13,03	13,26	14,30	15,21
EPA 3060A	Crómio Vi (CrVI)	% m/m	0,001	0,001	0,010	0,010	0,011	0,012
ASTM D 6722	Mercurio (Hg)	mg/kg	< 0,003	< 0,003	0,292	0,297	0,512	0,545

### 5.5.6 ADMISSÃO EM ATERRO – COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO NACIONAL

A Figura 5.13 compara os teores totais de Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, expressos em % (gráfico A), As, Cd e Hg, expressos em mg/kg (gráfico B) determinados nas cinzas de leito, 1.º ciclone e 2.º ciclone com os valores-limite de admissibilidade dos resíduos para cada classe de aterros estabelecidos no Decreto-Lei n.º 152/2002.

Mediante a análise da Figura 5.13 verifica-se que os teores dos metais analisados nas cinzas de leito se encontram abaixo dos valores-limite estipulados para os resíduos a depositar em aterros para resíduos inertes, pelo que, segundo os parâmetros analisados, podemos classificar as cinzas de leito como um resíduo inerte.

Relativamente às cinzas de 1.º e 2.º ciclone, os conteúdos totais em Cd, Cu, Pb, Ni e Zn, não respeitam os critérios de admissibilidade em aterros para resíduos inertes, mas apenas os critérios de admissibilidade em aterros para resíduos não perigosos. Os teores em Hg, As e Cr determinados nas amostras de cinzas de ciclone encontram-se na gama dos resíduos inertes.

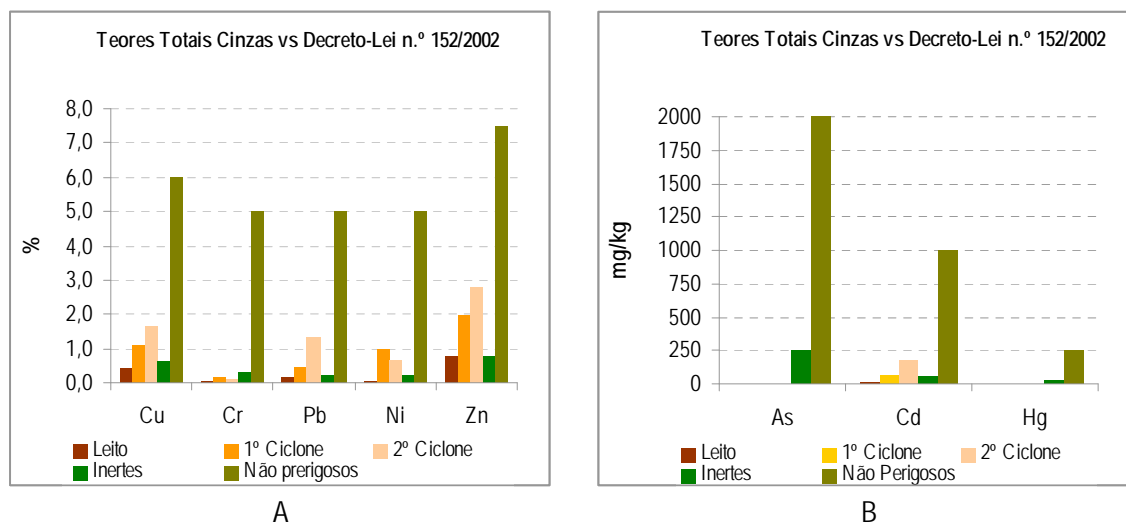
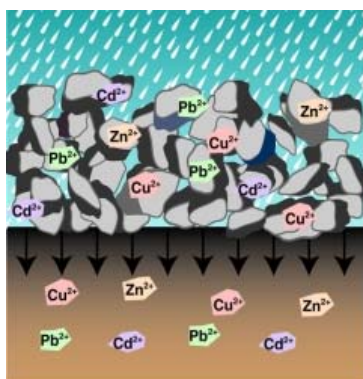


Figura 5.13 – Comparação entre os teores totais em metais presentes nas cinzas com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002 para a aceitação de resíduos em diferentes classes de aterros.

---

---





## ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DA FCRFA E CINZAS DE COMBUSTÃO QUANTO À SUA TOXICIDADE AMBIENTAL

### 6.1 INTRODUÇÃO

Depois de conhecidas as características físico-químicas da FCRFA e das suas cinzas resultantes do processo de combustão é necessário avaliar o seu potencial de libertação ambiental de forma a comparar e clarificar as vantagens e desvantagens associados ao processo de valorização energética deste tipo de resíduos. Neste contexto, o presente capítulo apresenta o estudo das características da FCRFA e respectivas cinzas resultantes do processo de combustão quanto à sua toxicidade ambiental mediante a avaliação das suas propriedades lixiviantes. Foram empregues diferentes metodologias de lixiviação que visaram simular diferentes cenários ambientais de crescente agressividade ambiental:

- ✓ Norma Europeia EN 12457-2 – empregue para a aceitação de resíduos em aterros.
- ✓ Norma Americana US EPA 1311 – TCLP – usada para classificação da perigosidade de resíduos destinados a aterros mistos.
- ✓ Norma Holandesa EA NEN 7371 – usada para a previsão da disponibilidade máxima em condições de maior agressividade ambiental.

### 6.2 CARACTERIZAÇÃO DA FCRFA E CINZAS DE COMBUSTÃO QUANTO À SUA TOXICIDADE AMBIENTAL

#### 6.2.1 NORMA EN – 12457-2:2002 – LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA

Os ensaios de lixiviação realizados segundo a norma EN – 12457-2:2002 foram aplicados à FCRFA e às cinzas resultantes do ensaio de combustão. Os valores apresentados correspondem a valores médios de análises em duplicado tendo-se garantido os limites de repetibilidade dos métodos normalizados de análise descritos no capítulo 4.

.Na Tabela 6.1 apresentam-se algumas características dos lixiviados obtidos, nomeadamente, pH, potencial electroquímico (Eh), condutividade (k), temperatura (T) e a concentração de alguns aniões ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ) bem como o teor em carbono orgânico dissolvido (COD).

A lixiviação da FCRFA apresentou características diferentes das encontradas nas cinzas. Os seus lixiviados possuíam um aspecto amarelado. Apresentavam um pH ligeiramente alcalino (8,7) e um potencial redox que evidenciava um elevado estado de oxidação dos compostos. O teste EN 12457-2 não possui controlo de pH, pelo que o pH apresentado pelos lixiviados foi gerado pela dissolução dos compostos presentes.

Os lixiviados das cinzas apresentavam um aspecto límpido (ligeiramente amarelado). Os lixiviados das cinzas de leito, 1.º e 2.º ciclone exibiam características alcalinas (pH 11,0 e pH 10,4 e 9,0 respectivamente). Verificou-se um decréscimo de pH (até cerca de 2 unidades), considerando os fluxos de cinzas no sentido do leito para o 1.º e 2.º ciclone. A diminuição da alcalinidade deveu-se provavelmente à condensação de compostos ácidos presentes nos gases como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ , nas cinzas dos ciclones, uma vez que as temperaturas nos ciclones eram de 575 °C no 1.º ciclone e 477 °C no 2.º ciclone. Verificou-se um aumento gradual na condutividade da FCRFA (1,47 mS/cm) para as cinzas de combustão (2,20 – 21,80 mS/cm) sugerindo a transformação de metais presentes nas cinzas em sais solúveis (cloretos e sulfatos). Este facto comprova-se pelo aumento dos teores em  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , bem como dos teores em Na, K e Ca observado nas cinzas, em especial de 1.º e 2.º ciclone.

Tabela 6.1 – Resultados da lixiviação – EN – 12457-2.

Parâmetro	Unidade	FCRFA	Cinza Leito	Cinza 1.ºCiclone	Cinza 2.º Ciclone
pH		8,7	11,0	10,4	9,0
Eh	V	0,394	0,264	0,335	0,308
Condutividade	mS/cm	1,47	2,20	13,80	21,80
$\text{Cl}^-$	mg/L	218	103	4499	7553
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	320	1109	1620	1690
$\text{NO}_3^-$	mg/L	1,3	<1,0	<1,0	<1,0
$\text{F}^-$	mg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
COD	mg/L	269	4,5	7,6	20,0

Quanto aos teores em aniões ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) verificou-se, de igual forma, um aumento gradual da FCRFA para as cinzas de leito, 1.º e 2.ºciclone. Tendo em atenção a análise mineralógica efectuada aos diferentes

resíduos era de esperar que o teor em  $\text{SO}_4^{2-}$  tivesse aumentado pela ordem FCRFA < Leito < 1.º Ciclone < 2.º Ciclone, uma vez que a presença de anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) também aumentou neste sentido. Deste modo verificaram-se níveis de lixiviação de  $\text{SO}_4^{2-}$  de 3,2 g/kg (equivalente a 24 % do conteúdo total de S) no FCRFA e níveis de lixiviação de 11,1 g/kg no Leito; 16,2 g/kg nas cinzas de 1.º ciclone e 16,9 g/kg nas cinzas de 2.º ciclone (equivalentes a 55 %, 37 % e 33 %, respectivamente, do conteúdo total de S).

A presença de grandes quantidades de sais solúveis como a halite ( $\text{NaCl}$ ) e a silvite ( $\text{KCl}$ ) nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone justificaram, de igual forma, os elevados teores em  $\text{Cl}^-$ . Chandler et al. (1997) referem que a solubilidade dos cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos é independente do pH. Desta forma, verificaram-se níveis de lixiviação de 2,18 g/kg (equivalente a 28% do conteúdo total de Cl) para a amostra de FCRFA, 1,0 g/kg nas cinzas de leito, 44,9 g/kg nas cinzas de 1.º ciclone e 75,5 g/kg nas cinzas de 2.º ciclone.

Na Tabela 6.2 apresentam-se as concentrações de metais determinados nos lixiviados e na Figura 6.1 as taxas de imobilização (ou retenção) e lixiviação (ou libertação) dos metais pesados, alcalinos e alcalino-terrosos nos vários resíduos em estudo (FCRFA e cinzas de combustão) após a lixiviação segundo o método EN 12457-2.

Tabela 6.2 – Lixiviação de metais – EN – 12457-2.

Parâmetro	Unidade	FCRFA	Cinza Leito	Cinza 1.º Ciclone	Cinza 2.º Ciclone
As	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cd	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr	mg/L	0,64	5,40	18,30	2,24
Cu	mg/L	0,96	< 0,05	< 0,05	0,09
Ni	mg/L	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,34
Zn	mg/L	0,09	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mn	mg/L	0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Hg	mg/L	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Cr(VI)	mg/L	0,21	5,14	17,4	1,87
Al	mg/L	< 0,10	8,19	31,45	21,18
Ca	mg/L	97,2	298	1023	1633
Fe	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
K	mg/L	51,5	227,4	2652	4753
Mg	mg/L	14,93	0,33	0,85	0,93
Na	mg/L	198	110	519	904

A taxa de imobilização e a taxa de libertação ou lixiviação permitem conhecer o comportamento das várias espécies durante o processo de lixiviação na medida em que traduzem a razão entre a concentração das espécies lixiviadas ( $C_{lix}$ ), em mg/kg, e a sua concentração total ( $C_{total}$ ), em mg/kg, presente no resíduo seco (Eq. 6.1 e Eq. 6.2).

$$\text{Imobilização(\%)} = \left( 1 - \frac{C_{lix}}{C_{total}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 6.1})$$

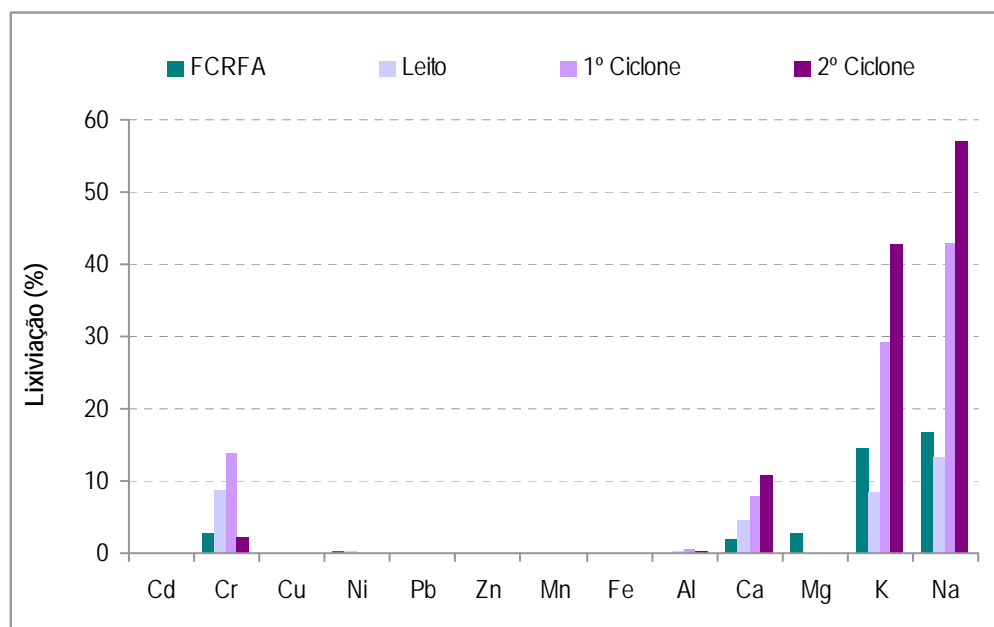
$$\text{Lixiviação(\%)} = \frac{C_{lix}}{C_{total}} \times 100 \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Pela análise da Tabela 6.2 e da Figura 6.1 verificou-se que os níveis de lixiviação de metais pesados, na FCRFA, segundo as condições estabelecidas pela norma EN 12457-2, foram muito baixos, geralmente inferiores a 0,2 % dos conteúdos totais. A solubilização do Cr foi a mais significativa e constituiu a excepção (6,4 mg/kg), equivalente a 2,6 % do conteúdo total, facto que se confirmou pela existência de Cr(VI) solúvel (2,1 mg/kg equivalente a 19 % do conteúdo total). A dissolução do Cu (9,6 mg/kg) correspondeu a 0,1 % do conteúdo total. O As, Cd, Pb e Hg não lixiviaram em níveis quantificáveis na FCRFA.

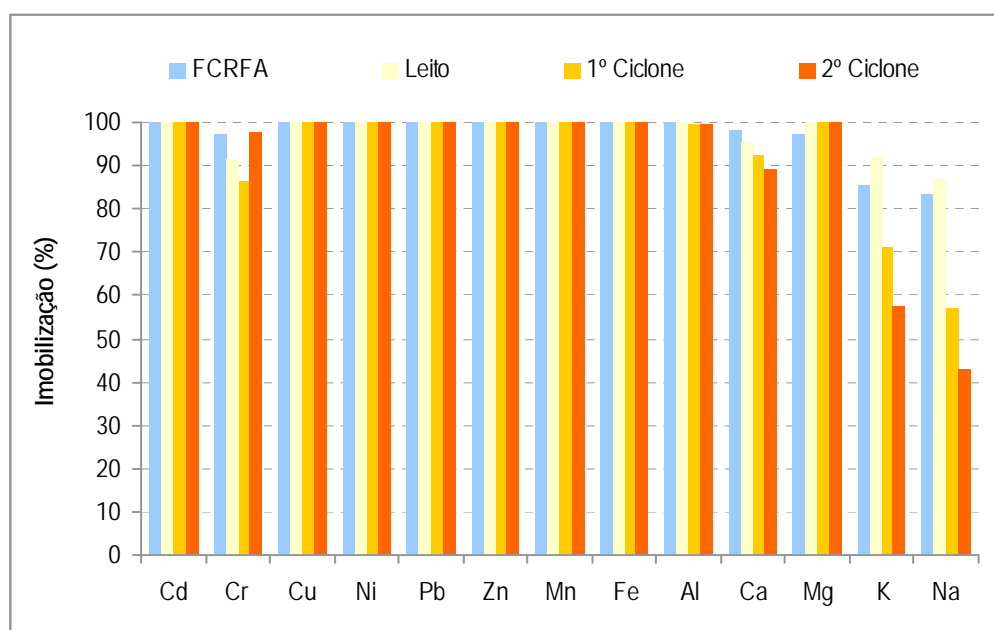
Quanto aos níveis de lixiviação de metais pesados, nas cinzas de combustão, verificaram-se, de igual forma, elevadas taxas de imobilização (aproximadamente 100 %) como mostra a Figura 6.1. Tal como para a FCRFA, a solubilidade do Cr nas cinzas constituiu a excepção (54 mg/kg – Leito; 183 mg/kg – 1.º Ciclone; 22,4 mg/kg – 2.º Ciclone) e foi equivalente a 9 %, 13 % e 2 % do conteúdo total revelando uma vez mais a existência de Cr(VI) solúvel. O Cd, Ni, Zn, Mn não apresentaram lixiviabilidade detectável e apenas foram encontrados traços de Pb e Cu nas cinzas de 2.º Ciclone (3,4 mg/kg e 0,9 mg/kg, respectivamente).

O cenário apresentado para a lixiviação de metais pesados no FCRFA e nas cinzas de combustão pode ser justificado com base nos perfis de lixiviação discutidos no sub-capítulo 3.5.1.3 do presente trabalho. De facto, os elevados valores de pH verificados nos lixiviados, das diferentes amostras não favoreceu a solubilização da maioria dos metais pesados, cujo perfil de lixiviação em função do pH apresenta mínimos de lixiviação geralmente entre pH 8 e 10. Este controlo de solubilização deve-se fundamentalmente à insolubilidade dos hidróxidos e carbonatos.

No caso do Cu, a sua lixiviação na amostra da FCRFA, embora em níveis muito baixos, deve-se provavelmente à sua complexação com a matéria orgânica presente neste tipo de amostra e evidenciada pelo elevado valor de COD. Nos lixiviados das cinzas só se verificou uma pequena solubilização do Cu nas cinzas de 2.º ciclone, e que poderá estar relacionada com o mesmo fenómeno (complexação com a matéria orgânica remanescente evidenciada pelo teor em COD).



a)



b)

Figura 6.1 – Taxa de Lixiviação (a) e Taxa de Imobilização (b) de metais nas amostras de FCRFA e cinzas de combustão depois do processo de lixiviação segundo o método EN 12457-2.

Os níveis de Zn detectados, exclusivamente, nos lixiviados da FCRFA também podem estar associados aos fenómenos de complexação com a matéria orgânica.

No caso do Cr, as condições de elevado potencial redox e pH alcalino, são favoráveis à formação de cromatos solúveis, justificando a lixiviação do Cr essencialmente como Cr hexavalente (Tabela 6.2).

Relativamente aos níveis de lixiviação dos restantes metais (Na, K, Ca, Al, Fe e Mg), verificou-se que a FCRFA apresentou elevadas solubilidades de Na (1,98 g/kg equivalente a 17 % do conteúdo total) e K (0,52 g/kg equivalente a 15 % do conteúdo total). Constatou-se o mesmo comportamento nas cinzas de combustão, em que os teores em Na e K aumentaram (em relação à FCRFA) no sentido das cinzas de leito para as cinzas de 2.º ciclone. As dissoluções de K nos lixiviados das cinzas variaram entre os 2,27 g/kg – 47,5 g/kg (equivalentes a 8 e 43 % do conteúdo total) e as dissoluções de Na variaram entre os 1,10 g/kg – 9,0 g/kg (13 a 57 % do conteúdo total). Os sais alcalinos são muito solúveis e lixiviam em grandes concentrações independentemente do pH apresentando perfis de lixiviação (em função do pH) mais ou menos rectilíneos [Chandler et al., 1997].

No caso do Al verificou-se um aumento nos níveis de lixiviação da FCRFA (em que a taxa de imobilização foi 100 %) para as cinzas de combustão (81 mg/kg – Leito; 314 mg/kg; 212 mg/kg equivalentes a 0,2 %, 0,5 % e 0,3 %, respectivamente, do conteúdo total). A mobilização do Al é fortemente influenciada pelo pH do meio, apresentando perfis de lixiviação (em função do pH) em forma de V típica da solubilidade dos oxi-hidróxidos de Al. Chandler et al. (1997) apontam a formação de aluminossilicatos como os principais controladores da solubilidade do Al para gamas de pH alcalinas. Slood et al. (1997) referem que a solubilidade do Al é governada por algumas formas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que apresenta um mínimo de lixiviação a pH 5. Deste modo, o decréscimo no pH dos lixiviados das cinzas de 2.º ciclone justifica a diminuição da sua solubilização.

A lixiviação do Fe é igualmente influenciada pelo pH verificando-se elevadas solubilidades a pH ácidos que diminuem abruptamente com o aumento do pH para gamas neutras a alcalinas. A sua dissolução é governada pela formação de hidróxidos ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) insolúveis. A gama de pH dos lixiviados em estudo justifica desta forma o elevado grau de retenção do Fe, quer na FCRFA quer nas cinzas.

No caso do Mg, Chandler et al. (1997) referem que a sua lixiviação é independente para valores de pH compreendidos entre 4 e 7 e deve-se fundamentalmente à dissolução dos carbonatos. Contudo, para pH alcalinos a solubilidade do Mg decresce significativamente devido à formação de hidróxidos ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). As quatro amostras em estudo apresentam baixos níveis de lixiviação de Mg. As cinzas apresentaram taxas de imobilização que atingiram aproximadamente os 100 %, devido fundamentalmente à formação de hidróxidos. A FCRFA apresentou níveis de lixiviação mais elevados que as cinzas (149 mg/kg equivalentes a 2,8 % do conteúdo total) que poderão estar relacionadas com a presença de carbonatos.

Quanto aos níveis de lixiviação do Ca verificou-se um aumento da FCRFA para as cinzas segundo a ordem  $\text{FCRFA} < \text{Leito} < 1^\circ \text{Ciclone} < 2^\circ \text{Ciclone}$  (0,97 mg/kg; 2,9 mg/kg; 10,2 mg/kg e 16,3 mg/kg, respectivamente, equivalentes a 2 %, 4,5 %, 7,7 % e 10,7 % do conteúdo total). Estes valores poderão ser justificados tendo em conta o elevado teor em anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) nas cinzas e elevado teor em calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) na FCRFA. Para

gammas de pH compreendidas entre 4 e 10 a solubilidade do Ca não depende fortemente do pH e governa-se pela solubilidade do  $\text{CaSO}_4$ .

### 6.2.1.1 ADMISSÃO EM ATERRO

#### Comparação com a Legislação Nacional

A Figura 6.2 apresenta a comparação dos resultados do estudo de lixiviação da FCRFA, segundo o método EN 12457-2 com os valores máximos admissíveis para a deposição de resíduos em cada classe de aterros estipulados no Decreto-Lei n.º 152/2002 (quadro jurídico nacional).

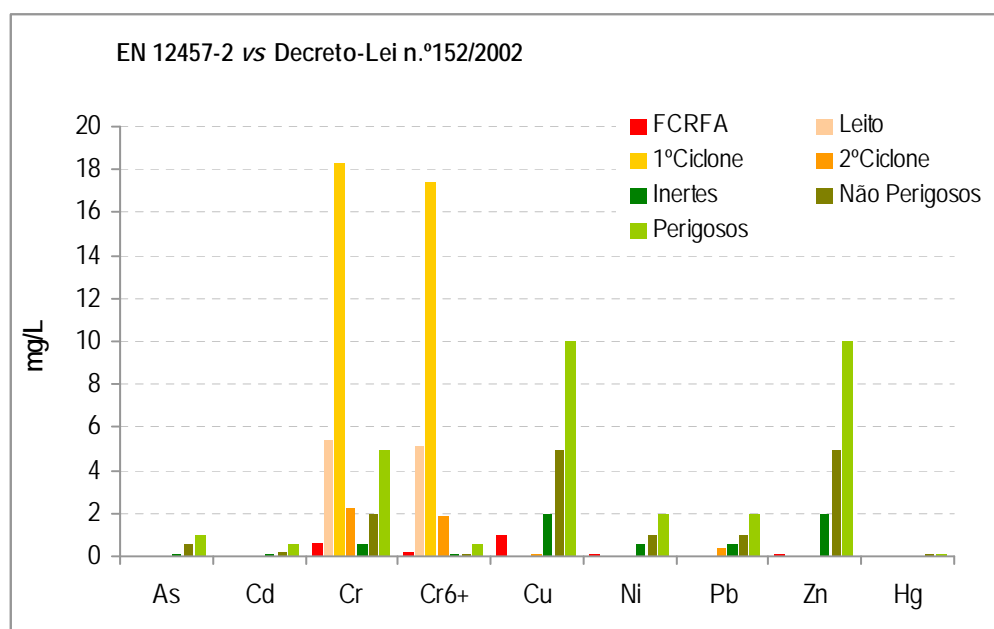


Figura 6.2 – Comparação dos teores em metais pesados lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002.

Pela análise da Figura 6.2 podemos considerar que a lixiviabilidade do As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg, assim como os valores de condutividade e pH, permitem depositar este tipo de resíduo em aterros para resíduos inertes. Contudo, como é ilustrado na Figura 6.2, os valores de Cr total colocam este tipo de resíduo na classe de aterros para resíduos não perigosos e os valores de Cr (VI) em aterros para resíduos perigosos (uma vez que o valor de 0,21  $\text{mgCr}^{6+}/\text{L}$  presente nos lixiviados da FCRFA ultrapassa os 0,1  $\text{mg/L}$  definidos para resíduos não perigosos). Se considerarmos os teores totais apresentados na Tabela 6.2 e os valores máximos admissíveis constantes na tabela 2.6 (relativos aos critérios de admissão da análise sobre o resíduo

segundo o Decreto-Lei n.º152/2002) verifica-se que apenas os teores em Pb, Cd e Cu obrigam a sua deposição em aterro para resíduos não perigosos e os restantes metais situam-se na gama dos resíduos inertes.

Relativamente aos resultados do estudo de lixiviação das cinzas de combustão, segundo o método EN 12457-2, verifica-se, tal como para a FCRFA, que a lixiviabilidade do As, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn, Zn e Hg, assim como os valores de condutividade e pH, permitem depositar estes resíduos em aterros para resíduos inertes. Contudo, à semelhança dos lixiviados da FCRFA, os teores em Cr total e Cr (VI) dos lixiviados das cinzas de leito e 1.º ciclone ultrapassam os valores-limite impostos para aterros de resíduos perigosos (5,0 mg/L – Cr total e 0,5 mg/L – Cr VI), estando a sua deposição em aterro condicionada a tratamento adequado. Os teores em Cr total nas cinzas de 2.º ciclone colocam este tipo de resíduo em aterro para resíduos perigosos, não necessitando neste caso de tratamento prévio, todavia o conteúdo em Cr VI nos seus lixiviados ultrapassa, de igual forma, o patamar dos resíduos perigosos (Figura 6.2), sendo necessário, neste caso, proceder à sua remoção ou imobilização para que a sua deposição em aterro seja autorizada.

Efectuando o mesmo exercício de comparação entre os teores máximos admissíveis, de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e COD para cada uma das classes de aterros e os teores determinados nos lixiviados da FCRFA constata-se que os teores em  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  se encontram abaixo dos valores-limite impostos para aterros de resíduos inertes, como é ilustrado na Figura 6.3. Todavia, o teor em COD (268,5 mg/L), parâmetro de elevada importância e que traduz a quantidade de matéria orgânica solúvel, ultrapassa o valor-limite para resíduos perigosos (200 mg/L) impossibilitando desta forma a sua deposição nesta classe de aterros, sem antes sofrer tratamento adequado.

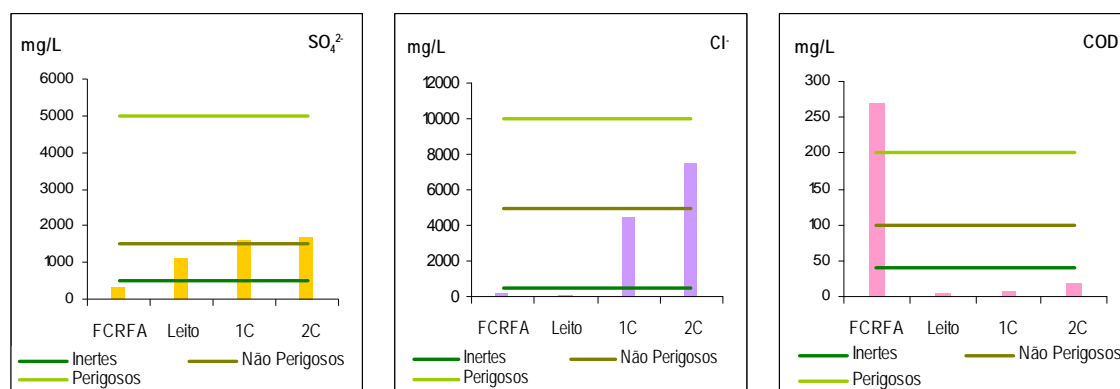


Figura 6.3 – Comparação dos teores em sulfatos, cloretos e carbono orgânico dissolvido lixiviados segundo a norma EN 12457-2 dos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002.



Relativamente aos lixiviados das cinzas verifica-se que todos eles possuem teores em COD (4,5 – 20,0 mg/L) inferiores aos valores-limite para aterros de resíduos inertes (40 mg/L) respeitando desta forma um dos principais objectivos impostos pela Directiva do Conselho 1999/31/CEE, que consiste na redução gradual do teor em matéria orgânica dos resíduos bem como das fracções combustíveis. No caso dos teores em cloretos e sulfatos verifica-se que os resíduos de combustão revelam alguma toxicidade. Assim, considerando os teores em  $\text{Cl}^-$  verifica-se que as cinzas de 1.º ciclone devem ser depositadas em aterros para resíduos não perigosos, pois o teor deste anião nestas cinzas encontra-se entre 500 mg/L e 5 000 mg/L. Da mesma forma, uma vez que o teor em  $\text{Cl}^-$  nas cinzas de 2.º Ciclone se encontra entre 5 000 mg/L e 10 000 mg/L, estas devem ser depositadas em aterros para resíduos perigosos sem necessitarem de tratamento prévio. Relativamente aos  $\text{SO}_4^{2-}$  verifica-se que as cinzas de leito devem ser depositadas em aterros para resíduos não perigosos, na medida em que o seu teor nestas cinzas se encontra entre 500 mg/L e 1 500 mg/L. Já as cinzas de 1.º ciclone e 2.º ciclone, devem ser depositadas em aterros para resíduos perigosos, visto que o teor em  $\text{SO}_4^{2-}$  nestes dois casos se encontra entre 1 500 mg/L e 10 000 mg/L.

### Legislação Comunitária – Decisão do Conselho 2003/33/CE

A Figura 6.4 apresenta a comparação dos teores em metais pesados lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE.

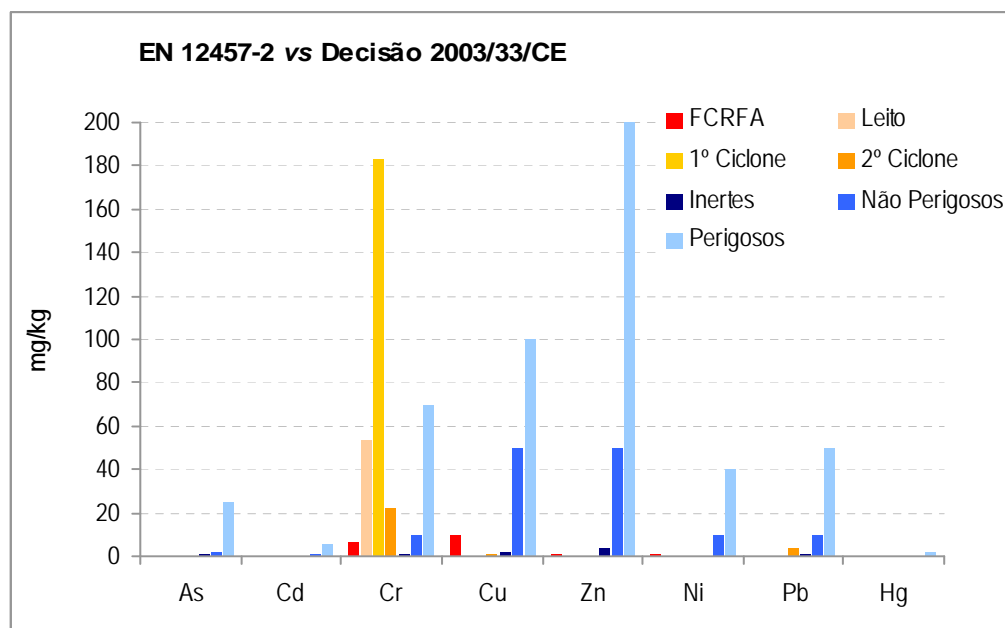


Figura 6.4 – Comparação dos teores em metais pesados lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE.

Os critérios de admissão de resíduos em aterros impostos pela legislação comunitária (Decisão do Conselho 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002) que tal como foi referido no sub-capítulo 2.2.4 do presente trabalho, diferem em valor e critérios do diploma nacional (por exemplo o Cr (VI) não se encontra consignado no normativo europeu), sendo inferiores aos estipulados pelo diploma nacional para aterros para resíduos inertes e superiores para aterros para resíduos perigosos.

Constata-se, pela análise da Figura 6.4 que a lixiviabilidade do Cr, Cu e Ni, segundo o teste EN 12457-2, na amostra de FCRFA encontra-se na gama dos resíduos não perigosos e para os outros metais é muito baixa ou não detectável, classificando os resíduos como inertes. Para as cinzas do leito e 1.º ciclone, apenas a lixiviabilidade do Cr total é motivo de preocupação, uma vez que ultrapassa o limite dos resíduos perigosos (70 mg/kg).

A Figura 6.5 apresenta a comparação entre os teores em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e COD lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE para a deposição de resíduos em diferentes classes de aterro. A lixiviabilidade do  $\text{Cl}^-$  nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone ultrapassa os limites dos resíduos perigosos. A libertação de  $\text{SO}_4^{2-}$  embora elevada, permaneceu dentro dos limites dos resíduos não perigosos para todos os resíduos testados.

Relativamente aos teores em COD nos lixiviados da FCRFA, verificou-se que estes ultrapassavam em larga escala os valores-limite impostos para os aterros para resíduos perigosos, impossibilitando a sua deposição sem antes sofrer tratamento adequado. O mesmo não se verificou para as cinzas, cujos teores em COD se situaram muito abaixo dos limites para resíduos inertes, comprovando a eficiência do processo de combustão na conversão da matéria orgânica e geração de cinzas de natureza essencialmente inorgânica.

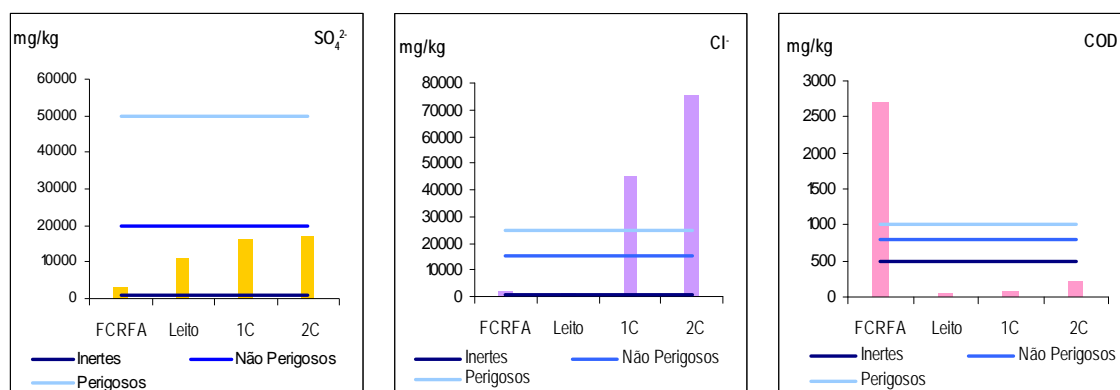


Figura 6.5 – Comparação dos teores em cloretos, sulfatos e carbono orgânico dissolvido lixiviados segundo a norma EN 12457-2 nos diferentes resíduos com os valores-limite impostos Decisão do Conselho 2003/33/CE.

## 6.2.2 NORMA US EPA 1311 – TCLP – LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Os ensaios de lixiviação realizados segundo a norma US EPA 1311 – TCLP foram aplicados à FCRFA e às cinzas resultantes do ensaio de combustão.

### Escolha do Fluido Extractante

A escolha do fluido extractante a utilizar na lixiviação de cada tipo de amostra foi efectuada mediante os valores de *pHi* e *pHe* obtidos e apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Valores de *pHi* e *pHe* obtidos para a FCRFA e cinzas de combustão e o respectivo fluido extractante utilizado em cada ensaio de lixiviação segundo o método TCLP.

Amostras	<i>pHi</i>	<i>pHe</i>	Fluido extractante
FCRFA	9,3	6,6	Ácido Acético (pH 2,88)
Leito	11,1	4,7	Ácido Acético + Hidróxido de Sódio (pH 4,93)
1.º Ciclone	10,5	7,1	Ácido Acético (pH 2,88)
2.º Ciclone	10,4	7,2	Ácido Acético (pH 2,88)

### Análise Crítica da Lixiviação

Na Tabela 6.4 apresentam-se algumas características dos lixiviados obtidos, nomeadamente, pH, potencial electroquímico (Eh), condutividade (k), temperatura (T) e a concentração de alguns aniões ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Os valores apresentados correspondem a valores médios de ensaios em duplicado tendo-se garantido os limites de repetibilidade dos métodos normalizados de análise descritos no capítulo 4.

Tabela 6.4 – Resultados da lixiviação – US EPA 1311 - TCLP.

Parâmetro	Unidade	FCRFA	Cinza Leito	Cinza 1.ºCiclone	Cinza 2.º Ciclone
pH		5,7	6,5	6,1	5,8
Eh	V	0,415	0,421	0,471	0,509
Condutividade	mS/cm	5,59	6,89	12,09	16,24
$\text{Cl}^-$	mg/L	128,6	115,2	2674	3890
$\text{SO}_4^{2-}$	mg/L	206,3	753,1	1466	1473
$\text{NO}_3^-$	mg/L	8,33	< 5,0	< 5,0	< 5,0
$\text{F}^-$	mg/L	<5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

A lixiviação da FCRFA, tal como foi observado na lixiviação anterior, apresentou características diferentes das cinzas. Os lixiviados das quatro amostras em estudo possuíam um aspecto límpido. Apresentavam um pH ligeiramente ácido a neutro, que variou entre os 5,7 para a FCRFA e os 6,5 para as cinzas de leito, e um potencial redox que evidenciava o estado oxidado dos compostos, bem como a influência da presença de prótons  $H^+$  em solução. Verificou-se um aumento gradual na condutividade da FCRFA (5,59 mS/cm) para as cinzas de combustão (6,89 – 16,24 mS/cm) sugerindo uma maior solubilidade em metais de matriz solúveis nas cinzas (Ca, Mg, K e Na) tal como no ensaio EN 12457-2.

O facto do procedimento TCLP utilizar como fluido extractante soluções de ácido acético justifica a diminuição nos valores de pH dos lixiviados para valores ácidos, dependendo da capacidade de neutralização ácida de cada tipo de amostra [Lopes et al., 2001], isto é das quantidades relativas e dissolução de espécies alcalinas ou ácidas [Saikia et al., 2006]. A diminuição do pH para a gama ácida conduziu a elevadas taxas de lixiviação das várias espécies catiónicas tóxicas mediante o aumento da formação de espécies metálicas solúveis e da diminuição da capacidade dos iões metálicos para a formação de complexos com os oxihidróxidos e silicatos presentes nos resíduos [Saikia et al., 2006], constituindo o Cr a excepção.

Na Tabela 6.5 apresentam-se as concentrações de metais determinados nos lixiviados ácidos e na Figura 6.6 a taxa de libertação (relativo ao conteúdo total) dos metais em estudo nos vários resíduos (FCRFA e cinzas de combustão) após a lixiviação segundo o método TCLP.

O comportamento da lixiviação de metais pesados nas diferentes amostras em estudo justifica-se tendo em consideração os perfis de lixiviação de cada espécie em função do pH.

Pela análise da Tabela 6.5 e da Figura 6.6 verifica-se que a deslocação do pH da fase líquida para valores substancialmente mais ácidos conduziu a significativas diminuições no grau de imobilização dos metais na matriz sólida. Os níveis de lixiviação de metais, na FCRFA, segundo as condições estabelecidas pelo método TCLP, foram significativos, atingindo-se taxas de lixiviação de 6 % para o Pb, 11 % para o Ni, 20 % para o Mn, 31 % para o Cd e 55 % para o Zn. A solubilização do Cu foi a mais baixa (0,8 %) e o Cr e Hg não lixiviaram em níveis quantificáveis. Relativamente aos níveis de lixiviação das cinzas de combustão, observaram-se, de igual forma, elevadas taxas de solubilização de Cd (52 % no 1.º ciclone e 73 % no 2.º ciclone). Os restantes metais apresentaram taxas de libertação muito inferiores às observadas na lixiviação da FCRFA variando entre os 0,1 e 11 %. Não se verificaram níveis de lixiviação quantificáveis para o Cd nas cinzas de leito e de Cr nas cinzas de 2.º ciclone.

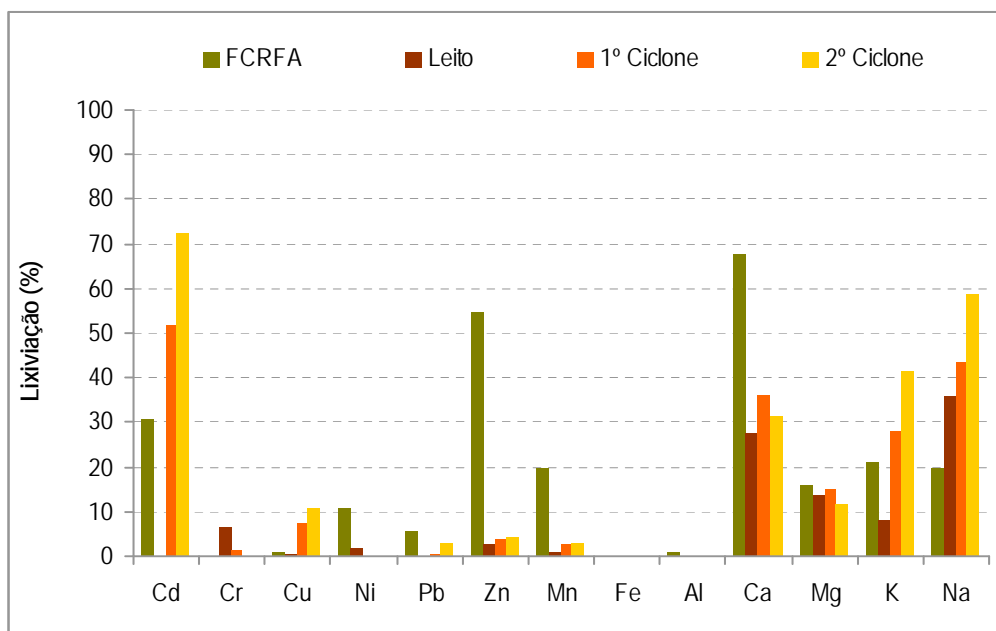
Tabela 6.5 – Lixiviação de metais segundo o método US EPA 1311 - TCLP.

Parâmetro	Unidade	FCRFA	Cinza Leito	Cinza 1.ºCiclone	Cinza 2.º Ciclone
As	mg/L	<0,5	<0,5	<0,05	<0,05
Cd	mg/L	0,85	<0,02	1,81	6,49
Cr	mg/L	<0,05	2,01	0,76	<0,05
Cu	mg/L	6,10	1,16	38,11	89,03
Ni	mg/L	1,76	0,31	0,72	0,58
Pb	mg/L	17,45	0,09	1,18	20,83
Zn	mg/L	203,6	10,46	38,38	60,80
Mn	mg/L	14,17	0,55	4,25	3,72
Hg	mg/L	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Al	mg/L	8,14	1,82	1,70	3,82
Ca	mg/L	1642	927	2409	2408
Fe	mg/L	0,60	0,18	<0,05	0,21
K	mg/L	37,4	111,9	1276	2302
Mg	mg/L	42,35	41,44	127,2	117,8
Na	mg/L	117,9	149,6	263,2	466,3

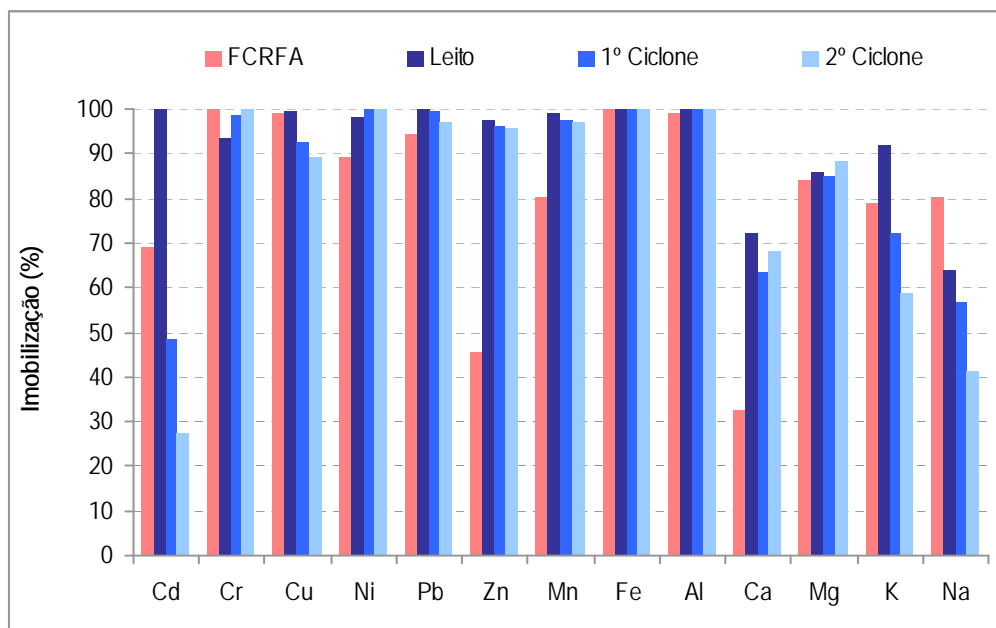
No caso do Cd, os diferentes níveis de lixiviação (17 mg/kg no FCRFA, < 0,04 mg/kg no Leito, 36,2 mg/kg no 1.º ciclone e 130 mg/kg no 2.º ciclone) encontram-se provavelmente relacionados com a formação de complexos solúveis de Cd-Cl nesta gama de pH, pelo que o teor em cloro solúvel governa a lixiviabilidade do Cd [Chandler et al., 1997; Sloot et al., 1997]. De facto, verifica-se um aumento nos níveis de Cd nas cinzas no sentido Leito < 1.º ciclone < 2.º ciclone correlacionável com o aumento do teor em Cl presente em solução.

No caso do Cr, os níveis de lixiviação das amostras (inferior a 1,0 mg/kg na FCRFA e cinzas de 2.º ciclone e 40,2 mg/kg na cinza de leito e 15,2 mg/kg nas cinzas de 1.º ciclone) revelam as características de uma espécie pouco solúvel nas gamas de pH dos ensaios. Como já foi referido anteriormente, a pH neutros a alcalinos a solubilização do Cr é governada pela dissolução do Cr (VI) e a pH ácidos a lixiviação do Cr (III) é predominante. A presença de Cr (VI) não pode ser verificada porque o método de análise de Cr (VI) (EPA 7196A) revelou-se inadequado na quantificação deste elemento nestes lixiviados. As diferenças observadas na lixiviabilidade do Cr mostram claramente a sensibilidade das várias espécies de Cr iónico às variações de pH.

Relativamente ao Cu, observaram-se aumentos nos níveis de lixiviação da FCRFA para as cinzas de combustão (122 mg/kg – FCRFA, 23,2 mg/kg – Leito, 762 mg/kg – 1.º ciclone, 1781 mg/kg – 2.º ciclone equivalentes a 0,8 %, 0,6 %, 7,2 % e 10,9 %, respectivamente dos conteúdos totais). A lixiviação do Cu é influenciada por vários factores, entre os quais se destaca a complexação com a matéria orgânica dissolvida e a estabilidade dos complexos aquosos de Cu(OH).



a)



b)

Figura 6.6 – Taxa de Lixiviação (a) e Taxa de Imobilização (b) de metais pesados nas amostras de FCRFA e cinzas de combustão depois do processo de lixiviação segundo o método TCLP.

No caso do Ni, observaram-se níveis de lixiviação que variaram entre os 35,2 mg/kg (FCRFA), 6,2 mg/kg (leito), 14,4 mg/kg (1.º ciclone) e 11,6 mg/kg (2.º ciclone) equivalentes a, respectivamente, 11 %, 2 %, 0,1 % e 0,2 % dos conteúdos totais. Tal como o Cu, a solubilidade do Ni é fortemente influenciada pela complexação com a matéria orgânica dissolvida. O processo de combustão, parece assim contribuir para uma imobilização de Ni, reduzindo a libertação do metal em condições de pH ácido.

A lixiviação do Pb apresenta, segundo os estudos efectuados por Lopes (2002), mínimos de lixiviação no intervalo de pH entre 4 e aproximadamente 11. Os níveis de lixiviação do Pb na FCRFA foram de 348 mg/kg (equivalente a 6 % do conteúdo total) observando-se níveis mais baixos para as cinzas de leito (1,8 mg/kg – equivalente a 0,1 % do conteúdo total) e cinzas de 1.º ciclone (23,6 mg/kg – equivalentes a 0,5 % do conteúdo). As cinzas de 2.º ciclone apresentaram teores mais elevados de Pb (417 mg/kg correspondentes a 3 % do conteúdo total). Os resultados mostram que nesta gama de pH pequenas variações na acidez do meio alteram o comportamento lixiviante do Pb; quanto mais ácido for o pH maior será a lixiviação do Pb (situação observada na FCRFA e cinzas de 2.º ciclone). Chandler et al. (1997) referem que para gamas baixas de pH a solubilidade do Pb pode ser controlada pelo  $\text{PbSO}_4$  e para pH neutros a solubilidade é governada pelo  $\text{Pb(OH)}_2$ .

No caso do Zn, observaram-se níveis de lixiviação de 4080 mg/kg (equivalente a 55 % do conteúdo total) na FCRFA, 210 mg/kg (2,7 % do conteúdo total) nas cinzas de leito, 768 mg/kg (3,9 % do conteúdo total) nas cinzas de 1.º ciclone e 1216 mg/kg (4,3 % do conteúdo total) nas cinzas de 2.º ciclone. Para pH inferiores a 7 a lixiviação do Zn aumenta consideravelmente. Os valores apresentados mostram a influência do processo de combustão na imobilização do Zn nas cinzas. Segundo Chandler et al. (1997) o Zn também apresenta afinidade para a formação de complexos com a matéria orgânica dissolvida, justificando deste modo os elevados valores de lixiviação do Zn na FCRFA.

Também o Mn apresentou níveis de lixiviação que diminuíram no sentido FCRFA > Cinzas, evidenciando uma maior retenção nas cinzas de combustão. A FCRFA apresentou teores de 284 mg/kg (20 % do conteúdo total), as cinzas de leito apresentaram 11,0 mg/kg (0,8 % do conteúdo total), as cinzas de 1.º ciclone e 2.º ciclone apresentaram respectivamente 85,5 mg/kg (2,6 % do conteúdo total) e 74,4 mg/kg (3,0 % do conteúdo total). O processo de combustão da FCRFA parece, também neste caso, ter conduzido à diminuição da disponibilidade do Mn.

Relativamente aos níveis de lixiviação dos restantes metais (Na, K, Ca, Al, Fe e Mg), verificou-se que a FCRFA apresentou elevadas solubilidades de Ca (32,8 g/kg equivalente a 68 % do conteúdo total), K (0,75 g/kg equivalente a 21 % do conteúdo total), Na (2,36 g/kg equivalente a 20 %) e Mg (0,85 g/kg equivalente a 16 % do conteúdo total) e baixas solubilidades de Al (0,16 g/kg correspondente a 1,0 % do conteúdo total) e

Fe (0,012 g/kg equivalente a 0,01 %). Nas cinzas de combustão verificou-se o mesmo cenário de lixiviação, em que os teores de Na, K e Ca aumentaram no sentido leito < 1.º ciclone < 2.º ciclone. O Mg constituiu a excepção observando-se maior disponibilidade nas cinzas de leito. O Fe e o Al apresentaram baixos níveis de lixiviação ficando retidos quase na sua totalidade na matriz das cinzas.

O aumento na taxa de libertação de Na e K observada da FCRFA para as cinzas de ciclone evidencia a influência do processo de combustão na conversação destes elementos em compostos solúveis, como é o caso da silvite (KCl) e da halite (NaCl). As menores taxas de lixiviação verificadas nas cinzas de leito podem estar relacionadas com o facto destas se encontrarem diluídas com a areia e/ou porque o Na e K se encontram sob a forma de compostos de baixa solubilidade, como por exemplo os silicatos [Abbas et al., 2003].

Quanto aos níveis de lixiviação do Ca verificou-se uma diminuição nas taxas de solubilização da FCRFA para as cinzas podendo significar uma imobilização do Ca através do processo de combustão. No caso do Mg, e como foi referido anteriormente, para pH compreendidos entre 4 e 7 a dissolução do Mg deve-se fundamentalmente à presença de carbonatos, justificando desta forma a diminuição da lixivabilidade do Mg da FCRFA para as cinzas (onde o processo de combustão levou à calcinação dos carbonatos e formação de óxidos).

#### **6.2.2.1 CLASSIFICAÇÃO DA PERIGOSIDADE**

Como foi referido anteriormente a aplicação do ensaio de lixiviação TCLP tem como principal objectivo avaliar as características tóxicas dos resíduos. De acordo com os parâmetros estabelecidos no *Code of Federal Regulation 40 CFR 261.24 part 261 – Identification and Listing of Hazardous Wastes*, mencionados na Tabela 3.6 do presente trabalho, e a Figura 6.7 facilmente se conclui que a libertação do Pb nos lixiviados da FCRFA e das cinzas de 2.º ciclone se encontra na gama dos resíduos perigosos, bem como os níveis lixiviados de Cd nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone.



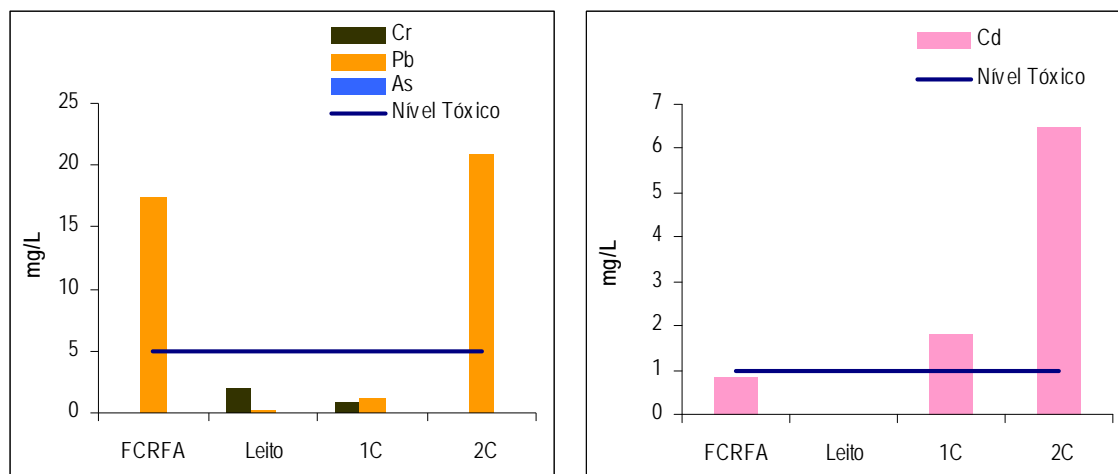


Figura 6.7 – Comparação dos teores em Cr, Pb, As e Cd segundo o método TCLP nos diferentes resíduos com os níveis tóxicos consignados na legislação americana – CFR. .

### 6.2.3 NORMA EA NEN 7371:2004 – DISPONIBILIDADE PARA LIXIVIAÇÃO E CNA

Os ensaios de lixiviação realizados segundo a norma EA NEN 7371 foram aplicados à FCRFA e às cinzas resultantes do ensaio de combustão.

A Tabela 6.6 apresenta os valores de  $pHi$  e  $pHe$  obtidos para cada uma das suspensões das amostras, bem como a respectiva classificação do material para a Etapa 1 (pH 7) e Etapa 2 (pH 4) dos ensaios.

Tabela 6.6 – Valores de  $pHi$  e  $pHe$  obtidos para a suspensão de FCRFA e cinzas de combustão após 1 e 10 minutos de agitação e respectiva classificação do material em função do pH para a Etapa 1 (pH 7) e Etapa 2 (pH 4).

	FCRFA	Leito	1.º Ciclone	2.º Ciclone
<b>Etapa 1 – pH 7</b>				
$pHi_1$	7,5	10,7	10,1	10,2
$pHe_1$	9,3	10,9	10,5	10,4
Classificação do Material	Material Neutro Reactivo	Material Alcalino Reactivo	Material Alcalino Reactivo	Material Alcalino Reactivo
<b>Etapa 2 – pH 4</b>				
$pHi_2$	8,5	9,9	7,7	7,9
$pHe_2$	8,7	10,2	8,5	8,1
Classificação do Material	Material Neutro Reactivo	Material Alcalino Reactivo	Material Alcalino Reactivo	Material Alcalino Reactivo

A Tabela 6.7 apresenta os valores de disponibilidade de metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Mn) e aniões ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), em mg/kg de resíduo seco, bem como a respectiva disponibilidade relativa, em % mássica, para a lixiviação dos 4 resíduos em estudo de acordo com o método EA NEN 7371. Os valores apresentados correspondem a valores médios de ensaios em duplicado tendo-se garantido os limites de repetibilidade dos métodos normalizados de análise descritos no capítulo 4.

Tabela 6.7 – Disponibilidade para lixiviação ( $U_{\text{disp}}$ ) e disponibilidade relativa ( $U_{\text{rel}}$ ) segundo a norma EA NEN 7371:2004

Parâmetro	FCRFA		Cinza Leito		Cinza 1.ºCiclone		Cinza 2.º Ciclone	
	$U_{\text{disp}}$	$U_{\text{rel}}$	$U_{\text{disp}}$	$U_{\text{rel}}$	$U_{\text{disp}}$	$U_{\text{rel}}$	$U_{\text{disp}}$	$U_{\text{rel}}$
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	<53	< 51	<51	< 50	<53	< 51	<55	< 51
Cd	21	37	<2,0	< 12	43	62	159	89
Cr	5,7	2,2	48	7,6	165	12	10	0,9
Cu	301	1,9	134	3,2	2045	19	3799	23
Ni	53	16	17	5,2	27	0,3	23	0,33
Pb	460	7,6	<5,0	< 0,4	157	3,2	860	6,3
Zn	4039	54	517	6,7	1733	8,7	2969	11
Mn	316	21	19	1,3	73	2,3	103	4,1
$\text{Cl}^-$	3 733	49	-	-	-	-	-	-
$\text{SO}_4^{2-}$	4 056	30	13 925	69	40 636	92	54 038	100

Os valores relativos à disponibilidade de  $\text{Cl}^-$  nas cinzas de combustão e Cr (VI) no FCRFA e cinzas, não foram determinados porque os métodos de determinação disponíveis não se mostraram válidos para os lixiviados obtidos de acordo com esta metodologia.

Analisando os dados da Tabela 6.7 e observando a Figura 6.8 que expressa graficamente a disponibilidade relativa das várias espécies, verifica-se que, apesar do enriquecimento em metais pesados ocorrido nas cinzas de combustão, a disponibilidade relativa para a lixiviação do Zn, Mn, Pb e Ni é maior na FCRFA do que nas cinzas. De facto, a disponibilidade relativa para o Zn na FCRFA é de 54 % contra 11 % observado nas cinzas de 2.º ciclone. O Mn apresenta uma disponibilidade relativa de 20 % na FCRFA contra 4,1 % nas cinzas de 2.º ciclone.

No caso do Cd, o seu enriquecimento nas cinzas de combustão reflectiu-se, de igual forma, num aumento da disponibilidade para a lixiviação, atingindo 62 % nas cinzas de 1.º ciclone e 89 % nas cinzas de 2.º ciclone. Em contrapartida na FCRFA a disponibilidade relativa ficou pelos 37 %.

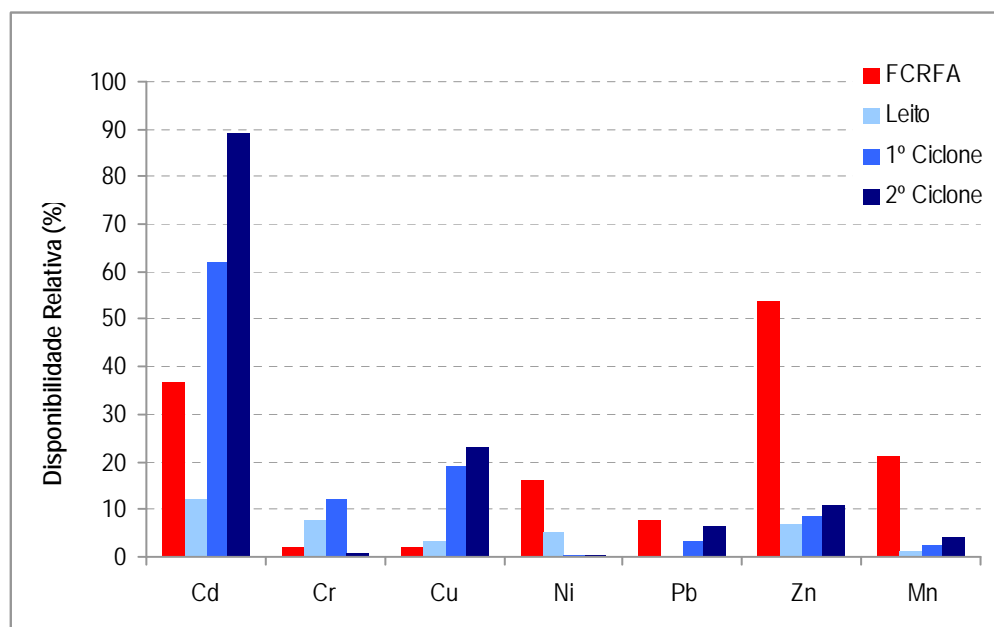


Figura 6.8 – Disponibilidade relativa para a lixiviação de metais pesados nas amostras da FCRFA e cinzas.

No caso do Cu observou-se, tal como para o Cd, um aumento na sua disponibilidade relativa nas cinzas de combustão (19 % nas cinzas de 1.º ciclone e 23 % nas cinzas de 2.º ciclone ) face à disponibilidade na FCRFA (1,9 %).

Relativamente ao Cr, verificaram-se menores níveis de lixiviação na FCRFA (2,2 %) e cinzas de 2.º ciclone (1 %) do que nas cinzas de leito (7,6 %) e cinzas de 1.º ciclone (12 %).

#### 6.2.3.1 CAPACIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO ÁCIDA

Como foi referido no sub-capítulo 3.5.1.4 do presente trabalho a Capacidade de Neutralização Ácida (CNA) traduz a capacidade de um determinado sólido em neutralizar substâncias ácidas, adicionadas ou geradas no sistema, sendo muitas vezes definida como a alcalinidade.

Considerando os valores de Capacidade de Neutralização Ácida (CNA) expressos na Figura 6.9, para os diferentes resíduos, verifica-se que estes são superiores nas cinzas de combustão de 1.º e 2.º ciclone. Nas cinzas de leito a CNA é inferior à CNA do FCRFA o poderá dever-se à diluição das cinzas de leito com a areia (agente fluidizante no processo de combustão).

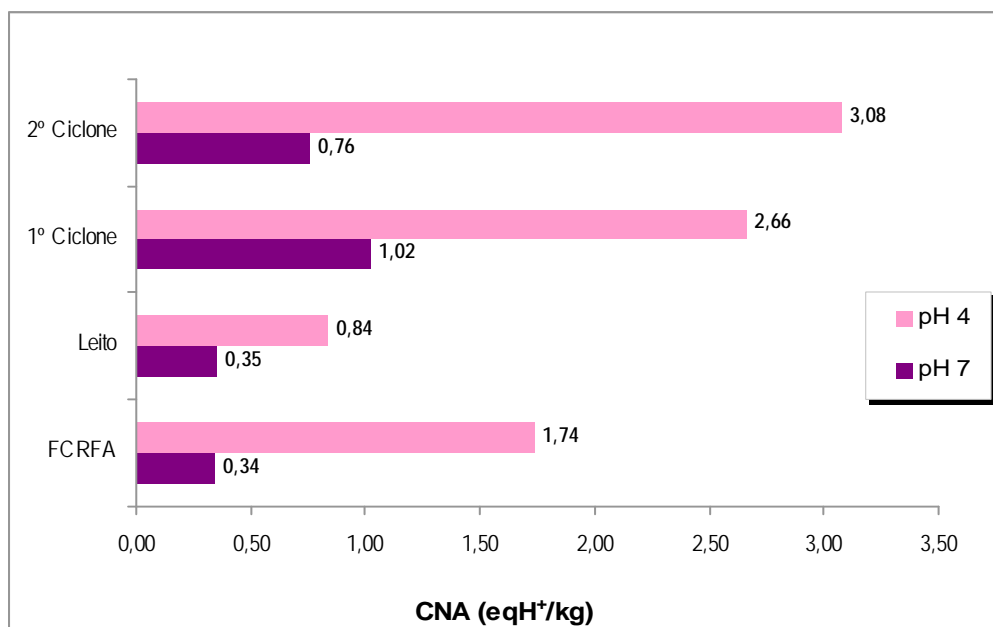


Figura 6.9 – Capacidade de neutralização ácida para as amostras de FCRFA e cinzas a pH 4 e pH 7.

A CNA dos resíduos depende da presença de várias espécies alcalinas detentoras de propriedades neutralizantes, como o Ca, Na, K, Mg, Al e Fe [Yan et al., 1999; Lo et al, 2007]. O aumento das concentrações de Ca, Na e K observado nos lixiviados da FCRFA para as cinzas de combustão (1.º e 2.º ciclone) justifica o aumento dos valores de CNA. Os menores níveis de lixiviação de Ca observados nas cinzas de leito podem justificar os baixos valores de CNA.

O pH 7 pode ser considerado como um limite importante, na medida em que constitui, para a maioria dos metais a zona de lixiviação mínima, abaixo da qual se dá, na maioria dos casos, um aumento exponencial da solubilização de metais. Valores mais elevados de CNA(pH 7), traduzem uma maior resistência à lixiviação dos metais em condições naturais (como chuvas ácidas, absorção de CO<sub>2</sub>, metabolitos das plantas, microorganismos e degradação de substratos orgânicos). Para as cinzas obtiveram-se valores de CNA(pH 7) entre 0,35 eqH<sup>+</sup>/kg e 1,02 eqH<sup>+</sup>/kg, sendo os mais elevados apresentados pelas cinzas de 1.º ciclone.

O pH 4 representa também um valor crítico, na medida em que constitui, para a maior parte dos metais pesados (formas catiónicas de Cd, Zn, Mn e Ni) a zona de transição entre o controle de lixiviação por solubilidade e por disponibilidade, podendo as quantidades de metais libertados aproximar-se das concentrações totais existentes nos materiais. A CNA(pH4) da FCRFA (1,74 eqH<sup>+</sup>/kg) é inferior à das cinzas de 1.º e 2.º ciclone (2,66 eqH<sup>+</sup>/kg e 3,08 eqH<sup>+</sup>/kg, respectivamente). A CNA(pH 4) das cinzas de leito é a mais baixa dos quatro resíduos, pelo que constitui o material com mais fraco poder tamponizante.

#### 6.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS DE LIXIVIAÇÃO UTILIZADAS

Após a análise individual efectuada ao comportamento lixiviante dos quatro resíduos em estudo, segundo os métodos de lixiviação EN 12457-2 (lixiviação com água) e TCLP 1311 (lixiviação ácida), pode agora fazer-se uma comparação dos resultados obtidos. Como as razões L/S são diferentes para cada um dos métodos, 10 L/kg para o EN 12457-2 e 20 L/kg para o TCLP, as concentrações em mg/L foram convertidas para mg/kg de forma a permitir a comparação entre resultados.

A Figura 6.10 evidencia que o pH final dos lixiviados das amostras é significativamente mais baixo nos ensaios TCLP ( 5,7 para o FCRFA, 5,8 – 6,5 para as cinzas) situando-se na zona ácida, do que para os ensaios EN 12457-2, cujo pH final se situa na gama alcalina (8,7 para a FCRFA e 9,0 a 11,0 para as cinzas). Esta descida de pH, bem como o aumento da razão L/S, foi responsável pelo aumento dos teores de contaminantes libertados. Os valores de condutividade são, igualmente superiores nos ensaios TCLP, revelando maior solubilidade de sais solúveis de Ca, Mg, Na e K, bem como de iões cloreto e sulfato. A utilização de maiores razões L/S no TCLP pode também ter contribuído para uma maior solubilização nos casos em que possa ter ocorrido saturação dos lixiviados.

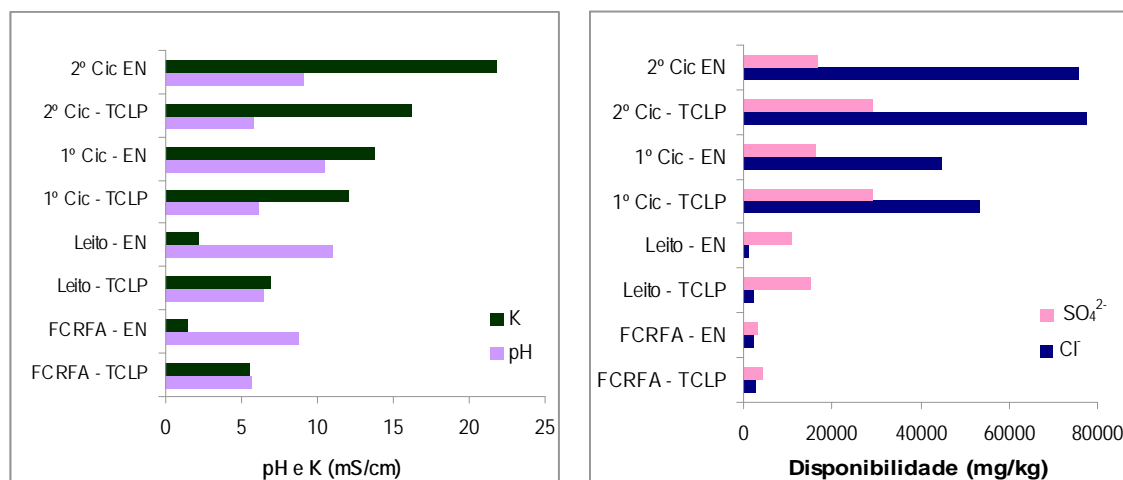


Figura 6.10 – Comparação entre pH e condutividade e os teores libertados de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  nos lixiviados das diferentes amostras obtidos a partir dos métodos TCLP 1311 e EN 12457-2.

A Figura 6.11 compara as concentrações de metais pesados e de matriz presentes nos lixiviados obtidos segundo os métodos de lixiviação TCLP 1311 e EN 12457-2. Optou-se por se representar a disponibilidade de cada um dos metais em escala logarítmica a fim de facilitar a representação do conjunto.

É claramente visível pela análise da Figura 6.11 que os teores lixiviados no método TCLP são muito superiores aos teores lixiviados pelo método EN 12457-2, principalmente no que diz respeito aos metais

pesados. De facto, à excepção do Cr todos os restantes metais pesados apresentam níveis de lixiviação, em todas as amostras (FCRFA e cinzas), muito mais elevados no método TCLP do que no método EN 12457-2, cujas taxas de lixiviação são praticamente nulas.

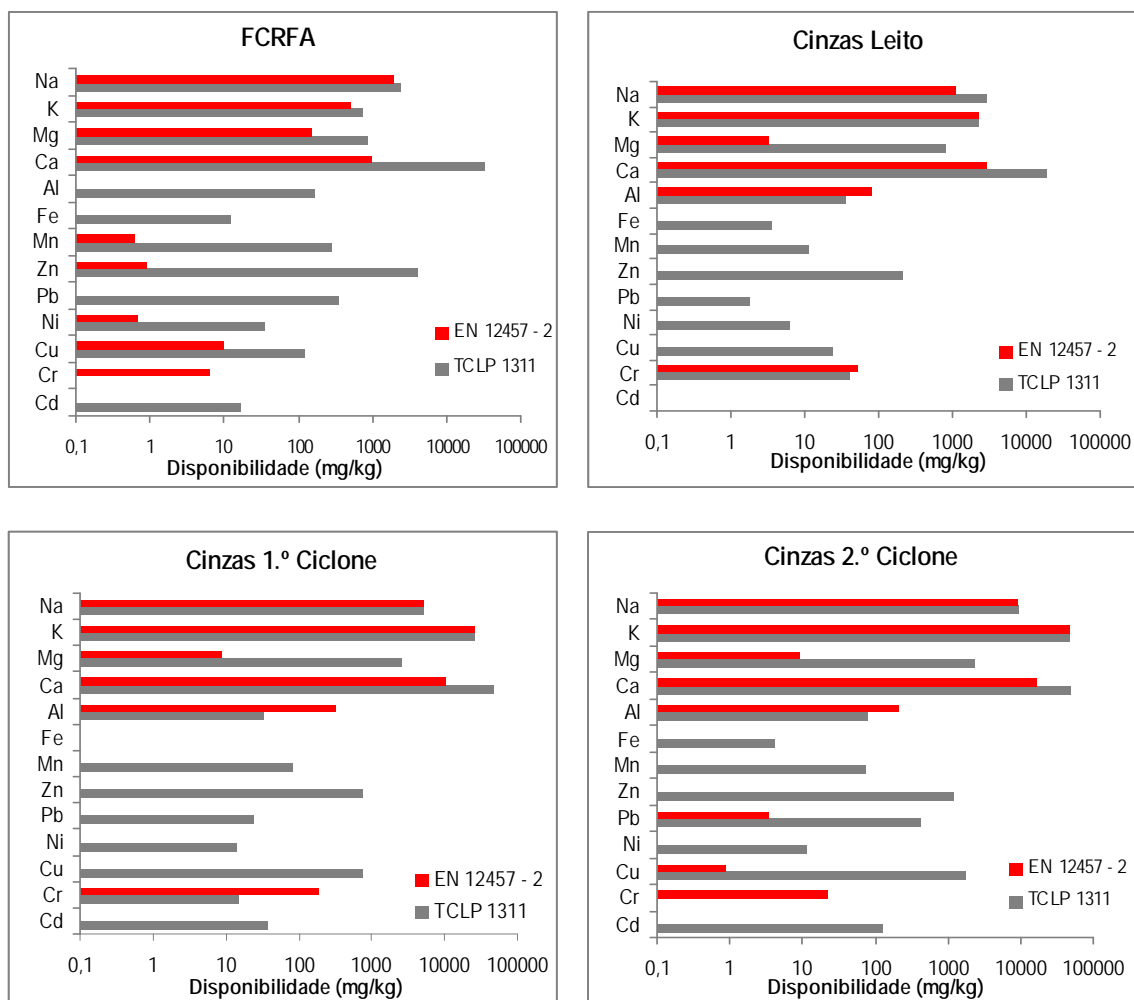


Figura 6.11 – Comparação entre os teores libertados para cada espécie nos lixiviados das quatro amostras em estudo segundo o método TCLP 1311e EN 12457-2.

Como foi referido anteriormente, o decréscimo do pH do meio para a gama ácida favoreceu a solubilização da maioria dos elementos presentes na matriz sólida dos resíduos, cujos perfis de lixiviação em função do pH apresentam mínimos de lixiviação entre pH 8 e 10 [Chandler et al., 1997; Slood et al., 1997; Lopes, 2002; Lo et al., 2007] devido à existência de hidróxidos e carbonatos. De facto, segundo Saikia et al. (2006) os baixos valores de pH favorecem a formação de espécies metálicas de elevada mobilidade e diminuem, também, a tendência dos iões metálicos para formação de complexos como os oxi-hidróxidos e silicatos presentes nos resíduos.

O Cr constituiu a excepção ao apresentar maiores níveis de lixiviação segundo o método EN 12457-2 devido à dissolução de Cr (VI) proveniente de cromatos solúveis, formados nas condições oxidantes do processo de combustão. O pH ácido obtido com o método TCLP é favorável à solubilização de Cr (III), no entanto, como os níveis de lixiviação detectados para o Cr no método TCLP são muito inferiores aos níveis detectados para o método EN 12457-2 parece significar que o Cr se encontra quase na sua totalidade na forma de Cr (VI) em especial no caso das amostras de cinzas.

As espécies catiónicas provenientes da solubilização de sais solúveis como o K e o Na (Figura 6.11) e as espécies aniónicas como os  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 6.10) apresentam disponibilidades semelhantes devido ao facto do seu comportamento lixiviante não se encontrar fortemente dependente do pH do meio. Para estas espécies o aumento na razão L/S parece ser o factor mais preponderante [Chandler et al., 1997; Sloot et al., 1997].

Relativamente ao Al, pela análise da Figura 6.11, observa-se que este elemento apresentou maiores níveis de lixiviação segundo o método TCLP apenas nas cinzas de combustão, tendo-se verificado que os lixiviados da FCRFA segundo o método EN 12457-2 apresentaram maiores concentrações. Devido ao seu carácter anfotérico, o Al apresenta máximos de lixiviação tanto a pH ácidos como a pH alcalinos, dependendo da forma em que se encontra presente na matriz sólida dos resíduos.

Analisando, agora os gráficos constantes na Figura 6.12 referentes à disponibilidade relativa para a lixiviação de metais pesados dos resíduos em estudo, segundo os três métodos de lixiviação aplicados: EN 12457-2, TCLP 1311 e EA NEN 7371, facilmente se observa que a disponibilidade relativa para a lixiviação é superior mediante a aplicação do método EA NEN 7371. Efectivamente, a diminuição do pH para o valor 4, no método EA NEN 7371, conduziu a maiores taxas de lixiviação das várias espécies do que as verificadas nos lixiviados obtidos segundo os métodos EN 12457-2 e TCLP, comprovando desta forma a sua eficiência na avaliação da disponibilidade máxima que se poderá obter em situações de grande agressividade ambiental.

O Cr constituiu a excepção ao apresentar maiores taxas de lixiviação segundo o método EN 12457-2. Contudo, as taxas de lixiviação de Cr nos lixiviados obtidos segundo o método EA NEN 7371 foram superiores às taxas de libertação observadas nos lixiviados obtidos segundo o método TCLP. Este comportamento poderá estar relacionado com o facto de na primeira etapa (pH 7) do método EA NEN 7371 ter ocorrido libertação de Cr (VI), uma vez que esta espécie é solúvel nesta gama de pH e na segunda etapa (pH 4) ter solubilizado o Cr (III).

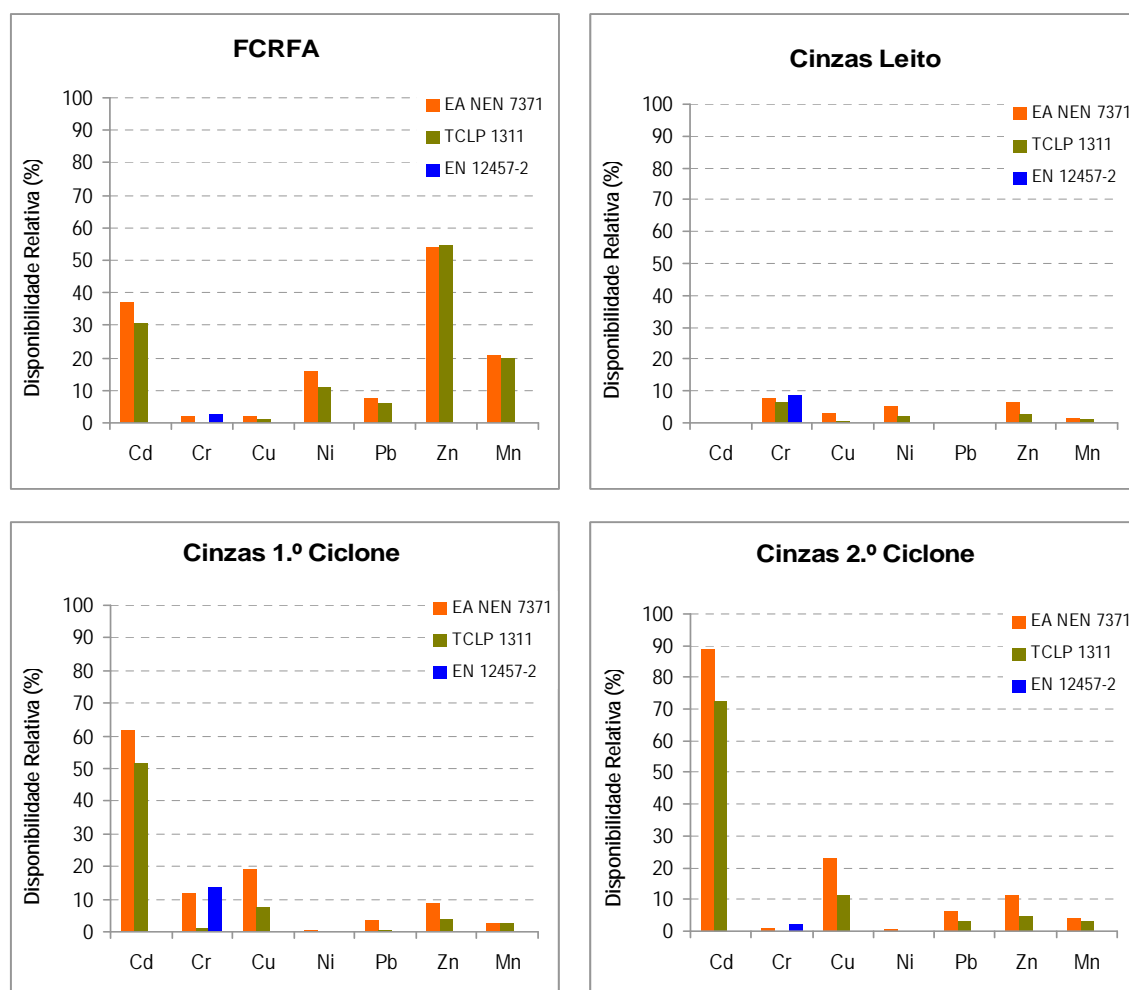


Figura 6.12 – Comparação entre os valores de disponibilidade relativa obtidos para cada tipo de ensaio de lixiviação (EA NEN 7371, TCLP 1311 e EN 12457-2).

## 6.2.5 ENQUADRAMENTO LEGAL DOS RESÍDUOS: FCRFA E CINZAS DE COMBUSTÃO

Com o intuito de avaliar as vantagens e desvantagens inerentes ao processo de combustão da FCRFA calcularam-se as quantidades mássicas lixiviadas por cada quilograma de combustível (FCRFA) depositado em aterro. Consideraram-se apenas os metais As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn, Zn e Hg, os aniões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  e o COD por serem das espécies determinadas aquelas que estão consignadas na legislação nacional (Decreto-Lei n.º 152/2002) e europeia (Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE) relativa à deposição de resíduos em aterro. A Tabela 6.8 apresenta os resultados obtidos. São igualmente apresentadas na Tabela 6.8 as quantidades de cinzas produzidas por cada quilograma de combustível (FCRFA) incinerado.



Tabela 6.8 – Massa de cinzas obtida por cada quilograma de FCRFA incinerado e Massa lixiviada por quilograma de FCRFA obtida para cada um dos métodos de lixiviação em estudo.

	FCRFA	Cinzas Leito	Cinzas 1.º Ciclone	Cinzas 2.º Ciclone
Massa de cinza obtida por kg de FCRFA incinerado				
		495 g	52 g	11 g
TOTAL		559 g		
Massa lixiviada por quilograma de FCRFA				
g lixiviadas/kg combustível				
EN 12457-2		6,05	3,20	1,02
TOTAL	8,10	10,26		
US EPA 1311 – TCLP		8,74	4,39	1,22
TOTAL	11,73	14,35		
EA NEN 7371		8,42	4,74	1,57
TOTAL	12,98	14,73		








Como foi referido anteriormente a combustão da FCRFA permitiu obter uma redução de massa na ordem dos 44 %, ou seja, por cada quilograma de combustível (FCRFA) incinerado obtiveram-se 558 g de cinzas, constituindo as cinzas de leito a maior fracção com 495 g, uma vez que incluem a massa de areia utilizada na fluidização do leito.

Relativamente às concentrações lixiviadas traduzidas em gramas por cada quilograma de combustível, observa-se pela análise da Tabela 6.8, que nas cinzas de combustão (considerando o somatório das cinzas de leito, 1.º ciclone e 2.º ciclone) a quantidade lixiviada é pouco superior à quantidade lixiviada na FCRFA, obtendo-se uma disponibilidade máxima, dada pelo método EA NEN 7371, de 14,73 g/kg de combustível contra 12,98 g/kg na FCRFA.

Os resultados da mesma tabela revelam, uma vez mais, que os lixiviados ácidos (TCLP e EA NEN) possuem maiores níveis de lixiviação do que os lixiviados obtidos com o método EN 12457-2 cujo pH do meio foi governado pela maior ou menor solubilidade das espécies.

Nas Tabelas 6.9 e 6.10 é apresentada a classificação, dos resíduos em estudo, relativa à deposição em aterro, considerando os níveis lixiviados segundo o método EN 12457-2 e os critérios de admissibilidade impostos pela legislação nacional e europeia.

Tabela 6.9 – Classificação da FCRFA e respectivas cinzas de combustão quanto à sua deposição em aterro considerando os níveis lixiviados segundo o método EN 12457-2 e os critérios de admissibilidade impostos pelo Decreto-Lei n.º 152/2002.

Lixiviados EN 12457-2 Decreto-Lei 152/2002	FCRFA	Cinzas Leito	Cinzas 1.º Ciclone	Cinzas 2.º Ciclone
As	I	I	I	I
Cd	I	I	I	I
Cr total	NP	P 	P 	P 
Cr(VI)	P	P 	P 	P 
Cu	I	I	I	I
Ni	I	I	I	I
Pb	I	I	I	I
Zn	I	I	I	I
Cl <sup>-</sup>	I	I	NP	P
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I	NP	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I	I	I	I
COD	P 	I	I	I

Legenda:

I Aterros para Resíduos Inertes

NP Aterros para Resíduos Não perigosos

P Aterros para Resíduos Perigosos

P  Resíduos Perigosos que necessitam de tratamento prévio de imobilização ou remoção

A classificação dos vários resíduos em estudo, efectuada com base nos parâmetros analisados sobre os lixiviados, obtidos segundo o método EN 12457-2, e os critérios de admissibilidade de resíduos nas várias classes de aterro impostos pelo diploma nacional revela que o processo de combustão contribuiu para o aumento da lixiviação do crómio para níveis acima dos limites impostos para os aterros de resíduos perigosos, condicionando a sua deposição a um tratamento prévio de remoção ou estabilização. Os níveis de lixiviação do Cr na FCRFA classificam o material como não perigoso, contudo o teor em Cr (VI) recaí nos níveis dos resíduos perigosos. Os níveis de cloretos e sulfatos, também sofreram um aumento com o processo de combustão classificando as cinzas de 1.º e 2.º ciclones como resíduos perigosos. Apesar da FCRFA, apresentar níveis de lixiviação de metais, de baixa perigosidade, relativamente às cinzas de combustão, os teores em carbono orgânico dissolvido ultrapassam os limites impostos pela legislação para a deposição de resíduos em aterros para resíduos perigosos condicionando, de igual forma, a sua deposição em aterro a um tratamento prévio.

Uma vez que a deposição de resíduos nas diferentes classes de aterro acarreta diferentes custos que serão tanto mais elevados quanto maior for a perigosidade do resíduo é fundamental uma avaliação criteriosa e exaustiva das características dos resíduos. Deste modo, e tendo em consideração os dados das tabelas anteriores (Tabelas 6.8 e 6.9), a combustão parece apresentar vantagens, na medida em que, não só, reduz a massa de resíduos a depositar em aterro em 44 % como também permite reduzir os teores de COD presentes nas FCRFA para níveis inertes.

Tabela 6.10 – Classificação da FCRFA e respectivas cinzas de combustão quanto à sua deposição em aterro considerando os níveis lixiviados segundo o método EN 12457-2 e os critérios de admissibilidade impostos pela Decisão do Conselho 2003/33/CE.

Lixiviados EN 12457-2 Decisão 2003/33/CE	FCRFA	Cinzas Leito	Cinzas 1.º Ciclone	Cinzas 2.º Ciclone
As	I	I	I	I
Cd	I	I	I	I
Cr total	NP	P	P ☠	P ☠
Cu	NP	I	I	I
Ni	NP	I	I	I
Pb	I	I	I	NP
Zn	I	I	I	I
Cl <sup>-</sup>	NP	NP	P ☠	P ☠
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NP	NP	NP	NP
COD	P ☠	I	I	I

Legenda:

I Aterros para Resíduos Inertes

NP Aterros para Resíduos Não perigosos

P Aterros para Resíduos Perigosos

P ☠ Resíduos Perigosos que necessitam de tratamento prévio de imobilização ou remoção

Os critérios impostos pela Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE alteram significativamente o cenário apresentado com base nos valores-limite impostos pela legislação nacional, não só, porque não incluem o Cr (VI) como um critério de admissibilidade, como também possuem valores-limite mais baixos para a classe de aterros para resíduos inertes e mais elevados para os resíduos perigosos. Estas discrepâncias entre os dois diplomas legislativos podem traduzir diferentes implicações económicas, uma vez que os custos inerentes à deposição de resíduos aumentam consoante a perigosidade dos mesmos.

Em primeira análise, a principal diferença entre os dois diplomas está na classificação das cinzas de leito, classificadas pelo normativo nacional como resíduo perigoso cuja deposição se encontra condicionada a tratamento de remoção ou imobilização dos teores em Cr(VI) e classificadas pelo normativo europeu como resíduo perigoso. Relativamente às cinzas de ciclone, à semelhança da classificação nacional, também o diploma europeu classifica este tipo de resíduos como sendo perigosos e com deposição condicionada a tratamento prévio de remoção ou estabilização de Cr e cloretos. A FCRFA, tal como no diploma nacional, não respeita os valores-limite para aterros de resíduos perigosos impostos pela Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE para o carbono orgânico dissolvido obrigando ao seu tratamento prévio.

Com base nestes factos, parece lícito afirmar que a combustão de FCRFA se enquadra dentro dos objectivos da estratégia de gestão de resíduos da UE permitindo reduzir as quantidades de resíduos a depositar em aterro, bem como valorizar energeticamente um fluxo de resíduos que aumenta dia após dia.



## CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

### 7.1 CONCLUSÕES

Do ensaio de combustão da Fracção Combustível dos Resíduos de Fragmentação Automóvel e da caracterização dos vários materiais, originais e produzidos, podem extrair-se, essencialmente as seguintes conclusões:

#### Ensaio de Combustão da FCRFA

A combustão da FCRFA, em Leito Fluidizado, foi executada com êxito, sem a utilização de um combustível auxiliar, tendo-se alcançado uma eficiência de conversão de carbono superior a 98 %. O elevado tempo de residência das partículas e a boa mistura entre o ar de combustão e o combustível sólido, características dos sistemas em leito fluidizado, e ainda as elevadas temperaturas alcançadas no sistema constituíram os principais factores determinantes para a elevada eficiência de combustão verificada. A retenção de cinzas no leito foi da ordem dos 80 %, sendo a fracção retida no 1.º e 2.º ciclones de 16,5 % e 3,5 %, respectivamente, relativamente ao total de cinza recuperada.

O processo de combustão permitiu uma redução em massa da FCRFA na ordem dos 44 % (considerando a mistura de cinzas de leito e ciclones). Uma parte substancial é constituída pelas areias de leito, que incorporam a areia que é utilizada no sistema de combustão, pelo que a operação em contínuo permitiria o prolongamento da utilização do leito, diminuindo assim a proporção relativa de cinzas finais obtida.

#### Características Físico-Químicas da FCRFA

A análise mineralógica revelou que a FCRFA é maioritariamente constituída por calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), tendo-se detectado também, outros minerais como a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a goetite ( $\text{FeOOH}$ ) e o rútilo ( $\text{TiO}_2$ ).

A análise química da FCRFA evidenciou a elevada heterogeneidade do resíduo, caracterizada por um elevado teor em material inorgânico, determinado como cinza (50,1 %), moderado teor em carbono (32,5 %) e um poder calorífico na ordem dos 13 789 kJ/kg suficiente para reunir as condições necessárias à combustão directa. Quanto à presença de metais, os teores revelaram-se relativamente altos, sendo de assinalar a presença de ferro e cálcio, com teores superiores a 4%. Relativamente aos teores em metais pesados o Cu, Pb e Zn variaram entre os 0,6 % e os 1,5 % e o Cd, Cr, Ni e Mn encontravam-se abaixo dos 0,2 %. Os teores em cloro foram, também, elevados (0,76 %), constituindo um problema, uma vez que segundo os estudos efectuados por Fernandez et al. (1992) e Trouvé et al. (1998), na presença de cloro e para as espécies de maior volatilidade é favorecida a formação de cloretos metálicos, podendo o fenómeno justificar a volatilidade dos metais pesados e a sua deposição superficial nas partículas. A magnitude destes valores evidencia a necessidade de optimização das operações de desmantelamento e fragmentação.

Relativamente à classificação da FCRFA quanto à sua perigosidade, observou-se que os conteúdos em As, Cr, Ni, Zn e Hg permitem depositar este tipo de resíduo na classe de aterros para resíduos inertes, no entanto, os conteúdos em Pb, Cu e Cd colocam este resíduo na classe de aterros para resíduos não perigosos uma vez que ultrapassam os limites impostos pelo Decreto-lei n.º 152/2002.

### **Características Físico-Químicas das Cinzas**

A análise mineralógica das cinzas de leito revelou que estas são constituídas fundamentalmente por quartzo devido à presença de areia utilizada na fluidização do leito. Todavia, identificaram-se outros minerais como a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) e em quantidades muito pequenas o rútilo ( $\text{TiO}_2$ ). Relativamente às cinzas de 1.º ciclone e 2.º ciclone identificaram-se como espécies dominantes a silvite (KCl), a halite (NaCl), a magnetite, a anidrite, a hematite e a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). O aumento dos conteúdos em sais solúveis de sódio, potássio e cálcio verificado das cinzas de 1.º ciclone para as cinzas de 2.º ciclone permitiu prever a solubilização de elevados teores de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos seus lixiviados. Observou-se que a quantidade de calcite, presente em abundância na FCRFA, diminuiu nas cinzas, em detrimento do aumento da anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) evidenciando a importância dos fenómenos de calcinação e a combinação de compostos de Ca com os óxidos de S no processo de combustão.

Relativamente à análise granulométrica, as partículas das cinzas de leito (mistura de cinzas de leito e areia) apresentaram uma distribuição bimodal com diâmetros modais de aproximadamente 130  $\mu\text{m}$  e 300  $\mu\text{m}$ . Todavia, pela sobreposição da curva de frequências da areia foi possível inferir que a gama mais baixa da distribuição bimodal (130  $\mu\text{m}$ ) correspondia à fracção das cinzas de leito que constituíam a mistura (cinzas de leito + areia). As partículas do 1.º e 2.º ciclone evidenciaram distribuições tipo normal largas com diâmetros médios de 14,8  $\mu\text{m}$  e 30,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

A análise química das cinzas produzidas no ensaio de combustão da FCRFA revelou que a maioria dos metais sofreu um aumento de concentração nas cinzas dos ciclones relativamente às do leito. Os menores teores em metais verificados nas cinzas de leito estão relacionados com o facto destas cinzas se encontrarem diluídas com a areia. O enriquecimento verificado nas cinzas de ciclones poderá estar relacionado com a volatilização de alguns metais devido às elevadas temperaturas de combustão verificadas no leito (830 °C), uma vez que é possível que quando os gases de combustão atinjam as zonas mais frias do sistema de combustão, como os ciclones (575 °C – 1.º ciclone e 477 °C – 2.º ciclone), a fracção de metais na fase gasosa seja condensada nas partículas sólidas. De acordo com Rio et al. (2007) a volatilização dos metais é provavelmente favorecida pelo elevado conteúdo em cloro presente na FCRFA, uma vez que os cloretos metálicos possuem menores temperaturas de volatilização.

A comparação entre os teores totais em metais pesados presentes nas cinzas e o valores-limite de admissibilidade estipulados pelo Decreto-Lei n.º 152/2002 para a deposição de resíduos em diferentes classes de aterro, permitiram, segundo os parâmetros analisados, classificar as cinzas de leito como um resíduo inerte. Nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone, os conteúdos totais em Cd, Cu, Pb, Ni e Zn, não respeitaram os critérios de admissibilidade em aterros para resíduos inertes, mas apenas os critérios de admissibilidade em aterros para resíduos não perigosos.

### **Caracterização da FCRFA e respectivas Cinzas de Combustão quanto à sua Toxicidade Ambiental**

No que diz respeito à mobilidade dos metais pesados, a lixiviação com água, segundo as condições estabelecidas pela norma EN 12457-2, revelou que o Cu, Zn, Ni, e Mn são lixiviáveis na FCRFA em percentagens inferiores a 0,2 % dos conteúdos totais, sendo a solubilização do Cr a mais significativa (2,6 % do conteúdo total). Quanto aos níveis de lixiviação de metais pesados, nas cinzas de combustão, verificaram-se níveis de lixiviação não detectáveis, constituindo a lixiviação do Cr, uma vez mais, a excepção com taxas de lixiviação de 9 % para as cinzas do leito, 13 % para as cinzas de 1.º ciclone e 2 % para as cinzas de 2.º ciclone.

Os elevados valores de pH verificados nos lixiviados, das diferentes amostras não favoreceu a solubilização da maioria dos metais pesados, cujo perfil de lixiviação em função do pH apresenta mínimos de lixiviação geralmente entre pH 8 e 10. No caso do Cr, as condições de elevado potencial redox e pH alcalino, foram favoráveis à formação de cromatos solúveis, justificando a lixiviação do Cr essencialmente como Cr hexavalente.

A solubilização do Cr (total e na forma hexavalente) na FCRFA e nas cinzas classifica, segundo os critérios de admissibilidade de resíduos em aterro impostos pelos normativos nacional e europeu, estes resíduos como perigosos, estando a sua deposição em aterro condicionada por tratamentos prévios de remoção ou imobilização. A FCRFA também possui a sua deposição em aterro para resíduos perigosos condicionada pelo elevado teor em matéria orgânica dissolvida (COD).

Quanto à solubilização dos aniões  $\text{SO}_4^{2-}$  verificou-se um aumento gradual da FCRFA (3,2 g/kg, equivalente a 24 % do conteúdo total de S) para as cinzas de leito, 1.º e 2.º ciclone (11,1 g/kg no Leito; 16,2 g/kg nas cinzas de 1.º ciclone e 16,9 g/kg nas cinzas de 2.º ciclone, equivalentes a 55%, 37% e 33%, respectivamente, do conteúdo total de S). Este comportamento parece estar associado ao aumento das quantidades de anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ) resultantes da calcinação da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) durante o processo de combustão. A presença de elevadas quantidades de sais solúveis como a halite ( $\text{NaCl}$ ) e a silvite ( $\text{KCl}$ ) nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone justificaram, de igual forma, os elevados teores em  $\text{Cl}^-$  (2,18 g/kg na FCRFA, 1,0 g/kg nas cinzas de leito, 44,9 g/kg nas cinzas de 1.º ciclone e 75,5 g/kg nas cinzas de 2.º ciclone). Chandler et al. (1997) referem que a solubilidade dos cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos é independente do pH. Os elevados níveis de lixiviação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  observados nas cinzas de 1.º e 2.º ciclone conferem a estes resíduos a classificação de resíduos perigosos.

Relativamente ao lixiviados obtidos segundo o método americano TCLP, cuja lixiviação pretende simular condições ambientais ligeiramente agressivas, existentes em aterros de co-deposição de resíduos orgânicos e inorgânicos, verificou-se que a diminuição do pH para a gama ácida conduziu a elevadas taxas de lixiviação das várias espécies catiónicas tóxicas mediante o aumento da formação de espécies metálicas solúveis e da diminuição da capacidade dos iões metálicos para a formação de complexos com os oxihidróxidos e silicatos presentes nos resíduos [Saikia et al., 2006], constituindo o Cr a excepção. De uma forma geral, as taxas de lixiviação observadas para as cinzas de combustão foram inferiores às verificadas na lixiviação da FCRFA. O processo de combustão, parece assim contribuir para uma imobilização do Ni, Zn, Mn, Mg e Ca reduzindo a libertação destes metais em condições de pH ácido. Todavia, o aumento observado nas taxas de libertação de Na e K da FCRFA para as cinzas de ciclone evidencia a influência do processo de combustão na conversação destes elementos em compostos solúveis, como é o caso da silvite ( $\text{KCl}$ ) e da halite ( $\text{NaCl}$ ). Nas condições de lixiviação do método TCLP também se constatarem aumentos nos níveis de lixiviação das espécies aniónicas ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) da FCRFA (2,56 g/kg e 4,12 g/kg, respectivamente, correspondentes a cerca de 30 % dos conteúdos totais em Cl e S) para as cinzas (2,3 g/kg a 77, 8 g/kg para o  $\text{Cl}^-$  e 15,0 g/kg a 29,5 g/kg para o  $\text{SO}_4^{2-}$ ).



Segundo a legislação americana e de acordo com os resultados do teste TCLP tanto a FCRFA e as cinzas de 1.º e 2.º ciclones são classificados como resíduos perigosos.

O estudo de disponibilidade para a lixiviação realizado segundo a metodologia holandesa EA NEN 7371 permitiu verificar que, apesar do enriquecimento em metais pesados ocorrido nas cinzas de combustão, a disponibilidade relativa para a lixiviação do Zn, Mn, Pb e Ni é maior na FCRFA do que nas cinzas, demonstrando que estas, quando sujeitas a condições extremamente agressivas durante um longo período de tempo, têm um impacto ambiental menor, do que o FCRFA. Assim, mais uma vez se constata, que para os metais Zn, Mn, Pb e Ni, a combustão da FCRFA parece oferecer grandes vantagens ambientais. Relativamente aos níveis de Cr, os lixiviados obtidos segundo o método EA NEN 7371 apresentaram menores teores do que o método EN 12457-2, o que poderá estar relacionado com facto de a maioria do Cr estar na forma hexavalente e solubilizar apenas em condições alcalinas. Portanto, isto parece significar que a lixiviação do Cr, que constitui um dos principais problemas nas cinzas, poderá diminuir ao longo do tempo com a acidificação natural do meio.

Os valores de CNA mais elevados verificados para as cinzas de ciclone mostraram que estas são mais resistentes às condições ácidas, prevendo-se menores lixiviações de metais pesados das cinzas em relação ao FCRFA, para o mesmo período de tempo e sob as mesmas condições de agressividade. Esta é a informação mais relevante que se pode extrair do teste de disponibilidade EA NEN 7371, uma vez que mostra, que as cinzas são muito mais estáveis que a FCRFA, permitindo a imobilização dos metais pesados durante a deposição em aterro, por períodos mais longos de tempo.

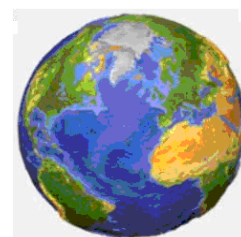
Em suma, a recuperação do conteúdo energético da FCRFA, a redução dos teores em matéria orgânica e das quantidades de resíduo a depositar em aterro constituem as principais vantagens do processo de combustão. Todavia, é imperativo o estudo de outras opções de valorização/tratamento das cinzas de combustão, como por exemplo a recuperação do conteúdo metálico mediante lavagens ácidas [Lee, 2007] permitindo dessa forma a deposição dos resíduos em aterro ou a sua incorporação nos materiais de construção.

A gestão integrada dos resíduos permite, deste modo, preservar recursos naturais e contribuir para um desenvolvimento sustentável.

## 7.2 PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Dada a importância da área em estudo propõem-se algumas actividades futuras:

1. Estudo da utilização de diversos adsorventes no leito para captação de metais pesados.
2. Estudo da especiação dos metais aplicando técnicas espectroscópicas de alta resolução de forma a elucidar os mecanismos envolvidos nas transformações durante o processo de combustão e lixiviação.
3. Estudo da lixiviação, aplicando modelos geoquímicos, para identificação dos mecanismos controladores da libertação dos metais e das espécies responsáveis pelos fenómenos de imobilização e libertação verificados.
4. Estudo da ecotoxicidade. Avaliação da sensibilidade dos microorganismos às concentrações de metais pesados presentes nos lixiviados e aos valores de pH.
5. Estudo da lixiviação em função do tempo e razão L/S mediante a aplicação de ensaios em coluna ou lisímetros.
6. Estudos da lixiviação mediante a aplicação de metodologias de extracção química sequencial para a avaliação da mobilidade e da biodisponibilidade de substâncias tóxicas em FCRFA e cinzas de combustão.
7. Estudo de metodologias de remoção de metais pesados mediante lavagens ácidas e estabilização/imobilização de elementos tóxicos através de produção de agregados para a indústria cimenteira



---

## **B**BIBLIOGRAFIA

**Abbas, Z., Moghaddam, A. & Steenari, B-M, 2003, *Release of Salts from Municipal Solid Waste Combustion Residues*, Waste Management, 23, 291– 305**

**Abelha, P., 2004, *Emissões gasosas durante a Co-Combustão de Carvão com Resíduos*, Dissertação de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa**

**Abelha, P., Gulyurtlu, I. Lopes, H., Cabrita, I., 2005, *The Burning of Automotive Shredder Residue using Fluidized Bed Technology*, Proceedings of the FBC2005, 18<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, May 22-25, Toronto, Ontario, Canada, 1– 15**

**Ando, G., Steiner, C., Selinger, A., Shin, K., 2002, *Automobile Shredder Residue Treatment in Japan – Experience of 95'000 t ASR Recycling and Recovery Available for Europe through TwinRec*, International Automobile Recycling Congress, March 13 - 15, Geneva, Switzerland**

**Anthony, E., Granatstein, D., 2001, *Sulphation Phenomena in Fluidized Bed Combustion Systems*, Progress in Energy and Combustion Science, 27, 215 – 236**

**ASTM D 1857 – 87 (Reapproved 2000), *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001**

**ASTM D 3172 – 89, *Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001**

**ASTM D 3174 – 97, *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001**

**ASTM D 3180 – 89 (Reapproved 1997), *Standard Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001**

**ASTM D 4208 – 88 (Reapproved 1997), *Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001**

**ASTM D 5373 – 93** (Reapproved 1997), *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001

**ASTM D 5865 – 00**, *Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*, Annual Book of ASTM Standards, PA, Vol. 05.06, West Conshohocken, USA, 2001

**BECKMAN, 1994**, *Introduction to Capillary Electrophoresis*, Beckman Instruments, Inc. Bioanalytical Systems Group, California, USA

**BMW, 2004**, *Recycling of End-of-life Vehicles*, BMW Group Information, Bayerische Motoren Werke, Munique

**Boughton. B., 2007**, *Evaluation of Shredder Residue as Cement Manufacturing Feedstock*, Resources, Conservation and Recycling, 51, 621– 642

**Brereton, C., 1996**, *Municipal Solid Waste - Incineration, Air Pollution Control and Ash Management*, Resources, Conservation and Recycling, 16, 227– 264

**Buhre, B., Hinkley, J., Gupta, R., Nelson, P. & Wall, T., 2006**, *Fine Ash Formation during Combustion of Pulverised Coal–Coal Property Impacts*, Fuel, 85, 185 – 193

**Cantle, J., 1982**, *Atomic Absorption Spectrometry – Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, vol 5, 1th edition, UK

**Chang, E., Chiang, P, Lu, P. & Ko, Y., 2001**, *Comparisons of Metal Leachability for Various Wastes by Extraction and Leaching Methods*, Chemosphere, 45, 91– 99

**Chandler, A., Eighmy, T., Hartlén,J., Hjelmar, O., Kosson, D.,Sawell, S., Sloot, H., Vehlow, J., (International Ash Working Group) 1997**, *Municipal Solid Waste Incinerator Residues – Studies in Environmental Science* 67, Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-82563-0

**Christen, K., 2006**, *New Recycling Process Recovers Plastics from End-Of-Life Vehicles*, Environmental Science & Technology, April 1, 2084 – 2085

**CFR – Code of Federal Regulation, 2005**, 40 CFR Ch. I part 261 – *Identification and Listing of Hazardous Waste – Toxicity Characteristic*, Environmental Protection Agency, Revised July 1, 2005

CEC – Commission of the European Communities, **2007**, *Report from the Commission to the Council and the European Parliament on the Targets Contained in Article 7(2)(B) of Directive 2000/53/EC on End-of-Life Vehicle*, SEC(2007)14, Brussels

Costa, P., **2006**, *Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos para Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos*, INETI, Lisboa

Decreto-Lei n.º152/2002, de 23 de Maio, Diário da República I – Série A, n.º119 de 23 de Maio de 2002

Decreto-Lei n.º 196/2003, de 23 de Agosto, DR – I – Série A, n.º194, 23.08.2003

Decisão da Comissão 2000/532/CE, de 3 de Maio de 2000, Lista Europeia de Resíduos, JO, n.º L 226, 6.9.2000

Decisão do Conselho n.º 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, JOL, 11, 16.01.2003

DEFRA – Department for Environmental Food and Rural Affairs, **2003**, *Depolluting End-of-Life Vehicles: Guidance for Authorised Treatment Facilities*, Department for Environmental Food and Rural Affairs, UK, 2003, no endereço: <http://www.berr.gov.uk/files/file30651.pdf> acedido em 31-08-2007

Dias, P., **2005**, *Veículos Abandonados na Via Pública, Proposta de alteração de trâmites processuais na recolha de VFV Abandonados*, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico

Diaz-Somoano, M., Unterberger, S. & Hein, K, **2006**, *Prediction of Trace Element Volatility during Co-combustion Processes*, Fuel, 85 (2006), 1087–1093

Directiva do Conselho 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999, relativa à Deposição de Resíduos em Aterros, JO, n.º L 182, 16.07.1999

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2000/53/CE, de 18 de Setembro de 2000, relativa aos Veículos em Fim de Vida, JOEC, n.º L 269, 21.10.2000

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho n.º 2000/76/CE, de 04 de Dezembro de 2000, relativa à Incineração e C-incineração de Resíduos Perigosos e Não Perigosos, JOL, n.º L 332, 28.12.2000

**EA NEN 7371:2004**, *Leaching Characteristics of Granular Building and Waste Materials – The Determination of Availability of Inorganic Components for Leaching- The maximum Availability Leaching Test*, based on a translation of the Netherlands Normalization Institute Standart, Environmental Agency, April 2005, no endereço: [http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/acrobat/ea\\_nen\\_7371\\_2004\\_1026067.pdf](http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/acrobat/ea_nen_7371_2004_1026067.pdf)

**EN 12457-2:2002** – *Characterization of Waste Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste materials and Sludges – Part 2 : One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with particle size below 4 mm*, CEN/TC 292/WG 2, Brussels

**EN 13656:2002**, *Characterization of Waste – Microwave Assisted Digestion with Hydrofluoric, Nitric, and Hydrochloric Acid Mixture for Subsequent Determination of Elements*, CEN/TC 292, Brussels

**ACEA** – European Automobile Manufacturers Association, **2007**, *European Automobile Industry Report 07/08*, Brussels, no endereço: <http://www.acea.be/files/IndustryReport0708Keyfigures.pdf> acessado em 24/08/2007

**Fergusson, M.**, **2007**, *End-of-life vehicles (ELV) Directive: Assessment of the Current State of implementation by Member States - Study for the European Committee on Environment, Public Health and Food Safety*, Policy Department Economic and Scientific Policy, IP/A/ENV/IFWC/2006-172/C1/SC2, Brussels

**Fernandez, M.**, **Martinez, L.**, **Segarra, M.**, **Garcia, J.** & **Espiell, F.**, **1992**, *Behavior of Heavy Metals in the Combustion Gases of Urban Waste Incinerators*, Environmental Science Technology, 26(1992), 1040 – 1047

**Ferrão, P.**, **Amaral, J.**, **2006**, *Assessing the Economics of Auto Recycling Activities in relation to European Union Directive on End-of-Life Vehicles*, Technological Forecasting & Social Change, 73, 277 – 289

**Funazaki, A.**, **Taneda, K.**, **Tahara, K.**, **Inaba, A.**, **2003**, *Automobile Life Cycle Assessment Issues at End-of-Life and Recycling*, Society of Automotive Engineers of Japan Review, 24, 381– 386

**Gomes, J.**, **2001**, *Poluição atmosférica*, 1ª Edição, Publindústria, Porto

**Gonzalez-Fernandez, O.**, **Hidalgo, M.**, **Margui, E.**, **Carvalho, M.** & **Queralt, I.**, **2007**, *Heavy Metals Content of Automotive Shredder Residues (ASR): Evaluation of Environmental Risk*, Environmental Pollution, em publicação - doi: 10.1016/j.envpol.2007.08.002

**Gulyurtlu, I., 1995**, *A Comparison of NO<sub>x</sub> Levels from R&D Studies with Values Measured at Different Plants*, Fuel, 74, N. ° 2, 253 – 257

**Harder, M., Forton, O., 2007**, *A Critical Review of Developments in the Pyrolysis of Automotive Shredder Residue*, Journal of. Analytical and Applied. Pyrolysis, 79, 387 – 394

**HONDA Motor Co. Ltd, 2005**, *Honda Environmental Annual Report 2005*, Tokyo, September 2005, no endereço [http://world.honda.com/environment/2005report/pdf/2005E\\_report\\_full.pdf](http://world.honda.com/environment/2005report/pdf/2005E_report_full.pdf) acedido no dia 10-09-07

**Horii, M. & Lida, S., 2001**, *Gasification and Dry Distillation of Automobile Shredder Residue (ASR)*, JSAE Review, 22, 63 – 68

**INR – Instituto dos Resíduos, 2007** no endereço <http://www.netresiduos.com> acedido no dia 18-09-07

**Jody, B., Daniels, E. & Teotia, A., 1996**, *Recycling of Polymers from Automotive Shredder Residue in Conversion and Utilization of Waste Materials*, M. Rashid Khan (Ed.), Taylor & Francis, Washington, USA, 77-104, ISBN: 1-56032-382-5

**Johnson, C., Kersten, M., Ziegler, F. & Moor, H., 1996**, *Leaching Behavior and Solubility Controlling Solid Phases of Heavy Metals In Municipal Solid Waste Incinerator Ash*, Waste Management, 16, 129 – 134

**Koukoulas, N., Härmäläinen, J., Papanikolaou, D., Tourunen, A. & Jäntti, T., 2007**, *Mineralogical and Elemental Composition of Fly Ash from Pilot Scale Fluidised Bed Combustion of Lignite, Bituminous Coal, Wood Chips and their Blends*, Fuel, 86 (2007), 2186 – 2193

**Kær, S., Rosendahl, L. & Baxter, L., 2006**, *Towards a CFD-Based Mechanistic Deposit Formation Model for Straw-Fired Boilers*, Fuel, 85, 833 – 848

**Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J. & Simon, F., 2007**, *Evaluation of Leaching and Extraction Procedures for Soil and Waste*, Waste Management, em publicação – doi:10.1016/j.wasman.2007.03.008

**Kanari, N., Pineau, P. & Shallari, S., 2003**, *End-of-Life Vehicle Recycling in the European Union*, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 55, n.º 8, 15 – 19

**Kim, K., Joung, H., Seo, Y., Hong, J., Yoo, T., Lim, B. & Park, J., 2004**, *Management Status of End-of-Life Vehicles and Characteristics of Automobile Shredder Residues in Korea*, Waste Management, 24, 533 – 5 0

Kobyashi, N., Itaya, Y., Piao, G., Mori, S., Kondo, M., Hamaid, M., Yamaguchi, M., **2005**, *The Behavior of Fuel Gas from RDF Combustion in Fluidized Bed*, Powder Technology, 151, 87 – 95

Kondoh, M., Hamai, M., Yamaguchi, M., Mori, S., **2001**, *Study of Gasification Characteristics of Automobile Shredder Residue*, JSAE Review, 22, 234 – 236

Kurose, K., Okuda, T., Nishijima, W. & Okada, M., **2006**, *Heavy Metals Removal from Automobile Shredder Residues*, Journal of Hazardous Materials, B137, 1618 – 1623

Lo, H-M. & Liao, Y-L., **2007**, *The Metal Leaching and Acid –Neutralizing Capacity of MSW Incinerator Ash Co-Disposed with MSW in Landfill Sites*, Journal of Hazardous Materials, 142, 512 – 519

Lopes, M, **2002**, *Estudo do Comportamento de Metais Pesados na Combustão de Lamas Residuais Urbanas em Leito Fluidizado*, Dissertação de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa

Lopes, M., Freire, M., Galhetas, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., **2007**, *Characterization of Ash from Fluidized Bed Combustion of ASR*, Proceedings of SECOTOX Conference and the International Conference on Environmental Management Engineering, Planning and Economics, vol. III, Skiathos, Greece, 1871–1879

Lopes, H., Trindade, T., Gulyurtlu, I. & Cabrita, I., **2001**, *Characterization of FCB Ashes from Co-Combustion of coal with Oily Residues*, Fuel, 80, 785 – 793

Lind, T., **1999**, *Ash formation in Circulating Fluidised Bed Combustion of Coal and Solid Biomass*, Dissertation for the degree of Doctor of Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, ISBN 951-38-5365-9 (<http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1999/P378.pdf>)

Liu, K., Pan, W., Riley, J., **2000**, *A Study of Chlorine Behavior in a Simulated Fluidized Bed Combustion System*, Fuel, 79, 1115 – 1124

MA – Ministério do Ambiente, **1998**, *Relatório da Qualidade do Ar de 1997*, Comissão de Gestão do Ar de Lisboa, Direcção Regional do Ambiente de Lisboa e Vale do Tejo

Marco, I., Caballero, B., Cabrero, M., Laresgoiti, M., Torres, A., Chomón, M., **2007**, *Recycling of Automobile Shredder Residues by means of Pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79, 403 – 408

Mirabile, D., Pistelli, M., Marchesini, M., Falciani, R., Chiappelli, L., **2002**, *Thermal Valorization of Automobile Shredder Residue: Injection in Blast Furnace*, Waste Management, 22, 841– 851



**NP 3423:1987**, *Combustíveis Sólidos. Carvões de Grau Médio e Superior e Coques. Determinação do Teor em Matérias Voláteis. Método ISO*, CT 45, Instituto Português da Qualidade

**NP 4323:1999**, *Combustíveis sólidos. Carvões. Determinação da Humidade Total pelo Método Gravimétrico Indirecto (Método ISO)*, CT 45, Instituto Português da Qualidade, Lisboa

**Nourreddine, M., 2007**, *Recycling of Auto Shredder Residue*, Journal of Hazardous Materials, A 139, 481–490

**Obernberger, I., Brunner, T., Bärnthaler, G., 2006**, *Chemical Properties of Solid Biofuels – Significance and Impact*, Biomassa and Bioenergy, 30, 973 – 982

**Péra, J., Ambroise, J. & Chabannet, M., 2004**, *Valorization of Automotive Shredder Residue in Building Materials*, Cement and Concrete Research, 34, 557 – 562

**Pasel, C. & Wanzl, W., 2003**, *Experimental Investigations on Reactor Scale-Up and Optimization of Product Quality in Pyrolysis of Shredder Waste*, Fuel Processing echnology, 80, 47– 67

**Rausa, R. & Pollesel, P., 1997**, *Pyrolysis of Automotive Shredder Residue (ASR): Influence of Temperature on the Distribution of Product*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40 – 41, 383-401

**Ravelli, S., Perdichizzia, A., Barigozzi, G., 2007**, *Description, Applications and Numerical Modelling of Bubbling Fluidized Bed Combustion in Waste-to-Energy Plants*, Progress in Energy and Combustion Science, em publicação – doi:10.1016/j.pecs.2007.07.002

**Reijnders, L., 2005**, *Disposal, Uses and Treatments of Combustion Ashes: A Review*, Resources, Conservation and Recycling, 43, 313 – 336

**Rio, S., Verwilghen, C.; Ramaroson, J, Nzihou, A., Sharrock, P., 2007**, *Heavy Metal Vaporization and Abatement during Thermal Treatment of Modified Wastes*, Journal of Hazardous Materials, 148, 521–528

**Rosetti, V., Palma, L., Medici, F., 2006**, *Production of Aggregate from Non-Metalic Automotive Shredder Residues*, Journal of Hazardous Materials B 137, 1089 – 1095

**Roy, C. & Chaala, A., 2001**, *Vacuum Pyrolysis of Automobile Shredder Residues*, Resources Conservation and Recycling, 32, 1 – 27

Saikia, N., Kato, S. & Kojima, T., **2006**, *Compositions and Leaching Behaviors of Combustion Residues*, Fuel, 85, 264 – 271

Sakai, S., Noma, Y., Kida, A., **2007**, *End-of-Life vehicle recycling and automobile Shredder Residue Management in Japan*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 9, 151 – 158

Saxena, S. & Jotshi, C., **1994**, *Fluidized-Bed Incineration of Waste Materials*, Energy and Combustion Science, 20, n.º 4, 281 – 324

Saxena, S., Rao, N., Rehmat, A. & Mensinger, M., **1995**, *Combustion and Co-combustion of Auto Fluff*, Energy, Vol.20, n.º 9, 887– 887

Scala, F. & Chirone, R., **2004**, *Fluidized Bed Combustion of Alternative Solid Fuels*, Experimental Thermal and Fluid Science, 28, 691– 699

Sloot, H., Heasman, L. & Quevauviller, Ph., **1997**, *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*, Elsevier, Netherlands, ISBN 0-444-82808-7

Smith, M., Jacobson, J., Webb, B., **2004**, *Abandoned Vehicles in England: Impact of End of Life Directive and New Initiatives, on Likely Future Trends*, Resources Conservation and Recycling, 41, 177 – 189

Smith, R., Romano, J. & Krol, J., **1997**, *Environmental Applications of Capillary Electrophoresis*, Environmental Testing & Analysis, 20 – 23

Sørum, L., Frandsen, F. & Hustad, J., **2003**, *On the Fate of Heavy Metals in Municipal Solid Waste Combustion Part I: Devolatilisation of Heavy Metals on the Grate*, Fuel, 82, 2273 – 2283

Tarelho, L., **2001**, *Controlo de Emissões Gasosas Poluentes Resultantes da Combustão de Carvão em Leito Fluidizado*, Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro

Tillman, D., **1994**, *Trace Metals in Combustion Systems*, Academic Press, San Diego, USA, ISBN 0-12-691265-3

TOYOTA Motor Marketing Europe, **2002**, *Car Recycling Europe*, Environmental Affairs Co-ordination Office, Brussels

Trouvé, G., Kauffmann, A., & Delfosse, L., **1998**, *Comparative Thermodynamic and Experimental Study of some Heavy Metal Behaviours during Automotive Shredder Residues Incineration*, Waste Management, 18, 301– 307

UNICAM, **1999**, *Users Manual for Unicam Atomic Absorption*, Solaar M Series, Cambridge, UK

USCAR, **2007**, no endereço [http://www.uscar.org/quest/article\\_view.php?articles\\_id=109](http://www.uscar.org/quest/article_view.php?articles_id=109) acessado no dia 30-08-07

US EPA Method 1311 (1990), *Toxicity Characteristics Leaching Procedure*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), in SW-846 Manual *on-line* [http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/1\\_series.htm](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/1_series.htm)

US EPA Method 3060A (1996), *Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), in SW-846 Manual *on-line* [www.epa.gov/sw-846/pdfs/3060a.pdf](http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3060a.pdf)

US EPA Method 6500 (1998), *Dissolved Inorganic Anions in Aqueous Matrices by Capillary Ion Electrophoresis*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), in SW-846 Manual *on-line*, <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/6500.pdf>

US EPA Method 7196A (1992), *Chromium, Hexavalent (Colorimetric)*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), in SW-846 Manual *on-line* [www.epa.gov/sw-846/pdfs/7196a.pdf](http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/7196a.pdf)

US EPA Method 7473 (1998) – *Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation and Atomic Absorption Spectrophotometry*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), in SW-846 Manual *on-line*, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/mercury/pdf/7473.pdf>

VALORCAR, **2007**, no endereço <http://www.valorcar.pt> acessado no dia 30-08-07

Vassilev, S., Eskenazy, G. Vassileva, C., **2000**, *Contents, Modes of Occurrence and Behavior of Chlorine and Bromine in Combustion Wastes from Coal-Fired Power Stations*, Fuel, 79, 923 – 937

Veasey, T., Wilson, R., Squires, D., **1993**, *The Physical Separation and recovery of Metals from Wastes*, Gordon and Breach Science Publishers, Vol. 1, Amsterdam, ISBN: 2-88124-916-7

Vicente, C., **1997**, *Toxicidade de Lamas e Resíduos Industriais – Métodos de Análise Química e sua Aplicação na Caracterização de Resíduos*, LAACQ

**WATERS, 1995**, *Capillary Ion Analysis Methods Manual – Basic Theory and Practical Aspects*, Waters Corporation, Revision 3, 153-02TP, Milford

**Yan, J., Moreno, L. & Neretnieks, I, 1999**, *The Neutralization Behavior of MSWI Bottom Ash on Different Time Scales and in Different Reaction Systems*, Waste Management, 19, 339-347

**Yoshiie, R., Nishimura, M. & Moritomi, H., 2002**, *Influence of Ash Composition on Heavy Metals Emissions in Ash Melting Process*, Fuel, 81, 1335 – 1340

**Zevenhoven, R., Saeed, L., 2003**, *Automotive Shredder Residue (ASR) and Compact Disc (CD) Waste: Options for Recovery of Materials and Energy*, Report TKK-ENY-14, Helsinki University of Technology, ISBN 951 – 22 – 6509 – 5, Espoo, April 2003, no endereço <http://eny.hut.fi/library/publications/tkk-eny/tkk-eny-14.pdf> acedido em 15-06-2007

**Zoboli, R., Barbiroli, G., Leoncini, R., Mazzanti, M., Montresor, S., 2000**, *The impact of EU Regulation on Innovation of European Industry: Regulation and Innovation in the area of End-of-Life Vehicles*, EUR 19598 EN, ed. F. Leone, DG JRC-IPTS, IDSE-CNR, Milan, Italy

---

# ANEXO I

## A I.1 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO EUROPEU

De forma a reduzir o mais possível a poluição causada pelos veículos em fim de vida e consequentemente assegurar um elevado nível de protecção ambiental assente nos princípios hierárquicos da prevenção, recolha, tratamento, reutilização e valorização, a União Europeia aprovou a **Directiva n.º 2000/53/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho (de 18 de Setembro). A directiva mencionada procura prevenir e limitar os resíduos e melhorar a reutilização, reciclagem e recuperação dos VFV e dos seus respectivos componentes. Promove igualmente a concepção ecológica, a utilização de materiais reciclados e a melhoria do desempenho ambiental de todos os operadores económicos envolvidos no ciclo de vida do veículo.

Os principais pontos chave da Directiva VFV são:



**Artigo 4.2** - Até 01/07/2003: os veículos colocados no mercado não podem conter chumbo, mercúrio, cádmio ou cromo hexavalente, com excepção para alguns casos referidos no anexo II da directiva

**Artigo 5.3** – Constitui um requisito indispensável para o cancelamento do registo de um VFV o a apresentação de um Certificado de Destruição; (O certificado será entregue ao detentor e/ou proprietário, quando o VFV for transferido para uma instalação de tratamento devidamente autorizada);

**Artigo 5.4** – A entrega do VFV numa instalação de tratamento autorizada deve ser efectuada sem custos para o último detentor e/ou proprietário em consequência de o veículo ter um valor de mercado negativo ou nulo;

**Artigo 6.3** – Os estabelecimentos ou empresas que procedam a operações de tratamento devem garantir a possibilidade de reutilização e valorização, especialmente de reciclagem, dos componentes dos VFV;

**Artigo 7.2** – Até 01/01/2006:

- ◆ Taxas de reutilização e valorização de VFV devem ser no mínimo de 85 %, (reciclagem de 80%), em massa, em média, por veículo e por ano – para veículos produzidos depois de 1980; taxas de reutilização e valorização no mínimo 75% (reciclagem de 70%) – para veículos produzidos antes de 1980.

Até 01/01/2015:

- ◆ Taxas de reutilização e valorização de VFV deve ser no mínimo de 95 %, (reciclagem de 85%), em massa, em média, por veículo e por ano; os fabricantes de materiais e equipamentos, devem utilizar normas de codificação de componentes e materiais, para facilitar a identificação dos componentes e materiais passíveis de reutilização e valorização;

[Directiva n.º 2000/53/CE; BMW, 2004; Ferrão et al., 2006]

Segundo Fergusson (2007), alguns Estados-Membros não conseguiram atingir os objectivos propostos até 2006. Uma das principais razões encontra-se relacionada com o atraso verificado pelos governos na

transposição da directiva para os seus quadros jurídicos. As diferenças nos mercados de materiais recuperados/reciclados, custos de mão-de-obra, custos de deposição em aterro, bem como as diferenças nos níveis de qualidade e profissionalismo na recolha e desmantelamento em fábricas de processamento e tecnologia, constituem outros factores [Toyota, 2002]. Todavia, países como a Suécia e a Holanda já conseguiram atingir a taxa de reutilização e recuperação de 85% em 2005 [Fergusson, 2007]. Nos Estados Unidos da América, segundo a USCAR (United States Council for Automotive Research) a taxa de reciclagem de VFV ronda, actualmente, os 84% em massa, por veículo e por ano [USCAR, 2007].

A consciencialização dos impactes ambientais causados pela indústria automóvel, tem conduzido ao aumento da legislação que regulamenta a actividade. De facto, países como o Japão também adoptaram medidas legislativas similares à UE. Promulgada em Julho de 2002, a *Lei para a Reciclagem Automóvel* entrou em vigor em Janeiro de 2005 tendo como objectivo o aumento das taxas de reciclagem dos resíduos de fragmentação automóvel (30% até 2005, 50% até 2010 e 70% até 2015) [Kanari, et al., 2003; Kim, et al., 2004; Honda, 2005].

## A I. 2 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO NACIONAL

Com o intuito de dar prossecução aos objectivos estabelecidos na directiva comunitária relativa aos VFV o governo português transpôs para a ordem jurídica interna a directiva mencionada mediante a promulgação do **Decreto-Lei n.º 196/2003** (de 23 de Agosto) a fim de garantir a redução da quantidade de resíduos a eliminar provenientes de veículos e de VFV, bem como, a melhoria contínua do desempenho ambiental de todos os operadores intervenientes no ciclo de vida dos veículos e, sobretudo, dos operadores directamente envolvidos no tratamento de VFV. Este diploma estabelece, ainda, que os operadores que intervêm no ciclo de vida dos veículos devem adoptar as medidas adequadas para que as taxas de reutilização, valorização e reciclagem atinjam os índices impostos pela directiva europeia [Decreto-Lei n.º 196/2003].

A legislação mencionada responsabiliza os proprietários e/ou detentores de VFV pelo seu encaminhamento para um centro de recepção ou para um operador de desmantelamento e os fabricantes ou importadores de veículos por assegurar a recepção de VFV nos centros de recepção e nos operadores de desmantelamento.

O Decreto-Lei n.º 196/2003, determina, ainda que:

- ➔ Todos os operadores são responsáveis pela gestão de VFV, seus componentes e materiais.
- ➔ Os operadores de reparação e manutenção de veículos são responsáveis pelo adequado encaminhamento para tratamento dos componentes ou materiais que constituem resíduos e que sejam resultantes de intervenções por si realizadas em veículos, sem prejuízo da aplicação de outros

regimes legais, em matéria de óleos usados, acumuladores usados e de pneus usados, e nos termos do disposto no Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro.

- ➔ Os operadores de recepção, transporte e tratamento de VFV são responsáveis por desenvolver a sua actividade sem colocar em perigo a Saúde Pública e o Ambiente.
- ➔ Os operadores são responsáveis por adoptar as medidas adequadas para privilegiar a reutilização efectiva dos componentes reutilizáveis, a valorização dos não passíveis de reutilização, com preferência pela reciclagem, sempre que viável do ponto de vista ambiental, não descurando os requisitos de segurança dos veículos e do ambiente, tais como o ruído e das emissões para a atmosfera.
- ➔ Sem prejuízo do disposto no n.º 10 do art. 14º do Decreto-Lei n.º 196/2003 de 23 de Agosto, a entrega de um VFV num centro de recepção ou num operador de desmantelamento designado pelo fabricante ou importador de veículos ou pela entidade gestora é efectuada sem custos para o seu proprietário ou detentor, ainda que esse VFV tenha um valor de mercado negativo ou nulo.
- ➔ Os fabricantes ou importadores devem submeter a gestão de VFV a uma entidade gestora do sistema integrado, desde que devidamente licenciada para exercer essa actividade.

### A1.2.1 VALORCAR

De modo a responder aos desafios da legislação comunitária e nacional sobre gestão de VFV (Directiva 2000/53/CE e Decreto-Lei n.º 196/2003), foi criada em 2003, pela Associação do Comércio Automóvel de Portugal (ACAP), pela Associação dos Industriais de Automóveis (AIMA) e pela Associação Nacional dos Recuperadores de Produtos Recicláveis (ANAREPRE), uma entidade privada, sem fins lucrativos, sendo os seus resultados contabilísticos obrigatoriamente reinvestidos ou utilizados na sua actividade ou actividades conexas, denominada **VALORCAR – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, Lda.** [VALORCAR, 2007]. A VALORCAR encontra-se licenciada através do Despacho Conjunto n.º 525/2004, de 21 de Agosto, dos Ministérios da Economia; das Obras Públicas, Transportes e Habitação e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente, a qual constitui a entidade gestora do sistema integrado de gestão de veículos em fim de vida.

A VALORCAR tem como missão:

- ✓ Organizar uma rede nacional de centros de recepção e tratamento, onde os proprietários e detentores de VFV podem realizar a sua entrega gratuitamente;
- ✓ Promover a investigação e o desenvolvimento no âmbito da reciclagem dos componentes e materiais dos VFV;

- ✓ Promover a sensibilização e a informação sobre os procedimentos a adoptar no que respeita à gestão de VFV, seus componentes e materiais;
- ✓ Monitorizar o sistema integrado, nomeadamente em termos de fluxo de VFV e dos componentes e materiais resultantes do seu tratamento;

Em 2006, a rede VALORCAR conseguiu processar cerca de 20 000 veículos em fim de vida. A taxa de reutilização/reciclagem atingida foi de 82,3 % e a taxa de reutilização/valorização de 86,2%, conseguindo deste modo, atingir os objectivos impostos pela Directiva 2000/53/CE [VALORCAR, 2007].