

João Andrade de Carvalho Jr.  
Pedro Teixeira Lacava

---

# Emissões em processos de combustão

Editora  
UNESP

A geração de energia útil pelo processo de combustão resulta em graus variados de poluentes, com grande volume por unidade de massa, que, uma vez lançados na atmosfera, se misturam com o ar e são levados pelas correntes de vento num movimento praticamente incontrolável.

Esses poluentes, muitas vezes, podem ser vistos ou sentidos pelo odor, e não é necessário dispor-se de uma instrumentação sofisticada para verificar a sua presença. Uma de suas maiores fontes de emissão são justamente os gases resultantes de dispositivos que aproveitam a energia térmica liberada pelas reações de combustão.

Os autores João Andrade de Carvalho Jr. e Pedro Teixeira Lacava, professores e pesquisadores da área de Combustão, utilizam, neste livro, a sua experiência profissional para abordar o amplo mundo das emissões atmosféricas.

A obra se insere nas preocupações em relação à emissão de poluentes que começaram a surgir nos últimos trinta anos. As informações aqui apresentadas na área de Combustão servem de subsídio para estudos sobre a minimização das emissões de poluentes, já que as indústrias e os setores de transporte dos países desenvolvidos e dos em desenvolvimento estão baseados, principalmente, na queima de combustíveis fósseis e deverão ainda permanecer dessa forma por algumas décadas.

# **EMISSÕES EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO**

FUNDAÇÃO EDITORA DA UNESP

*Presidente do Conselho Curador*

José Carlos Souza Trindade

*Diretor-Presidente*

José Castilho Marques Neto

*Editor Executivo*

Jézio Hernani Bomfim Gutierre

*Conselho Editorial Acadêmico*

Alberto Ikeda

Alfredo Pereira Junior

Antonio Carlos Carrera de Souza

Elizabeth Berwerth Stucchi

Kester Carrara

Lourdes A. M. dos Santos Pinto

Maria Heloísa Martins Dias

Paulo José Brando Santilli

Ruben Aldrovandi

Tania Regina de Luca

*Editora Assistente*

Joana Monteleone

# **EMISSÕES EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO**

**JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR  
PEDRO TEIXEIRA LACAIVA**

**UNESP**  
Editora

© 2003 Editora UNESP

Direitos de publicação reservados à:

Fundação Editora da UNESP (FEU)

Praça da Sé, 108

01001-900-São Paulo-SP

Tel.: (Oxx11)3242-7171

Fax: (Oxx11)3242-7172

[www.editoraunesp.com.br](http://www.editoraunesp.com.br)

[feu@editora.unesp.br](mailto:feu@editora.unesp.br)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Carvalho Júnior, João Andrade de

Emissões em processos de combustão / João Andrade de Carvalho  
Júnior, Pedro Teixeira Lacava. - São Paulo: Editora UNESP, 2003.

Bibliografia.

ISBN 85-7139-484-9

1. Combustão 2. Gases de combustão 3. Poluentes 4. Poluição  
atmosférica I. Lacava, Pedro Teixeira. II. Título.

03-4638

CDD-628.532

Índice para catálogo sistemático:

1. Combustão: Produtos: Emissões: Poluição atmosférica:  
Tecnologia de controle da poluição 628.532

Este livro é publicado pelo projeto *Edições de Textos de Docentes e Pós-Graduados da UNESP*- Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da UNESP (PROPP) / Fundação Editora da UNESP (FEU)

Editora afiliada:



# SUMARIO

Apresentação	7
1 Introdução	9
Objetivo	9
Concentrações dos componentes dos produtos de combustão	11
Correções dos valores medidos de concentrações	13
Concentrações em termos de massa por unidade de volume	16
Determinação de concentrações de CO, CO <sub>2</sub> , e O <sub>2</sub> nos gases de combustão	17
2 Material particulado	21
Características	21
Fatores de emissão de particulados	23
Estimativa de concentração de partículas em combustão de carvão pulverizado	24
Estimativa de concentração de partículas em combustão de óleo combustível	27
Medida de concentração de material particulado	29

Dispositivos redutores de emissões de partículas	36
Alterações no processo de combustão	49
3 Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ )	53
Características	53
Fatores de emissão e estimativas de concentrações de $\text{SO}_2$	54
Impactos da emissão de $\text{SO}_2$	57
Métodos de medida de concentração de $\text{SO}_2$	61
Dispositivos e técnicas para redução de emissões de $\text{SO}_2$	62
4 Óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )	69
Características	69
Fatores de emissão e estimativas de concentrações de $\text{NO}_x$	71
Impactos da emissão de $\text{NO}_x$	74
Mecanismos de formação	76
Taxa de formação de $\text{NO}_x$ térmico	82
Taxa de formação de $\text{NO}_x$ imediato	84
Taxas de formação do $\text{NO}_x$ do combustível	85
Medidas de concentração de $\text{NO}_x$	85
Influência das condições de combustão	86
Redução de emissões de $\text{NO}_x$	96
5 Outros poluentes	107
Introdução	107
Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ )	107
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	114
Hidrocarbonetos não-queimados	119
Dioxinas e furanos	121
Referências bibliográficas	129



## APRESENTAÇÃO

No presente livro, consideram-se os principais agentes causadores de poluição atmosférica presentes nos gases de combustão: o material particulado, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Em um capítulo introdutório, discutem-se os principais aspectos relativos à quantificação de cada um desses poluentes em gases de combustão. Em seguida, em capítulos separados, são apresentadas as características de cada um desses agentes, os métodos usuais de medida de suas concentrações quando lançados na atmosfera e os meios e dispositivos empregados para reduzir essas concentrações. Em um capítulo único, ao final, discutem-se o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), os hidrocarbonetos não-queimados (UHC), as dioxinas e os furanos.

Não tivemos a intenção, e seria praticamente impossível, de esgotar as discussões sobre emissões atmosféricas. Para adicionar ao que pode ser encontrado sobre os poluentes na literatura especializada, procuramos apresentar resultados de nossa experiência própria no tema como professores e pesquisadores da área de combustão.

# I INTRODUÇÃO

## OBJETIVO

A poluição é parte integrante da sociedade industrial, isto é, uma das conseqüências da geração de energia útil pelo processo de combustão. Seus efeitos no meio ambiente estão ligados a problemas de ordem política, social e econômica. As emissões de um processo podem ser classificadas como (Wark & Warner, 1976):

- a) Emissões atmosféricas: produtos que deixam o local do processo através do ar;
- b) Emissões em correntes líquidas: produtos que deixam o local do processo através das correntes de água;
- c) Resíduos sólidos: produtos que deixam o local do processo na forma sólida;
- d) Emissões térmicas: energia que aumenta a temperatura do meio circundante.

Em contraste com as emissões em correntes líquidas e os resíduos sólidos de uma indústria, os poluentes atmosféricos possuem um grande volume por unidade de massa e, uma vez lançados na atmosfera, misturam-se com o ar e são levados pelas correntes de vento, em um movimento basicamente não controlável. Freqüen-

temente pode-se ver e sentir o cheiro dos poluentes atmosféricos, e não é necessário dispor de uma instrumentação exótica para verificar sua presença em muitos locais.

Pode-se afirmar que uma das maiores fontes de emissão de poluentes são os gases resultantes de dispositivos que aproveitam a energia térmica liberada pelas reações de combustão. Apesar de o homem utilizar a combustão como fonte de energia há milênios, a emissão de poluentes só ganhou destaque no cenário mundial a partir do início da década de 1970. A despeito de as preocupações com o meio ambiente começarem a ganhar corpo há cerca de trinta anos, muitas questões e dificuldades tecnológicas ainda não foram vencidas. Assim, muitas pesquisas e desenvolvimentos na área de combustão têm como objetivo a minimização das emissões de poluentes, pois as indústrias e os setores de transporte tanto dos países desenvolvidos como daqueles em desenvolvimento estão baseados, sobretudo, na queima de combustíveis fósseis e deverão permanecer dessa forma por algumas décadas.

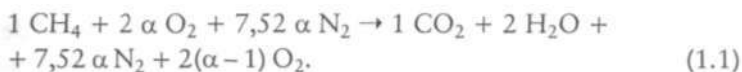
No presente livro, consideram-se os principais agentes causadores de poluição atmosférica presentes nos gases de combustão, ou seja, o material particulado, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Em um capítulo único, ao final, discutem-se o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), os hidrocarbonetos não-queimados (UHC), as dioxinas e os furanos. São apresentados as características de cada um desses agentes, os métodos usuais de medida de suas concentrações quando lançados por chaminés na atmosfera e os meios e dispositivos empregados para reduzir essas concentrações.

A seguir, definem-se as concentrações volumétricas de cada um dos componentes dos gases de combustão, em base úmida e base seca, mostrando como corrigir os valores obtidos para uma determinada concentração de oxigênio e como transformá-los em unidades de massa por unidade de volume. Finalmente, apresenta-se uma breve discussão sobre a análise contínua dos gases de combustão.

## CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

A medida de concentração dos componentes dos gases de combustão fornece inúmeras informações importantes ao processo, desde o fechamento do balanço de massa, quando não se conhece a vazão de um dos reagentes, até a quantificação dos poluentes que podem ser gerados no processo.

Consideremos, como exemplo simples, a reação de combustão de metano com ar, com um excesso de ar normalizado genérico ( $\alpha$ ):



A concentração volumétrica, em termos de fração molar de cada um dos gases de combustão, é a relação entre o número de mols de cada um deles e a soma dos números de mols de todos os produtos. Assim, por exemplo, a concentração de oxigênio nos produtos de combustão de metano é:

$$[\text{O}_2] = \frac{2(\alpha - 1)}{1 + 2 + 7,52 \alpha + 2(\alpha - 1)} = \frac{2(\alpha - 1)}{1 + 9,52 \alpha}.$$

Se o excesso de ar for 10%, por exemplo, então  $\alpha = 1,1$  e

$$[\text{O}_2] = \frac{2(1,1 - 1)}{1 + 9,52 \times 1,1} = \frac{0,2}{11,47} = 1,74\%.$$

Em geral os instrumentos que medem a concentração de gases fornecem os valores em base seca, isto é, sem a água. A água pode se liqüefazer dentro do aparelho analisador, interferindo em seu sistema de medição. Assim, a linha para coleta de amostra para o aparelho deve conter um separador de água. Em base seca (subscrito BS), ainda com excesso de ar genérico, a concentração de oxigênio nos produtos de combustão da reação fica (ver reação (1.1)):

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{2(\alpha - 1)}{1 + 7,52\alpha + 2(\alpha - 1)} = \frac{2(\alpha - 1)}{9,52\alpha - 1}$$

Para 10% de excesso de ar, temos:

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{2(1,1 - 1)}{9,52 \times 1,1 - 1} = \frac{0,2}{9,47} = 2,11\%.$$

Podemos observar que a concentração de  $\text{O}_2$  fecha o balanço de massa porque para cada concentração há um único excesso de ar. Se não for possível medir a vazão do ar, o que é bastante comum na indústria, então essa vazão pode ser calculada obtendo-se a concentração de oxigênio, desde que se conheça a composição do combustível. Para completar, escrevemos as expressões para as concentrações de dióxido de carbono e nitrogênio, em base seca, para um excesso de ar genérico na reação de combustão de metano (ver reação (1.1)):

$$[\text{CO}_2]_{\text{BS}} = \frac{1}{9,52\alpha - 1},$$

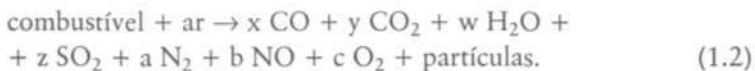
$$[\text{N}_2]_{\text{BS}} = \frac{7,52\alpha}{9,52\alpha - 1}.$$

Para os mesmos 10% de excesso de ar, temos:

$$[\text{CO}_2]_{\text{BS}} = \frac{1}{9,47} = 10,56\%$$

$$[\text{N}_2]_{\text{BS}} = \frac{8,27}{9,47} = 87,33\%$$

Logicamente, para uma reação genérica de combustão de um Hidrocarboneto com ar, com poluentes nos produtos, tais como monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO) e partículas, teremos:



As concentrações em base seca dos produtos gasosos serão:

$$[\text{CO}]_{\text{BS}} = \frac{x}{x + y + z + a + b + c};$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{BS}} = \frac{y}{x + y + z + a + b + c} \text{ etc.}$$

## CORREÇÕES DOS VALORES MEDIDOS DE CONCENTRAÇÕES

Corn freqüência, as concentrações de CO, NO, partículas e outros poluentes são normalizadas em termos de concentrações "corrigidas para 3% de O<sub>2</sub>". Às vezes, 7% ou 12% é a correção utilizada. Essas correções padronizam os valores de emissão de fontes diferentes para a mesma base, permitindo comparação. Sem elas, bastaria diluir os produtos de combustão após a saída da câmara de combustão para produzir valores mais baixos de concentrações do poluente de interesse. Mostraremos o procedimento de correção para o gás NO.

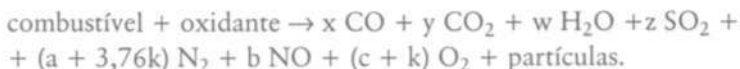
Assumiremos que as concentrações medidas de NO e O<sub>2</sub> em base volumétrica seca sejam [NO]<sub>BS, real</sub> e [O<sub>2</sub>]<sub>BS, real</sub>, respectivamente. Queremos calcular a concentração de NO corrigida para uma dada concentração de O<sub>2</sub> (aqui denotadas por [NO]<sub>BS, corr</sub>, e [O<sub>2</sub>]<sub>BS, corr</sub> respectivamente).

Escrevamos a reação de combustão para a situação real como na reação (1.2). Fazendo  $d = x + y + z + a + b + c$ , as concentrações reais de NO e O<sub>2</sub> em base seca são dadas por:

$$[\text{NO}]_{\text{BS,real}} = \frac{b}{d}; \quad (1.3a)$$

$$[\text{O}_2]_{\text{BS,real}} = \frac{c}{d}. \quad (1.3b)$$

Se os produtos de combustão forem diluídos com ar, considerado aqui como  $k\text{O}_2 + 3,76k\text{N}_2$ , até a concentração corrigida de O<sub>2</sub>,  $[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}$ , a reação de combustão ficará:



Para esse caso, as concentrações corrigidas de NO e O<sub>2</sub> em base seca serão:

$$[\text{NO}]_{\text{BS,corr}} = \frac{b}{d + 4,76k}; \quad (1.4a)$$

$$[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} = \frac{c + k}{d + 4,76k}. \quad (1.4b)$$

Desta última equação, temos:

$$d[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} + 4,76k[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} = c + k \Rightarrow k = \frac{c - d[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}}{4,76[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} - 1}$$

Combinando as equações (1.3) e (1.4) e inserindo o valor de  $k$  anteriormente calculado, temos:

$$\frac{[\text{NO}]_{\text{BS,corr}}}{[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}} \frac{[\text{O}_2]_{\text{BS,real}}}{[\text{NO}]_{\text{BS,real}}} = \frac{b}{c+k} \frac{c}{b} = \frac{c}{c+k} = \frac{c}{c + \frac{c - d[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}}{4,76[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} - 1}} =$$

$$= \frac{1 - 4,76[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}}{[\text{O}_2]_{\text{BS,corr}} \left( \frac{d}{c} - 4,76 \right)}$$

Lembrando que  $c/d$  é  $[\text{O}_2]_{\text{BS,real}}$ , dada na equação (1.3), temos, finalmente:

$$[\text{NO}]_{\text{BS,corr}} = \frac{0,21 - [\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}}{0,21 - [\text{O}_2]_{\text{BS,real}}} [\text{NO}]_{\text{BS,real}} \quad (1.5)$$

A equação (1.5) vale para qualquer tipo de combustível e para quaisquer dos componentes dos produtos de combustão, ou seja, sendo  $A$  um componente genérico dos produtos de combustão da reação (1.2), temos:

$$[\text{A}]_{\text{BS,corr}} = \frac{0,21 - [\text{O}_2]_{\text{BS,corr}}}{0,21 - [\text{O}_2]_{\text{BS,real}}} [\text{A}]_{\text{BS,real}} \quad (1.6)$$

Como exemplo de aplicação, consideremos um gás de combustão cujas concentrações de  $\text{NO}$  e  $\text{O}_2$  em base seca sejam, respectivamente, 50 ppm e 2%. O termo ppm denota partes por milhão em base volumétrica, ou seja,  $\text{cm}^3/\text{m}^3$  ou micromol/mol. As concentrações de  $\text{NO}$  corrigidas para 3% e 12% de  $\text{O}_2$  serão, respectivamente:



$$[\text{NO}]_{\text{BS},3\% \text{O}_2} = \frac{21-3}{21-2} \cdot 50 = 47 \text{ ppm};$$

$$[\text{NO}]_{\text{BS},12\% \text{O}_2} = \frac{21-12}{21-2} \cdot 50 = 24 \text{ ppm}.$$

### CONCENTRAÇÕES EM TERMOS DE MASSA POR UNIDADE DE VOLUME

Muitas vezes, as concentrações de um poluente gasoso são dadas em termos de massa por unidade de volume (por exemplo,  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ). Consideremos novamente o caso do NO. Denotemos por  $[\text{NO}]_{\text{BS}}$  a concentração volumétrica de NO em base seca, que queremos transformar para um valor de massa por unidade de volume que chamaremos de  $[\text{NO}]_{\text{BS}, \text{mg}/\text{Nm}^{-3}}$ .

Devemos observar que o NO é muito rapidamente transformado em  $\text{NO}_2$  assim que é lançado na atmosfera, sendo prática comum calcular a taxa de emissão do poluente como sendo exclusivamente  $\text{NO}_2$ , cuja massa molecular é  $46 \text{ g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ .

Partamos novamente da reação (1.2). Temos:

$$[\text{NO}]_{\text{BS}, \text{mg}/\text{Nm}^3} = \frac{b(46 \times 10^3 \text{ mg})}{d(22,4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3)} = 2,0536 \times 10^6 [\text{NO}]_{\text{BS}},$$

que é válida para qualquer combustível. Desse resultado, temos que  $2,0536 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  de NO correspondem a 1 ppm do mesmo composto.

Assim, para um componente qualquer dos gases, A, teremos:

$$[\text{A}]_{\text{BS}, \text{mg}/\text{Nm}^3} = \frac{n_A (M_A \times 10^3 \text{ mg})}{d(22,4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3)} = 4,464 \times 10^4 M_A [\text{A}]_{\text{BS}}. \quad (1.7)$$

onde  $n_A$  é o número de mols do componente genérico A nos produtos de combustão da reação (1.2) e  $M_A$  é a massa molecular do componente emitido, em  $\text{g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ . A exceção é o caso do NO, para o qual a equação (1.7) continua válida, mas, como anteriormente explicado, a massa molecular é considerada como sendo a do NO<sub>2</sub>.

A equação (1.6) continua válida para obter valores corrigidos para outras porcentagens de O<sub>2</sub>, de concentrações de massa por unidade de volume.

## DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE CO, CO<sub>2</sub> E O<sub>2</sub> NOS GASES DE COMBUSTÃO

Uma maneira comum de detectar continuamente o CO e o CO<sub>2</sub> em produtos de combustão consiste no uso de um analisador tipo infravermelho (Rosemount Analytical, 1997). Um instrumento desse tipo produz radiação de duas fontes diferentes. Uma vez produzida, esta radiação passa através de um *chopper* e, depois, por um sistema ótico destinado a eliminar interferências de outros componentes que absorvem radiação infravermelha. A radiação proveniente de uma das fontes passa por uma célula onde a amostra flui continuamente. Durante a operação, uma porção da radiação infravermelha é absorvida pelo componente de interesse na célula da amostra. Um detector converte a energia resultante em uma carga de capacitor. Essa carga, equivalente à concentração do componente de interesse, é amplificada e indicada no painel frontal do instrumento ou transmitida para um gravador de dados ou controlador. Uma curva de calibração provida pelo fabricante é utilizada para converter as leituras do painel frontal ou do gravador para valores de concentração. Um analisador tipo infravermelho também pode ser usado para detectar outros gases, como SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO e NH<sub>3</sub>, dependendo do gás existente no detector.

Para detectar continuamente o O<sub>2</sub> em gases de combustão, é comum utilizar analisadores paramagnéticos (Leeds and Northrup Company, 2000). Esses instrumentos usam a propriedade paramagnética do oxigênio. Um material paramagnético é atraído por um campo magnético, enquanto um diamagnético é repelido. O oxigênio é um dos poucos gases paramagnéticos. A magnetização

produzida por um campo magnético em um gás paramagnético varia inversamente com a temperatura. Conseqüentemente, pela combinação apropriada do gradiente do campo magnético e gradiente térmico, é possível a obtenção de medidas da concentração de um elemento paramagnético em determinada amostra. Esses equipamentos são conhecidos como analisadores termomagnéticos, nos quais variações da intensidade do fluxo magnético são medidas pela mudança de temperatura, a qual provoca uma alteração na resistência elétrica dos termistores.

Nos gases de combustão em que o vapor d'água é um dos produtos, a amostra deve ser completamente seca antes da análise pelos instrumentos do tipo infravermelho. A água líquida na célula da amostra interfere na medida de concentração por alterar a quantidade de radiação absorvida pela amostra. Pela mesma razão, partículas não podem entrar na célula da amostra e devem ser removidas. As análises feitas por instrumentos dos tipos infravermelho e paramagnético não são destrutivas, ou seja, não alteram a composição da amostragem de gases; portanto, esses instrumentos podem ser acoplados em série. No entanto, se alguma análise exigir um instrumento que altere a composição da amostra, como é o caso dos analisadores quimiluminescentes utilizados para medir a concentração de  $\text{NO}_x$ , assunto tratado no Capítulo 4, uma derivação especial na linha deve ser prevista para essa análise. A Figura 1 mostra um esquema de uma linha de amostragem típica para análise de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  (Carvalho, 1983; Lacava, 2000), também prevendo uma derivação para que se aproveite a mesma linha de amostragem para análise destrutiva de  $\text{NO}_x$ .

O gás para calibrar o zero de cada instrumento pode ser o  $\text{N}_2$ . Para cada componente de interesse, deve-se providenciar uma mistura do mesmo em  $\text{N}_2$  para obter uma referência de calibração de fundo de escala do instrumento. Deve-se especificar a concentração dessas misturas como 90% do fundo de escala do instrumento. Isso é necessário porque o fabricante da mistura não tem condições de prepará-la na concentração exata desejada, podendo ocorrer erros na preparação de até  $\pm 10\%$ . No entanto, depois de preparada a mistura, o fabricante tem condições de determinar as concentrações com precisão e fornecer um certificado de análise.

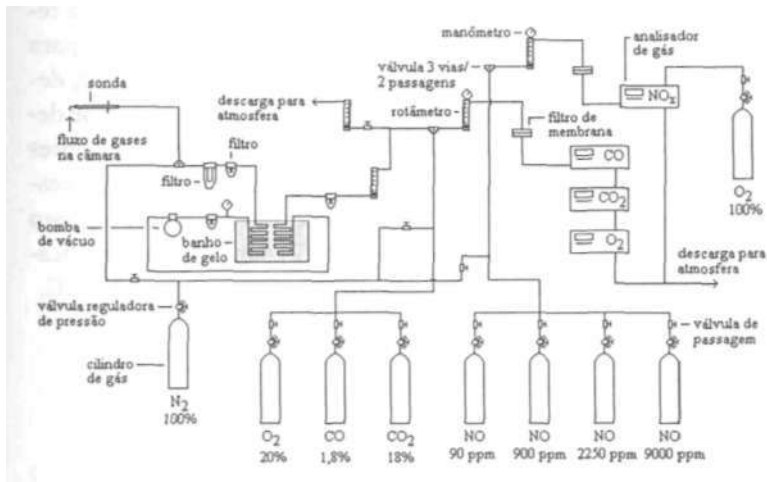


FIGURA 1 – Esquema de linha de amostragem de gases para análise de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>.

Muitas vezes a análise de gases é feita em regiões da câmara de combustão onde a temperatura é elevada, necessitando que a sonda de captação dos gases tenha uma refrigeração especial. Normalmente, isso é conseguido pelo resfriamento dos gases de combustão ainda na sonda, trocando calor em contracorrente com água fria que escoo por uma jaqueta externa. A Figura 2 apresenta uma configuração típica de sonda refrigerada, posicionada horizontalmente em fornalhas verticais (Lacava, 2000).

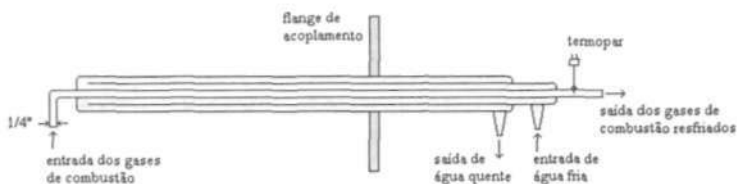


FIGURA 2 - Configuração típica de uma sonda refrigerada.

A refrigeração da sonda não é somente importante para a resistência térmica do material de sua confecção, mas também para estancar as reações químicas no seu interior. Caso contrário, dependendo da temperatura, as reações químicas ainda podem se desenvolver ao longo da linha de amostragem de gases e os valores da análise podem não ser mais representativos. Dessa forma, as reações devem ser interrompidas o mais próximo possível do ponto de amostragem. Chedaille & Braud (1972) sugerem que praticamente todas as reações de combustão são interrompidas a 300 °C.

# 1 MATERIAL PARTICULADO

## CARACTERÍSTICAS

As partículas estão entre os poluentes que apresentam maiores riscos ao meio ambiente. Elas atacam os pulmões, aumentam as taxas de reação na atmosfera, reduzem a visibilidade e alteram os níveis de radiação solar que atinge o solo. Por este último fato, as partículas alteram a temperatura do solo e influenciam o crescimento das plantas.

O comportamento das partículas na atmosfera depende principalmente de seu tamanho, que varia de 0,001 a 500  $\mu\text{m}$ . A maior parte das partículas tem diâmetro variando entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ . Partículas muito pequenas movem-se aleatoriamente como moléculas de gás e, na prática, não se depositam no solo, permanecendo na atmosfera durante períodos indefinidos de tempo. Por sua vez, partículas maiores depositam-se rapidamente e permanecem por muito pouco tempo na atmosfera. As características gerais das partículas em razão de seu tamanho são mostradas na Tabela 1.

Observando a Tabela 1 fica claro que um único equipamento não será efetivo para coletar as partículas. Para partículas maiores, a velocidade de deposição é usada como parâmetro de projeto. Para partículas pequenas, contudo, a velocidade de deposição não pode ser considerada. Nesse caso, um campo elétrico é útil porque qualquer carga elétrica dada a uma partícula pequena é suficiente para desviar sua trajetória, permitindo sua remoção.

Tabela 1 - Características das partículas

Tamanho	Velocidade de deposição	Características do movimento
< 0,1 $\mu\text{m}$	$4 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ a 0,1 $\mu\text{m}$	Movimento aleatório, similar ao de moléculas de gás.
0,1 – 20 $\mu\text{m}$	$4 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ a 1 $\mu\text{m}$	Partículas seguem o movimento do gás no qual se encontram.
> 20 $\mu\text{m}$	$30 \text{ cm.s}^{-1}$ a 100 $\mu\text{m}$	Partículas depositam-se facilmente.

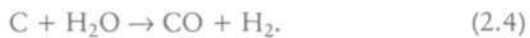
O particulado com tamanho inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  é denominado fuligem e sua formação está associada às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos. Essas reações competem com o mecanismo de oxidação dos hidrocarbonetos, sendo mais pronunciadas em situações de combustão rica e elevada temperatura (Williams, 1976).

A fuligem é formada principalmente na zona primária de chamas difusivas, onde, em geral, a combustão ocorre com falta de oxigênio. No entanto, sua formação pode ocorrer em qualquer região da chama, desde que não haja uma adequada mistura entre os reagentes. A maioria da fuligem produzida na região primária pode ser consumida na região secundária (região de reação onde já há uma maior concentração de oxigênio) se a temperatura for suficientemente elevada. Assim, do ponto de vista da emissão de fuligem, a chama pode ser dividida em duas regiões distintas: a região primária que governa a taxa de produção, e a região secundária que determina a taxa de consumo (Lefebvre, 1983). Portanto, a presença de fuligem nos produtos de combustão depende do balanço entre essas duas regiões.

Apesar de as reações de formação de fuligem serem em fase gasosa, ela é observada com maior intensidade em chamas de combustível líquido, principalmente pela maior dificuldade de mistura entre o combustível vaporizado e o oxigênio (Chigier, 1981). Em qualquer plano através de uma chama difusiva, há sempre uma ex-

tensa variação da razão de equivalência, desde muito rica até muito pobre. Em razão disso, sempre haverá regiões de combustão rica com temperatura elevada, favorecendo a formação de fuligem nesse tipo de chama (Glassman, 1996). Já para as chamas pré-misturadas, por causa da distribuição mais uniforme da razão de equivalência, a formação de fuligem só acontecerá se os reagentes estiverem em proporções com falta de oxigênio.

Além da fuligem, combustíveis líquidos com a presença de hidrocarbonetos menos voláteis podem levar à formação de particulados. Os compostos mais voláteis vaporizam rapidamente, no entanto os menos voláteis, permanecendo muito tempo em elevada temperatura, podem sofrer decomposição térmica levando à formação de coque (estrutura porosa sólida de carbono) (Lawn & Goodridge, 1987). O coque formado ainda pode ser convertido a CO e CO<sub>2</sub> através das reações de superfície participativa:



A reação (2.2) é considerada a mais importante do mecanismo, no entanto seu desenrolar dependerá da quantidade de oxigênio no ambiente da partícula de coque.

## FATORES DE EMISSÃO DE PARTICULADOS

Listamos na Tabela 2 os fatores de emissão de particulados para alguns processos específicos de combustão.



Tabela 2 - Fatores de emissão para alguns processos de combustão

Processo de combustão	Fator de emissão	Referência
Carvão pulverizado em fornalhas tipo ciclone	0,91 vez o percentual de cinzas em $\text{kg/ton}^{-1}$ de carvão	Bailie, 1978
Outros processos com carvão pulverizado	5,9 a 7,7 vezes o percentual de cinzas em $\text{kg/ton}^{-1}$ de carvão queimado	Bailie, 1978
Carvão não pulverizado em grelhas	0,91 a 2,3 vezes o percentual de cinzas em $\text{kg/ton}^{-1}$ de carvão queimado	Bailie, 1978
Óleo combustível residual (grau 5) em caldeiras	1,25 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo	Phillips et al., 1998
Óleo combustível residual em usinas termelétricas	1,20 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo	Bailie, 1978
Óleo combustível residual em fornalhas industriais	2,76 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo	Bailie, 1978
Óleo combustível em usinas termelétricas	1,85 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo	Phillips et al., 1998
Gasolina em veículos automotivos	1,44 $\text{kg/m}^{-3}$ de gasolina	Bailie, 1978
Óleo diesel em veículos automotivos	13,2 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo diesel	Bailie, 1978
Óleo combustível destilado em caldeiras	0,24 $\text{kg/m}^{-3}$ de óleo	Phillips et al., 1998
Gás natural em caldeiras	16 a 80 $\text{kg}/10^{-6} \text{ m}^{-3}$ de gás natural	Phillips et al., 1998
Gás natural em usinas termelétricas	240 $\text{kg}/10^{-6} \text{ m}^{-3}$ de gás natural	Bailie, 1978
Gás em usinas termelétricas	224 $\text{kg}/10^{-6} \text{ m}^{-3}$ de gás	Phillips et al., 1998

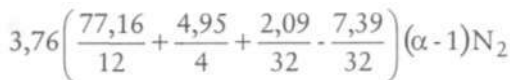
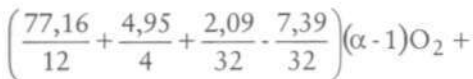
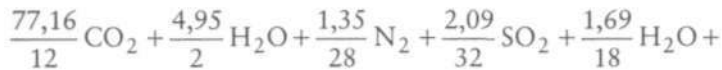
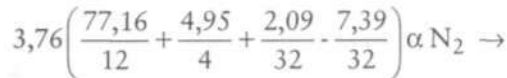
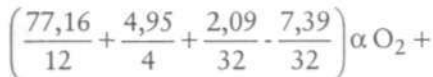
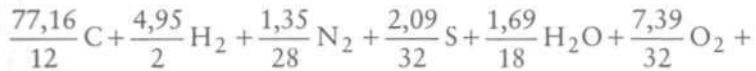
## ESTIMATIVA DE CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM COMBUSTÃO DE CARVÃO PULVERIZADO

Os níveis de emissão de partículas em fornos que operam com carvão variam consideravelmente, dependendo do teor de cinzas

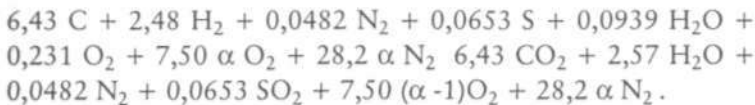
do carvão e do tipo de processo utilizado (se pulverizado ou não). É esperado que, em fornalhas tipo ciclone operando com carvão pulverizado, o fator de emissão seja 2 vezes em libras o percentual de cinzas por tonelada de carvão queimado (Bailie, 1978; ver Tabela 2).

Calculemos a concentração esperada de partículas em ar, nos gases de combustão, de uma fornalha tipo ciclone que queime um carvão betuminoso cuja composição elementar seja: 77,16% C, 4,95% H, 1,35% N, 2,09% S, 5,37% cinzas, 1,69% umidade, e 7,39% O. Esse foi o carvão mineral utilizado no desenvolvimento da tese de doutorado de Carvalho (1983).

Considerando 100 g de carvão, a reação química que expressa sua combustão com um excesso de ar normalizado a é:



ou seja,



Para 100 g de carvão pulverizado com teor de cinzas de 5,37%, o fator de emissão dado anteriormente torna-se:

$$\frac{2 \times 5,37}{10^3} \frac{\text{lb de part.}}{\text{kg de carvão}} \frac{1}{2,205} \frac{\text{kg de part.}}{\text{lb de part.}} 10^6$$

$$\frac{\text{mg de part.}}{\text{kg de part.}} \frac{1}{10} \frac{\text{kg de carvão}}{100 \text{ g de carvão}} = 487 \frac{\text{mg de part.}}{100 \text{ g de carvão}}$$

Sabendo que 1 mol de gás corresponde a  $22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  nas CNTP, temos, considerando o fator de emissão já apresentado:

$$C_{\text{part}} = \frac{487}{[6,43 + 2,57 + 0,0482 + 0,0653 + 7,50(\alpha - 1) + 28,2\alpha]} \times 22,4 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right)$$

$$C_{\text{part}} = \frac{487.000}{36,1 + 799,7\alpha} \left( \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right)$$

Em base seca, a concentração de partículas torna-se:

$$C_{\text{part,BS}} = \frac{487.000}{-21,4 + 799,7\alpha} \left( \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right)$$

A concentração de oxigênio, em base seca nos gases de combustão para um excesso de ar genérico, é:

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{750(\alpha - 1)}{-0,957 + 35,7\alpha} (\%)$$

Podemos então tabelar os dados das concentrações esperadas de partículas para cada percentual de  $O_2$  nos gases de combustão. Em particular, para os percentuais de 3%, 7% e 12% de  $O_2$  nos gases de combustão, valores comumente usados para normalizar as emissões de poluentes de fontes diversas, temos os resultados mostrados na Tabela 3:

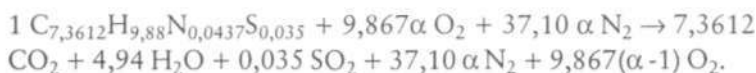
Tabela 3 - Valores esperados de concentração de partículas nos gases de combustão de um carvão pulverizado com 5,37% de cinzas queimando em fornalha tipo ciclone

$[O_2]_{BS}$ (%)	3	7	12
a	1,1622	1,4864	2,2964
$C_{part, BS}$ (mg.Nm <sup>-3</sup> )	536	417	268

### ESTIMATIVA DE CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS EM COMBUSTÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Consideremos a reação de combustão de óleo combustível 2A, cuja composição elementar em base mássica seja 88,33% de carbono, 9,88% de hidrogênio, 0,61% de nitrogênio, 1,12% de enxofre e 0,05% de cinzas incombustíveis (Carvalho, 2000).

Para 100 g do combustível, a fórmula química é  $C_{88,33/12}H_{9,88/1}N_{0,61/14}S_{1,12/32} = C_{7,3612}H_{9,88}N_{0,0437}S_{0,035}$ . A reação de combustão com excesso de ar genérico a fica:



Considerando a massa específica do óleo combustível como cerca de 1.000 kg.m<sup>-3</sup> (Carvalho, 2000) e o fator de emissão 1,20 kg.m<sup>-3</sup> dado na Tabela 2, esse fator torna-se:

$$1,20 \frac{\text{kg de part.}}{\text{m}^3 \text{ de óleo}} \frac{1}{10^3} \frac{\text{m}^3 \text{ de óleo}}{\text{kg de óleo}} 10^6 \frac{\text{mg de part.}}{\text{kg de part.}} \frac{1}{10} \frac{\text{kg de óleo}}{100 \text{ g de óleo}} =$$

$$= 120 \frac{\text{mg de part.}}{100 \text{ g de óleo}}$$

Considerando esse fator de emissão, temos:

$$C_{\text{part,BS}} = \frac{120}{[7,36 + 0,035 + 9,87(\alpha - 1) + 37,1\alpha] \times 22,4 \times 10^{-3}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right)$$

$$C_{\text{part,BS}} = \frac{120.000}{-55,4 + 831,0\alpha} \left( \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right)$$

Para esse caso, a concentração de oxigênio, em base seca nos gases de combustão para um excesso de ar genérico, é:

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{986,7(\alpha - 1)}{-2,47 + 46,97\alpha} (\%)$$

Podemos também tabular os dados das concentrações esperadas de partículas para cada percentual de  $\text{O}_2$  nos gases de combustão (em particular, para os percentuais de 3%, 7% e 12% de  $\text{O}_2$ ) nos gases de combustão. Assim, temos os resultados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores esperados de concentração de partículas nos gases de combustão de óleo combustível

$[\text{O}_2]_{\text{BS}} (\%)$	3	7	12
$\alpha$	1,1579	1,4735	2,2623
$C_{\text{part, BS}} (\text{mg.Nm}^{-3})$	132	103	66

## MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO

Para determinar as quantidades de material particulado emitido por um sistema de combustão, é necessário usar equipamento adequado e procedimentos cuidadosos, que serão descritos a seguir.

Quando uma amostra é coletada para determinar a concentração de material particulado, é essencial que ela seja representativa. A concentração dentro do instrumento utilizado para realizar a medida tem necessariamente que ser a mesma daquela no escoamento do qual a amostra é extraída. No caso de partículas, a velocidade de amostragem,  $V_a$ , tem que ser idêntica à velocidade do escoamento,  $V_e$ , o que caracteriza o que chamamos de amostragem isocinética. A Figura 3 ilustra as condições de amostragem não-representativa e representativa.

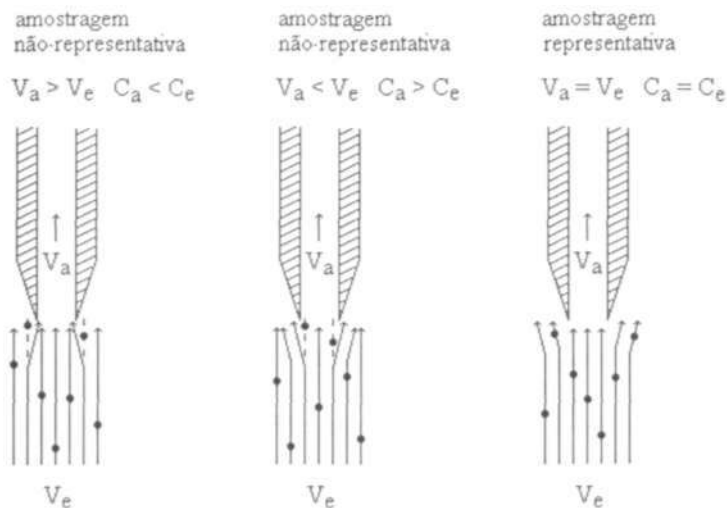


FIGURA 3 - Condições para amostragem não-representativa e representativa para determinação da concentração de partículas em um escoamento (Brenchley et al., 1980).

Se a amostra for coletada em uma velocidade maior que a velocidade do escoamento ( $V_a > V_e$ ), então a concentração medida,  $C_a$ , será menor que a concentração no escoamento,  $C_e$ . O erro ocorre porque as partículas possuem inércia: as mais pesadas não seguem as linhas de corrente do escoamento gasoso e não entram na sonda de amostragem. Nesse caso, a concentração medida será menor que a verdadeira. Pela mesma linha de raciocínio, podemos explicar que o contrário ocorre se a amostra for coletada em uma velocidade menor que a velocidade do escoamento: uma concentração maior que a verdadeira será medida.

A amostragem não-isocinética causa um problema adicional. A distribuição em tamanho das partículas coletadas também será incorretamente determinada porque as partículas menores que aproximadamente  $5 \mu\text{m}$  não são afetadas pela inércia e são coletadas com qualquer  $V_a$ .

A linha de amostragem usada para determinar concentração de partículas em gases de combustão é ilustrada na Figura 4.

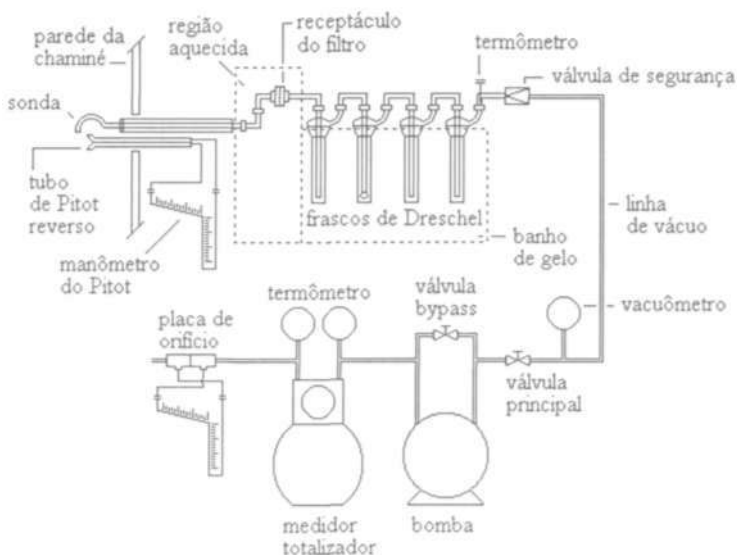


FIGURA 4 - Linha de amostragem para determinação de concentração de particulados (Método EPA n.5, Brenchley et al., 1980).

A sonda remove a amostra dos gases de combustão. Sua seção de entrada deve ser o melhor possível perpendicular ao escoamento e seus cantos devem ser cortados em ângulo agudo. Um conjunto de três sondas, de diâmetros externos de 1/4", 3/8" e 1/2", é, em geral, suficiente para realizar a amostragem em chaminés comuns.

O tubo de amostragem deve ter seu comprimento ajustado ao diâmetro da chaminé. Ele consiste de um tubo de aço inoxidável 316L, com diâmetro interno de 3/8", envolto por uma resistência de aquecimento e uma cobertura isolante. A instalação de um termopar para medir a temperatura do escoamento interno ao tubo é recomendada.

Um cuidado especial deve ser tomado para evitar que a temperatura da amostra desça abaixo de 120°C. Se isso acontecer, o vapor d'água e os aerossóis começarão a condensar na amostra, podendo entupir o filtro.

O tubo Pitot deve ser do tipo reverso, ou tipo "S", preferível em razão da tendência de entupimento de um tubo de Pitot normal ao operar em um ambiente com partículas. O tubo de Pitot reverso também é vantajoso porque trabalha com uma diferença de pressão maior que o Pitot normal. Ele é conectado a um manômetro de dupla coluna com 250 mm de água.

Um elemento filtrante de 2" de diâmetro dentro de um receptáculo de aço inoxidável é usado para coletar as partículas. Ele é especificado para reter no mínimo 99,7% das partículas maiores que 0,3  $\mu\text{m}$ . Um pequeno ciclone pode ser usado para reter partículas maiores antes de a amostra atingir o filtro. O receptáculo do filtro deve ser colocado dentro de uma caixa aquecida. O elemento aquecedor dessa caixa pode ser uma resistência elétrica ou uma lâmpada. As dimensões aproximadas dessa caixa podem ser 20 x 30 x 40 cm<sup>3</sup>.

Quatro separadores tipo frasco de Dreschel removem o vapor d'água da amostra e permitem a completa determinação da umidade dos produtos de combustão. Seus diâmetros internos e volumes são da ordem de 2" e 500 ml, respectivamente. Os tubos de entrada do primeiro, terceiro e quarto separadores se estendem até 1/2" acima de suas superfícies inferiores. O segundo separador é padrão e o quarto contém sílica gel.



A função do primeiro separador é resfriar os gases quentes que deixam o receptáculo com o elemento filtrante. Alguma condensação já pode ocorrer nesse separador. O segundo é usado para remoção final das partículas e para completar a condensação. O terceiro tem a função de coletar qualquer resíduo dos dois primeiros. O quarto remove o vapor d'água remanescente e serve também como proteção para a bomba de vácuo e o medidor de vazão. A sílica gel tem que ser pesada antes e depois da amostragem para determinação do teor de umidade na amostra.

Há outros dois itens que protegem a amostra e o sistema de amostragem. O primeiro é um termômetro ou um termopar para verificar se o gás que deixa os separadores está em uma temperatura adequada para os medidores de vazão. O segundo é uma válvula de segurança que protege a amostra. Quando há um decréscimo de pressão causado pelo entupimento do elemento filtrante, o gás amostrado tende a escoar para trás no instante em que a bomba de vácuo é desligada. Se não houver a válvula de segurança no sistema, a água do primeiro separador poderá migrar de volta para o elemento filtrante.

A bomba de vácuo pode ser do tipo palhetas rotativas ou do tipo diafragma. Sua potência deve ser 1/4 HP.

O medidor totalizador deve permitir a determinação de vazões máxima e mínima de 2 e 0,04 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, respectivamente, com precisão de 0,2 ml. O medidor de vazão tipo placa de orifício é conectado a dois manômetros de dupla coluna como 250 mm de água.

Para conduzir amostragem isocinética, a velocidade de amostragem deve ser igual à velocidade do escoamento, a qual é dada por:

$$V_e = C_{\text{Pitot}} \left( \frac{2 \Delta p_e \bar{R} T_e}{p_e M_e} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

onde  $C_{\text{Pitot}}$  é o coeficiente do tubo de Pitot, determinado por calibração;  $\Delta p_e$  é a queda de pressão medida com um manômetro;  $R$  a

constante universal dos gases perfeitos;  $T_e$  a temperatura do gás, determinada com um termopar;  $p_e$  a pressão absoluta no escoamento, medida com um manômetro; e  $M_e$  a massa molecular do gás, calculada usando a composição esperada dos gás de combustão. O valor de  $M_e$  para um gás de combustão varia muito pouco daquele do ar. Para  $\Delta p_e$  e  $p_e$  medidos em mm  $H_2O$ ,  $\bar{R} = 82,057 \text{ atm.cm}^3.\text{gmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $T_e$  medida em  $^\circ\text{C}$  e  $M_e$  calculada em  $\text{g.gmol}^{-1}$ ,  $V_e$  pode ser obtida em  $\text{cm.s}^{-1}$  pela equação:

$$V_e = 1289,4 C_{\text{Pitot}} \left[ \frac{\Delta p_e (T_e + 273,16)}{p_e M_e} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Para a determinação da constante experimental  $C_{\text{Pitot}}$ , um termopar é colocado adjacente ao tubo de Pitot, a uma distância de aproximadamente 1 cm. A entrada da sonda é colocada 1 a 2 cm acima da entrada do tubo de Pitot para evitar interferência com o processo de medida da velocidade do escoamento do gás de combustão.

A vazão de amostragem,  $Q_a$ , em termos de gás seco, é dada por:

$$Q_a = \frac{C_D A_2}{\left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right)^{1/2}} \left( \frac{2 \Delta p_1 \bar{R} T_1}{p_1 M_1} \right)^{1/2}, \quad (2.7)$$

onde  $C_D$  é o coeficiente de descarga, determinado por calibração com placas de orifício,  $A_1$  a área de seção reta da chaminé,  $A_2$  é a área da seção reta do orifício de entrada,  $\Delta p_1$  a queda de pressão na placa de orifício,  $p_1$  a pressão a montante do orifício,  $T_1$  a temperatura a montante do orifício, e  $M_1$  a massa molecular do gás seco. Para  $\Delta p_1$  e  $p_1$  medidos em mm  $H_2O$ ,  $\bar{R} = 82,057 \text{ atm.cm}^3.\text{gmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,

$T_1$  medida em °C,  $M_1$  calculada em  $\text{g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ ,  $d_1 = 22,9$  cm (diâmetro da chaminé) e  $d_2 = 0,2d_1$  (diâmetro do orifício de entrada),  $Q_a$ , em  $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ , é dada por

$$Q_a = 218,74 C_D \left[ \frac{\Delta p_1 (T_1 + 273,16)}{p_1 M_1} \right]^{1/2}. \quad (2.8)$$

A seção reta da chaminé deve ser dividida em três áreas concêntricas iguais e estas, por sua vez, em quatro partes iguais, totalizando 12 áreas iguais. A sonda é colocada no centro de cada uma destas 12 áreas durante 5 minutos, somando 60 minutos para amostragem completa. A seção de amostragem deve ser selecionada em local onde o escoamento já esteja completamente desenvolvido (pelo menos a partir da metade do comprimento da chaminé para cima).

Deve-se adotar o seguinte procedimento para realizar a amostragem isocinética:

- a) Calcular o teor de vapor d'água,  $K$ , dos produtos de combustão. Esse teor pode ser calculado a partir da análise elementar do combustível e resíduos processados pela câmara de combustão.
- b) Calcular a massa molecular do gás da chaminé ( $M_e$ ) e do gás amostrado seco ( $M_1$ ). O valor de  $M_e$  pode ser determinado por medição ou cálculo da composição do gás da chaminé. Uma boa estimativa para  $M_e$  é  $29 \text{ g}\cdot\text{gmol}^{-1}$ . A relação entre  $M_e$  e  $M_1$  é dada por:

$$M_1 = \frac{(1-K)M_e}{1 - \frac{K M_e}{18}}. \quad (2.9)$$

- c) Medir a pressão  $p_e$  e a temperatura  $T_e$  dos gases de combustão na chaminé nos pontos de amostragem determinados pela divisão em 12 áreas iguais.

- d) Determinar a velocidade dos gases de combustão,  $V_e$ , nos mesmos pontos do item c, usando a equação (2.6).
- e) Ajustar a vazão volumétrica através da placa de orifício de tal maneira que:

$$Q_a = (1 - K) \frac{p_e M_e (T_1 + 273,16)}{p_1 M_1 (T_f + 273,16)} V_e A_p, \quad (2.10)$$

onde  $A_p$  é a área da seção reta da entrada da sonda. Um modo simplificado de ajustar a vazão volumétrica para obter amostragem isocinética é ajustar a queda de pressão de acordo com:

$$\Delta p_1 = 33,345 \left[ (1 - K) \frac{C_P}{C_D} A_p \right]^2 \frac{p_e M_e (T_1 + 273,16)}{p_1 M_1 (T_e + 273,16)} \Delta p_e. \quad (2.11)$$

A massa de vapor d'água coletada durante a amostragem pode ser determinada medindo a massa de água retida na sílica gel e o volume de água coletada nos primeiros separadores tipo frasco de Dreschel.

Após a amostragem, o filtro deve ser cuidadosamente retirado de seu receptáculo e pesado. A linha de amostragem a montante do filtro deve ser limpa com acetona. Após a evaporação da acetona, uma massa extra de partículas é determinada, a qual deve ser adicionada àquela coletada pelo filtro. A concentração de partículas é calculada por:

$$C_{\text{part}} = \frac{m_{\text{part}}}{V_{t,\text{std}}}, \quad (2.12)$$

onde  $C_{\text{part}}$  é a concentração de partículas em base seca ( $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ),  $m_{\text{part}}$  a massa total coletada de particulados (mg) e  $V_{t,\text{std}}$  o volume integrado da amostra ( $\text{Nm}^3$ ), em Condições Normais de Temperatura e Pressão.

O valor de  $C_{\text{part}}$  deve ainda ser corrigido para um teor de oxigênio, conforme procedimento delineado no Capítulo 1.

## DISPOSITIVOS REDUTORES DE EMISSÕES DE PARTÍCULAS

Cinco tipos de redutores de emissões de partículas serão discutidos nesta seção:

- câmara de deposição gravitacional,
- separadores centrífugos,
- separadores úmidos,
- filtros,
- precipitadores eletrostáticos.

### Câmara de deposição gravitacional

Dos dispositivos separadores, as câmaras de deposição gravitacional são os mais simples. Um esquema de uma dessas câmaras é mostrado na Figura 5.

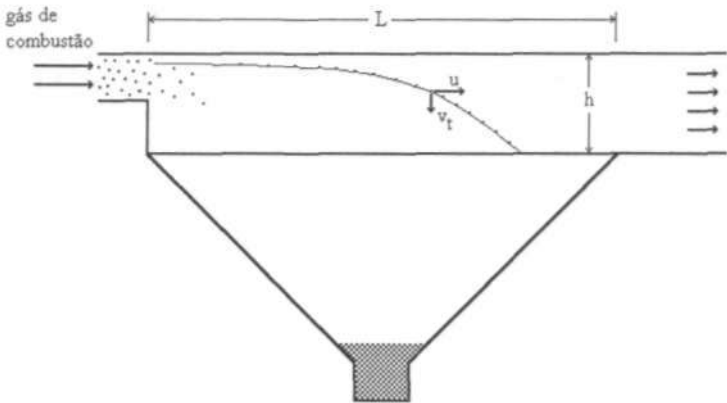


FIGURA 5 - Câmara de deposição gravitacional.

O princípio de funcionamento desse dispositivo baseia-se na gravidade. O parâmetro de projeto mais importante no caso é a velocidade terminal da partícula ( $v_t$ ), a qual constitui a máxima velocidade vertical que a partícula obtém em queda livre. Observa-se que os produtos de combustão serão expandidos assim que entram na câmara, e a velocidade de escoamento baixará para  $u$ . Para um comprimento  $L$ , o tempo necessário,  $t_r$ , para que a fração gasosa dos produtos de combustão passe através da câmara será:

$$t_r = \frac{L}{u}. \quad (2.13)$$

A velocidade vertical necessária para permitir que uma partícula de determinado tamanho seja depositada é dada por:

$$v_t = \frac{h}{t_r}, \quad (2.14)$$

onde  $h$  é a altura mostrada na Figura 5. Em um sistema ideal, todas as partículas com uma velocidade terminal maior que  $h/t_r$  serão retiradas pelo sistema.

Antes de prosseguir, esclareceremos o conceito de velocidade terminal. Observemos a Figura 6, a qual mostra um esquema atuante em uma partícula em queda livre.

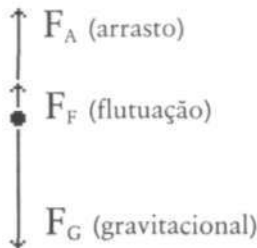


FIGURA 6 - Esquema das forças atuantes em uma partícula.

Essas forças são dadas por:

$$F_G = \text{força gravitacional} = m_p g, \quad (2.15a)$$

$$F_F = \text{força de flutuação} = m_p \frac{\rho_g}{\rho_p} g, \quad (2.15b)$$

$$F_A = \text{força de arrasto} = C_A \frac{\rho_g A v^2}{2}, \quad (2.15c)$$

onde  $m_p$  é a massa da partícula,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\rho_g$  a massa específica do gás no qual se encontra a partícula,  $\rho_p$  a massa específica da partícula,  $v$  a velocidade da partícula,  $A$  a área de impacto da partícula, e  $C_A$  o coeficiente de arrasto.

No início do movimento de queda livre, o arrasto é desprezível e, como a massa específica da partícula é muito maior que a do gás, a partícula cai com uma aceleração  $a$ , tal que  $0 < a < g$ . Conforme a velocidade vai aumentando, a força de arrasto aumenta até a resultante de forças na partícula tornar-se nula. A partir desse instante, a queda livre prossegue sem aceleração, com a velocidade terminal. Portanto, quando a partícula atinge a velocidade terminal,  $v_t$ , tem-se:

$$F_G = F_F + F_A. \quad (2.16)$$

Substituindo as expressões para cada uma dessas forças, obtém-se:

$$v_t = \sqrt{\frac{2m_p g (\rho_p - \rho_g)}{A C_A \rho_p \rho_g}}. \quad (2.17)$$

Na maior parte dos casos, a geometria esférica pode ser adotada. Neste caso, para uma partícula de diâmetro  $d_p$ , tem-se:

$$v_t = \sqrt{\frac{4g d_p (\rho_p - \rho_g)}{3\rho_g C_A}}. \quad (2.18)$$

Para uma esfera, o valor de  $C_A$  é dado por:

$$C_A = \frac{24}{Re}, \quad \text{para } Re < 1, \\ \text{(escoamento de Stokes)} \quad (2.19a)$$

$$C_A = \frac{24}{Re} \left( 1 + \frac{3}{16} Re \right), \quad \text{para } 1 < Re < 5, \\ \text{(correção de Oseen)} \quad (2.19b)$$

$$C_A = \frac{24}{Re} \left( 1 + 0,15 Re^{0,687} \right), \quad \text{para } 5 < Re < 800, \\ \text{(experimental)} \quad (2.19c)$$

onde  $Re$  é o número de Reynolds baseado na massa específica do gás,  $\rho_g$ , na velocidade da partícula com relação ao gás,  $v$ , no diâmetro da partícula,  $d_p$ , e na viscosidade do gás,  $\mu_g$ , sendo:

$$Re = \frac{\rho_g v d_p}{\mu_g}. \quad (2.20)$$

Para  $Re < 1$ , a velocidade terminal é diretamente calculada por:

$$v_t = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_g)}{18 \mu_g}. \quad (2.21)$$

### Separadores centrífugos ou ciclones

Um separador centrífugo ou ciclone é mostrado na Figura 7. Os produtos de combustão entram tangencialmente, e a força centrífuga atira as partículas na parede cilíndrica onde, então, estas partículas escorregam para a parte inferior em que são coletadas.



O movimento dos gases para dentro e para fora do dispositivo é mostrado pelas espirais. Um ciclone, em geral, remove partículas maiores que  $10 \mu\text{m}$

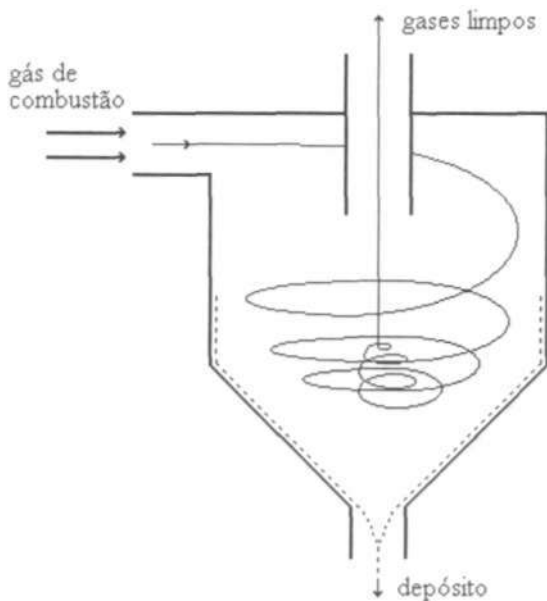


FIGURA 7 - Ciclone simples.

Como primeira aproximação, a eficiência de remoção pode ser calculada como (Baillie, 1978):

$$\eta = \frac{\text{Força centrífuga}}{\text{Força de arrasto}} = \frac{m_p v^2}{R} y \frac{2}{C_A \rho_g v^2 A}, \quad (2.22)$$

onde  $R$  é o raio de rotação e os outros parâmetros são os mesmos definidos em seguida às equações (2.15). Para escoamento de Stokes ( $Re < 1$ ), tem-se:

$$\eta = \frac{v\rho_p d_p^2}{R\mu_g}. \quad (2.23)$$

Vê-se que a eficiência:

- varia linearmente com a velocidade tangencial,  $v$ , e com a massa específica da partícula,  $\rho_p$ ;
- varia inversamente com o raio do ciclone,  $R$ , e a viscosidade do gás,  $\mu_g$ ;
- é muito sensível ao diâmetro da partícula,  $d_p$ , variando com o quadrado deste.

Para aumentar a eficiência, é necessário reduzir  $R$  e aumentar  $v$ , o que aumenta a queda de pressão e, conseqüentemente, os custos de bombeamento.

Para especificar um ciclone, são necessárias oito dimensões, mostradas na Figura 8. Na Tabela 5 apresentam-se os valores típicos dessas dimensões para ciclones de alta eficiência e de uso convencional.

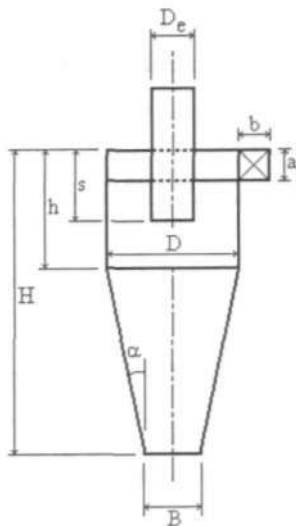


FIGURA 8 - Dimensões de um ciclone (Lora, 2000).

Tabela 5 - Parâmetros típicos para dimensionamento de ciclones (Koch & Licht, 1977; Lora, 2000)

Parâmetro adimensional	Descrição	Ciclone de alta eficiência	Ciclone convencional
a/D	Altura da seção de entrada	0,44 - 0,5	0,5 - 0,58
b/D	Largura da seção de entrada	0,2-0,21	0,21-0,25
s/D	Comprimento do tubo de saída	0,5	0,58 - 0,6
D <sub>e</sub> /D	Diâmetro do tubo de saída	0,4 - 0,5	0,5
H/D	Altura total	3,9-4,0	3,2-3,75
h/D	Altura da seção cilíndrica	1,4-1,5	1,33 - 1,75
B/D	Diâmetro da seção de saída	0,375 - 0,4	0,4 - 0,5
Q/D <sup>2</sup> (m/h)	Vazão de gás	4,95-5,38	6,86

Independentemente da configuração selecionada, devem-se adotar as seguintes recomendações (Lora, 2000):

- $a \leq s$ , para evitar passagem direta dos particulados da seção de entrada para o tubo de saída;
- $b \leq (D - D_e)/2$ , para evitar queda excessiva de pressão;
- $H \geq 3D$ , para manter o vórtice formado pelos gases dentro da seção cônica do ciclone;
- $\alpha \approx 7-8^\circ$ , para garantir deslizamento rápido das partículas coletadas;
- $D_e/D \approx 0,4-0,5$ ;  $H/D_e \approx 8-10$ ;  $s/D_e \approx 1$ , para garantir operação com máxima eficiência;
- $\Delta p < 25,4 \text{ cm H}_2\text{O}$ , onde  $\Delta p$  a queda de pressão.

Com a vazão volumétrica, Q, o valor de D pode ser calculado pela relação  $Q/D^2$  dado na Tabela 5, e, assim, os outros parâmetros sucessivamente.

A perda de carga através de um ciclone e a perda por fricção no equipamento são convenientemente expressas em termos de

número de cargas de velocidade ( $N_h$  na seção de entrada (Perry & Chilton, 1973). A carga de velocidade é

$$h_v = \frac{1}{2} \rho v^2, \quad (2.24)$$

cuja unidade é  $\text{N.m}^{-2}$  (Pa) para a massa específica do fluido,  $\rho$ , em  $\text{kg.nr}^{-3}$  e a velocidade do fluido,  $v$ , em  $\text{m.s}^{-1}$ . Sendo 1 cm de coluna de água =  $98,06 \text{ N.m}^{-2}$ , temos

$$h_v = 0,0051 \rho v^2, \quad (\text{cm, H}_2\text{O}). \quad (2.25)$$

O equacionamento para ciclones é freqüentemente apresentado em unidades inglesas. Se a massa específica e a velocidade estiverem em  $\text{lbm.fr}^{-3}$  e  $\text{ft.s}^{-1}$ , respectivamente, teremos:

$$h_v = 0,0030 \rho v^2, \quad (\text{pol H}_2\text{O}) \quad (2.26)$$

Assim, a perda de carga através do ciclone será:

$$\Delta p = N_h h_v. \quad (2.27)$$

A perda por fricção do ciclone ( $F_c$ ) é uma medida direta da pressão estática e potência necessárias a um soprador e é relacionada à perda de carga pela expressão (ibidem):

$$F_c = N_h + 1 - \left( \frac{4ab}{\pi D_c^2} \right). \quad (2.28)$$

Não há correlação geral para obter  $N_h$ . Para ciclones com  $1/8 < b/D < 3/8$ ,  $a/D$  da ordem de 1, e  $1/4 < D_e/D < 3/4$ , a seguinte expressão empírica é indicada para  $N_h$  (ibidem):

$$N_h = K \left( \frac{D}{D_e} \right)^2, \quad (2.29)$$

onde  $K = 3,2$ . Embora não haja valores em outros intervalos de dimensões, para  $D_e/D < 1/4$  e para  $b/D < 1/8$ , o valor de  $K$  aumenta.

Para a perda por fricção, Perry & Chilton (1973) indicam:

$$F_c = K_f \frac{ab}{D_e^2}, \quad (2.30)$$

onde  $K_f = 16$  para  $1/12 < a/D < 1/4$ ,  $1/4 < b/D < 1/2$ , e  $1/4 < D_e/D < 1/2$ .

Para projeto, Koch & Licht (1977) indicam:

- para ciclones de alta eficiência,  $6,40 < N_h < 9,24$ ;
- para ciclones convencionais,  $7,76 < N_h < 8,0$ .

### Separadores úmidos

Há vários tipos de separadores úmidos. Um dos mais simples é o tipo *spray*, mostrado na Figura 9.

A remoção das partículas resulta da colisão com as gotículas de água. Os produtos de combustão fluem para cima e se encontram com partículas de água formadas por nebulizadores tipo pressão. Um eliminador de névoa no topo do dispositivo remove a água arrastada pelos gases. Os gases limpos saem pelo topo e a água com partículas é removida por baixo.

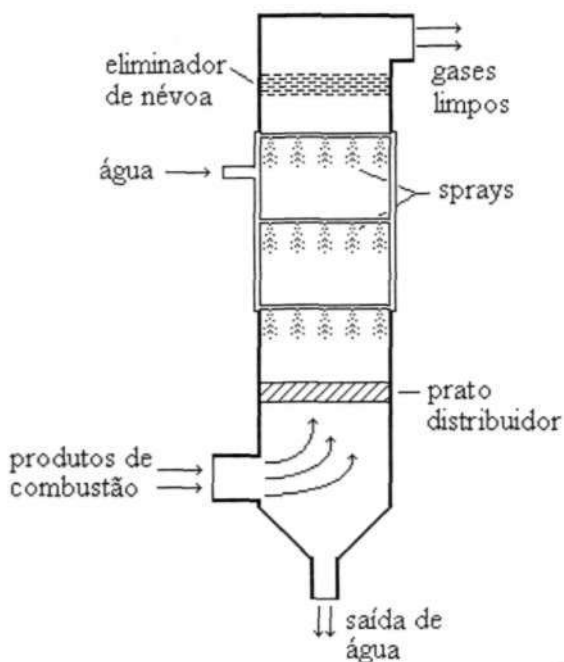


FIGURA 9 - Coletor úmido tipo *spray*.

O dispositivo é, em geral, eficiente para partículas de diâmetros superiores a  $10\ \mu\text{m}$ . Altas eficiências podem ser obtidas para partículas de diâmetros tão pequenos quanto  $1\ \mu\text{m}$  se a pressão do *spray* for elevada. São normalmente usados de 1 a 5 litros de água para limpar  $4\ \text{m}^3$  de gás (Bailie, 1978).

## Filtros

Há, também, diversos tipos de separadores que trabalham com filtros de mangas. Um desses é mostrado na Figura 10. Os filtros são normalmente na forma cilíndrica e dispostos em fileiras múltiplas para que haja uma área relativamente grande para a passagem dos gases. Para limpeza desses filtros, utiliza-se um vibrador (mostrado na figura), ou jatos de ar em fluxo reverso, ou ainda ja-

tos pulsantes de ar. Neste último caso, a limpeza realiza-se por meio de um pulso de ar a alta pressão, que expande violentamente a manga (Lora, 2000).

O parâmetro mais importante para o projeto de filtros de mangas é a relação gás/pano, dada por:

$$\frac{\text{gás}}{\text{pano}} = \frac{Q_g}{A_{\text{filtro}}} \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}, \quad (2.31)$$

onde  $Q_g$  é a vazão volumétrica do gás ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $A_{\text{filtro}}$  a área total de pano ( $\text{m}^2$ ). Valores recomendados para a relação gás/pano para diferentes tipos de particulados são apresentados na Tabela 6.

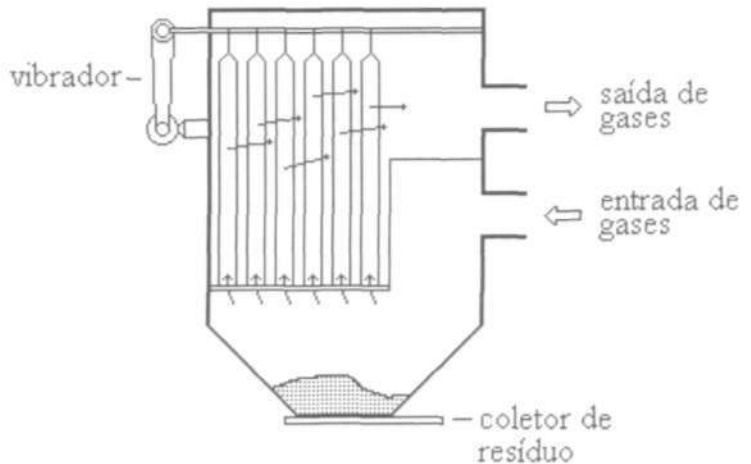


FIGURA 10 - Separador com filtros de mangas do tipo vibrador.

Tabela 6 - Valores recomendados para a relação ar/pano, m/s (Turner et al., 1987)

Particulado	Limpeza por vibração e fluxo reverso de ar	Limpeza por jato pulsante
Alumina	1,27	4,07
Asbesto	1,52	5,08
Cimento	1,02	4,07
Carvão mineral	1,27	4,07
Cinza volátil	1,02	2,54
Cal	1,27	5,08
Calcário	1,37	4,07
Areia	1,27	5,08
Serragem	1,78	6,10
Sílica	1,27	3,56

### Precipitadores eletrostáticos

O último dispositivo redutor de emissões de partículas apresentado nesta seção, o precipitador eletrostático, é altamente eficiente para partículas pequenas. Esse dispositivo produz uma carga elétrica nas partículas, as quais são, então, atraídas para eletrodos de coleta por ação de forças eletrostáticas.

A operação de precipitação envolve quatro passos, mostrados esquematicamente na Figura 11:

- Um intenso campo eletrostático é mantido entre os eletrodos de descarga e os de coleta.
- As partículas tornam-se eletricamente carregadas quando submetidas a um forte campo eletrostático.
- As partículas carregadas negativamente, ainda na presença de um campo eletrostático, são atraídas para os eletrodos aterrados carregados positivamente.
- As partículas são removidas dos eletrodos de coleta, por batimento, para depósitos.



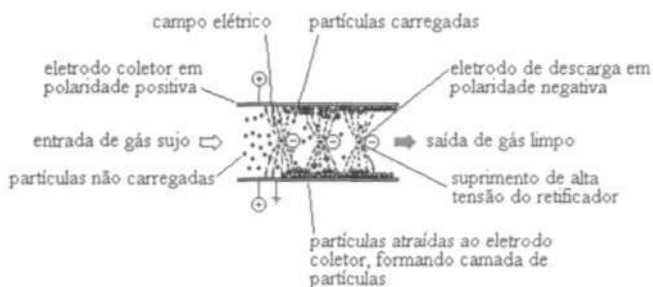


FIGURA 11 - Esquema do princípio de funcionamento de precipitadores eletrostáticos (Singer, 1981).

A Figura 12 ilustra os componentes básicos de um precipitador eletrostático.

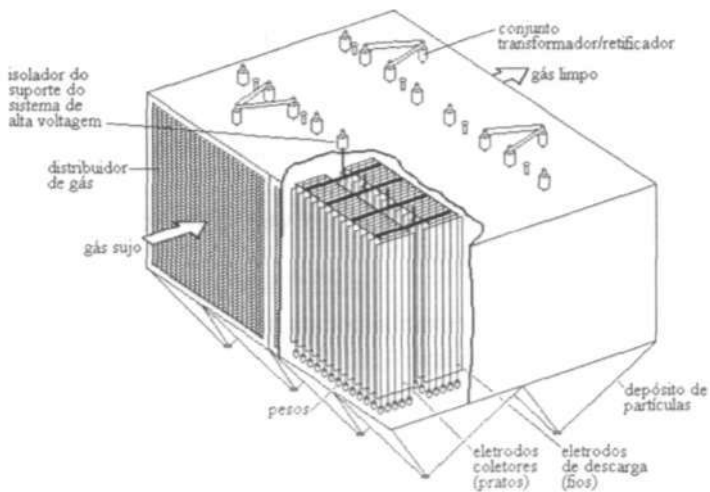


FIGURA 12 - Precipitador eletrostático.

## ALTERAÇÕES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Além da remoção dos particulados nos gases de combustão, outra forma de controle dessa emissão é por meio de alterações no processo de combustão. Alguns combustores podem ser especialmente construídos de tal forma que o processo de combustão induza o surgimento de oscilações acústicas, como é o caso dos combustores pulsantes tipo tubo de Rijke e Helmholtz (Carvalho et al., 1989). A presença dessas oscilações acústicas intensifica a taxa de mistura entre os reagentes, o que desfavorece as reações de craqueamento responsáveis pela formação de parte do material particulado em razão da maior presença do oxigênio na região de chama.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos resultados obtidos por Carvalho et al. (1987) para queima de carvão não pulverizado em um combustor tipo tubo de Rijke. Os resultados são consistentes com as observações visuais de produtos de combustão mais escuros durante a operação não pulsante. Adicionalmente, mostra-se que o teste conduzido com menor nível de amplitude acústica com razões ar/combustível e vazões de combustível similares (condições 1 e 3) produziu maior quantidade de particulados. Deve-se ressaltar que, uma vez fixadas as condições de testes, não havia controle sobre o nível de amplitude e uma redução na amplitude era sempre causada por acúmulo de material não queimado no leito em combustão. Assim, a maior amplitude é mais eficaz, pois o seu aumento intensifica a qualidade da mistura entre os reagentes.

O outro fator importante é a fração da estequiometria. No caso dos resultados da Tabela 7, os testes foram realizados em condições um pouco acima da estequiométrica e praticamente nos mesmos valores, de maneira que conclusões não podem ser tiradas com relação ao fator  $a$ . Em geral, o excesso de ar diminui a emissão de particulados pelo aumento da concentração de oxigênio na região de chama.

Conforme esperado, vazões maiores de carvão sob razões ar/combustível similares produziram quantidades superiores de particulados (condições 5 e 6 da Tabela 7). Nesses casos, os particulados possuíam um tempo de residência pequeno para reagir completamente no interior do combustor.

Tabela 7 - Resultados da emissão de particulados para combustão de carvão não-pulverizado (Carvalho et al., 1987)

Condição	Tipo	Vazão de ar, $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	a	Amplitude média, dB	$\text{mp}/\text{m}_c$ (%)
1	Pulsada	3.036	1,06	157	0,17
2	Não-pulsada	3.036	1,12	-	1.31
3	Pulsada	3.036	<b>1,11</b>	153,5	0,55
4	Não-pulsada	3.036	1,11	-	<b>1,34</b>
5	Pulsada	4.052	1,07	154,5	0,98
6	Não-pulsada	4.052	1,14	-	3,26

$\alpha$  = fração da estequiometria; amplitude corresponde ao valor medido na seção reta média do tubo;  $\text{m}_p$  = massa coletada de particulado e  $\text{m}_c$  = massa de carvão suprido durante o período de coleta.

É importante observar que, em condições pulsadas, a velocidade média das partículas no escoamento de gases na câmara aumenta (Carvalho, 1995); com isso, partículas com tamanho menor adquirem condições suficientes para serem arrastadas para fora do combustor. Assim, pode-se dizer que a presença do campo acústico reduz a formação de particulados, mas, ao mesmo tempo, propicia condições de velocidade para emissão de partículas menores. No entanto, conforme observado na Tabela 7, o balanço desses efeitos resulta em uma menor emissão de particulados quando se está operando no regime pulsado.

Uma maneira de minimizar o efeito da velocidade é aumentar o tempo de residência da câmara. Baseado nos resultados de Ferreira & Carvalho (1990) para queima de carvão vegetal não-pulverizado em um combustor pulsante tipo tubo de Rijke com diversos comprimentos, pode-se dizer que há uma relação quase linear entre a emissão de particulados e o tempo de residência da câmara de combustão pulsada. A Figura 13 apresenta tal resultado.

Outra forma de controle da emissão de particulados é pelo enriquecimento do oxidante, ou seja, aumentando a concentração do oxigênio acima dos 21% do ar atmosférico. Com isso, a disponibilidade de oxigênio nas imediações da saída do queimador irá aumentar e a formação de fuligem será inibida. Por sua vez, a tem-

peratura na região secundária da chama será mais elevada, o que intensifica o processo de oxidação do particulado proveniente da região primária.

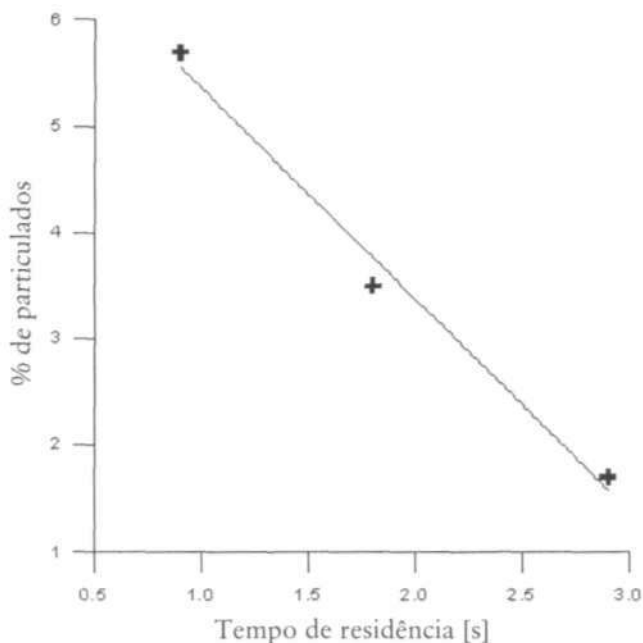


FIGURA 13 - Porcentagem em massa de particulados em relação à massa total de carvão queimado, variando-se o tempo de residência do combustor pulsante por seu comprimento (Ferreira Sc Carvalho, 1990).

O enriquecimento da combustão ainda pode diminuir a emissão de particulados reduzindo o diâmetro de corte, definido como o diâmetro máximo para que uma partícula ainda seja carregada para fora da câmara pelo fluxo gases de combustão, caso contrário a partícula se depositará no interior dela. Em uma câmara de combustão vertical, basicamente o que define se uma partícula é carregada ou não é a diferença entre seu peso e o arrasto, conforme já discutido. Como o enriquecimento do oxidante reduz o fluxo de massa através da câmara, conseqüentemente, a velocidade do escoamento e o arrasto também diminuem, e somente partículas me-

nores, onde o arrasto ainda se sobrepõe ao peso, seguirão o fluxo de gases. Melo (1997) apresentou um equacionamento detalhado para dinâmica de uma partícula em um fluxo de gases e, com esse equacionamento, calculou a redução no diâmetro de corte para uma câmara de pós-combustão de um incinerador industrial tipo forno rotativo utilizando gás natural como combustível. Para operação com ar, o diâmetro de corte foi de 287  $\mu\text{m}$ , e, para o oxidante sendo oxigênio puro, de 264  $\mu\text{m}$ , ou seja, houve uma redução de 8%. Dependendo da faixa de tamanho das partículas formadas, essa redução no diâmetro de corte pode ser significativa.

### 3 DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO<sub>2</sub>)

#### CARACTERÍSTICAS

O dióxido de enxofre é introduzido na atmosfera por atividades naturais e humanas. A quantidade de dióxido de enxofre introduzido na atmosfera pelas atividades humanas, em 1990, foi de cerca de 156 milhões de toneladas comparadas com os 52 milhões de toneladas provenientes das fontes naturais (O'Neill, 1995).

A maior fonte não-natural de dióxido de enxofre é a combustão de combustíveis fósseis em processos industriais. Durante a combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível se oxida para SO<sub>2</sub>. A concentração resultante do gás nos produtos de combustão é uma função da porcentagem de enxofre contida no combustível e da razão ar/combustível. As quantidades de enxofre contidas nos combustíveis fósseis mais comuns são: carvão 0,1% a 6%, óleo residual 0,75% a 3%, gasolina cerca de 0,04% e diesel cerca de 0,22%. O gás natural em sua composição primária é livre de enxofre, no entanto uma pequena quantidade de enxofre é acrescentada ao gás por questão de segurança, para que ele deixe de ser inodoro. Mesmo com esse acréscimo, o gás natural apresenta uma emissão de SO<sub>2</sub> 98% mais baixa que o óleo pesado.

Basicamente, 61% do SO<sub>2</sub> lançado para a atmosfera por fontes não-naturais são provenientes da queima de carvão, 25% da quei-

ma de óleo, 10% da fusão de minério de sulfeto de cobre e 1,5% da fusão de sulfeto zinco e chumbo (ibidem).

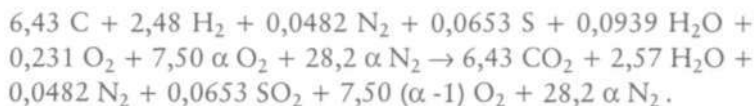
### FATORES DE EMISSÃO E ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES DE SO<sub>2</sub>

Segundo a Agência de Proteção Ambiental americana, temos, para SO<sub>2</sub>, os fatores de emissão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Fatores de emissão de SO<sub>2</sub> para diferentes processos (EPA, 1996; Lora, 2000). S: teor de enxofre no combustível (%)

Combustível e tecnologia utilizada	Fator de emissão de SO <sub>2</sub>
Óleo combustível n. 5 (queima frontal e queima tangencial)	18,84 S(kg.m <sup>-3</sup> )
Diesel (caldeiras industriais)	17,04 S(kg.m <sup>-3</sup> )
Gás natural (queima frontal e tangencial)	-
Carvão betuminoso (queima frontal, tangencial e <i>stokers</i> )	19 S (kg.ton <sup>-1</sup> )

Calculemos as concentrações de SO<sub>2</sub> esperadas nos produtos de combustão com ar do carvão com 2,09% de enxofre especificado no item "Estimativa de concentração de partículas em combustão de carvão pulverizado", no Capítulo 2, sem equipamento de dessulfurização. Escrevamos novamente a reação química para expressar a combustão com um excesso de ar normalizado a para 100 g do combustível:



Temos, então:

$$[\text{SO}_2]_{\text{BS}} = \frac{0,0653}{6,43 + 0,0482 + 0,0653 + 7,50(\alpha - 1) + 28,2\alpha} =$$

$$\frac{0,0653}{-0,9565 + 35,7\alpha}$$

Em unidades  $\text{mg.Nm}^{-3}$ , temos, de acordo com a equação (1.7):

$$[\text{SO}_2]_{\text{BS,mg.Nm}^{-3}} = 2,857 \times 10^6 [\text{SO}_2]_{\text{BS}}$$

Conforme anteriormente mostrado no item "Estimativa de concentração de partículas em combustão de carvão pulverizado", no Capítulo 2, a concentração de oxigênio, em base seca nos gases de combustão para um excesso de ar genérico, é:

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{750(\alpha - 1)}{-0,957 + 35,7\alpha} (\%)$$

Novamente para os percentuais de 3%, 7% e 12% de  $\text{O}_2$  nos gases de combustão, temos os resultados mostrados na Tabela 9:

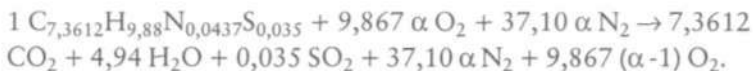
Tabela 9 - Valores esperados de concentração de  $\text{SO}_2$  nos gases de combustão de um carvão pulverizado com 2,09% de enxofre

$[\text{O}_2]_{\text{BS}}$ (%)	3	7	12
a	1,1622	1,4864	2,2964
$[\text{SO}_2]_{\text{BS}}$ (ppm)	1.611	1.253	806
$[\text{SO}_2]_{\text{BS}}$ ( $\text{mg.Nm}^{-3}$ )	4.603	3.580	2.302



Deve-se observar que, pelos dados da Tabela 8, a emissão prevista de  $\text{SO}_2$  é  $19 S$ , em  $\text{kg.ton}^{-1}$ , onde  $S$  é o teor de enxofre no combustível, o que nos leva a  $19 \times 2,09 \text{ kg.ton}^{-1} = 39,7 \text{ kg.ton}^{-1}$ . Por outro lado, pela reação de combustão para 100 g de carvão, teremos a seguinte emissão de  $\text{SO}_2$ :  $0,0653 \times 64 \text{ g.100 g}^{-1} = 41,8 \text{ kg.ton}^{-1}$ . Assim, para carvão, o fator de emissão indicado pela Tabela 8 é 5% menor que aquele calculado utilizando a reação de combustão.

Para o óleo combustível, ver item "Estimativa de concentração de partículas em combustão de carvão pulverizado", no Capítulo 2; com 1,12% de enxofre, tínhamos a seguinte reação de combustão com excesso de ar genérico a:



A concentração de  $\text{SO}_2$  fica:

$$[\text{SO}_2]_{\text{BS}} = \frac{0,035}{-2,47 + 46,97 \alpha}.$$

Para esse caso, a concentração de oxigênio em base seca nos gases de combustão para um excesso de ar genérico é:

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{986,7(\alpha - 1)}{-2,47 + 46,97 \alpha} (\%).$$

Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores esperados de concentração de  $\text{SO}_2$  nos gases de combustão de óleo combustível com 1,12% de enxofre

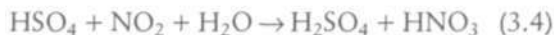
$[\text{O}_2]_{\text{BS}}$ (%)	3	7	12
<b>a</b>	1,1579	1,4735	2,2623
$[\text{SO}_2]_{\text{BS}}$ (ppm)	674	524	337
$[\text{SO}_2]_{\text{BS}}$ ( $\text{mg.Nm}^{-3}$ )	1.926	1.498	963

Novamente utilizando os dados da Tabela 8, teremos a estimativa de emissão de  $18,84 \text{ S} = 18,84 \times 1,12 = 21,1 \text{ kg.nr}^{-3}$  de óleo. Para um óleo combustível com massa específica da ordem de  $1 \text{ ton.m}^{-3}$  (Gill et al., 1988), o valor da emissão de  $\text{SO}_2$  calculado com base na reação de combustão seria  $0,035 \times 64 \text{ g.}100 \text{ g}^{-1} = 22,4 \text{ kg.m}^{-3}$ . Para esse caso, o fator de emissão de  $\text{SO}_2$  indicado na Tabela 8 é 6% menor que aquele calculado pela reação de combustão.

### IMPACTOS DA EMISSÃO DE $\text{SO}_3$

O dióxido de enxofre possui um tempo de vida entre 2 e 6 dias na atmosfera, podendo atingir cerca de 4.000 km de distância de sua fonte de emissão. Seu processo de dispersão é bastante complexo, dependendo das condições climáticas, topografia e altura e projeto da chaminé. Em geral, chaminés elevadas são utilizadas para uma maior dispersão, contudo, se o nível de turbulência na atmosfera for baixo, uma pluma de gases mover-se-á por centenas de quilômetros antes de se dispersar.

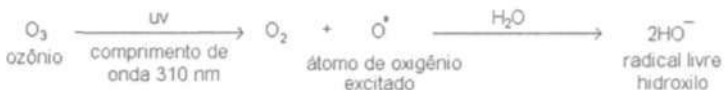
Uma vez lançado na atmosfera, parte do  $\text{SO}_2$  irá sofrer oxidação por meio de uma variedade de mecanismos que envolvem interações em fase gasosa chamadas de oxidação homogênea. Um dos meios mais comuns de oxidação do  $\text{SO}_2$  na atmosfera é pelo mecanismo que se inicia com reação do  $\text{SO}_2$  com o radical hidroxilo (HO), composto pelas reações (3.1) a (3.4).



Esse mecanismo envolve a presença de radicais altamente reativos com um elétron livre (HO,  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{HSO}_5$  e  $\text{HSO}_4$ ). O radical livre hidroxilo (HO) é formado na atmosfera por um número de reações, normalmente envolvendo a decomposição química ocasio-

nada pela luz (fotólise), nas quais as ligações químicas covalentes são destruídas pela absorção da radiação solar. Esse processo pode ser resumido como na Figura 14.

Além do mecanismo apresentado pelas reações (3.1) a (3.4), parte do SO lançado para atmosfera se oxida para SO<sub>3</sub> e este, pela reação com vapor d'água, é convertido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A formação de SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ocorrer antes de os produtos de combustão deixarem a chaminé, se a temperatura for baixa o suficiente. O ácido é depositado no solo, nas águas e nas plantas com a chuva. Geralmente, essa chuva ácida também possui ácido nítrico formado a partir de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). NO<sub>x</sub> é o nome dado ao conjunto de gases NO + NO<sub>2</sub>, que será discutido no capítulo seguinte. Os danos causados pela chuva ácida ao meio ambiente são incalculáveis.



**FIGURA 14 – Formação do radical hidroxilo.**

Atualmente, a expressão *chuva ácida* é utilizada de maneira mais ampla para descrever as diversas formas em que os ácidos são despejados da atmosfera ([www.epa.gov/airmarkets/acidrain](http://www.epa.gov/airmarkets/acidrain)). A expressão mais precisa é deposição ácida, que possui duas partes: uma úmida e outra seca.

A deposição úmida refere-se à chuva, neblina e neve ácidas. Quando essa solução ácida cai no chão e flui pelo solo, ela afeta uma variedade de plantas e animais, conforme já mencionado. A intensidade desses efeitos depende de muitos fatores, incluindo o grau de acidez da solução, a capacidade do solo em absorver a acidez, e os tipos de peixes, árvores e outros seres que precisam de água para viver. A Figura 15 apresenta um esquema de como a poluição ácida úmida é formada e transmitida.

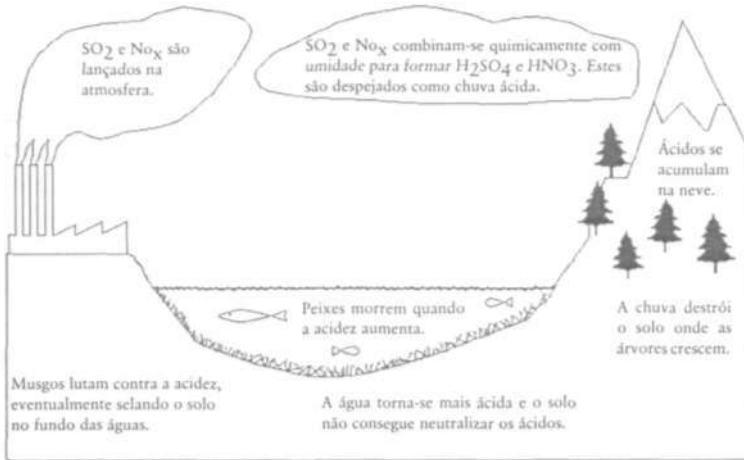


FIGURA 15 - Esquema de como se transmite a poluição ácida úmida (*Time Magazine*, 1982).

A deposição seca refere-se a gases ácidos e partículas. Cerca de 50% do material ácido na atmosfera cai no solo através de deposição seca. O vento sopra as partículas e os gases ácidos para as superfícies externas de edifícios, automóveis e árvores. Os produtos dessa deposição seca também podem ser lavados dessas superfícies por água de chuva. Quando isso acontece, a água resultante do processo possuirá uma acidez ainda maior do que a água da chuva.

Os ventos podem transportar por centenas de quilômetros os componentes que causam deposições ácidas seca e úmida. Conforme já mencionamos, o SO<sub>2</sub> e o NO<sub>x</sub> são os causadores primários da chuva ácida. A chuva ácida ocorre quando esses gases reagem na atmosfera com a água, o oxigênio e outros compostos, e a luz do Sol aumenta essas taxas de reação. O resultado é uma solução aquosa de ácido sulfúrico e ácido nítrico.

A chuva ácida causa acidificação dos lagos e correntes de água e danifica as árvores e o solo. Adicionalmente, a chuva ácida acelera a deterioração de materiais e pinturas de edifícios. Antes de se depositarem no solo, os gases e as partículas derivados de SO<sub>2</sub> e do

$\text{NO}_x$ , incluindo sulfatos e nitratos, contribuem para diminuir a visibilidade e prejudicar a saúde pública.

A utilização de chaminés altas aumenta a extensão de ocorrência das chuvas ácidas, por causa da maior dispersão dos óxidos de enxofre e nitrogênio; no entanto, localmente o impacto da chuva ácida é reduzido, pois a possibilidade de neutralização dos ácidos pelo próprio ambiente aumenta. A água pura tem um pH de 7,0. A chuva normal é ligeiramente ácida porque o dióxido de carbono do ar se dissolve na água, de maneira a produzir um pH de cerca de 5,6. Se o pH for inferior a esse valor, a chuva é considerada ácida. A sensibilidade de um ecossistema à chuva ácida depende da quantidade de ácido depositada, da habilidade das rochas, do solo e da água em neutralizar o ácido e da resistência dos organismos vivos às conseqüentes mudanças.

Além da chuva ácida, a presença do óxido de enxofre, mesmo em baixa concentração na atmosfera, pode causar sérios danos à saúde. O efeito primário à exposição ao dióxido de enxofre é sobre o sistema respiratório. Por ser altamente solúvel em água, esse dióxido é absorvido nas passagens úmidas do sistema respiratório, produzindo irritações e aumentando a resistência à aspiração, especialmente nas pessoas que já possuem alguma debilidade respiratória ou asma. Dessa forma, a exposição a esse gás pode aumentar significativamente o esforço requerido para respiração, além de estimular o surgimento de secreções da mucosa. Já se observou que, em algumas áreas metropolitanas, a concentração de  $\text{SO}_2$  é da ordem de 1 ppm (Baillie, 1978), e a exposição a esses níveis de concentração acarreta constrição das vias no pulmão. Na presença de partículas, a irritação é muito maior. A exposição contínua (cerca de 24 horas) ao nível de  $\text{SO}_2$  acima de  $500 \text{ mg.m}^{-3}$  afeta agudamente as pessoas que sofrem de asma ou bronquite se o nível de fuligem estiver em torno de  $250 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ . Valores acima de  $750 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ , tanto para o  $\text{SO}_2$  como para fuligem, podem levar o ser humano à morte.

O dióxido de enxofre disperso na atmosfera pode causar danos não só aos humanos e aos animais, mas também aos vegetais. A exposição a elevados níveis de  $\text{SO}_2$  pode acarretar a necrose do tecido das folhas das plantas. As bordas e as áreas entre as veias das folhas

são particularmente destruídas. Além disso, parte do dióxido de enxofre disperso é convertido em ácido sulfúrico; dessa forma, as plantas podem ser destruídas por aerossóis de ácido sulfúrico, de uma maneira muito mais devastadora do que quando gotas de ácido atingem as folhas, como no caso da chuva ácida.

## MÉTODOS DE MEDIDA DE CONCENTRAÇÃO DE SO<sub>2</sub>

Um método comum para determinar concentrações de SO<sub>2</sub> consiste na absorção do gás em uma solução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e na determinação quantitativa por titulação com perclorato de bário (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ou cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) (Brenchley et al., 1980). Como a medida é quantitativa, a coleta da amostra deve ser realizada isocineticamente (ou seja, a velocidade da amostra na ponta de prova deve ser igual à velocidade do gás no ponto de coleta, conforme descrito no Capítulo 2).

Uma maneira comum de detectar continuamente o SO<sub>2</sub> em produtos de combustão consiste no uso de um analisador tipo infravermelho, já discutido no Capítulo 1 para CO e CO<sub>2</sub>.

No caso de análise de SO<sub>2</sub>, condensadores convencionais não podem ser usados na linha de amostragem; a água da amostra deverá ser separada na forma de vapor. A separação na forma de vapor é necessária porque o SO<sub>2</sub> é bastante solúvel em água líquida, e a condensação e a separação do vapor d'água da amostra podem reter uma quantidade representativa do poluente, o que acarreta valores medidos de concentração menores que os verdadeiros. Uma maneira de resolver o impasse é usar secador tipo permeação/destilação (Perma Pure, 1980), como o mostrado na Figura 16. Um pacote de tubos ligados nas pontas e construídos de material dessecador é selado em um compartimento que tem aberturas para a amostra. A água da amostra é retirada continuamente na forma de vapor d'água por um gás seco que flui contracorrente com a amostra. A secagem é contínua desde que a vazão volumétrica do gás seco seja maior que a vazão volumétrica da amostra.

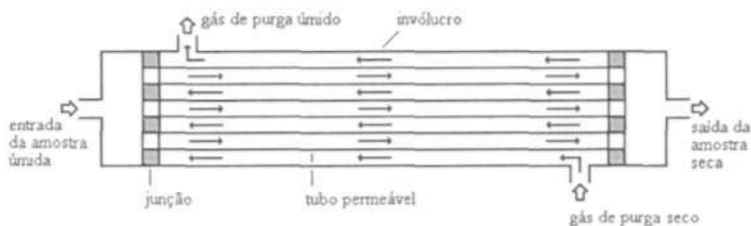


FIGURA 16 - Esquema de um secador tipo permeação/distilação (Perma Pure, 1980).

## DISPOSITIVOS E TÉCNICAS PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE $\text{SO}_2$

Existe uma diversidade muito grande de dispositivos para se reduzir e controlar a emissão de  $\text{SO}_2$ . Apesar disso, esses dispositivos se encaixam nos três conceitos básicos de atuação para controle desse poluente:

- a prevenção de sua formação, retirando o enxofre do combustível antes da queima, processo conhecido como dessulfurização do combustível;
- a atuação no processo de combustão de tal forma que um material absorvente reduza o  $\text{SO}_2$  formado ainda na câmara de combustão;
- a "limpeza" do gás após a combustão usando material absorvente, processo conhecido como dessulfurização dos produtos de queima.

Um resumo desses processos é apresentado na Figura 17.

A maneira preferível de controlar a poluição com  $\text{SO}_2$  é prevenir a sua formação, ou seja, dessulfurizar o combustível (Babcock and Wilcox Company, 1975; Bailie, 1978; Singer, 1981); no entanto, esse é um processo caro. Aproximadamente metade do enxofre contido no carvão está presente como cristais de pirita,  $\text{FeS}_2$ . Esses cristais possuem propriedades bastante diferentes da matriz orgânica em que eles estão envolvidos no carvão, permitin-

do a possibilidade da separação desse material por processos físicos. Um grande número de técnicas pode ser empregada para isso, levando a uma redução de cerca de 80% da pirita.

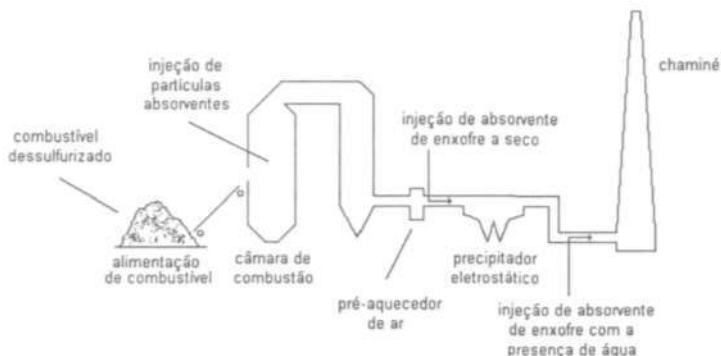


FIGURA 17 - Técnicas de redução das emissões de enxofre aplicadas a uma planta industrial.

Para a dessulfurização do carvão, primeiramente é necessário que este seja moído para que os cristais de pirita sejam liberados. Uma vez se apresentando em finas partículas, as diferenças de densidade, as características magnéticas, a condutividade, a absorção de umidade etc. entre a matriz orgânica e a pirita ficam evidentes, podendo então algumas dessas diferenças serem utilizadas para a separação (Halstead, 1992).

A dessulfurização do carvão ainda é uma técnica muito cara em comparação com a dessulfurização dos gases de combustão, principalmente pelo preparo do combustível e por sua perda ocasional durante o processo de separação. Contudo, uma especial atenção vem sendo dada a essa técnica em razão do potencial de se reduzir a metade a emissão de  $\text{SO}_2$  sem alterar o processo industrial. O óleo residual pode ser dessulfurizado na própria refinaria por uma extensão de técnicas conhecidas, mas o custo dessa dessulfurização ainda é alto e, dependendo do mercado, o preço desse combustível pode torná-lo não competitivo.



Outro método usado para reduzir a emissão de  $\text{SO}_2$  consiste na modificação do processo de queima. Um combustor do tipo leito fluidizado representa um exemplo de processo modificado. Nesse caso, um material absorvente que pode ser cal, pedra calcária ou dolomita é injetado direto na câmara de leito fluidizado onde o carvão é queimado, conforme mostra a Figura 18. A fluidização é atingida através do ar de combustão injetado na parte inferior da câmara. Se a cal for utilizada como agente absorvente, o  $\text{SO}_2$  será removido segundo a reação:

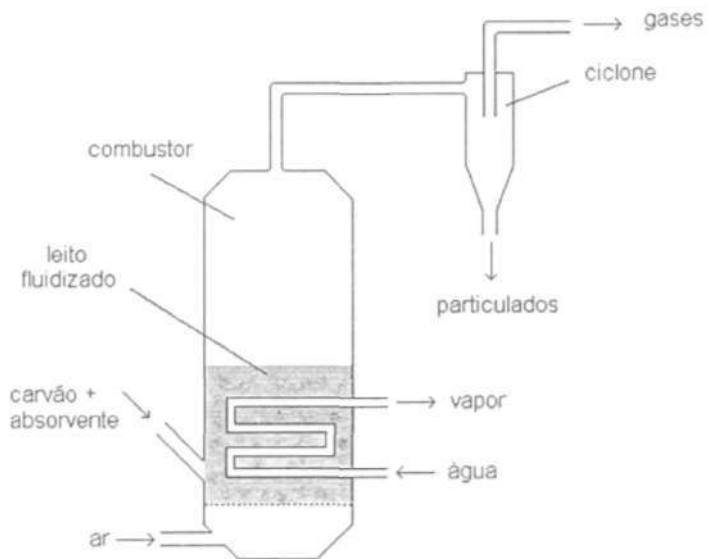


FIGURA 18 - Combustor de leito fluidizado.

Para que o processo de dessulfurização em um combustor de leito fluidizado seja adequado, é necessário um controle operacional preciso que evite o processo de desativar a reação de remoção

decorrente da temperatura elevada. No entanto, esse controle é mais fácil nesse tipo de combustor do que nos de processo de queima convencional, pois há uma distribuição de temperatura mais uniforme na região de combustão.

A maneira mais barata de controlar a emissão de  $\text{SO}_2$  em uma câmara de combustão convencional seria a injeção do absorvente junto com os reagentes. O calcário injetado reage com o  $\text{SO}_2$  e o particulado seco formado é coletado na seqüência junto com a fuligem em um precipitador eletrostático. Na prática, essa técnica só é eficiente quando utilizada em queimadores projetados para minimizar a emissão de  $\text{NO}_x$  através do estagiamento da combustão. Pelo controle da mistura entre o reagentes, evitam-se regiões com temperatura elevada, o que favorece a não-formação de  $\text{NO}_x$ , conforme discutido no Capítulo 4. Portanto, como a temperatura na região de reação química é mais baixa, o grau de desativação das partículas absorventes será menor e a taxa de remoção do  $\text{SO}_2$  bem maior (Halstead, 1992).

Além da dessulfurização do combustível e do controle do processo de combustão, há no mercado uma quantidade considerável de sistemas de dessulfurização dos gases de combustão. A maior parte dos processos desenvolvidos envolve a lavagem dos produtos de combustão com um agente absorvente líquido/gasoso que contém cal, pedra calcária ou cinza alcalina. O desempenho desses sistemas pode chegar a 90%-95% em gases de combustão que contenham até 5.000 ppm de  $\text{SO}_2$  (Babcock and Wilcox Company, 1975; Bailie, 1978; Singer, 1981). Em geral, os agentes absorventes são o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{CaCO}_3$  (Manahan, 1993), identificados pelas reações:



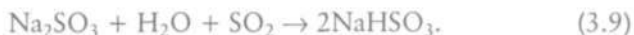
Normalmente o processo descrito pela reação (3.6) necessita de 200 kg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por tonelada de carvão queimado, produzindo uma enorme quantidade de resíduo. O processo descrito pela reação (3.7) é mais barato, no entanto, para que ele seja razoavelmente eficiente, o pH deve ser baixo, exigindo, muitas vezes, a

adição de algum composto ácido no processo (Manahan, 1993). O  $\text{CaSO}_3$  residual das reações (3.6) e (3.7) pode ser aproveitado para a formação do sulfato de cálcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (s)), identificado pela reação (3.8):



O sulfato de cálcio tem um alto valor comercial e é consumido por empresas de produção de gesso.

Além dos absorventes à base de cálcio, existem aqueles à base de sódio,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e  $\text{NaOH}$ . A remoção do dióxido de enxofre pela ação do  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  na presença de água é identificada pela reação:

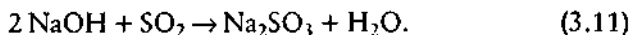


O produto da reação (3.9),  $\text{NaHSO}_3$ , pode ser conduzido a um evaporador/cristalizador, onde, pela adição de calor, esse composto é regenerado a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mais vapor concentrado de  $\text{SO}_2$ , identificado pela reação (3.10):



Esse vapor concentrado pode ser utilizado diretamente para a produção de ácido sulfúrico, enxofre e qualquer outro produto que tenha enxofre em sua composição e valor comercial.

A reação (3.11) apresenta o processo de dessulfurização dos gases utilizando  $\text{NaOH}$  como absorvente:



Nesse caso, o  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  formado pode ser regenerado a  $\text{NaOH}$  reagindo com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , reação (3.12):



Novamente, o  $\text{CaSO}_3$  formado poderá ser convertido a sulfato de cálcio hidratado identificado pela reação (3.8).

Os processos com o composto absorvente regenerado são bastante atrativos do ponto de vista ambiental, pois diminuem acentuadamente a quantidade de material que é liberado pelo sistema. Nesta seção, discutiu-se isoladamente cada conceito relacionado com a redução da emissão de  $\text{SO}_2$ . No entanto, na prática uma combinação adequada das diferentes técnicas pode ser empregada para obter uma melhor eficiência no controle da emissão desse poluente.

A situação ideal para baixas emissões de dióxido de enxofre é acidentalmente a utilização de combustíveis com menor teor de enxofre possível. Dessa forma, para aplicações industriais, o combustível mais atrativo é o gás natural, que no Brasil vem ganhando cada vez mais espaço desde o novo direcionamento da matriz energética nacional para que em 2010 ele seja o responsável por 12% dela.

## 4 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO<sub>x</sub>)

### CARACTERÍSTICAS

NO<sub>x</sub> é o termo geral que designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), os dois componentes de nitrogênio mais emitidos em processos de combustão. Normalmente, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO<sub>2</sub>. Contudo, uma vez lançado na atmosfera, o NO rapidamente se transforma em NO<sub>2</sub> e as taxas de emissão mássica de NO<sub>x</sub> são sempre calculadas, considerando seus dois compostos, como exclusivamente NO?

Em geral, as concentrações de NO<sub>2</sub> na saída das chaminés permanecem bastante baixas. Em baixas temperaturas, a relação NO<sub>2</sub>/NO é cerca de 3, mas a concentração de ambos os óxidos é bastante pequena. Essa relação baixa drasticamente para temperaturas mais altas, sendo, geralmente, menor que 0,15 para temperaturas acima de 500 °C (Bailie, 1978).

A alta temperatura de operação das câmaras de combustão e a utilização de combustíveis com teores de nitrogênio são fatores que contribuem para a formação de NO. Esse poluente, além de, como o SO<sub>2</sub>, provocar a chuva ácida, é o precursor principal das reações fotoquímicas que levam à formação do *smog* fotoquímico. *Smog* é uma névoa marrom-amarelada que aparece primariamente sobre áreas urbanas em dias ensolarados. Os componentes do

*smog* incluem ozônio,  $\text{NO}_x$ , componentes orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, VOC),  $\text{SO}_2$ , aerossóis e material particulado. Essa mistura resulta da reação entre poluentes atmosféricos sob forte luz solar. O *smog* ocorre principalmente no verão, quando há muita luz do Sol e as temperaturas são maiores. Em quantidade excessiva, o *smog* ameaça as pessoas, os animais e as plantas. O poluente atmosférico predominante no *smog* encontrado em áreas urbanas é o ozônio ( $\text{O}_3$ ) no nível do solo.

A formação de ozônio no nível do solo ocorre como resultado de reação química entre formas distintas de poluentes e a luz do Sol. Dois grupos de poluentes são importantes: os  $\text{NO}_x$  e os VOCs. Quando uma massa de ar estaciona sobre áreas urbanas, os poluentes lá permanecem por longos períodos de tempo. A luz do Sol interage com esses poluentes, formando o ozônio ao nível do solo.

O  $\text{NO}$  emitido durante a combustão depende da composição do combustível, do modo de operação e do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. Cada um desses parâmetros é significativo em relação ao nível final de  $\text{NO}$  emitido. A formação desse poluente é atribuída a duas fontes distintas (Wood, 1994):

- a)  $\text{NO}_x$  atmosférico, formado a partir da oxidação do  $\text{N}_2$  do ar atmosférico, seguindo principalmente dois mecanismos de formação: o  $\text{NO}_x$  térmico, sendo seu esquema reacional proposto inicialmente por Zeldovich et al. (1947), e o  $\text{NO}$  imediato (*prompt*), formado na região de frente de chama, cujo esquema reacional foi proposto por Fenimore (1971).
- b)  $\text{NO}$  do combustível, formado a partir da quebra das ligações do nitrogênio presente no combustível e reação com oxigênio.

O presente capítulo aborda o impacto das emissões de  $\text{NO}_x$  no meio ambiente, além dos mecanismos reacionais que levam à sua formação e a medidas possíveis para o seu controle.

## FATORES DE EMISSÃO E ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES DE NO<sub>x</sub>

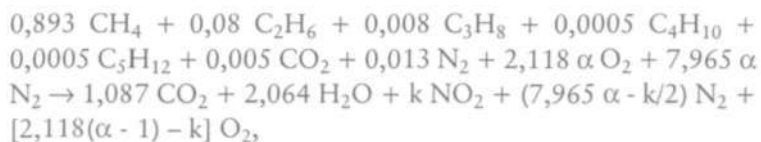
Segundo a Agência de Proteção Ambiental americana, temos, para NO<sub>x</sub>, os fatores de emissão apresentados na Tabela 11. Conforme veremos nos itens seguintes do presente capítulo, as taxas de emissão de NO<sub>x</sub> variam fortemente com as condições de combustão e os dados da Tabela 11 devem ser tomados apenas como uma estimativa primária.

Tabela 11 - Fatores de emissão de NO<sub>x</sub> para diferentes processos (EPA, 1996; Lora, 2000)

Combustível e tecnologia utilizada	Fator de emissão de NO <sub>x</sub>
Óleo combustível n.5 (queima frontal em centrais termelétricas)	8,04 (kg.m <sup>-3</sup> )
Óleo combustível n.5 (queima tangencial em centrais termelétricas)	5,04 (kg.nT <sup>-3</sup> )
Diesel (caldeiras industriais)	2,4 (kg.nT <sup>-3</sup> )
Gás natural (caldeiras de grande porte com queima frontal)	4.480 (kg.10 <sup>6</sup> m <sup>-3</sup> )
Gás natural (caldeiras de grande porte com queima tangencial)	2.270 (kg.10 <sup>6</sup> m <sup>-3</sup> )
Carvão betuminoso (caldeiras de grande porte com queima frontal)	6 (kg.ton <sup>-1</sup> )
Carvão betuminoso (caldeiras de grande porte com queima tangencial)	5 (kg.ton <sup>-1</sup> )
Carvão betuminoso ( <i>stokers</i> )	5,5 (kg.ton <sup>-1</sup> )
Resíduos de madeira ( <i>stokers</i> )	0,75 (kg.ton <sup>-1</sup> )
Resíduos de madeira (combustor de leito fluidizado)	1 (kg.ton <sup>-1</sup> )
Bagaço de cana	1,2 (kg.ton <sup>-1</sup> )

Corn o intuito de ilustrar os cálculos envolvidos com as unidades apresentadas para os fatores de emissão e as unidades de concentração volumétrica, estimamos as concentrações de NO<sub>x</sub> nos produtos de combustão de gás natural com ar em caldeiras frontais

de grande porte. De acordo com a Comgás (1997), a composição volumétrica do gás natural pode ser tomada como: CH<sub>4</sub> (metano) 89,3%; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano) 8%; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano) 0,8%; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> e C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (butano e pentano) 0,1%; CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) 0,5% e N<sub>2</sub> (nitrogênio) 1,3%. Conforme comentado no Capítulo 1, o NO é rapidamente transformado em NO<sub>2</sub> assim que é lançado na atmosfera, sendo prática comum calcular a taxa de emissão do poluente como exclusivamente NO<sub>2</sub>, cuja massa molecular é 46 g.gmol<sup>-1</sup>. Assim, considerando NO<sub>2</sub> nos produtos de combustão do gás natural, teremos, para um excesso de ar normalizado, a:



O valor de k é obtido do fator de emissão. Para o caso de caldeiras frontais de grande porte, temos, da Tabela 11, 4.480 kg de NO<sub>x</sub> por 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> de gás natural. Considerando a temperatura ambiente como 25 °C (= 298 K), o volume de um mol de gás natural a 1 atm será 22,4 litros corrigidos pelo fator (298/273,16). Assim:

$$4.480 \frac{\text{kg}}{10^6 \text{ m}^3} = \frac{46k}{1} \frac{\text{g}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ litros}} \frac{273,16}{298}$$

$$\frac{10^6 \times 10^3 \text{ litros}}{10^6 \text{ m}^3} \Rightarrow k = 2,380 \times 10^{-3}.$$

Têm-se, então, considerando a reação de combustão e os conceitos do Capítulo 1:

$$[\text{NO}_x]_{\text{BS}} = \frac{2,380 \times 10^{-6}}{-1,032 + 10,083\alpha};$$



$$[\text{NO}_x]_{\text{BS}, \text{mg. Nm}^{-3}} = 2,0536 \times 10^6 [\text{NO}_x]_{\text{BS}};$$

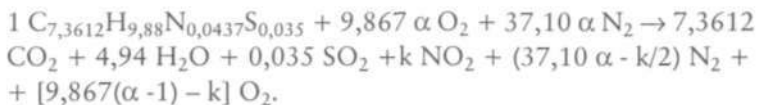
$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{2,118(\alpha - 1)}{-1,032 + 10,083\alpha};$$

equações das quais podemos obter os resultados da Tabela 12 para 3%, 7% e 12% de O<sub>2</sub>.

Tabela 12 - Valores estimados de concentração de NO<sub>x</sub> nos gases de combustão de gás natural queimando em caldeiras frontais de grande porte

[O <sub>2</sub> ] <sub>BS</sub> (%)	3	7	12
<b>a</b>	1,1496	1,4487	2,1962
[NO <sub>x</sub> ] <sub>BS</sub> (ppm)	225	175	113
[NO <sub>x</sub> ] <sub>BS</sub> (mg.Nm <sup>-3</sup> )	463	360	232

Para efeito de comparação, consideremos o óleo combustível dos itens "Estimativas de concentração de partículas em combustão de óleo combustível" (Capítulo 2) e "Fatores de emissão e estimativas de concentrações de SO<sub>2</sub>" (Capítulo 3). Com NO<sub>2</sub> nos produtos, temos a seguinte reação de combustão com excesso de ar genérico:



Considerando queima frontal em uma central termelétrica e novamente utilizando a massa específica do óleo combustível como da ordem de 1 ton.nv<sup>-3</sup> (Gill et al., 1988), temos, da Tabela 11:

$$8,04 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{1 \text{ m}^3}{1.000 \text{ kg}} = \frac{46k \text{ g}}{100 \text{ g}} \Rightarrow k = 0,01748.$$

Novamente considerando a reação de combustão e os conceitos do Capítulo 1:

$$[\text{NO}_x]_{\text{BS}} = \frac{0,01748}{-2,480 + 46,967\alpha};$$

$$[\text{NO}_x]_{\text{BS}, \text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}} = 2,0536 \times 10^6 [\text{NO}_x]_{\text{BS}};$$

$$[\text{O}_2]_{\text{BS}} = \frac{9,867 (\alpha - 1)}{-2,480 + 46,967\alpha}$$

de onde obtemos os resultados da Tabela 13 para 3%, 7%, e 12% de  $\text{O}_2$ .

Tabela 13 - Valores estimados de concentração de  $\text{NO}_x$  nos gases de combustão de óleo combustível em queima frontal

$[\text{O}_2]_{\text{BS}}$ (%)	3	7	12
<b>a</b>	1,1578	1,4734	2,262
$[\text{NO}_x]_{\text{BS}}$ (ppm)	337	262	169
$[\text{NO}_x]_{\text{BS}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ )	692	538	346

Comparando os dados da Tabela 13 com os da 12, concluímos que a queima frontal de óleo combustível produz cerca de 50% a mais de  $\text{NO}_x$  que a queima frontal de gás natural, se utilizarmos os dados de emissão da Environmental Protection Agency (EPA, 1996).

## IMPACTOS DA EMISSÃO DE $\text{NO}_x$

Uma vez lançados para a atmosfera, os óxidos de nitrogênio, ao entrarem em contato com o vapor d'água, formam o ácido nítrico, que, em conjunto com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado a partir da emissão de  $\text{SO}_2$  durante a queima de combustíveis com teores de enxofre, representa o maior constituinte da chamada chuva ácida. Conforme discutido no capítulo anterior, o aumento da acidez no solo e nas águas pode causar prejuízos incalculáveis aos animais, aos vegetais e ao ser humano.

Além da chuva ácida, a ação de raios ultravioleta (UV) de origem solar sobre o  $\text{NO}_2$  liberado no meio ambiente ocasiona transformações fotoquímicas que levam à formação do ozônio ( $\text{O}_3$ ), identificado pelas reações (Kennedy, 1986):



A presença do ozônio na troposfera, ou seja, no nível do solo, tem conseqüências completamente diferentes da sua presença na estratosfera, pois apresenta-se como um risco para a saúde humana, provocando problemas como tosse e diminuição de capacidade pulmonar. Já na estratosfera (15 a 40 km acima do solo), a camada de ozônio tem as funções de: 1. agir como absorvedora dos raios ultravioleta (UV), evitando que eles alcancem o solo e causem danos aos animais, plantas e seres humanos; 2. controlar o fluxo de calor através da atmosfera por absorver a radiação solar refletida. No entanto, uma fração ínfima do ozônio da estratosfera atinge a superfície terrestre. Dessa forma, o mecanismo descrito pelas reações (4.1) e (4.2) é a maior fonte de ozônio dissolvido na troposfera, maior mesmo que os processos industriais que liberam diretamente ozônio.

Um efeito específico do  $\text{O}_3$  é a quebra das ligações  $\text{C}=\text{C}$  existentes nos compostos orgânicos. Em altas concentrações do poluente, os tecidos humanos, vegetais e animais são totalmente destruídos. Nas plantas seu efeito pode ser detectado pela coloração prateada. Ação semelhante é observada em borrachas e plásticos, que se tornam ressecados e quebradiços.

O  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  são responsáveis diretos por edemas pulmonares, uma vez que, sendo ambos solúveis em gordura, penetram profundamente nos alvéolos, provocando a desnaturação de proteínas e tornando porosas as paredes dos alvéolos e dos capilares. Assim, os pulmões vão acumulando lentamente um líquido espumoso. O estágio final do edema é a morte por asfixia (Lopes, 1995).

Os óxidos de nitrogênio dentro das células humanas podem formar com razoável facilidade o íon nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , recebendo o

oxigênio da hemoglobina formando o  $\text{NO}_3^-$ . O íon  $\text{Fe}^{2+}$  da hemoglobina é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . Com essa oxidação, o ferro da hemoglobina perde sua capacidade de ligar-se reversivelmente ao  $\text{O}_2$ . Esse fenômeno, chamado de metaemoglobina ou cianose, característico pela coloração azulada dos lábios, pode ser letal e afeta sobretudo as crianças (ibidem).

Nas plantas, o  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  diminuem a permeabilidade das membranas celulares. A clorofila e a carotenóide são destruídas, diminuindo a capacidade fotossintética. Além disso, esses compostos bloqueiam a troca gasosa das folhas.

Por fim, a presença de  $\text{NO}_x$  no interior das células acarreta a formação de nitrito, que possui atividade metagênica e altera as características hereditárias.

Assim, em razão dos prejuízos ambientais citados, políticas de controle da emissão dos óxidos de nitrogênio são extremamente necessárias. Durante os anos 60 e início dos anos 70, muitas pesquisas foram direcionadas para entender os mecanismos reacionais de formação e destruição do  $\text{NO}_x$ . Como a economia dos países desenvolvidos e em desenvolvimento está fortemente baseada em uma política energética em que a queima de combustíveis fósseis se apresenta em nível elevado, além de uma maior preocupação com o meio ambiente, desde o final da década de 1970 até os dias atuais, diversas pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos foram e estão sendo realizados com intuito de minimizar a emissão desse poluente.

## MECANISMOS DE FORMAÇÃO

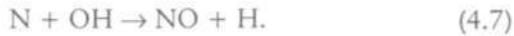
O meio mais comum de formação do  $\text{NO}_x$  é a oxidação do  $\text{N}_2$  presente no ar, conhecido como  $\text{NO}_x$  atmosférico. Para sistemas pré-misturados, uma estimativa de sua taxa de formação pode ser feita pela consideração de equilíbrio químico dado pela reação (Glassman, 1996):



No entanto, a formação do NO não surge de um simples ataque do oxigênio molecular sobre o nitrogênio. Na realidade, o  $N_2$  atmosférico reage com átomos de oxigênio provenientes da dissociação do  $O_2$  ou da reação entre H e  $O_2$ , formando os radicais O e OH:



A reação (4.4) faz parte do submecanismo reacional  $H_2-O_2$  dentro do processo de combustão dos hidrocarbonetos (Westbrook & Dryer, 1984), considerada uma das reações de iniciação de tal submecanismo. O ataque do O sobre o  $N_2$  inicia o mecanismo reacional conhecido como mecanismo de Zeldovich ou NO térmico, apresentado pelas reações (4.5), (4.6) e (4.7):



A contribuição da reação (4.7), em geral, é muito pequena, pelo fato de ambas as espécies serem radicais, estando, portanto, em baixas concentrações. No entanto, para sistemas ricos, tal reação pode ser importante e deve ser considerada (Glassman, 1996). Zeldovich et al. (1947) concluíram que a taxa de reação da reação (4.5), que inicia o mecanismo, é muito mais lenta que a taxa das reações de combustão; sendo assim, a maior parte do NO térmico é formada na região de pós-chama. Como exemplo, a Figura 19 compara a evolução da formação do NO em relação ao CO e  $CO_2$  para combustão estequiométrica do metano ( $CH_4$ ) com ar. Nota-se que o CO e o  $CO_2$  atingem as suas concentrações de equilíbrio muito antes do que NO. Dessa forma, é possível desacoplar o mecanismo, e a taxa de formação do NO térmico pode ser estimada pela equação (4.8), derivada da aproximação de regime permanente para o N e assumindo que a concentração de O pode ser calculada pela consideração de equilíbrio  $O \leftrightarrow 1/2 O_2$  (Glarborg, 1993):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{67.650}{T}\right) [\text{O}_2]^{1/2} \cdot [\text{N}_2], \quad (4.8)$$

onde  $t$  é o tempo, as concentrações de NO, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> estão em mol.cm<sup>-3</sup> e a temperatura em K. A integração dessa equação promove uma boa aproximação da formação do NO térmico sob condições de combustão com excesso de ar, alta temperatura e baixa concentração relativa de NO. Analisando a equação (4.8), é possível concluir que a formação de NO é extremamente dependente da temperatura e, em menor importância, das concentrações de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Dessa forma, fica evidente que a melhor maneira de controlar a formação do NO térmico é evitar picos de temperatura. A importância da temperatura elevada para formação do NO, acima de 1.500 °C, decorre do fato de a reação (4.5), que inicia o mecanismo de Zeldovich, possuir elevada energia de ativação, 75 kcal.mol<sup>-1</sup>.

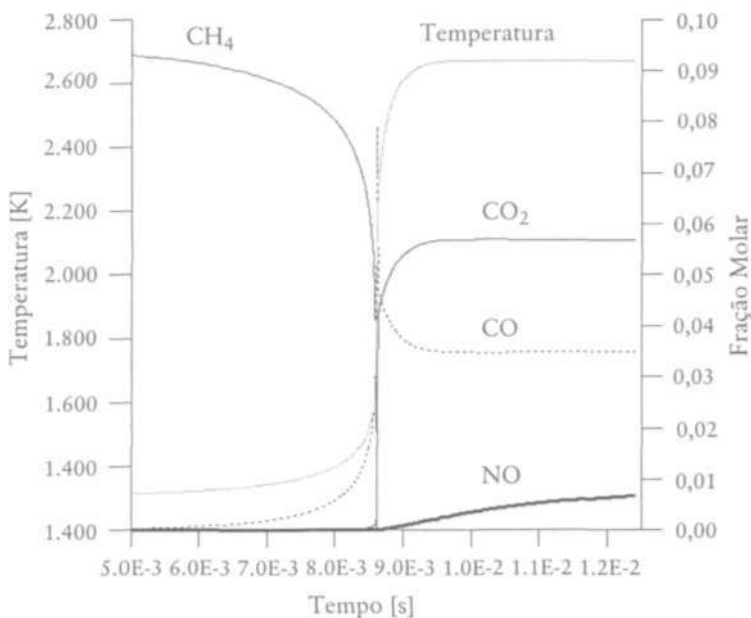


FIGURA 19 - Evolução da temperatura e das frações molares do NO, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> para combustão estequiométrica do metano com ar. Reagentes inicialmente a 1.300 K e 1 atm.

Fenimore (1971) observou que o mecanismo de Zeldovich, com a hipótese de equilíbrio para o oxigênio atômico, não consegue prever a taxa de formação do NO na região vizinha à chama. Nessa região, as reações são rápidas e ocorrem em um ambiente onde os hidrocarbonetos não foram completamente consumidos. Tal fato levou Fenimore a acreditar na existência de um mecanismo reacional diferente do de Zeldovich para essa região. Assim, ele propôs um mecanismo envolvendo os radicais presentes na frente de chama da combustão dos hidrocarbonetos com espécies nitrogenadas, conhecido como NO imediato. Na tentativa de descobrir qual radical de hidrocarboneto é o responsável pelo NO imediato, um grande número de espécies foi sugerido, por exemplo: CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H e C (Miller & Bowman, 1989). Experimentos realizados por Blauwers et al. (1977) indicaram que os radicais CH e CH<sub>2</sub> são os mais importantes dentro desse mecanismo, sendo as principais reações:



O HCN formado é convertido em N segundo os passos  $\text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{N}$ , e, na seqüência, o N converte-se a NO através das reações (4.6) e (4.7). A formação do NO imediato aumenta consideravelmente a complexidade da química do nitrogênio na chama, o que é ilustrado na Figura 20, que mostra os mais importantes caminhos das reações de formação do NO imediato. A oxidação do HCN formado nas reações (4.9) e (4.10) é complicada, pois envolve a formação e o consumo de um número de espécies poluentes, incluindo óxi-cianidas, aminas e óxido-nitroso. Contudo, essas espécies possuem normalmente um curto tempo de vida e não constituem um problema de emissão de poluente para a maioria das condições de operação (Glarborg, 1993). O NO imediato só se sobrepõe ao térmico em condição de combustão rica, caso contrário, o térmico representa mais de 70% de todo NO formado.

As revisões sobre a emissão de  $\text{NO}_x$  feitas por Bowman (1973) e Miller & Bowman (1989) mostram que há dados disponíveis na literatura indicando que parte do NO formado na região de chama não é de responsabilidade do mecanismo de Fenimore, mas de um superequilíbrio das concentrações de O e OH, o que acelera a taxa de reação das reações (4.5) a (4.7), sobretudo nas condições de combustão pobre. Não há um consenso na literatura sobre a definição do NO imediato: alguns autores consideram apenas o formado pelo mecanismo de Fenimore, outros acreditam que ele seja proveniente de qualquer reação rápida que ocorra na região de chama, incluindo as reações do mecanismo de Zeldovich em condição de superequilíbrio de O e OH.

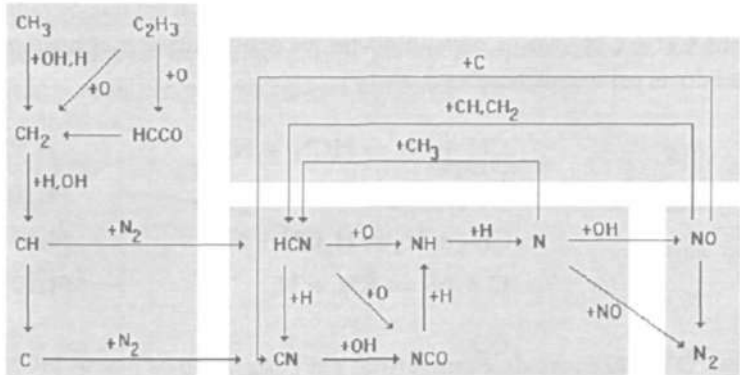


FIGURA 20 - Resumo da química das espécies envolvidas no mecanismo imediato.

Outra fonte de formação NO na região de chama ocorre pelo mecanismo de decomposição do  $\text{N}_2\text{O}$ , sendo importante, em comparação com o NO térmico, somente na situação de combustão pobre e com baixa temperatura (1.000 a 1.300 K). O  $\text{N}_2\text{O}$  é formado pela combinação entre o oxigênio atômico e o nitrogênio molecular na presença de um terceiro corpo ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), conforme apresenta a reação 4.13 (Glarborg et al., 1994):





Em condições de combustão pobre, o  $N_2O$  formado na reação (4.13) tende a ser oxidado pelo oxigênio atômico que forma o NO, segundo a reação (4.14) (Bonturi et al., 1996). No entanto, em condições de combustão estequiométrica ou rica, observa-se que o  $N_2O$  é convertido a  $N_2$  através de reações com O e OH.



Além do mecanismo de oxidação do nitrogênio presente no ar atmosférico, outra fonte de NO decorre das espécies nitrogenadas contidas no próprio combustível. Em geral, um composto nitrogenado primário é quebrado em radicais nitrogenados secundários (HCN, CN,  $NH_2$ , NH e N). Esses compostos intermediários são convertidos a NO pelas mesmas reações envolvidas no mecanismo de Fenimore (Figura 20). A quantidade de NO formado também dependerá do teor de espécies nitrogenadas contidas no combustível e da natureza das ligações químicas envolvendo o nitrogênio.

Basicamente, o grande responsável pelo nível de NO formado no processo de combustão é a temperatura. Assim, a maior parte das tecnologias não-catalíticas empregadas para redução da formação de NO envolve o seu controle, como o estagiamento da injeção de reagentes e a recirculação dos gases de combustão para região de chama. Outro ponto importante é o tempo de permanência dos gases de combustão em temperatura elevada, pois, como o mecanismo Zeldovich é relativamente lento, quanto maior for esse tempo, maior será o total de NO formado.

Em geral, os processos físicos desenvolvidos na região de chama influenciam na taxa de mistura entre os reagentes, principalmente para o caso de chamas difusivas. Dessa forma, dificilmente haverá uma distribuição perfeita da razão de equivalência e, conseqüentemente, da temperatura na região de reação. Assim, a intensidade de mistura entre os reagentes passa a ser de fundamental importância na emissão de NO. Lyons (1982) mostrou que o grau de homogeneidade da mistura atuará de maneira diferente de acordo com a razão de equivalência média da combustão. Para o caso

de chamas extremamente pobres com razão de equivalência em torno de 0,6, quanto mais homogênea for a mistura, menor será a emissão de  $\text{NO}_x$ , pois diminuem as regiões com temperatura elevada na zona de reação. Por outro lado, para combustão nas proximidades da estequiometria, a intensa mistura entre os reagentes seria catastrófica, pois a distribuição de temperatura de forma homogênea em torno de um valor elevado favorecia a formação de  $\text{NO}_x$ .

### TAXA DE FORMAÇÃO DE $\text{NO}_x$ TÉRMICO

Conforme discutido anteriormente, os mecanismos de reação que levam à formação de  $\text{NO}_x$  térmico são atualmente bem conhecidos e foram primeiramente descritos por Zeldovich. As concentrações de equilíbrio do  $\text{NO}_x$  térmico podem ser previstas por (Severyanin, 1982):

$$[\text{NO}]_{\text{térmico,eq.}} = 4,6 \sqrt{[\text{O}_2][\text{N}_2]} \exp\left(-\frac{10.860}{T}\right), \quad (4.15)$$

onde o símbolo [ ] denota fração molar e T é a temperatura, expressa em K.

No caso de combustores que queimam combustíveis sem nitrogênio em sua composição elementar, considerações de equilíbrio não fornecem dados confiáveis, pois a formação de NO pode ser bastante lenta. Para utilizar a equação (4.15), é necessário que haja uma aproximação ao equilíbrio dentro do tempo em que o gás permanece no pico de temperatura. A Tabela 14 mostra o tempo requerido para a concentração de NO atingir 500 ppm em diferentes temperaturas para um gás que contém 75% de  $\text{N}_2$  e 3% de  $\text{O}_2$ .

Tabela 14 - Tempo requerido para formar 500 ppm de NO em um gás com 3% de O<sub>2</sub> e 75% de N<sub>2</sub> (Bailie, 1978)

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Valor de equilíbrio (ppm)	% do equilíbrio
1.316	1.370	550	91
1.538	16,2	1.380	36
1.760	1,1	2.600	19
1.982	0,11	4.150	12

Além da equação (4.8), dada por Glarborg (1993), a taxa de formação de NO térmico é encontrada na literatura como (Chigier, 1981):

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = 6,04 \times 10^{13} \frac{\exp\left(-\frac{69.090}{T}\right)}{T^{1/2}} (\text{O}_2)^{1/2} (\text{N}_2), \quad (4.16)$$

onde  $t$  é o tempo (s),  $T$  a temperatura (K),  $(\text{NO})$ ,  $(\text{O}_2)$  e  $(\text{N}_2)$  são as concentrações do respectivo gás ( $\text{mols.m}^{-3}$ ) e  $d(\text{NO})/dt$  é dada em  $\text{mols.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . Para mudar a unidade de concentrações para frações molares, deve-se considerar que, para um componente gasoso  $G$ , tem-se

$$[G] = 10^{-3} \frac{(G)\bar{R}T}{p}, \quad (4.17)$$

onde  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases perfeitos ( $= 0,08206 \text{ atm.lit/mol.K}$ ),  $p$  é a pressão (atm) e o símbolo  $[ ]$  denota fração molar. Assim,

$$\frac{d\{\text{NO}\}}{dt} = 6,67 \times 10^{21} \frac{\exp\left(-\frac{69.090}{T}\right)}{T} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] p^{1/2}, \quad (4.18)$$

onde  $\{ \}$  denota partes por milhão (ppm) e  $p$  é inserida em atm.

Na equação (4.18), o coeficiente  $6,67 \times 10^{21}$  é muito grande com relação ao fator exponencial. Para efeitos computacionais, faz-se esse coeficiente da ordem da unidade multiplicando e dividindo o lado direito da equação por uma constante da ordem de grandeza desse coeficiente. Uma constante conveniente é  $e^{50}$ . Assim, a equação (4.18) fica

$$\frac{d\{\text{NO}\}}{dt} = 1,286 \frac{\exp\left(50 - \frac{69.090}{T}\right)}{T} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] P^{1/2}, \quad (4.19)$$

onde  $1,286 = 6,67 \times 10^{21}/e^{50}$ .

#### TAXA DE FORMAÇÃO DE NO<sub>x</sub> IMEDIATO

Conforme apresentado anteriormente, o NO<sub>x</sub> imediato foi primeiramente descrito por Fenimore (1971). Há pouca informação para as suas taxas de formação. Para o caso particular de uma chama de difusão de propano, a taxa de formação do NO imediato, segundo Rökke et al. (1992), é dada por:

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{4 \times 10^9 \exp\left(-\frac{2.450}{T}\right) (\text{N}_2) (\text{C}_3\text{H}_8) (\text{O}_2) (\text{H}_2\text{O})}{((M) - (\text{N}_2)) ((M) - (\text{N}_2) - (\bar{C}))} \left(1 + 3.000 \exp\left(-\frac{15.185}{T}\right)\right), \quad (4.20)$$

onde o símbolo () denota  $\text{mols.cm}^{-3}$ , M são todos os componentes dos produtos de combustão e  $\bar{C}$  são aqueles componentes contendo carbono. Após transformação de unidades, obtemos:

$$\frac{d\{\text{NO}\}}{dt} = \frac{2.029 \exp\left(17 - \frac{2.450}{T}\right) [\text{N}_2] [\text{C}_3\text{H}_8] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]_p}{T ([\text{M}] - [\text{N}_2]) ([\text{M}] - [\text{N}_2] - [\bar{C}])} \left(1 + 3.000 \exp\left(-\frac{15.185}{T}\right)\right) \quad (4.21)$$

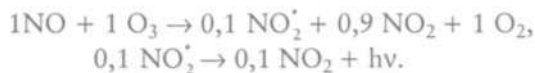
### TAXAS DE FORMAÇÃO DO NO<sub>x</sub> DO COMBUSTÍVEL

O NO<sub>x</sub> do combustível poderá ser a parte dominante do NO<sub>x</sub> gerado pela queima de um combustível. Este é o caso, por exemplo, da combustão de carvão. Uma previsão das concentrações de NO<sub>x</sub> do combustível não é tarefa fácil porque as quantidades geradas do poluente não dependem apenas da porcentagem de nitrogênio presente no combustível, como também de como o nitrogênio orgânico está combinado na estrutura do combustível e das condições de operação do combustor.

### MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE NO<sub>x</sub>

Medidores do tipo infravermelho existem no mercado para determinação de níveis de NO<sub>x</sub> em gases de combustão. Esse tipo de técnica é, no entanto, difícil de ser realizado a contento para o poluente, pois é passível de muitas interferências. A técnica mais utilizada é aquela do uso de quimiluminescência, a qual será discutida a seguir.

O método de quimiluminescência utiliza a energia eletromagnética emitida quando o NO reage com ozônio (O<sub>3</sub>) para formar NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Cerca de 10% das moléculas de NO<sub>2</sub> produzidas encontram-se em um estado eletromagnético excitado (NO<sub>2</sub>\*), estado este que imediatamente se reverte para o estado padrão (*ground state*), com emissão de energia eletromagnética (hv). O esquema reacional é:



A energia eletromagnética liberada, diretamente proporcional à concentração de NO na amostra, e medida por um tubo fotomultiplicador. O ozônio necessário para a reação de quimiluminescência é suprido por um gerador de ozônio que integra os instrumentos que se utilizam dessa técnica.

Os aparelhos analisadores não medem as concentrações de NO<sub>2</sub> individualmente, mas somente as de NO ou de NO<sub>x</sub> (a soma de NO e NO<sub>2</sub>). Para medidas de concentrações de NO<sub>x</sub>, a amostra segue um caminho diferente no instrumento, passando, antes da reação com O<sub>3</sub>, por um conversor termocatalítico de carvão ativado que transforma, no mínimo, 95% de NO<sub>2</sub> em NO.

## INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE COMBUSTÃO

A combustão como fonte de energia térmica é utilizada por diferentes dispositivos para as mais complexas tarefas. O motor a pistão gera potência de eixo, o incinerador degrada termicamente compostos presentes em resíduos, a caldeira gera vapor, daí por diante. Apesar do uso comum da queima de combustíveis, cada sistema apresenta particularidades quanto às condições de operação, como pode ser constatado nas comparações feitas a seguir.

- 1 Um secador agrícola de grãos opera com pressão ligeiramente acima da atmosférica, já na turbina a gás a pressão se apresenta entre 30 e 40 atm, pois o ar é comprimido antes de entrar na câmara.
- 2 Em um forno de fusão, a temperatura de operação é muito mais elevada do que em uma caldeira para geração de vapor.
- 3 Em motores a pistão do tipo Otto (a gasolina, álcool e gás natural), o combustível é misturado com o ar antes da ignição, caracterizando uma combustão de chama pré-misturada; por outro lado, nos motores a diesel, o *spray* de combustível é injetado sobre a massa de ar aquecida, caracterizando uma combustão com chama difusiva.

- 4 Em um motor foguete ou em um estato-jato, o tempo de residência dos gases na câmara de combustão deve ser o mínimo possível, pois quanto maior for esse tempo, maior será o volume da câmara; por outro lado, em um sistema de incineração, em que o volume da câmara já não é um parâmetro tão crítico, o tempo de residência deve ser suficientemente elevado para degradação completa dos compostos do resíduo pela ação térmica.

Portanto, como cada sistema necessita de condições diferentes de combustão, é necessário entender como essas condições influenciam a emissão de  $\text{NO}_x$ , pois isso é fundamental para definir qual a melhor estratégia aplicável ao sistema em questão, minimizando a emissão desse poluente e respeitando as necessidades de operação. Dessa forma, a presente seção comenta os conceitos fundamentais sobre a influência da razão de equivalência, temperatura, tempo de residência e condições da chama na emissão de  $\text{NO}_x$ .

### Razão de equivalência ( $\phi$ ) e temperatura

A razão de equivalência,  $\phi$ , é definida como a razão entre o número de átomos de oxigênio presentes na reação estequiométrica e o número real de átomos de oxigênio na reação. Deve-se observar que a definição da razão de equivalência considera o oxigênio que pode estar presente em alguns combustíveis. Assim, um valor  $\phi < 1$  (combustão pobre) representa um processo de combustão com menos combustível (ou mais ar) que no caso estequiométrico. De outra maneira, um valor  $\phi > 1$  indica combustão rica.

A proporção entre as quantidades de combustível e oxidante adicionadas ao sistema reativo depende muito da aplicação deste. Por exemplo, um motor a gasolina (ciclo Otto), durante a marcha lenta, opera com excesso de combustível, ou seja, combustão rica, para contornar o problema do cruzamento de válvulas que ocorre durante essa condição de funcionamento. Já para as rotações mais elevadas, a combustão será próxima ao valor estequiométrico ou ligeiramente pobre. Por outro lado, em um incinerador de resíduos sólidos, o excesso de ar é no mínimo 50% acima do estequiométrico.

A quantidade de oxigênio e nitrogênio disponíveis no sistema reativo, bem como a temperatura de operação, depende da proporção entre os reagentes, ou seja, da razão de equivalência. Conseqüentemente, a quantidade de  $\text{NO}_x$  formada também dependerá desse parâmetro. Para ilustrar esse fato, a Figura 21 mostra os resultados de cálculos utilizando o equacionamento de mistura homogênea para as emissões de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  e da temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência para combustão do metano ( $\text{CH}_4$ ) com ar.

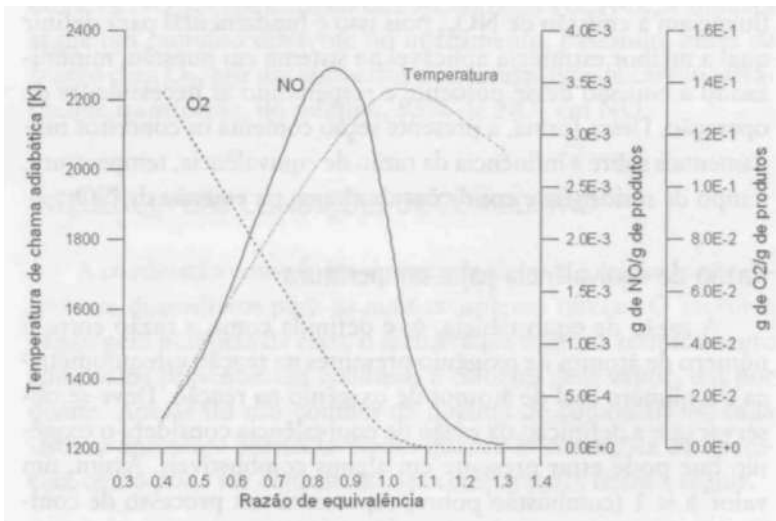


FIGURA 21 - Emissão de  $\text{NO}$  e  $\text{O}_2$  e temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência, para combustão do metano  $\text{CH}_4$  com ar, realizando cálculos de reator de mistura homogênea (pressão = 1 atm).

Conforme apresenta a Figura 21, a temperatura de chama adiabática atinge o valor máximo próximo à estequiometria, ou seja, razão de equivalência igual a um. Para situação de combustão rica, parte do carbono ou do hidrogênio presente no combustível não sofre oxidação completa, ou seja, não é convertido em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , por não haver oxigênio suficiente. Com isso, parte das rea-



ções exotérmicas de combustão não acontece e a temperatura diminui. Por outro lado, quando há excesso de oxidante, mesmo que todo combustível seja oxidado, uma boa parte da energia liberada é utilizada para aquecer a massa excedente de oxidante da temperatura inicial até a temperatura dos produtos de combustão, o que reduz a temperatura dos gases.

Apesar de a temperatura atingir o valor máximo na condição de combustão estequiométrica, a maior emissão de  $\text{NO}_x$  ocorre para a razão de equivalência 0,85. A temperatura tem um papel crucial na formação do NO, mas não é o único parâmetro. A despeito da queda de temperatura entre as razões de equivalência iguais a 1 e 0,85, o aumento da concentração de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  nos produtos de combustão é preponderante nesse intervalo. Para razões de equivalência inferiores a 0,85, apesar do aumento da disponibilidade de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , a queda de temperatura reduz a emissão de NO.

Para o lado rico da combustão, como há falta de oxigênio, a formação de NO tende a ser mais baixa. Na prática, câmaras operando puramente com combustão rica para controlar a emissão de  $\text{NO}_x$  são inviáveis, pois aumentam-se catastróficamente as emissões de monóxido de carbono, fuligem e hidrocarbonetos não queimados. Além disso, aumenta-se o consumo de combustível. No entanto, pode-se combinar uma região primária de combustão rica com uma região secundária de oxidação dos compostos de oxidação parcial que se formaram na região anterior. Esse é o princípio de operação de algumas técnicas de controle da emissão  $\text{NO}_x$ , como a injeção estagiada de oxidante e os combustores RQL (da língua inglesa: *Rich burn - Quick quench -Lean burn*) utilizados em turbinas a gás.

Direcionar a combustão para o lado extremamente pobre parece ser, aparentemente, bastante atrativo para conciliar baixas emissões dos compostos de oxidação parcial com as de  $\text{NO}_x$ . No entanto, na prática isso acaba se tornando um grande desafio, por duas razões: 1. conseguir uma mistura homogênea entre os reagentes, pois, caso contrário, "pacotes" com combustão nas proximidades da estequiometria acabam acontecendo; 2. vencer as instabilidades de combustão em situações de queima extremamente pobre, razão de equivalência menor que 0,6 (Bradley et al., 1998).

Outro fato é a energia perdida para o excesso de oxidante, limitando essa providência aos sistemas que operacionalmente necessitam aquecer uma grande massa de ar, como é o caso das turbinas a gás ou dos secadores agrícolas de grãos. Do ponto de vista energético, não há problema em aumentar o excesso de ar na região de queima desses dois sistemas citados. No entanto, para um motor a pistão, por exemplo, isso representaria uma considerável perda de potência de eixo.

Para valores de razão de equivalência abaixo do estequiométrico, o mecanismo predominante de formação é o de Zeldovich (térmico), altamente dependente da temperatura, em razão da elevada energia de ativação requerida pela sua reação inicial. Isso também explica as baixas emissões de NO em condições extremamente pobres, apesar da disponibilidade de  $O_2$  e  $N_2$ . Por outro lado, para a combustão rica, o mecanismo predominante de formação do NO é o imediato, muito menos dependente de elevada temperatura do que o mecanismo de Zeldovich. No entanto, para as condições excessivamente ricas (razão de equivalência maior que 1,4), a limitação da formação do NO ocorre em razão da baixa concentração de oxigênio.

### Tempo de residência

Conforme mostrado na Figura 19, o mecanismo de Zeldovich, que normalmente representa cerca de 70% de  $NO_x$  formado, é mais lento do que o processo de oxidação do combustível. Dessa forma, quanto maior for o tempo que os gases de combustão permanecerem em temperatura elevada, maior será a quantidade total de  $NO_x$  formado. A Figura 22 mostra o comportamento da fração molar de NO em função do tempo de residência, obtido por simulações de combustão em reator de mistura homogênea, para a queima do  $C_{12}H_{26}$  com ar em diferentes razões de equivalência e em condição semelhante à da zona primária de combustão de uma turbina a gás (pressão igual a 35 atm).

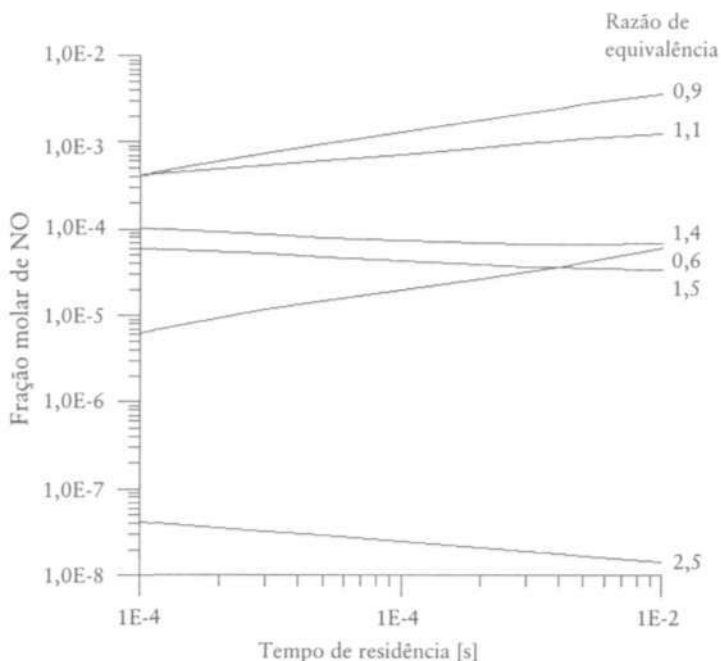


FIGURA 22 - Fração molar do NO em função do tempo de residência, para combustão do  $C_{12}H_{26}$  com ar em diversas razões de equivalência.

A Figura 22 mostra que, na faixa de razão de equivalência onde o mecanismo de Zeldovich é preponderante ( $\phi < 1,1$ ), o tempo de residência favorece uma maior emissão de  $NO_x$ . Por outro lado, para situação de combustão rica, o NO, que se forma rapidamente pelo mecanismo imediato, tende a ser reduzido se os gases forem mantidos nessa condição. Assim, pode-se dizer que, para razões de equivalência acima de 1,4, o tempo de residência é favorável à redução do NO. Para a combustão rica com temperatura acima de  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ , as espécies HCN e NH, que surgem do ataque dos radicais CH e  $CH_2$  sobre o  $N_2$  pelas reações (4.9) e (4.10) do "emaranhado" químico que envolve o mecanismo imediato, são parcialmente convertidos a  $N_2$  (Syska, 1993). Ainda para o caso de chamas ricas, o NO pode ser convertido em HCN pela da reação intermediária (4.22):



O tempo de residência favorece a redução da emissão de NO basicamente pelo fato de as reações de decomposição das espécies nitrogenadas serem lentas em comparação com o mecanismo de oxidação dos hidrocarbonetos, e o aumento da temperatura na região de chama acelera a taxa dessas reações (Splithoff et al., 1996).

### Condições da chama

A dinâmica dos reagentes na região de reação química, ou seja, a intensidade de mistura entre eles, afetará acentuadamente a quantidade de  $\text{NO}_x$  formado, pois é basicamente o parâmetro que define a distribuição de temperatura na chama. Dessa forma, a maneira como o oxidante e o combustível são introduzidos na zona de reação, se pré-misturados, parcialmente pré-misturados ou de maneira independente, fará diferença sobre a emissão total de  $\text{NO}_x$ . A Figura 23 mostra a emissão de  $\text{NO}_x$  em base seca para combustão estequiométrica do gás liquefeito de petróleo (GLP) com ar em proporção estequiométrica ( $\phi = 1$ ) em função de  $r$ , definido como a razão entre a quantidade em massa de ar pré-misturado com o combustível e quantidade em massa total de ar (Ferreira et al., 2001a). Nota-se que com o incremento da pré-mistura a emissão de  $\text{NO}_x$  também aumenta. Com o aumento de  $r$ , a qualidade da mistura entre os reagentes é intensificada, aumentando a possibilidade de regiões com temperatura elevada ao longo da chama, favorecendo a formação de NO.

A relação entre o grau de uniformidade da mistura reagente e a emissão de  $\text{NO}_x$  é bastante estreita e depende da razão de equivalência teórica com que o combustível e o oxidante são injetados na câmara. O trabalho teórico e experimental desenvolvido por Lyons (1982) mostrou que o aumento do grau de uniformidade da mistura reagente tende a elevar a emissão de  $\text{NO}_x$  se os reagentes estão em proporção estequiométrica, como no caso da Figura 23. Por sua vez, à medida que a proporção dos reagentes se desloca para o lado pobre da combustão, o resultado é justamente o con-

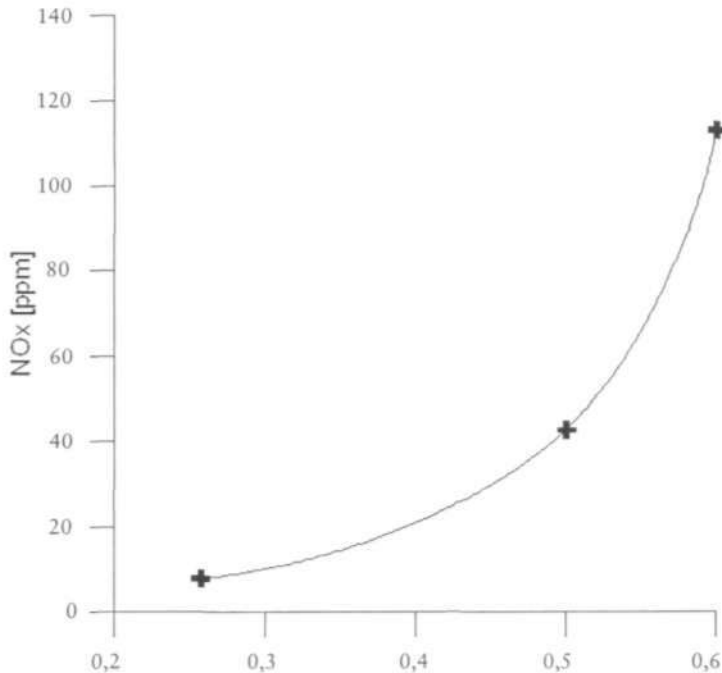


FIGURA 23 - Emissão de  $\text{NO}_x$  em base seca em função de  $r$  para combustão estequiométrica do GLP (Ferreira et al., 2001a).

trário, ou seja, com o aumento do grau de uniformidade, a emissão de  $\text{NO}_x$  diminui, pois a distribuição de temperatura tende a ser homogênea em torno de um valor mais baixo. A Figura 24 resume os resultados apresentados por Lyons.

Outro ponto a ser destacado é que nas chamas pré-misturadas a formação de fuligem é bem menor, conseqüentemente a transferência de calor por radiação da chama para o meio é reduzida, aumentando a temperatura dos gases e favorecendo a formação de  $\text{NO}_x$ .

### REDUÇÃO DE EMISSÕES DE $\text{NO}_x$

As emissões de  $\text{NO}_x$  podem ser controladas durante o próprio processo de combustão ou depois que este é completado. O controle, durante o processo de combustão, é geralmente um proces-

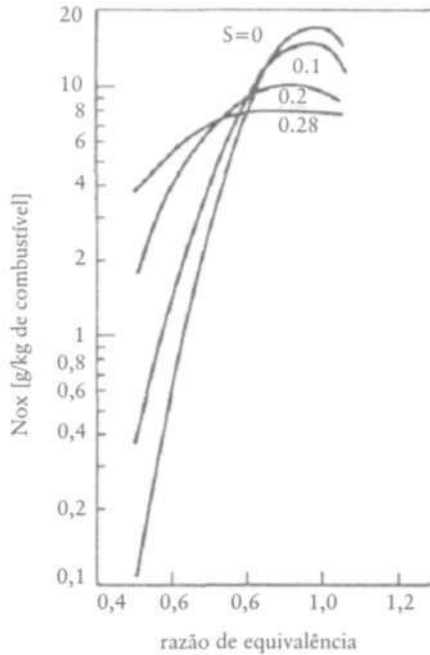


FIGURA 24 - Efeito da razão de equivalência e não-uniformidade da mistura combustível/ar na emissão de NO<sub>x</sub> (Lyons, 1982). S é igual ao parâmetro de não-uniformidade; quando S = 0, a mistura reagente é totalmente uniforme.

so mais barato, no entanto pode afetar a eficiência do processo ou alterar negativamente as emissões de outros poluentes, como o CO e a fuligem. As técnicas de tratamento após a combustão introduzem reagentes em regimes específicos de temperatura que reduzem o NO<sub>x</sub>, com a ação ou não de catalisadores, contudo são técnicas bem mais caras.

Nesta seção são apresentadas algumas das diversas técnicas disponíveis para controlar a emissão de NO<sub>x</sub>.

### Controle da mistura entre os reagentes

Conforme descrito anteriormente, a intensidade de mistura entre os reagentes pode alterar significativamente a emissão de NO<sub>x</sub>, o

que pode ser atingido de diversas maneiras. Para a queima de combustíveis líquidos, o próprio processo de atomização pode ser utilizado para esse fim. As características da combustão do *spray* de combustível influenciam a temperatura na região de chama, pois as gotas menores, com tempo de vaporização baixo, misturam-se rapidamente com o ar, criando na chama regiões de queima que se assemelham à combustão de uma chama pré-misturada, onde são obtidas temperaturas mais elevadas. A Figura 25 apresenta a emissão de  $\text{NO}_x$  em função do tamanho médio das gotas de um *spray* de diesel queimado com 30% de excesso de ar (Lacava, 2000), onde a atomização foi atingida por meio de um atomizador do tipo "Y" utilizando ar como fluido auxiliar. Nesse caso, o controle do tamanho médio das gotas é feito por vazão do fluido auxiliar.

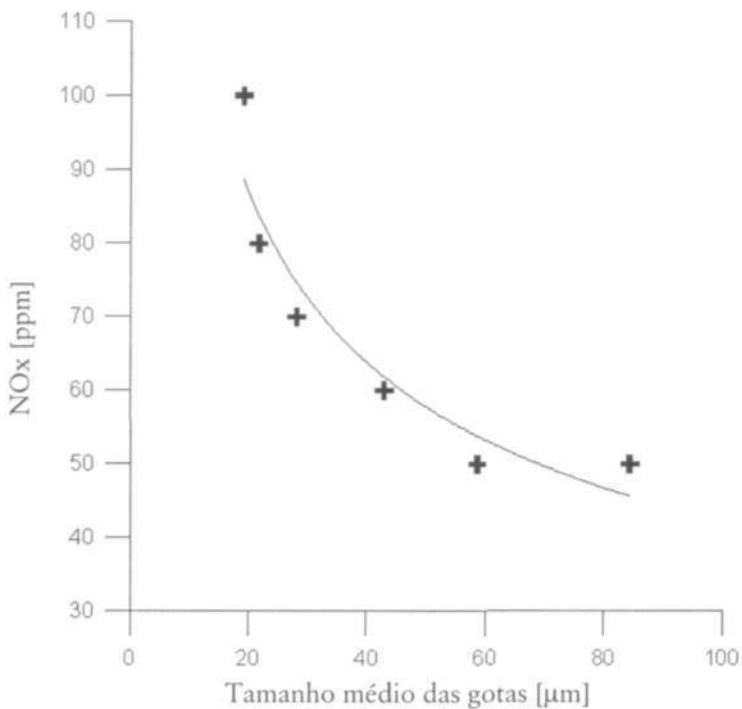


FIGURA 25 - Emissão de  $\text{NO}_x$  em função do tamanho médio das gotas do *spray* de diesel queimado com 30% de excesso de ar (Lacava, 2000).

Outra forma de adequar a mistura dos reagentes para minimizar a emissão de  $\text{NO}_x$  é pela intensidade da zona de recirculação formada a jusante do queimador. Essa zona de recirculação, cuja função é estabelecer a chama nas proximidades do queimador, é obtida por meio de um dispositivo estrategicamente posicionado no queimador, denominado ancorador de chama. A relação adimensional que caracteriza a intensidade dessa zona de recirculação é o número de *swirl* ( $S'$ ), que corresponde à razão entre a componente axial do fluxo angular e a componente axial do fluxo linear. A maioria dos queimadores industriais e os de turbinas a gás utilizam, como ancorador de chama, dispositivos do tipo *swirler*. Nesse caso, o ar de combustão passa por pás que direcionam o fluxo criando uma componente tangencial de velocidade. A Figura 26 mostra como a alteração do número de *swirl* ( $S'$ ), mudando o ângulo entre as pás do *swirler*, modifica a emissão de  $\text{NO}_x$  para combustão do diesel com 30% de excesso de ar (Lacava, 2000).

O comportamento da emissão de  $\text{NO}_x$  observado na Figura 26 está atrelado às interações existentes entre o processo de vaporização das gotas do *spray* com a estrutura da zona de recirculação. Basicamente, a combustão de *sprays* com a presença de uma zona de recirculação interna (ZRI), gerada pela presença do *swirler* no escoamento do ar oxidante, segue as observações experimentais feitas por Ballester & Dopazo (1994). O *spray* é injetado diretamente na zona de recirculação, com as gotas mantendo-se concentradas ao longo do cone formado por ele. As gotas passam a ser aquecidas pela radiação proveniente da chama e das paredes da câmara, além de uma combinação de convecção e condução decorrentes dos gases quentes retornados da chama que são carreados para zona de recirculação. Dessa forma, as gotas evaporam e são desaceleradas ao longo de suas trajetórias a uma taxa que depende do tamanho da cada uma. Gotas de menores diâmetros tendem a seguir o escoamento reverso e evaporam quase instantaneamente, suprindo as condições de ignição e ancorando a chama próxima ao queimador. Por sua vez, as gotas maiores possuem quantidade de movimento suficiente para atravessar o escoamento reverso, e serão vaporizadas por completo a jusante da zona de recirculação. No entanto, parte da vaporização ocorre ainda na ZRI, resultando



em uma região de alta geração de vapor e apenas uma limitada quantidade de oxigênio é suprida do escoamento de ar ao redor do *spray*, caracterizando uma região de combustão rica com alta concentração de hidrocarbonetos não-queimados e CO. A medida que se fortalece a região de recirculação, aumentando  $S'$ , grande parte da vaporização das gotas é confinada nessa região (Barreiros et al., 1993). Assim, parte da combustão ocorre em um ambiente de combustão rica na zona de recirculação, o que dificulta a formação de  $\text{NO}_x$ . Os compostos de oxidação parcial e parte do combustível que não ficou confinado na zona de recirculação são oxidados em uma região secundária onde a penetração do ar oxidante é favorecida; no entanto, é uma região de reação com temperatura mais baixa, o que também desfavorece a formação de  $\text{NO}_x$ .

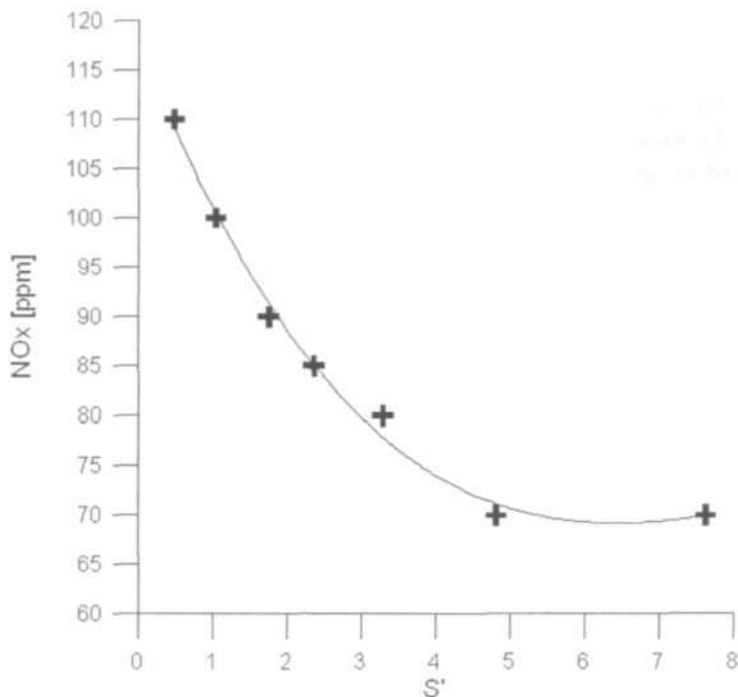


FIGURA 26 - Comportamento da emissão de  $\text{NO}_x$  em função do número de *swirl* para combustão do diesel com ar (Lacava et al., 2000).

É importante notar que qualquer atitude tomada para controlar a emissão de  $\text{NO}_x$  pela intensidade da mistura dos reagentes pode aumentar a emissão de CO, fuligem e hidrocarbonetos não-queimados. Sendo assim, é preciso prever tempo e temperatura suficientes na câmara para oxidação completa desses poluentes.

### Combustão estagiada

A idéia da combustão estagiada consiste na combinação de regiões ricas e pobres na câmara, evitando condições favoráveis de temperatura e concentrações para formação de  $\text{NO}$ . Essa técnica apresenta bons resultados para combustão de hidrocarbonetos com ar (Wood, 1994), inclusive para as situações em que o ar é preaquecido acima de  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  e elevadas emissões de  $\text{NO}_x$  são normalmente encontradas (Syska, 1993). O estagiamento nada mais é do que a injeção fracionada do combustível ou do oxidante. A Figura 27 apresenta um diagrama esquemático de um queimador para gás natural que permite tanto a injeção estagiada do combustível como do oxidante.

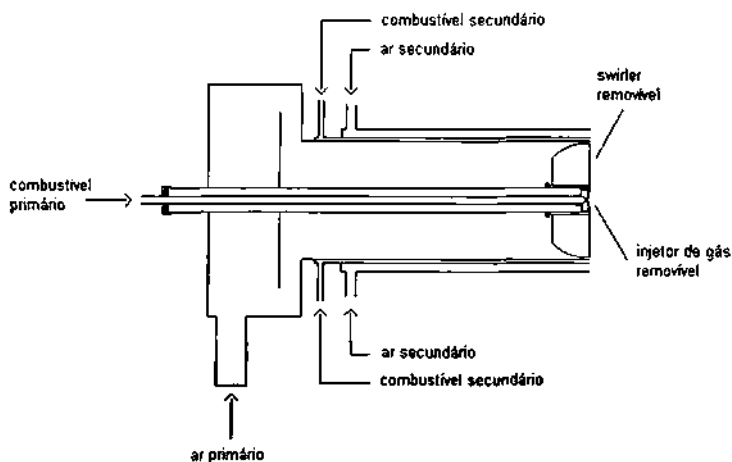


FIGURA 27 - Esquema de um queimador para combustão com injeção estagiada do combustível ou do oxidante.

A condição de combustão com combustível estagiado é atingida direcionando o gás natural por dois caminhos diferentes: o combustível primário é injetado pela lança central do queimador e o combustível secundário por um canal externo. Nessa situação, o ar é adicionado apenas no canal central, passando pelo *swirler*. Por essa geometria, o combustível primário se mistura rapidamente com o ar nas imediações do queimador, enquanto o combustível secundário atinge os gases dessa região primária a uma distância maior. Como consequência, duas regiões de queima podem ser identificadas nesta situação (Ballester et al., 1997). A idéia desse processo é criar uma zona de combustão primária pobre, onde a temperatura seja desfavorável à formação de NO, e uma zona secundária de queima onde o combustível atinja gradativamente, não permitindo que os gases de combustão permaneçam em temperatura elevada por muito tempo, desfavorecendo a formação de NO<sub>x</sub>. Nessa técnica, melhores resultados são alcançados para baixas razões de equivalência na primeira zona de queima, onde tanto a formação de NO como as de fuligem CO e UHC são baixas. No entanto, a operação em condição extremamente pobre na zona primária esbarra em alguns problemas operacionais. Chamas com baixa razão de equivalência, em geral, são mais suscetíveis às instabilidades de combustão. Bradley et al. (1998) relataram que, nas chamas de metano, o ar com *swirl* e a razão de equivalência superior a 0,6 permanecem estáveis; contudo, abaixo desse valor, surgem instabilidades acústicas de baixa frequência. Além disso, outro problema é a garantia de uma mistura homogênea entre os reagentes, caso contrário, haverá "bolsões" com a mistura entre os reagentes em proporção estequiométrica, o que aumentaria demasiadamente a emissão de NO<sub>x</sub>.

Na combustão com oxidante estagiado, o combustível é injetado apenas na lança central (combustível primário). Parte do ar escoo pelo canal central com o *swirler* (ar primário) e parte por um canal externo (ar secundário). Dessa forma, estabelece-se uma zona de combustão rica primária onde o combustível é parcialmente oxidado e o nitrogênio contido no combustível é convertido em espécies nitrogenadas intermediárias, que na seqüência são oxida-

das, e o nitrogênio finalmente fica estabelecido na forma de  $N_2$  (Garg, 1992). Como essa região possui baixa temperatura e pouca disponibilidade de oxidante, o  $NO_x$  térmico e o imediato são desfavorecidos. A jusante, o ar de injeção secundária oxida os produtos de oxidação parcial provenientes da região primária. Para redução da emissão de  $NO_x$ , a eficiência desse processo depende basicamente de três fatores na região primária: baixa concentração de oxigênio, temperatura e tempo de residência em que os gases permanecem nessa região. Temperaturas acima de  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ , em ambientes com falta de oxigênio, aumentam substancialmente a conversão de espécies nitrogenadas em  $N_2$  (Syska, 1993). No entanto, nessa técnica também existem alguns problemas associados. As condições da zona primária, mistura rica em combustível, temperatura elevada e alto tempo de residência, favorecem a formação de fuligem. Assim, é necessário que, na região secundária (combustão pobre), a fuligem seja oxidada. No entanto, para que isso ocorra, a temperatura nessa região precisa se manter elevada, mas sem ultrapassar a  $1.500\text{ }^\circ\text{C}$ , para inibir a formação do  $NO_x$  térmico. Além disso, é necessário que o ar secundário se misture adequadamente com os gases provenientes da região primária, para que seja possível a oxidação do CO, hidrocarbonetos não-queimados e fuligem.

A combustão estagiada não precisa necessariamente ser atingida com queimadores especialmente projetados para esse fim, mas por injetores posicionados ao longo da câmara, quando isso for possível. A Figura 28 mostra um exemplo de injeção estagiada de oxidante em uma câmara de incineração de resíduo líquido, com o oxigênio puro sendo injetado em duas posições diferentes (Lacava, 2000). Nesse caso, a incineração é feita com o enriquecimento do oxidante, ou seja, a porcentagem volumétrica de  $O_2$  no oxidante é 42%, o dobro da encontrada no ar atmosférico. A finalidade do enriquecimento é aumentar a capacidade de incineração da câmara. No entanto, nota-se que, se a injeção estagiada do oxidante não for processada, a elevada emissão de  $NO_x$  inviabilizará o enriquecimento.

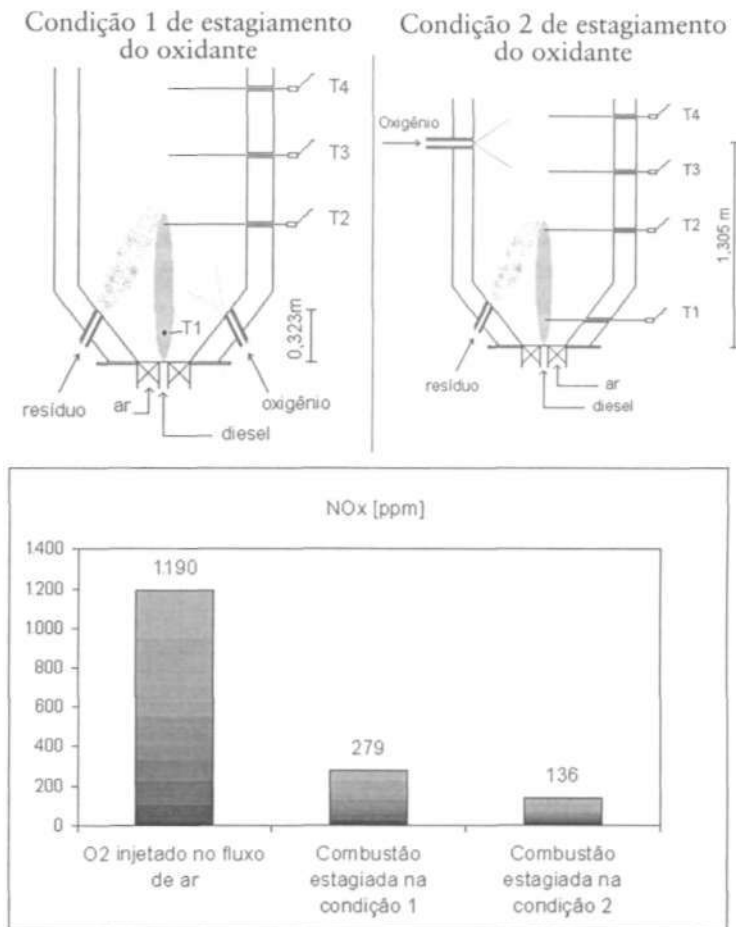


FIGURA 28 - Emissão de NO<sub>x</sub> durante a incineração de resíduo líquido com ar enriquecido com oxigênio puro (42% de O<sub>2</sub>), com e sem estagiamento do oxidante (Lacava, 2000).

### Injeção de amônia

Uma estratégia já difundida é a conversão do NO em N<sub>2</sub> pela ação da amônia (NH<sub>3</sub>). Sua eficiência depende basicamente da temperatura na região onde a amônia é injetada, do tempo de residência após sua injeção, da concentração de NO nos gases de

combustão e, obviamente, da quantidade de amônia acrescentada aos gases (Wood, 1994). A utilização da amônia como redutor do NO requer especial atenção quanto às condições de sua injeção. Se a amônia for injetada na região de chama, onde a temperatura é mais elevada, o efeito será contrário, ou seja, o mecanismo  $\text{NH}_3 \rightarrow \dots \rightarrow \text{NO}$  será favorecido. Por outro lado, quando a amônia é injetada na região de pós-chama, onde a temperatura é mais baixa, há uma predominância de redução do NO para  $\text{N}_2$ .

Reações de redução do tipo  $\text{NH}_i + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$  ( $i = 0, 1$  e  $2$ ) não apresentam grande importância nas regiões onde a temperatura é próxima à temperatura de chama adiabática, pois, segundo Miller et al. (1981), as reações de oxidação das espécies  $\text{NH}_i$  em favor da formação de NO são favorecidas nessa condição. No entanto, para o caso de amônia injetada na região de pós-chama, o NO pode ser reduzido pelas reações (4.23), (4.24) e (4.25), como indicado por Fenimore (1976) e Haynes (1977):



As reações (4.23), (4.24) e (4.25) são consideradas o principal mecanismo de conversão do NO em  $\text{N}_2$ , e a reação (4.25) é de grande importância apenas para combustão rica (Pfefferle & Churchill, 1986). A Figura 29 mostra a redução da emissão de  $\text{NO}_x$  em função da vazão mássica acrescentada a um processo de incineração com 15% de excesso de oxidante e esse enriquecido a 30% de  $\text{O}_2$  (Lacava et al., 2001). Nota-se que níveis muito baixos de emissão de  $\text{NO}_x$  podem ser atingidos por essa técnica. A eficiência apresentada deve-se não somente à quantidade de amônia injetada, mas também à temperatura da região de injeção, que no caso esteve entre 940 °C e 980 °C, favorecendo as reações do tipo  $\text{NH}_i + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$  ( $i = 0, 1$  e  $2$ ). Turns (2000) relata que a redução do NO pela amônia é mais eficiente no estreito *range* de temperatura entre 927 °C e 977 °C, ou seja, muito próximo à condição de temperatura da região onde foi injetada a amônia para o

caso exibido como exemplo. Apesar do resultado positivo apresentado neste trabalho, é preciso levar em conta o preço da amônia no custo de operação e o nível de emissão de  $\text{NO}_x$  que se deseja alcançar, além de sua toxicidade.

A injeção de amônia não precisa necessariamente ser feita diretamente na câmara de combustão, podendo ser injetada sobre os gases de combustão após estes deixarem a câmara; contudo, é necessário atentar para a faixa de temperatura em que essa técnica se apresenta com eficiência.

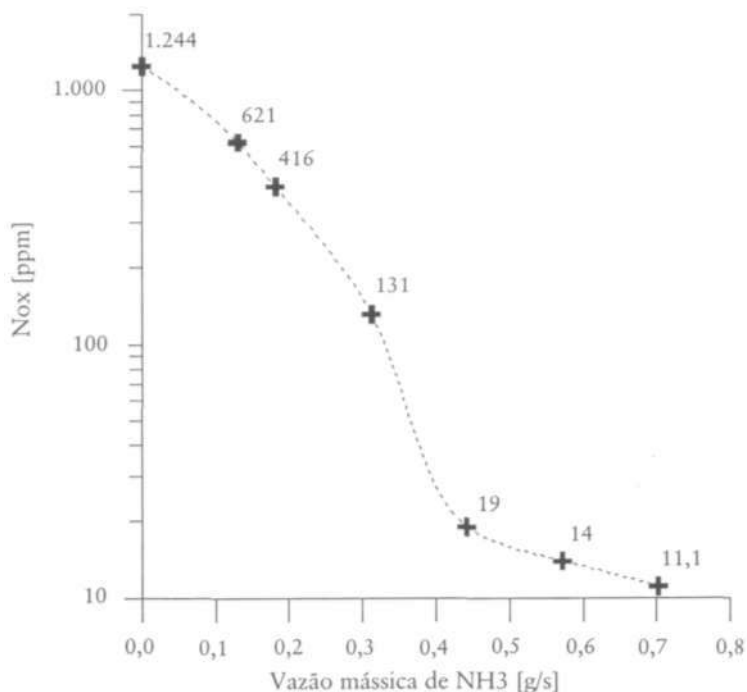


FIGURA 29 - Emissão de  $\text{NO}_x$  (base seca) em função da vazão de  $\text{NH}_3$  injetada na câmara de incineração de resíduo líquido, com oxidante enriquecido em 30% de  $\text{O}_2$  (Lacava et al., 2001).

### Comentários sobre outras técnicas de controle

A técnica de recirculação dos gases de combustão baseia-se na presença de um diluente na região de chama para controlar a tem-

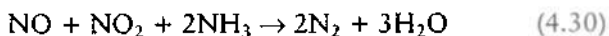
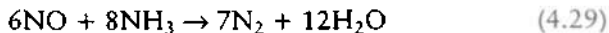
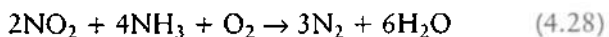
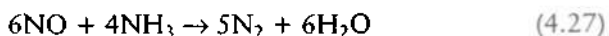
peratura e a formação de  $\text{NO}_x$ , principalmente pelo mecanismo térmico. Parte dos gases de saída da câmara é retornada para a região de chama, pré-misturada com ar oxidante em uma concentração de 10% a 20% (base volumétrica). Em concentrações próximas de 20%, a recirculação dos gases consegue reduzir em até 80% a emissão de  $\text{NO}_x$  (Wood, 1994). A recirculação introduz na região de chama principalmente os gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em temperatura mais baixa. Ao serem aquecidos esses gases absorvem energia, diminuindo a temperatura na região de chama. Esse processo torna-se mais efetivo quando as moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  começam a sofrer dissociação, pois passa a absorver mais energia (Syska, 1993). O que limita a utilização dessa técnica é que a recirculação dos gases deve preservar a estabilidade da chama, ou seja, esse processo não pode ser realizado indiscriminadamente.

A injeção de água na câmara é outra técnica também baseada na presença de um diluente para reduzir a temperatura. A água é injetada sobre o ar oxidante antes que ele atinja a câmara de combustão, o que provoca a diminuição de sua temperatura pela absorção de calor latente de vaporização, conseqüentemente a temperatura na região de queima será menor. Esse processo passa a ser eficiente apenas quando uma grande quantidade de água é injetada, representando um grande desperdício de energia. Em média, para se conseguir uma redução de 62% na emissão de  $\text{NO}_x$ , é necessário 1 kg de água para cada 1 kg de combustível queimado (Wood, 1994). Na prática, a injeção de água não é utilizada como medida primária de controle da emissão de  $\text{NO}_x$ ; pode, contudo, estar associada a alguma outra técnica ou a situações onde se deseja apenas uma ligeira redução na emissão.

Além de medidas sobre o processo de queima ou alterações na câmara ou queimador, outra possibilidade de redução das emissões é o tratamento dos gases de combustão. Essa técnica, denominada Redução Catalítica Seletiva (RCS), consiste na remoção do  $\text{NO}_x$  através de sua reação com amônia ( $\text{NH}_3$ ) na presença de um catalisador, gerando  $\text{N}_2$  e água (reações (4.19) a (4.23)). Com os gases de combustão na faixa de temperatura entre 280 °C e 400 °C, a amônia é injetada; na seqüência, a mistura passa por um leito catalítico que pode ser de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), trióxido de



tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ). A eficiência de um sistema de redução catalítica seletiva depende: 1. do tipo de catalisador; 2. da área exposição do catalisador aos gases; 3. do tempo de residência dos gases no leito catalítico; 4. da quantidade de amônia injetada; 5. da intensidade da mistura entre os gases de combustão e amônia injetada; 6. da quantidade de enxofre presente no combustível. Em geral, a eficiência de remoção desse processo está na faixa de 42% a 90%, para gases com teor de  $\text{NO}_x$  entre 25 e 270 ppm (base volumétrica) e vazões entre 10.000 e 1.200.000  $\text{Nm}^3\text{h}^{-1}$  (Cho, 1994). Em razão da estrutura desse sistema e do número de parâmetros que devem ser controlados, a redução catalítica seletiva é um processo caro, sendo justificado seu uso em processos em que um grande volume de gases de combustão é despejado na atmosfera.



## 5 OUTROS POLUENTES

### INTRODUÇÃO

No presente capítulo, consideram-se o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), os hidrocarbonetos não-queimados e as dioxinas e furanos.

### MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

#### Características

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta. Não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia. Na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível, contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO (Lawn & Goodridge, 1987). No início da década de 1990, cerca de 54% das emissões de CO nos Estados Unidos vinham de emissões veiculares (Stephens & Cadle, 1991).

O monóxido de carbono é um gás inodoro e venenoso; os efeitos e sintomas desse poluente em pessoas são apresentados na Tabela 15. Os valores são aproximados e variam de indivíduo para indivíduo, dependendo do estado de saúde e do nível de atividade física.

Tabela 15 - Os efeitos e sintomas do monóxido de carbono em pessoas de acordo com concentração e tempo de exposição

ppm	Efeitos e sintomas nas pessoas	Tempo
35	Nível permissível de exposição	8 horas
200	Dor de cabeça leve, desconforto	3 horas
400	Dor de cabeça, desconforto	2 horas
600	Dor de cabeça, desconforto	1 hora
1.000-2.000	Confusão, dor de cabeça, náusea	2 horas
1.000-2.000	Tendência a cambalear	1 1/2 hora
1.000-2.000	Palpitação no coração	30 minutos
2.000-2.500	Perda de consciência	30 minutos
4.000	Fatal	Menos de 1 hora

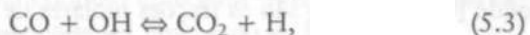
Fonte: [www.afcintl.com/cospecinst.htm](http://www.afcintl.com/cospecinst.htm), 2001.

### Formação e destruição

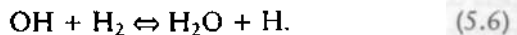
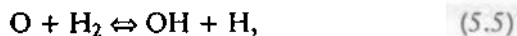
O mecanismo de formação e destruição do CO em combustão de hidrocarbonetos não pode ser isolado da cinética envolvendo os hidrocarbonetos. Radicais formados a partir do combustível são atacados pelo oxigênio para formar aldeídos, que, por sua vez, formam outros radicais que se convertem em CO por decomposição térmica (Puri, 1993).

Muito embora a oxidação de CO tenha importância por si, o processo é extremamente importante para a oxidação de hidrocarbonetos (Turns, 2000). De maneira simplista, a combustão de hidrocarbonetos pode ser caracterizada como um processo de dois passos: o primeiro envolvendo a quebra do combustível para formar CO e o segundo como a oxidação final do CO para CO<sub>2</sub>. É bem conhecido que o CO se oxida lentamente, exceto se houver a presença de compostos que contenham hidrogênio. Pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub> podem ter um forte efeito na taxa de oxidação do CO. Isso ocorre porque o passo de oxidação do CO envolvendo o radical OH é muito mais rápido do que aqueles en-

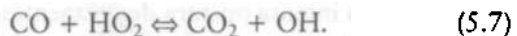
volvendo O e O<sub>2</sub>. Assumindo que a água é a espécie hidrogenada primária, o mecanismo reacional que descreve a oxidação do CO pode ser escrito como (Glassman, 1996):



A reação (5.1) é lenta e contribui pouco para o total de CO<sub>2</sub> formado, no entanto é a reação que inicia o mecanismo. A reação (5.2) é a responsável pela formação do radical hidroxilo e a (5.3) pela maior parte da conversão do CO em CO<sub>2</sub>. Quando o H<sub>2</sub> está presente em quantidade significativa, as seguintes reações ainda devem ser acrescentadas ao mecanismo:



Além das reações (5.1) e (5.3), uma terceira reação de oxidação pode ocorrer quando o radical HO<sub>2</sub> está presente:



No entanto, tal reação só apresenta algum significado em relação à (5.3) em situações de pressão elevada.

De acordo com Hottel & Williams (1965), a taxa de oxidação do CO pode ser calculada pela seguinte equação:

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 12 \times 10^{10} [\text{O}_2]^{0,3} [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]^{0,5} \left( \frac{p}{82,06T} \right)^{1,8} \exp\left( -\frac{8.040}{T} \right), \quad (5.8)$$

na qual os colchetes indicam fração molar do composto,  $t$  é o tempo em segundos,  $p$  a pressão em atm e  $T$  a temperatura em K. Para níveis baixos de CO, a equação (5.8) reduz-se a:

$$\ln \frac{[\text{CO}]_f}{[\text{CO}]_i} = -kt, \quad (5.9)$$

onde  $[\text{CO}]_f$  e  $[\text{CO}]_i$  são as frações molares de CO inicial e final, respectivamente, e

$$k = 12 \times 10^{10} [\text{O}_2]^{0,3} [\text{H}_2\text{O}]^{0,5} \left( \frac{p}{82,06T} \right)^{1,8} \exp \left( - \frac{8040}{T} \right). \quad (5.10)$$

A presença do  $\text{O}_2$  na região de reação química é de fundamental importância para o início do mecanismo de oxidação do CO. Dessa forma, além da parte química envolvida, é preciso que o grau de mistura entre os reagentes seja intenso para que todo CO formado seja convertido a  $\text{CO}_2$ , principalmente em situações em que o excesso de oxidante é moderado. Isso pode muito bem ser ilustrado pela combustão em motores diesel a pistão, onde a capacidade de mistura dos reagentes é limitada e a emissão de CO elevada.

Fica claro que, no processo de oxidação do CO, o tempo de permanência dos gases dentro da câmara de combustão precisa ser suficiente para compensar os "atrasos" químicos e físicos envolvidos. O projeto dos queimadores também deve criar condições que propiciem uma intensa mistura dos reagentes, e, no caso da queima de combustível líquido, os atomizadores devem ser capazes de promover um fino *spray*, facilitando a vaporização do combustível e a penetração do oxidante no seu interior.

### Técnicas para reduzir emissões de CO

Conforme mencionado, a emissão de CO é resultado de combustão incompleta. Deve-se, então, procurar operar com um certo excesso de ar e, sempre que possível, incrementar a taxa de mistura entre combustível e ar.

Uma técnica que está sendo pesquisada no Brasil para obter altas taxas de conversão do combustível com reduzidas emissões de poluentes, especialmente o CO, é a combustão pulsante (Torres et

al., 1992; Lacava et al., 1997; Martins et al., 1999, entre outros). Esse tipo de combustão realiza-se na presença de ondas acústicas dentro do combustor, o que incrementa efetivamente a taxa de mistura entre combustíveis e oxidantes. Martins et al. (1999) queimaram gás liquefeito de petróleo (GLP) com inserção de pequenas quantidades de amônia ( $\text{NH}_3$ ). Concentrações substancialmente menores de CO foram obtidas no regime pulsante no mesmo excesso de ar, conforme pode ser observado na Figura 30.

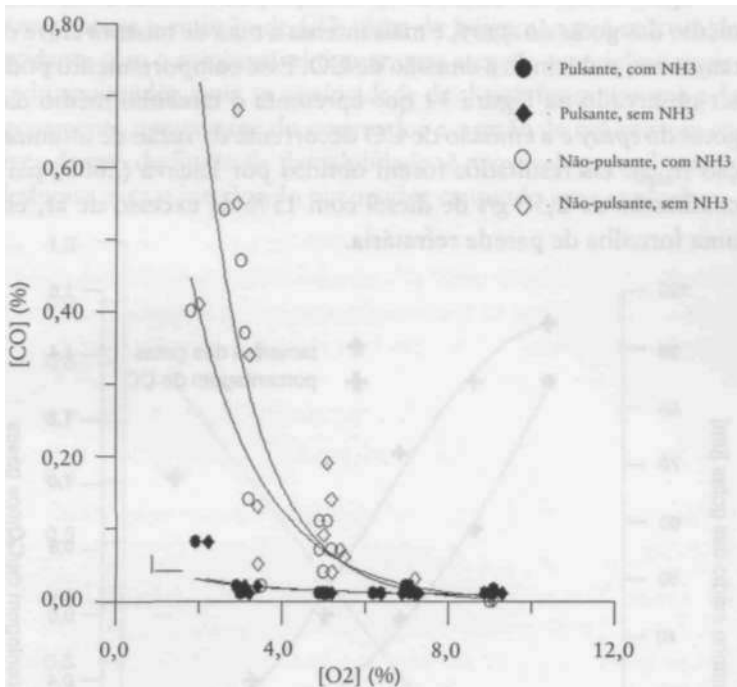


FIGURA 30 - Concentrações de CO como função das concentrações de O<sub>2</sub> nos gases de combustão, para 0,3 g/s de GLP, regimes não-pulsante e pulsante (Martins et al., 1999).

Na combustão de combustíveis líquidos, um dos fatores mais importantes na taxa de mistura entre os reagentes, e conseqüentemente na emissão de CO, é a qualidade do *spray* de combustível. Após a nebulização (atomização), as gotas se vaporizam, e, em fase gasosa, o combustível se mistura com oxidante. Para aplicações in-

dustriais, os atomizadores que utilizam um fluido auxiliar gasoso se mostram bastante adequados, pois aumentam a superfície específica do líquido em mais de 200 vezes. Esse tipo de atomizador funciona sob o princípio de se imprimir uma alta velocidade no fluido auxiliar de atomização sobre o fluido a ser atomizado. Assim, a taxa de mistura entre o oxidante e o combustível pode ser controlada pela razão entre a vazão mássica do fluido auxiliar e a vazão mássica do combustível, denominada razão de atomização.

Quanto maior a razão de atomização, menor será o tamanho médio das gotas do *spray*, e mais intensa a taxa de mistura entre os reagentes, reduzindo a emissão de CO. Esse comportamento pode ser observado na Figura 31 que apresenta o tamanho médio das gotas do *spray* e a emissão de CO decorrente da razão de atomização ( $r_{atm}$ ). Os resultados foram obtidos por Lacava (2000) para combustão de 2,50 g/s de diesel com 15% de excesso de ar, em uma fornalha de parede refratária.

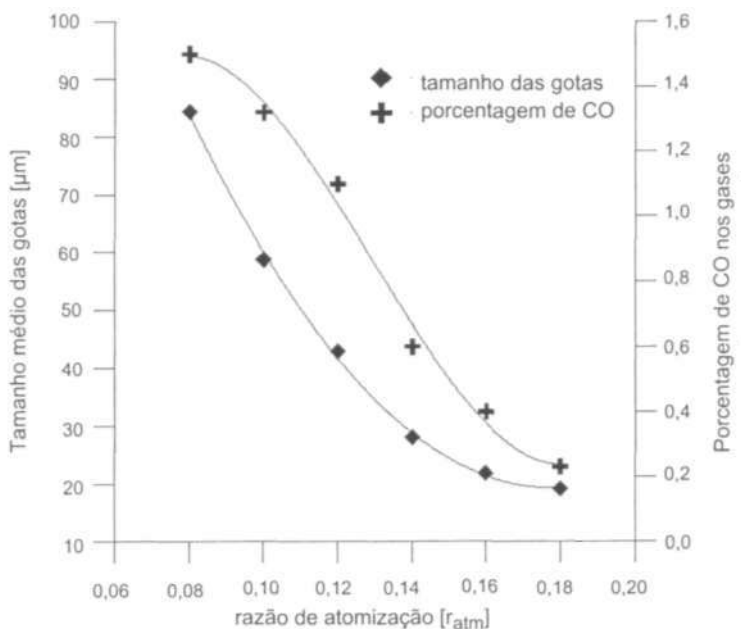


FIGURA 31 - Comportamento do tamanho médio das gotas do *spray* e da porcentagem de CO em base seca nos produtos de combustão decorrente da razão de atomização (Lacava, 2000).

No caso de combustíveis gasosos, o aumento da taxa de mistura entre os reagentes não precisa necessariamente ser atingido após a injeção do combustível e do oxidante na câmara de combustão, mas por uma pré-mistura de parte do ar de combustão com combustível ainda no queimador. A Figura 32 mostra o resultado da emissão de CO em base seca para combustão de 0,16 g/s de GLP com ar em proporção estequiométrica decorrente do nível de pré-mistura,  $r$ , definido como a razão entre a quantidade de ar pré-misturado e o total de ar injetado (Ferreira et al., 2001). Apesar de reduzir substancialmente a emissão de CO, além da fuligem, a pré-mistura do oxidante com o combustível requer uma atenção especial no projeto do queimador, pois, se a velocidade de chama for maior que a do escoamento que emerge do queimador e a razão de pré-mistura estiver dentro do limite de flamabilidade, é provável que a chama se desloque para o interior do queimador causando uma explosão.

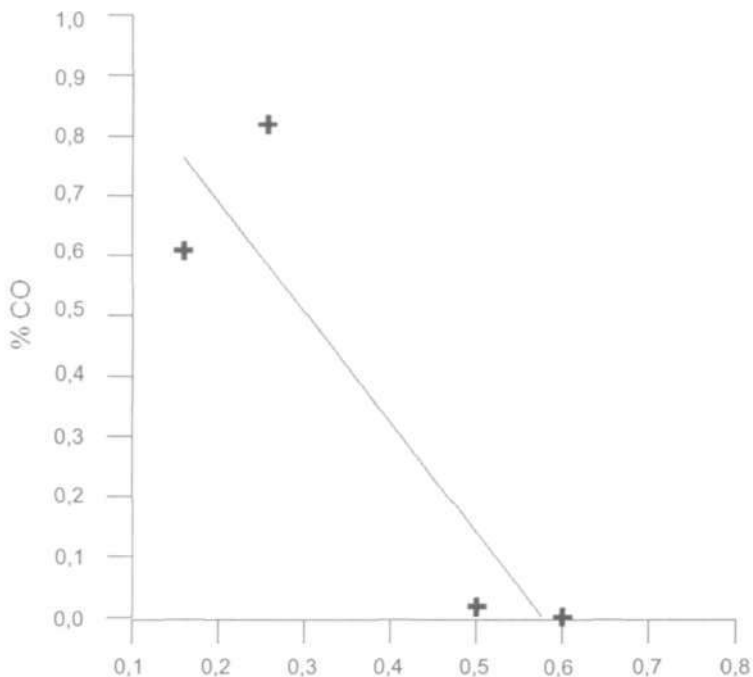


FIGURA 32 - Emissão de CO em base seca decorrente do nível de pré-mistura dos reagentes na chama (Ferreira et al., 2001b).



As Figuras 30, 31 e 32 apresentam exemplos de como controlar a emissão de CO pela intensificação da taxa de mistura entre os reagentes. Diversas outras técnicas ainda podem ser aplicadas com essa finalidade. No entanto, a oxidação do CO não é um processo rápido, pois, além do tempo necessário para mistura entre os reagentes, o próprio mecanismo reacional é relativamente lento. Dessa forma, é preciso que o projeto da câmara de combustão e as condições de sua operação sejam combinadas de tal forma que o tempo de residência seja suficiente para oxidação completa do CO. O tempo de residência corresponde ao tempo em que os gases permanecem no interior da câmara de combustão, podendo ser calculado pela seguinte relação:

$$\tau_r = \int \frac{dV}{q}, \quad (5.11)$$

onde  $V$  é o volume da câmara de combustão e  $q$  a vazão volumétrica do gás. Considerando-se o escoamento como unidimensional e o gás como perfeito, a equação (5.11) é representada por:

$$\tau_r = \frac{V.P.M}{R.T .m_t}, \quad (5.12)$$

onde  $P$  é a pressão,  $T$  a temperatura,  $M$  a massa molecular média dos gases,  $R$  a constante universal dos gases ( $0,08206 \text{ atm.litro.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) e  $m_t$  a vazão mássica total dos gases. Em geral, recomenda-se um tempo de residência superior a 0,5 s para os combustíveis gasosos, 1 s para os líquidos e 2 s para os sólidos pulverizados.

## DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)

### O CO<sub>2</sub> e o efeito estufa

A oxidação completa do CO em CO<sub>2</sub> não soluciona totalmente o problema da emissão de poluentes em processos de combustão. A ausência do CO em áreas urbanas é sempre desejável, por

causa de sua alta toxicidade. No entanto, o  $\text{CO}_2$  na atmosfera é um dos gases que absorvem a radiação infravermelha, contribuindo para o aquecimento global, ou seja, o chamado "efeito estufa". O  $\text{CO}_2$  e traços de outros gases permitem a penetração da radiação solar na superfície da Terra, mas reabsorvem a radiação infravermelha emitida desta.

Desde a década de 1950, as concentrações de gases com capacidade de absorver a radiação infravermelha aumentaram muito na atmosfera, principalmente pelo fato de as nações se tornarem mais industrializadas. Apesar disso, foi nas décadas de 1980 e 1990 que os índices de aquecimento global se tornaram alarmantes. Muitas incertezas ainda pairam sobre o papel de cada gás nesse processo. No entanto, já se sabe que o  $\text{CO}_2$  é responsável por cerca de metade da radiação infravermelha retida na atmosfera (Manahan, 1993). Infelizmente, o aproveitamento de energia pela maioria dos países, altamente industrializados ou não, está baseado na queima de combustíveis fósseis ou de biomassa, e essa situação deve manter-se por algumas décadas.

### Cálculo da taxa de emissão de $\text{CO}_2$ para alguns processos de combustão

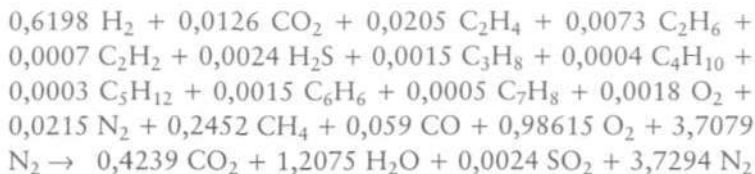
Ilustramos a seguir o cálculo das taxas de emissão de  $\text{CO}_2$  para um combustível gasoso (gás de coqueria, COG), dois líquidos (gasolina e álcool etílico) e um sólido (madeira).

#### Gás de Coqueria (COG)

A composição volumétrica do COG, segundo uma determinação realizada pela Companhia Siderúrgica de Tubarão (Carvalho & Couto, 1998) é:

$\text{H}_2$ : 61,98%;  $\text{CO}_2$ : 1,26%;  $\text{C}_2\text{H}_4$ : 2,05%;  $\text{C}_2\text{H}_6$ : 0,73%;  $\text{C}_2\text{H}_2$ : 0,07%;  $\text{H}_2\text{S}$ : 0,24%;  $\text{C}_3\text{H}_8$ : 0,15%;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ : 0,04%;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ : 0,03%;  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 0,15%;  $\text{C}_7\text{H}_8$ : 0,05%;  $\text{O}_2$ : 0,18%;  $\text{N}_2$ : 2,15%;  $\text{CH}_4$ : 24,52%;  $\text{CO}$ : 5,9%.

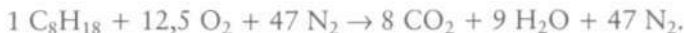
A reação de combustão estequiométrica com ar para um mol desse combustível fica:



Assim, temos  $0,4239 \times 44 \text{ g de CO}_2 = 18,6516 \text{ g de CO}_2$  por mol de COG. Para cada mol nas Condições Normais de Temperatura e Pressão:  $T = 0^\circ\text{C}$  e  $p = 1 \text{ atm}$  (CNTP), temos 22,4 litros, ou seja,  $22,4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3$  ( $\text{Nm}^3 = \text{metros cúbicos normais}$ ). A unidade comumente utilizada para quantificar as quantidades de COG para uma usina siderúrgica é  $\text{Ndam}^3$ . Sendo  $1 \text{ Ndam}^3 = 10^3 \text{ Nm}^3$ , temos  $1 \text{ mol} = 22,4 \times 10^{-6} \text{ Ndam}^3$ , ou seja,  $18,6516 \times 10^{-6} \text{ t de CO}_2$  por  $22,4 \times 10^6 \text{ Ndam}^3$  de COG. Temos, então:  $0,833 \text{ t CO}_2$  por  $\text{Ndam}^3$  de COG.

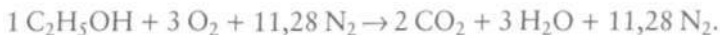
### Gasolina e Álcool Etílico

A fórmula química da gasolina pura é  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  (octano) e sua reação de combustão estequiométrica com ar é:



Temos  $8 \times 44 \text{ g de CO}_2 = 352 \text{ g de CO}_2$  por 114 g de gasolina. Sendo a massa específica da gasolina igual a  $0,75 \text{ t/m}^3$  (Perry & Chilton, 1973), temos 352 t de  $\text{CO}_2$  por  $152 \text{ m}^3$  de gasolina, ou seja,  $2,32 \text{ t CO}_2$  por  $\text{m}^3$  de gasolina.

Para o álcool etílico anidro, a reação de combustão estequiométrica com ar é:



Nesse caso, temos  $2 \times 44 \text{ g de CO}_2 = 88 \text{ g de CO}_2$  por 46 g de álcool. Sendo a massa específica desse combustível igual a  $0,79 \text{ t/m}^3$  (Russomano, 1987), temos 88 t de  $\text{CO}_2$  por  $58,2 \text{ m}^3$  de álcool etílico, ou seja,  $1,51 \text{ t CO}_2$  por  $\text{m}^3$  de álcool etílico.

No estado anidro, o álcool etílico é miscível na gasolina, o que permite o uso em automóveis de uma mistura que reduz o consumo de gasolina e dispensa o uso de antidetonantes (ibidem). Essa redução tem variado ao longo dos anos entre 20% e 25%, em base volumétrica.

Um automóvel que rode 15.000 km por ano, com gasolina contendo 20% de álcool e um consumo médio de 10 km por litro, emitirá a seguinte taxa anual de CO<sub>2</sub>:

$$(0,8 \times 2,32 + 0,2 \times 1,51) \frac{\text{t CO}_2}{\text{m}^3} \times 15.000 \frac{\text{km}}{\text{ano}} \times \frac{1 \text{ litro}}{10 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ litro}}$$

$$3,24 \frac{\text{t CO}_2}{\text{ano}}$$

### Madeira em Queimadas de Florestas Tropicais

As derrubadas e queimadas de florestas tropicais são o processo usualmente adotado de preparo da terra para o cultivo ou pastagens na região amazônica. Fearnside et al. (1993) e Higuchi et al. (1994) estimaram que a massa média de carbono por hectare em vegetação acima do solo na Amazônia é de  $151 \pm 39$  toneladas. Em Alta Floresta, localizada no norte do Estado de Mato Grosso, Carvalho et al. (2001) estimaram esse valor como  $138 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$  e que 50% da madeira se transformam em gases durante o processo de queimada. Assumindo que a biomassa que permanece não queimada no chão mantenha o mesmo percentual de carbono, 48% (Carvalho et al., 1995) - o que é razoável pelo fato de que o material não queimado é constituído prioritariamente por troncos grandes -, então a quantidade de carbono liberada para a atmosfera, como gases durante as queimadas na região de Alta Floresta, é de  $69 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ .

Dos gases de carbono liberados em processos de queimada, aproximadamente 90% são CO<sub>2</sub> e 10% CO (monóxido de carbono), em base volumétrica (Crutzen & Andreae, 1990). Assim, podemos escrever a reação do carbono da madeira com ar como:



Essa reação indica que 12 g de C produzem 0,9 x 44 g de CO<sub>2</sub> e 0,1 x 28 g de CO, ou seja, cada tonelada de C produz 3,30 t de CO<sub>2</sub> e 0,23 t de CO.

As quantidades de CO<sub>2</sub> e CO liberadas para a atmosfera pelo processo de queimada podem ser estimadas assumindo que, na prática, esses gases respondem por 95%-99% do carbono liberado (Ward & Hardy, 1991). Considerando o valor médio de 97% e o valor de 69 t.ha<sup>-1</sup> de carbono liberado para a atmosfera, temos, então, 221 t de CO<sub>2</sub> e 15,4 t de CO, por hectare de mata queimada.

Dessa forma, a quantidade liberada de CO<sub>2</sub> para a atmosfera em 1 hectare em processos de queimada corresponde à quantidade anual liberada do mesmo gás por 68,2 automóveis.

### Enriquecimento do oxidante

como forma de reduzir emissões de CO<sub>2</sub>

Uma maneira de minimizar a emissão de CO<sub>2</sub> é pelo enriquecimento do oxidante, o que significa aumentar a concentração do oxigênio acima dos 21% (base volumétrica) presentes no ar atmosférico, ou seja, reduzir a concentração de N<sub>2</sub> que, do ponto vista energético, é inerte, pois absorve apenas energia que poderia estar disponível para o processo. A utilização de chamas enriquecidas pode minimizar esse impacto de duas formas: 1. nas situações em que a energia disponibilizada pela menor presença ou inexistência de nitrogênio se traduz em economia de combustível, havendo, assim, uma redução da vazão mássica de CO<sub>2</sub> descarregado para a atmosfera; 2. ou no caso em que a energia disponibilizada é utilizada para aumentar a capacidade de um processo, como em incineração. Nessa última situação, mesmo a potência do processo sendo mantida constante, a massa de CO<sub>2</sub> emitida para a atmosfera, normalizada pela massa de resíduo, diminuirá, ou seja, para incinerar uma determinada massa de resíduo, uma menor quantidade de CO<sub>2</sub> será emitida se a incineração for realizada com oxidante enriquecido. Dessa forma, a utilização da combustão enriquecida pode contribuir significativamente para redução da emissão tanto de CO como de CO<sub>2</sub>. A Figura 33 mostra a redução da emissão normalizada de CO<sub>2</sub> na incineração de resíduos aquosos em razão da porcentagem volumétrica de O<sub>2</sub> no oxidante utilizando diesel

como combustível (Lacava, 2000). No caso da Figura 33, a emissão normalizada de  $\text{CO}_2$  reduziu-se em até 50%. No entanto, é necessário levar em conta que, com o enriquecimento, há um aumento substancial da temperatura na região de chama, o que favorece a formação de  $\text{NO}_x$ . Dessa maneira, é preciso associar ao enriquecimento do oxidante algum método para controlar a emissão de  $\text{NO}_x$ . Por sua vez, as emissões de  $\text{CO}$ , hidrocarbonetos não-queimados e fuligem são inibidas em operações com chamas enriquecidas.

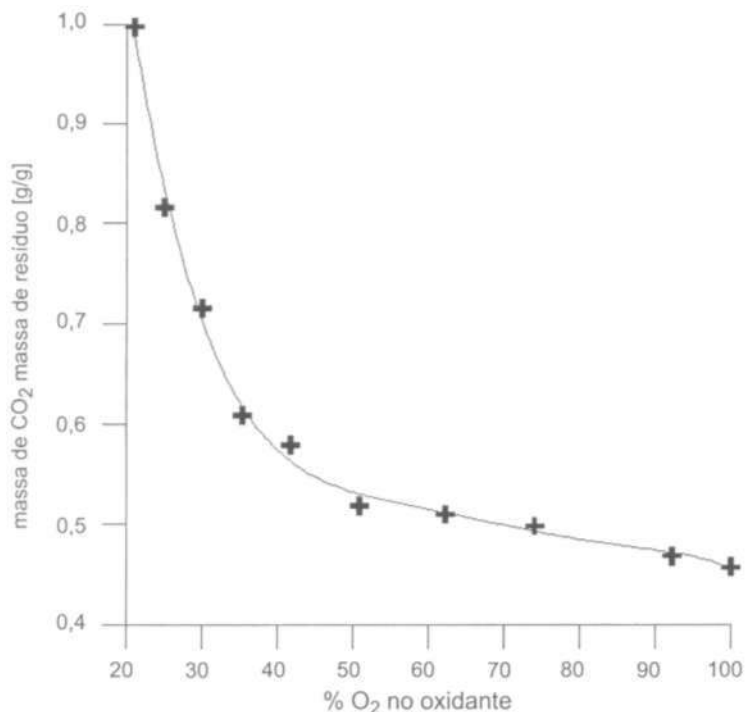


FIGURA 33 - Emissão normalizada de  $\text{CO}_2$  em razão da porcentagem de  $\text{O}_2$  oxidante durante a incineração de resíduos aquosos.

## HIDROCARBONETOS NÃO-QUEIMADOS

Os hidrocarbonetos não-queimados, designados por UHC (*Unburned Hydrocarbons* na literatura inglesa), incluem parte do combustível em fase gasosa ou na forma de gotículas (combustíveis

líquidos), bem como os produtos da degradação térmica do combustível primário em hidrocarbonetos de menor peso molecular (exemplos: metano e acetileno), que são descarregados para a atmosfera sem sofrer oxidação completa (Lefebvre, 1983). Em geral, a concentração de UHC nos produtos de combustão está associada com a capacidade de mistura entre os reagentes e o tempo de residência da câmara. Bahr (1972) mostrou que a emissão de CO e de UHC segue o mesmo comportamento em relação à eficiência de combustão, e as atitudes tomadas para o controle da emissão do CO afetam da mesma maneira a emissão do UHC. A relação entre as emissões em massa desses poluentes e a eficiência de combustão pode ser estimada pela equação (5.13).

$$1 - \eta_c = (\text{UHC} + 0.232 \text{ CO}) \cdot 10^{-3}. \quad (5.12)$$

Assim, os comentários feitos sobre como minimizar a emissão de CO também são pertinentes à emissão de UHC. O grande desafio tecnológico é conciliar a emissão desses dois poluentes com a emissão de  $\text{NO}_x$ , pois os parâmetros que influenciam a emissão dos três poluentes atuam de forma divergente. A Figura 34 apresenta o comportamento qualitativo típico das emissões de  $\text{NO}_x$ , CO e UHC em operações com turbinas a gás.

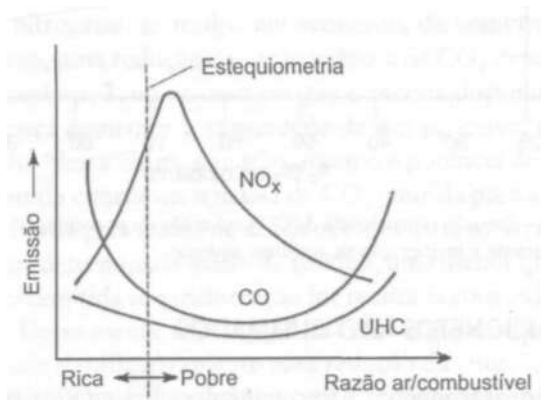


FIGURA 34 - Comportamento qualitativo entre as emissões de  $\text{NO}_x$ , CO e UHC.

## DIOXINAS E FURANOS

### Definições

Dioxinas são membros de uma família de compostos orgânicos conhecidos quimicamente como dibenzo-p-dioxinas. Essa família contém três núcleos anelares que consistem de dois anéis benzênicos interconectados por um par de átomos de oxigênio. A fórmula estrutural do núcleo dioxina e a convenção usada na numeração das posições dos átomos de cloro são mostradas na FIGURA 35. Usualmente o termo *dioxina* refere-se aos compostos clorados das dibenzo-p-dioxinas cuja sigla é PCDD (*polychlorinated dibenzo-p-dioxins*). De um a oito átomos de cloro podem ocorrer nas posições do núcleo dioxina, resultando em 75 tipos de dioxinas (Dempsey & Oppelt, 1993; Assunção & Pesquero, 1999; Araújo & Silva, 2000).

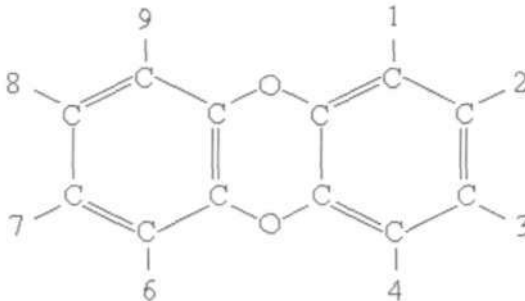


FIGURA 35 - Fórmula estrutural do núcleo dioxina.

Furanos são membros de uma família de compostos conhecidos como dibenzofuranos. Os furanos têm estrutura parecida com a das dioxinas, porém os anéis benzênicos são unidos apenas por um átomo de oxigênio. A fórmula estrutural do núcleo furano e a convenção usada nas posições dos átomos de cloro são mostradas na Figura 36. Usualmente o termo furano designa os compostos



clorados dos dibenzofuranos cuja sigla é PCDF (*polychlorinated dibenzofurans*). Aqui também podem ocorrer de um a oito átomos de cloro nas posições do núcleo furano. Como o núcleo é não-simétrico, contrário ao caso das dioxinas, podem ocorrer 135 tipos de furanos (*ibidem*).

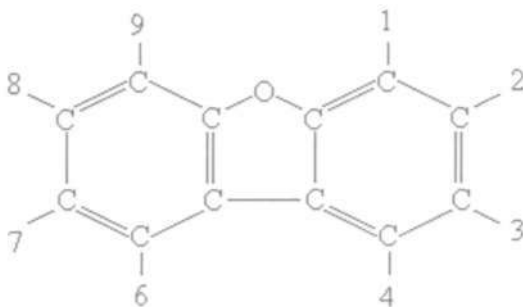


FIGURA 36 - Fórmula estrutural do núcleo furano.

Os isômeros de dioxinas e furanos com substituições de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 são os de maior interesse, pela toxicidade, estabilidade e persistência. A Figura 37 mostra a 2,3,7,8 tetracloro dibenzo-p-dioxina (TCDD) e o 2,3,7,8 tetracloro dibenzofurano (TCDF).

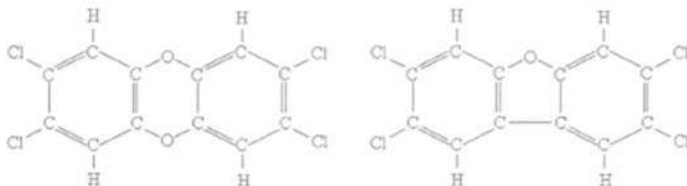


FIGURA 37 - 2,3,7,8 TCDD e 2,3,7,8 TCDF.

Ao longo das últimas três décadas, muitos estudos foram realizados para elucidar os efeitos tóxicos das dioxinas e furanos, especialmente da 2,3,7,8 TCDD, o mais tóxico composto de todos (Fingerhut et al., 1991; Assunção & Pesquero, 1999). Esse composto pode provocar câncer e efeitos na reprodução de animais de laboratório, mesmo em doses mínimas. Contudo, os danos da 2,3,7,8 TCDD nos seres humanos ainda são objeto de estudo, não havendo conclusão definitiva sobre o assunto. Estudos conduzidos com cerca de 5.000 trabalhadores de 12 plantas químicas nos Estados Unidos, que produziam produtos contaminados com TCDD, não encontraram um aumento significativo em casos de câncer para o grupo (Dempsey & Oppelt, 1993).

Para definir um potencial de risco, a Agência de Proteção Ambiental americana classificava, até 1993, a 2,3,7,8 TCDD como um cancerígeno tipo B2 (Dempsey & Oppelt, 1993). Não há evidência de que isso tenha sido mudado até o presente. A B2 é uma das cinco categorias que a EPA usa para agrupar o peso da evidência de um produto químico produzir câncer em seres humanos. Os produtos na categoria B2 são caracterizados como aqueles para os quais "a evidência de serem cancerígenos, com base em estudos com animais, é suficiente, mas não há evidência adequada ou não há dados a partir de estudos epidemiológicos" (Dempsey & Oppelt, 1993).

### Toxicidade equivalente

Com a finalidade de classificar os riscos dos compostos das famílias das dibenzo-p-dioxinas e dos dibenzofuranos clorados (CDDs e CDFs, respectivamente), a EPA adotou, em 1987, um procedimento para estimar os riscos de misturas complexas contendo CDDs e CDFs em adição à 2,3,7,8 TCDD (Environmental Protection Agency, 1989; Dempsey & Oppelt, 1993). Esse procedimento baseou-se em Fatores de Toxicidade Equivalente (TEFs - *Toxicity Equivalence Factors*) que permitem a conversão de qualquer concentração de um CDD ou CDF em uma concentração equivalente de 2,3,7,8 TCDD ou Equivalentes de Toxicidade (TEQ - *Toxicity Equivalents*). Em 1989, a EPA revisou o procedimento, adotando os Fatores Internacionais de Toxicidade Equiva-

lente (I-TEF/89 -*International Toxicity Equivalence Factors/89*), os quais são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Fatores Internacionais de Toxicidade Equivalente (I-TEFs/89) (Dempsey & Oppelt, 1993)

Composto	I-TEFs/89
MonoCDDs, DiCDDs e TriCDDs	0
2,3,7,8 TCDD	1
Outras TCDDs	0
1,2,3,7,8 PeCDD	0,5
Outras PeCDDs	0
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,1
Outras HxCDDs	0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,1
Outras HpCDDs	0
OCDD	0,001
MonoCDFs, DiCDFs e TriCDFs	0
2,3,7,8 TCDF	0,1
Outros TCDFs	0
1,2,3,7,8 PeCDF	0,05
2,3,4,7,8 PeCDF	0,5
Outros PeCDFs	0
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,1
Composto	I-TEFs/89
Outros HxCDFs	0
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01
Outros HpCDFs	0
OCDF	0,001

T: tetra; Pe: penta; Hx: hexa; Hp: hepta; O: octa.

Como pode ser observado na tabela, as toxicidades relativas de outros 209 congêneres de dioxinas e furanos variam de 0% a 50% da toxicidade da 2,3,7,8 TCDD. Assim, a toxicidade combinada de uma mistura contendo dioxinas e furanos é bastante dependente das porcentagens relativas dos isômeros que formam a mistura.

Exceto no que se refere à fabricação de padrões analíticos, não se produzem dioxinas e furanos intencionalmente para qualquer propósito. No entanto, esses compostos podem ocorrer como resíduos da fabricação de outros produtos químicos (como pesticidas) e como resultado de combustão incompleta ou da recombinação de produtos de combustão na queima de misturas contendo compostos orgânicos clorados.

### Dados experimentais

A EPA examinou as emissões de dioxinas e furanos em seis incineradores de resíduos industriais, cinco caldeiras, dois fornos de cimento e um forno de cal, todos usando resíduos classificados como perigosos como combustível (Dempsey & Oppelt, 1993). Dados também foram coletados na operação de outros quatro incineradores industriais, um queimando resíduos de pentaclorofenol (PCP - *pentachlorophenol*) e três queimando resíduos de bifenis policlorados (PCB - *polychlorinated biphenyls*). Em todos esses casos, os níveis de dioxinas e furanos foram não-detectáveis ou irrisórios.

Níveis elevados de 2,3,7,8 TCDD e outros tipos de dioxinas e furanos foram observados em incineradores de lixo municipal e hospitalar. Algumas vezes, esses níveis atingiram três ou quatro ordens de magnitude acima do observado em incineradores de resíduos industriais, caldeiras e fornos. Contudo, demonstrou-se que os níveis de dioxinas e furanos desses incineradores podem ser drasticamente reduzidos para valores aceitáveis pela combinação de boas práticas de combustão e de limpeza de gases.

As principais fontes de carbono para geração de dioxinas e furanos parecem ser estruturas gráficas deformadas e degeneradas (Altwicker et al., 1993; Ritter & Bozzelli, 1990, 1994; Huang & Buekens, 1996). Estruturas gráficas completamente ordenadas ou completamente amorfas não geram muitas quantidades desses

poluentes. Para o grafite regular, as quantidades de dioxinas e furanos geradas são quatro ordens de magnitude menores que para grafite deformado.

A reação básica de formação é a oxidação de microcristais de carbono. Em baixas temperaturas (abaixo de 700 °C), essa oxidação ocorre principalmente nas extremidades imperfeitas das camadas carbônicas, que formam sítios ativos para reação. Sem um catalisador, essa reação é um processo bastante lento. Vários óxidos metálicos catalisam a oxidação, entre eles os de cobre e ferro, formando estruturas anelares que incluem benzeno, fenol, bifenil, dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos. Os três últimos podem ser formados por acoplamento de estruturas anelares elementares dos dois primeiros, em um processo chamado reação de acoplamento de Ullmann. As estruturas de dioxinas e furanos podem ser diretamente formadas por oxidação da camada de carbono e subsequente degradação oxidativa dos excessos de anéis carbônicos.

A cloração dessas estruturas elementares ocorre concomitantemente ao processo de formação de anéis de dioxinas e furanos, sendo fortemente catalisada por alguns sais metálicos, especialmente aqueles de cobre (em todas as formas). Não só a reação de Ullmann de anéis elementares clorados é fortemente catalisada por cobre (Lee et al., 1996), como também as reações de descloração e decomposição. As reações que ocorrem dependem da temperatura. Temperaturas elevadas favorecem a decomposição.

As taxas líquidas de todas essas reações são discutidas a seguir. Para cada camada de grafite com aproximadamente 30 anéis (100 carbonos), correspondente a um conjunto de lâminas de 5 a 10 camadas de microcristais, uma estrutura aromática policlorada é formada. O restante é transformado em CO, CO<sub>2</sub> e aromáticos não clorados. Para aproximadamente 200 camadas, uma estrutura de dioxina ou furano é formada. Deve ser notado que a oxidação ocorre camada por camada, o que resulta no fato de que cada grafite regular, que contém  $5 \times 10^4$  anéis carbônicos regulares por camada, produz apenas uma pequena quantidade de aromáticos e uma quantidade menor ainda de dioxinas e furanos.

Metais como cobre, que catalisa todas as três reações que levam à formação de dioxinas e furanos, aumentam consideravelmente a

taxa de formação desses poluentes. O ferro tem um forte efeito catalítico nas reações de oxidação, mas um fraco efeito na cloração pelas reações do tipo de Ullmann. Outros metais têm efeito forte para um tipo de reação mas nenhum ou um fraco efeito para outras. Nenhum metal produz tantas dioxinas como o cobre e o ferro.

Dioxinas e furanos praticamente não existem em temperaturas superiores a 500 °C, porque são muito rapidamente destruídos. Os compostos são formados em temperaturas entre 250 e 300 °C, o que pode ocorrer mesmo em ambientes com temperaturas superiores a 500 °C, se houver ataque de oxigênio em partículas sólidas que são emanadas pelo sistema de combustão. No interior de partículas, as temperaturas são menores.

Há dados experimentais provando que um maior teor de cloro no combustível ou no resíduo não implica maiores teores de dioxinas e furanos nos produtos de combustão. Alguns desses dados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Teor de cloro no resíduo e taxas medidas/estimadas de dioxinas nos produtos de combustão para alguns processos de incineração ( $\mu\text{g I-TEQ}$ , em ar, por tonelada incinerada) (Dempsey & Oppelt, 1993)

Processo	Teor máximo de cloro no resíduo (%)	Dioxinas ( $\mu\text{g I-TEQ/t}$ )	
		Mínimo	Máximo
Incineração de resíduos hospitalares	7	800	5.000
Incineração de cabos de cobre	20	3,7	2.280
Incineração de madeira (com PCP)	1	25	500
Incineração de resíduos químicos sólidos	6	3.6	310
Incineração de lixo municipal	0,5	7	277
Incineração de resíduos líquidos e gasosos	5	4,4	222
Incineração de madeira (pintada)	1	5	100
Incineração de resíduos clorados	69	2.7	93
Incineração de madeira (limpa, seca)	1	13	28,5

Por tratar-se de um procedimento oneroso e pela dificuldade em verificar as emissões de dioxinas e furanos, a regra é realizar um bom controle da combustão pelo monitoramento das emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não-queimados (UHC) (Dempsey & Oppelt, 1993). Indiretamente, o controle das emissões das dioxinas e furanos também estará sendo realizado. O Conselho de Tecnologia Ambiental dos Estados Unidos propôs que se estabelecessem limites para emissões de CO (100 ppm) e hidrocarbonetos não-queimados (20 ppm) a fim de se garantir que emissões de dioxinas e furanos fiquem abaixo do valor limite requerido pela norma americana,  $0,12 \text{ ng.Nm}^{-3}$  corrigido para 7% de oxigênio livre. A norma européia estabelece  $0,1 \text{ ng.Nm}^{-3}$  para 11% de oxigênio livre.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTWICKER, E. R. Formation of Precursors to Chlorinated Dioxin/Furans under Heterogeneous Conditions. *Combustion and Flame*, v.88, p.349-68, 1993.
- ARAÚJO, S., SILVA, R. J. Dioxin and Furan Formation and Destruction in Rotary Kiln Used in Waste Co-Processing. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS, *Anais...* 2000.
- ASSUNÇÃO, J. V., PESQUERO, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. *Revista de Saúde Pública*, v.33, n.5, p.523-30, 1999.
- BABCOCK AND WILCOX COMPANY. *Steam, Its Generation and Use*. Local: The Babcock and Wilcox Company, 1975.
- BAHR, D. W. Control and Reduction of Aircraft Turbine Engine Exhaust Emissions. In: CORNELIUS, W., AGNEW, W. G. (Ed.) *Emissions from Continuous Combustion Systems*. New York: Plenum, 1972. p.345-72.
- BAILIE, R.C. *Energy Conversion Engineering*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- BALLESTER, J. M., DOPAZO, C. Experimental Study of the Influence of Atomization Characteristic on Combustion of Heavy Oil. *Combustion Science and Technology*, v.103. p.235-63, 1994.
- BALLESTER, J. M. et al. Investigation of Low-Strategies for Natural Gas Combustion. *Fuel*, v.76, n.5, p.435-46, 1997.
- BARREIROS, A. et al. Predictions of Near Burner Region and Measurements of NO<sub>x</sub> and Particulate Emissions in Heavy Fuel Oil Spray Flames. *Combustion and Flame*, v.92, p.231-40, 1993.



- BLAUWERS, J., SMETS, B., PEETERS, J. Mechanism of "Prompt" NO Formation in Hydrocarbon Flames. *Proc. of the Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, p. 1055-71, 1977.
- BONTURI, S. et al. NO<sub>x</sub> Formation in Counter-Flow Opposed - Jet Diffusion CH<sub>4</sub>/air Flames. *Combustion Science and Technology*, v.121, p.217-33, 1996.
- BOWMAN, C. T. Kinetics of Nitric Oxide Formation in Combustion Processes. *Proc. of the Fourteenth Symposium (International) on Combustion*, p.729-38, 1973.
- BRADLEY, D. et al. Premixed Turbulent Flame Instability and NO Formation in a Lean - Burn Swirl Burner. *Combustion and Flame*, v.115, p.515-38, 1998.
- BRENCHLEY, D. L., TURLEY, C. D., YARMAC, R. F. *Industrial Source Sampling*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Publishers Inc., 1980.
- CARVALHO, J. A. *Investigation of the Characteristics of a Coal Burning Rijke Type Pulsating Combustor*. Georgia, 1983. Thesis (Ph.D) - Georgia Institute of Technology, 1983.
- \_\_\_\_\_. Behavior of Solid Particles in Pulsating Flows. *Journal of Sound and Vibration*, v.185, n.4, p.581-93, 1995.
- \_\_\_\_\_. *Comunicação pessoal*. Consultoria para a Ultrafértil. Curitiba, 2000.
- CARVALHO, J. A., COUTO, H. S. Taxas de emissão de CO<sub>2</sub> nas unidades industriais da CST. *Relatório de Consultoria*, Companhia Siderúrgica de Tubarão, 1998.
- CARVALHO, J. A. et al. Combustion Characteristics of Unpulverized Coal under Pulsating and Nonpulsating Conditions. *Fuel*, v.66, n.1, p.4-8, 1987.
- \_\_\_\_\_. Definition of Heater Location to Drive Maximum Amplitude Acoustic Oscillations in a Rijke Tube. *Combustion and Flame*, v.76, **p.17-27, 1989**.
- \_\_\_\_\_. A Tropical Rainforest Clearing Experiment by Biomass Burning in the Manaus Region. *Atmospheric Environment*, v.29, p.2301-9, 1995.
- \_\_\_\_\_. Biomass Fire Consumption and Carbon Release Rates of Rainforest-clearing Experiments Conducted in Northern Mato Grosso, Brazil. *Journal of Geophysical Research*, v.106, n.D16, p.17877-87, 2001.
- CHEADAILLE, J., BRAUD, Y. *Measurement in Flames*. London: Edward Arnold, 1972.
- CHIGIER, N. *Energy, Combustion and Environment*. New York: McGraw-Hill, 1981.

- CHO, M. S. Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO<sub>x</sub> Removal. *Chemical Engineering Progress*, v.90, n.1, p.39-45, 1994.
- COMGÁS. *Gás natural - mais energia para o Vale do Paraíba*. São Paulo, 1997.
- CRUTZEN, P. J., ANDREAE, M. O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biochemical Cycles. *Science*, v.250,p.1669-78, 1990.
- DEMPSEY, C. R., OPPELT, E. T. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. *Air & Waste*, v.43, p.25-73, 1993.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 Update, EPA/625/3-89/016, NTIS PB 90-145756, 1989.
- EPA - Environmental Protection Agency. Emission Factors: External Combustion Sources, 1996.
- FEARNSIDE, P. M., LEAL, N., FERNANDES, F. M. Rainforest Burning and the Global Carbon Budget: Biomass, Combustion Efficiency, and Charcoal Formation in the Brazilian Amazon. *Journal of Geophysical Research*, v.98, n.9, p.16733-43, 1993.
- FENIMORE, C. P. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. *Proc. of the Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, p.373-80, 1971.
- FERREIRA M. A., CARVALHO, J. A. Performance Characteristics of an Experimental Rijke Type Pulsating Combustor. *Fuel*, v.69, p.684-9, 1990.
- FERREIRA, D. S. et al. Efeito das condições de oscilação em chamas confinadas pulsantes. In: 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2001a. (Trabalho submetido).
- \_\_\_\_\_. Efeito das condições de oscilação em chamas confinadas pulsantes. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2001, Uberlândia. *Anais...* Uberlândia, 2001b. p.272-81. (CD, Section of Energy and Thermal Systems).
- FINGERHUT, M. A. et al. Cancer Mortality in Workers Exposed to 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-Para-Dioxin. *The New England Journal of Medicine*, v.324, n.4, p.212-8, 1991.
- GARG, A. Trimming NO<sub>x</sub>. *Chemical Engineering*, p.122-9, 1992.
- GILL, W., CARVALHO, J. A., TRAVELHO, J. S. Relatório preliminar - Queimadores de Rasf. *Relatório de Consultoria*, Copene, 1988.
- GLARBORG, P. NO<sub>x</sub> Chemistry in Pulse Combustion. *Proc. of the Workshop in Pulsating Combustion and Its Applications*. Keynote Lecture C, Lund Institute of Technology, Sweden, Aug. 1993.

- GLARBORG, P., JOHNSSON J. E., DAM-JOHANSEN, K. Kinetic of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition. *Combustion and Flame*, v.99, p.523-32, 1994.
- GLASSMAN, I. *Combustion*. 2.ed. New York: Academic Press Inc., 1996.
- HALSTEAD, W. D. Gaseous Waste From Coal-Fired Power Station. In: BRADSHAW, A. D., SOUTHWOOD, R., WARNER, F. (Ed.) *The Treatment and Handling of Wastes*. Dordrecht, EUR: Kluwer Academy, 1992.
- HAYNES, B. S. The Oxidation of Hydrogen Cyanide in Fuel-Rich Flames. *Combustion and Flame*, v.28, p.113, 1977.
- HIGUCHI, N. Aboveground Biomass Estimate for Amazonian Tropical Moist Forests. *Memórias da Faculdade de Agricultura*, v.30, n.39, p.43-54, 1994.
- HOTTEL, H. C., WILLIAMS, G. C. Kinetic Studies in Stirred Reactors: Combustion of Carbon Monoxide and Propane. *Proc. of the Tenth Symposium (International) on Combustion*, p.111-21, 1965.
- HUANG, H., BUEKENS, A. De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, Proposal for a Mechanistic Scheme. *The Science of the Total Environment*, v.193, p.121-41, 1996.
- KENNEDY, I. R. *Acid Soil and Acid Rain*. England: Research Studies Press Ltd., 1986.
- KOCH, W. H., LICHT, W. New Design Approach Boots Cyclone Efficiency. *Chemical Engineering*, p.80-7, nov. 1977.
- LACAVA, P. T. *Investigação experimental do enriquecimento do ar na incineração de resíduos aquosos*. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.
- LACAVA, P. T., CARVALHO, J. A., MCQUAY, M. Q. Pulsating Combustion Characteristics of a Spray Flame in a Rijke Tube with Two Different Atomizers. *Fuel*, v.76, n.9, p.845-51, 1997.
- LACAVA, P. T. et al. Utilização de chamas enriquecidas na incineração de resíduos líquidos aquosos. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, 2000. 10p.
- \_\_\_\_\_. Controle da emissão de NO<sub>x</sub> através da injeção de NH<sub>3</sub> na incineração de resíduos aquosos operando com chama enriquecida. In: 16º CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2001. (Trabalho submetido).
- LAWN, C. J., GOODRIDGE, A. M. Matching the Combustion Equipment to the Boiler. In: LAWN, C. J. (Ed.) *Principles of Combustion Engineering for Boilers*. New York: Academic Press, 1987. p.1-60.

- LEE, C. W. et al. Effects of Copper Contamination on Dioxin Emissions from CFC Incineration. *Combustion Science and Technology*, v.116-117, p.455-78, 1996.
- LEEDS AND NORTHRUP Company. *Catálogo*, Thermomagnetic Oxygen Analyser 7863, 2000.
- LEFEBVRE, A. H. *Gas Turbine Combustion*. Bristol, PA: Taylor & Francis, 1983.
- LOPES, S. L. *Formação de poluentes em combustão de vapores amoniacaais*. Vitória, 1995. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo.
- LORA, E. E. S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000.
- LYONS, V. J. Fuel/Air Nonuniformity - Effect on Nitric Oxide Emissions. *AIAA Journal*, v.20, n.5, p.660-5, 1982.
- MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: Lewis Publisher, 1993.
- MARTINS, C. A. An Experimental Investigation of NO<sub>x</sub> Formation in a Rijke Type Pulse Combustor. In: V INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGIES AND COMBUSTION FOR A CLEAN ENVIRONMENT, 1999. Lisboa, 1999. 6p.
- MELO, G. F. Estudo do enriquecimento do ar de combustão com oxigênio em incineradores tipo forno rotativo. Guaratinguetá, 1997. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista.
- MILLER, J. A., BRANCH, M. C, KEE, R. J. A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *Combustion and Flame*, v.43, p.81, 1981.
- MILLER, J. A., BOWMAN, C. T. Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.15, p.287-338, **1989**.
- O'NEILL, P. *Environmental Chemistry*. London: Chapman & Hall, 1995.
- PERMA PURE PRODUCTS. *Catálogo PD-103*, Box 70, Oceanport, New Jersey 07757, USA, **1980**.
- PERRY R. E., CHILTON, C. H. (Ed.) *Chemical Engineers' Handbook*. Tokyo: McGraw-Hill Book Company, 1973.
- PFEFFERLE, L. D., CHURCHILL, S. W. NO<sub>x</sub> Production from the Combustion of Ethane Doped with Ammonia in a Thermally Stabilized Plug Flow Burner. *Combustion Science and Technology*, v.49, p.235-49, 1986.
- PHILLIPS, J. B. et al. Particulate Matter: Predicting Its Emission Rates. *Pollution Engineering Online*, July 1998. Disponível em: <[www.pollutionengineering.com](http://www.pollutionengineering.com)>. Acessado em 21.9.2000.

- PURI, I. K. Gaseous Pollutants. In: \_\_\_\_\_. (Ed.) *Environmental Implications of Combustion Processes*. CRC Press, 1993. p.33-70.
- RÖKKE, N. A., HUSTAD, J. E., SONJU, O. K. Scaling of Nitric Oxide Emissions Buoyancy-Dominated Hydrocarbon Turbulent-Jet Diffusion Flames. *Proc. of the Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, p.385-93, 1992.
- RITTER, E. R., BOZZELLI, J. W. Reactions of Chlorinated Benzenes in H<sub>2</sub> and in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures: Thermodynamic Implications on Pathways to Dioxin. *Combustion Science and Technology*, v.74, p.117-35, 1990.
- \_\_\_\_\_. Pathways to Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Partial Oxidation of Chlorinated Aromatics by OH Radical: Thermodynamic and Kinetic Insights. *Combustion Science and Technology*, v.101, p.153-69, 1994.
- ROSEMOUNT ANALYTICAL. *Manual de Instruções, Non-Dispersive Infrared Analyser Model 880A*, 1997.
- RUSSOMANO, V. H. *Introdução à administração de energia na indústria*. São Paulo: Edusp, 1987.
- SEVERYANIN, V. S. Application of Pulsating Combustion in Industrial Installations. *Proc. of the Symposium on Pulse Combustion Applications*. Battelle Columbus Laboratories, p.7.1-7.23, 1982.
- SINGER, J. G. (Ed.) *Combustion, Fossil Power Systems*. Windsor: Combustion Engineering Inc., 1981.
- SPLITHOFF, H. et al. Basic Effects on NO<sub>x</sub> Emissions in Air Staging and Reburning at a Bench-Scale Test Facility. *Fuel*, v.75, n.5, p.560-4, 1996.
- STEPHENS, R. D., CADLE, S. H. Remote-Sensing Measurements of Carbon Monoxide from On-road Vehicles. *Journal of Air Waste Management*, v.41, p.39-46, 1991.
- SYSKA, A. Low NO<sub>x</sub> Staged Air Recirculation Burner Undergoing Field Trials After Excellent Test Performance. *Industrial Heating*, v.60, p.40-3, 1993.
- TIME MAGAZINE, 8 nov. 1982.
- TORRES, E. A. et al. Pulsating Combustion of Palm Oil Fruit Bark. *Fuel*, v.71, n.3, p.257-61, 1992.
- TURNER, J. H. et al. Sizing and Costing of Fabric Filters. Part 1: Sizing Considerations. *Journal of the Air and Waste Management*, v.37, n.6, p.749-59, 1987.
- URNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. New York: McGraw-Hill, 2000.

- WARD, D. E., HARDY, C. C. Smoke Emissions from Wildland Fires. *Environment International*, v.17, n.18, 1991.
- WARK, K., WARNER, C. F. *Air Pollution - Its Origin and Control*. New York: Pub. IEP a Don-Donnelly, 1976.
- WESTBROOK, C. K., DRYER, F. L. Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.10, p.1-57, 1984.
- WILLIAMS, A. Fundamentals of Oil Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.2, n.3, p.167-79, 1976.
- WOOD, S. C. NO<sub>x</sub> Control. *Chemical Engineering Progress*, v.90, n.1, p.31-8, 1994.
- ZELDOVICH, Ya. B., SADOVNIKOV, P. Ya., FRANK-KAMENETSKII, D. A. *Oxidation of Nitrogen in Combustion*. Transl. by M. Shelef. Moscow-Leningrad: Academy of Sciences of USSR, Institute of Chemical Physics, 1947.

## SOBRE O LIVRO

*Formato:* 14 x 21 cm

*Mancha:* 23 x 43 paicas

*Tipologia:* Classical Garamond 10/13

*Papel:* Offset 75 g/m<sup>2</sup> (miolo)

Cartão Supremo 250 g/m<sup>2</sup> (capa)

*1- edição:* 2003

## EQUIPE DE REALIZAÇÃO

*Coordenação Geral*

Sidnei Simonelli

*Produção Gráfica*

Anderson Nobara

*Edição de Texto*

Nelson Luís Barbosa (Assistente Editorial)

Carlos Villarruel (Preparação de Original)

Ada Santos Seles e

Ana Luiza Couto (Revisão)

*Editoração Eletrônica*

Lourdes Guacira da Silva Simonelli (Supervisão)

Luís Carlos Gomes (Diagramação)

*João Andrade de Carvalho Jr.* é engenheiro de Infraestrutura Aeronáutica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica e Ph.D em Engenharia Aeroespacial pelo Georgia Institute of Technology. Foi pesquisador titular do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais até 1998 e atualmente é professor titular do Departamento de Energia da UNESP, Câmpus de Guaratinguetá-SP, e pesquisador nível 1A do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

*Pedro Teixeira Lacava* é engenheiro mecânico pela Faculdade de Engenharia da UNESP, Câmpus de Guaratinguetá-SP, mestre em Ciências pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e doutor em Engenharia Aeronáutica e Mecânica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Atualmente é professor adjunto da Divisão de Engenharia Aeronáutica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.



Os autores estudam os principais agentes causadores de poluição atmosférica presentes nos gases de combustão: o material particulado, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

Inicialmente, são discutidos os principais aspectos relativos à quantificação de cada um desses poluentes em gases de combustão. Em seguida, são apresentadas as características de cada um desses agentes, os métodos usuais de medida de suas concentrações quando lançados na atmosfera, bem como os meios e dispositivos empregados para reduzir essas concentrações. Também são enfocados o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), os hidrocarbonetos não queimados (UHC) e dioxinas e furanos.

UNESP  
Editora

