TESE
975

ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ

Estudo das Emissões de Poluentes Oriundos de Fábricas de Cimento Portland e sua Dispersão na Atmosfera

MARCIO DIMAS RAMOS

Itajubá, 18 de dezembro de 1997
MG - Brasil

ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Escola Federal de Engenharia
Biblioteca
ITAJUBÁ
BIM
de Itajubá - EFEI

ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES ORIUNDOS DE FÁBRICAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA DISPERSÃO NA ATMOSFERA

Autor: Márcio Dimas Ramos
Orientador: Rogério José da Silva
Co-orientador: Genésio José Menon

Itajubá, 18 de dezembro de 1997
MG - Brasil

CLASS. 504.3(043.2)
CUTT. R175e
TOMBO. 975

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA MAUÁ
EFEI - ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ

504.3
R175e

Ramos, Márcio Dimas
Estudo das Emissões de Poluentes Oriundos de Fábricas de Cimento Portland e sua Dispersão na Atmosfera / Márcio Dimas Ramos ; Orientado por Rogério José da Silva ; Co-orientador Genésio José Menon. — Itajubá : EFEI, 1997.
138p.

Dissertação (mestrado) - Escola Federal de Engenharia de Itajubá.

1. Poluição Atmosférica. 2. Poluentes. 3. Fornos Rotativos. 4. Incineração. 5. Dispersão Gaussiana. 6. Co-processamento. 7. Concentração de Poluentes.
I. Silva, Rogério José. II. Menon, Genésio José.

Bibliotecária: Márcia B.R. da Silva
CRB - 6 / 1039

ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Área de Conversão de Energia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES ORIUNDOS DE FÁBRICAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA DISPERSÃO NA ATMOSFERA

Autor: Márcio Dimas Ramos
Orientador: Rogério José da Silva
Co-orientador: Genésio José Menon

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DA EFEI, COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CONVERSÃO DE ENERGIA

Itajubá, 18 de dezembro de 1997
MG - Brasil

ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Área de Conversão de Energia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES ORIUNDOS DE FÁBRICAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA DISPERSÃO NA ATMOSFERA

Autor: Engº. Márcio Dimas Ramos

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Genésio José Menon

Prof. Dr. Marcos Pinotti Barbosa

Prof. Dr. Sebastião Varella

Itajubá, 18 de dezembro de 1997
MG - Brasil

À minha esposa Máris e meu filho Márcio Daniel

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a DEUS por me ter dado forças para atravessar este obstáculo, que apesar de difícil pôde ser vencido.

À CAPES pelo suporte financeiro, através da concessão de uma bolsa de estudos.

Aos funcionários das fábricas de cimento CAUÊ e ITAÚ por terem me ajudado, durante o período de estágio, no trabalho de busca de informações sobre o processo de produção de cimento e sobre o emprego de resíduos em fornos de clínquer.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica da EFEI, sempre atenciosos e prestativos, em especial o desenhista Messias que não mediu esforços quando solicitada sua ajuda.

Aos professores do curso de mestrado, cujos cursos foram de grande valor para minha formação, especialmente ao Professor Jerzi Tadeuz Sielawa.

Aos colegas Márcio, Vanisa, Vanderléia, Andréa, Itamar, Evandro, Mônica, e todos os outros colegas do curso de Mestrado pela convivência amiga.

Aos meus irmãos e familiares em geral, que sempre me apoiaram e incentivaram para atingir meus objetivos.

Aos meus orientadores, Professor Rogério José da Silva, pelo estímulo e pela orientação para que eu desenvolvesse este trabalho de forma integrada, e Professor Genésio José Menon pelo acompanhamento e pela ajuda durante todo o mestrado.

Finalmente, à Maris, que soube entender as ausências e dificuldades, e soube ser apoio durante toda a jornada.

RESUMO

Propõe-se neste trabalho apresentar os resultados de estudos de dispersão de poluentes na atmosfera. Para tanto, apresenta-se uma visão geral do que é poluição atmosférica, bem como a influência dos vários poluentes sobre a saúde humana.

Além disso, são mostradas características de incineração e também dos processos de fabricação de cimento Portland, e alguns cuidados para se fazer o co-processamento de resíduos industriais perigosos ou não-inertes, em fornos rotativos da indústria cimenteira.

Os níveis de emissões dos produtos perigosos nestes fornos são pequenos, devido às altas eficiências de destruição alcançadas no co-processamento. Mas as exigências Da legislação ambiental com relação às baixas concentrações de metais pesados e produtos organo-clorados no ar tornam o estudo da dispersão de poluentes na atmosfera de grande importância na avaliação prévia dos problemas ambientais de contaminação por esses produtos.

Assim, são apresentados conceitos e os métodos de obtenção de alguns parâmetros necessários para a utilização do modelo de dispersão Gaussiana.

Pode-se, portanto, estimar as concentrações máximas desses poluentes que, comparadas com a MEI - Máxima Exposição Individual, permitem avaliações sobre a possibilidade ou não do co-processamento de um determinado resíduo industrial ou de uma mistura de resíduos.

Palavras-chave: 1- Poluição Atmosférica 2- Poluentes
3- Fornos Rotativos 4- Incineração
5- Dispersão Gaussiana 6- Co-processamento
7- Concentração de Poluentes

ABSTRACT

The purpose of this work is present the results from studies about pollutant dispersion in the atmosphere. Thereby it is shown an overlook of atmospheric pollution, as well as its influence in the human health and the effects of its pollutants.

Besides this the Portland cement manufacture process and incineration characteristics are shown and also some cares to do the co-processing of dangerous and no-inerts industrial residues in cement industry rotary kilns.

The levels of dangerous products emissions in these kilns are small because of high efficiencies of destruction reached in the co-processing. But the exigencies in the environmental legislation in relation to low concentrations of heavy metals and organochlorinous products in the air become the pollutant dispersion study very important in the previous evaluation of the environmental problems of contamination by these products.

Thus, concepts and the methods of obtainment of some necessary parameters for the utilization of the Gaussian dispersion model are presented.

So, it can estimate the maximal concentrations of these pollutants which, compared with the Maximal Exposition Individual - MEI, permit evaluations about the possibility of the co-processing of a industrial determinate residue or a residual mix.

Keywords: 1- Atmospheric pollution 2- Pollutants
3- Rotary kiln 4- Incineration
5- Gaussian dispersion 6- Co-processing
7- Pollutants concentration

ÍNDICE

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Variáveis

1 – POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA 01

2 – INFLUÊNCIA DAS EMISSÕES DE POLUENTES NA SAÚDE HUMANA E NO MEIO AMBIENTE 08
2.1 – ÓXIDOS DE ENXOFRE (SO_X) E COMPOSTOS SULFUROSOS (H_2S) 10
2.2 – COMPOSTOS NITROGENADOS, ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_X) 13
2.3 – MONÓXIDO DE CARBONO (CO) 14
2.4 – DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) 15
2.5 – HIDROCARBONETOS (H_XC_Y) 18
2.6 – FLÚOR (F) 18
2.7 – OS CLOROFLUORCARBONOS (CFC) E A CAMADA DE OZÔNIO (O_3) 18
2.8 – MATERIAL PARTICULADO 20
2.9 – RESÍDUOS PERIGOSOS 21
2.9.1 – Antimônio 24
2.9.2 – Arsênio 25
2.9.3 – Bário 26
2.9.4 – Berílio 27
2.9.5 – Cádmio 28
2.9.6 – Cromo 29
2.9.7 – Chumbo 30
2.9.8 – Mercúrio 30
2.9.9 – Prata 31

3 – CARACTERÍSTICAS DA INCINERAÇÃO E DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER 33
3.1 – SISTEMA DE FORNO DE CLÍNQUER (CIMENTO) 34
3.1.1 – Fornos de Processo Via Úmida 38
3.1.2 – Fornos de Processo Via Seca 40
3.1.2.1 – Processo de Via Seca – Forno Longo 41
3.1.2.2 – Processo Via Seca – Fornos com Preaquecedor 41
3.1.2.3 – Processo Via Seca – Fornos com Precalcinador e Preaquecedor 43
3.1.3 – Fornos do Processo Semi-seco 45
3.2 – MANUSEIO DO CLÍNQUER 45
3.3 – TÉCNICAS DE ALIMENTAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS 45
3.4 – SISTEMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DE AR 48

4 – FORMAÇÃO DE POLUENTES 50
4.1 – DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE GASES CONSIDERANDO A QUEIMA DE ÓLEO COMBUSTÍVEL 53
4.2 – DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE GASES CONSIDERANDO A QUEIMA DE CARVÃO MINERAL, COQUE E UM BLEND DE SOLVENTES 57

4.3 – ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE POLUENTES ORIUNDOS DOS RESÍDUOS PERIGOSOS 66

5 – DISPERSÃO ATMOSFÉRICA 75
5.1 – CONSIDERAÇÕES METEOROLÓGICAS 75
5.2 – EFEITOS DIRETOS DA RADIAÇÃO SOLAR 76
5.3 – VARIAÇÕES ADIABÁTICAS DA TEMPERATURA 77
5.4 – ESTABILIDADE E INSTABILIDADE DA ATMOSFERA 78
5.4.1 – Estabilidade 78
5.4.2 – Instabilidade 79
5.5 – CLASSES DE ESTABILIDADE DE PASQUILL 81
5.6 – INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS 82
5.7 – A ATMOSFERA EM MOVIMENTO 84
5.8 – EFEITOS DA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE 85
5.9 – LOCAL DOS FLUXOS DO VENTO 86
5.10 – A IMPORTÂNCIA DOS MODELOS DE DISPERSÃO 89
5.11 – TEORIA DE DISPERSÃO 90
5.11.1 – Teoria Estatística (Gaussiana) 90

6 – RESULTADOS 103
6.1 - CÁLCULOS VARIANDO AS MANEIRAS DE SE CALCULAR OS COEFICIENTES DE DISPERSÃO HORIZONTAL E VERTICAL 104
6.2 - CÁLCULOS VARIANDO AS MANEIRAS DE SE CALCULAR ΔH 107
6.3 - CÁLCULOS LEVANDO EM CONSIDERAÇÃO A TOPOLOGIA DA REGIÃO 111

7 – CONCLUSÕES 131

8 – REFERÊNCIAS 134

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1.1 – Componentes Básicos da Poluição Atmosférica 01
Figura 1.2 – Diagrama em Blocos do Sistema de Poluição do Ar 03
Figura 2.1 – Efeito estufa. (Fonte: Pinheiro, 1992) 17
Figura 2.2 – Depósito de Resíduos Perigosos. Fonte: USEPA 22
Figura 3.1 – Forno Processo Via Úmida 40
Figura 3.2 – Forno do Processo Seco com Preaquecedor 43
Figura 3.3 – Forno do Processo Seco com Preaquecedor/Precalcinador 44
Figura 4.1 – Variação da Energia Livre de Gibbs para o Tolueno 71
Figura 4.2 – Gráfico do tempo de Residência em Função da Temperatura 73
Figura 5.1 – Diagrama Representativo da Distribuição da Radiação Solar 77
Figura 5.2 – Perfis de Temperatura 80
Figura 5.3 – Típica Variação Diurna de Temperatura Junto ao Solo 80
Figura 5.4 – Condições Normais de Movimento do Ar na Atmosfera 83
Figura 5.5 – Condição de Inversão Térmica 83
Figura 5.6 – Regiões de Movimentos da Atmosfera Acima da Superfície da Terra 85
Figura 5.7 – Vários Tipos e Modelos de Plumas Observados na Atmosfera 87
Figura 5.8 – Distorção do Fluxo do Vento Devido a Obstáculos Topográficos 88
Figura 5.9 – Circulação da Brisa do Mar 89
Figura 5.10 – Brisa do Mar e Aumento da Concentração no Nível da Terra 89
Figura 5.11 – Sistema de Coordenadas e Geometria Básica da Equação da Pluma Gaussiana 91
Figura 5.12 – Os Três Termos da Equação da Pluma Gaussiana 92
Figura 5.13 – Coeficiente de Dispersão Horizontal 98
Figura 5.14 – Coeficiente de Dispersão Vertical 99
Figura 6.1 – Resultados da Estimativa de Concentração Atmosférica dos Seguintes Metais Pesados: Antimônio, Arsênio, Bário e Cádmio 106
Figura 6.2 – Resultados da Estimativa de Concentração Atmosférica dos Seguintes Metais Pesados: Cromo Hexavalente, Chumbo, Mercúrio e Prata 107
Figura 6.3 – Resultados da Estimativa de Concentração Atmosférica dos Seguintes Metais Pesados: Antimônio, Arsênio, Bário e Cádmio, para a Classe C – Ligeiramente 110
Figura 6.4 – Resultados da Estimativa de Concentração Atmosférica dos Seguintes Metais Pesados: Cromo Hexavalente, Chumbo, Mercúrio e Prata, para a Classe C – Ligeiramente Instável, Considerando os Cálculos de ΔH, Comparando-os com os Limites para a MEI e Valores Reais, obtidos por Holcomb & Pedelty (1992) 110
Figura 6.5 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma 114
Figura 6.6 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma 115

Figura 6.7 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil-Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma 116
Figura 6.8 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma 117
Figura 6.9 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma 118
Figura 6.10 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma 119
Figura 6.11 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil-Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma 120
Figura 6.12 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma 121
Figura 6.13 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma 122
Figura 6.14 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma 123
Figura 6.15 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil-Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma 124
Figura 6.16 - Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma 125
Figura 6.17 - Topologia na Direção 1 128
Figura 6.18 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para os Fornos I 128
Figura 6.19 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para os Fornos II 128
Figura 6.20 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para os Fornos III 128
Figura 6.21 - Topologia na Direção 2 129
Figura 6.22 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno I 129
Figura 6.23 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno II 129
Figura 6.24 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno III 129
Figura 6.25 - Dispersão do Arsênio para o Forno I na Direção 1 Variando-se as Classes de Estabilidade 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Características de Fornos Rotativos de Produção de Clínquer 51
Tabela 4.2 – Características de Consumo de Calor nos Vários Processos de Produção de Clínquer 51
Tabela 4.3 – Composição Média do Cru 52
Tabela 4.4 – Composição Média do Cru Corrigido 52
Tabela 4.5 – Quantidade de CO_2 Formado na Calcinação 53
Tabela 4.6 – Composição Química do Óleo 7A e seu Poder Calorífico 53
Tabela 4.7 – Necessidade de Óleo 7A para a Produção de Clínquer 54
Tabela 4.8 – Quantidade de Moles por Segundo de Cada Elemento do Combustível 54
Tabela 4.9 – Vazões e Velocidades dos Gases na Saída das Chaminés dos Fornos I, II e III, para Reações Estequiométricas e com 2% de Excesso de O_2 Livre, para Óleo7A 57
Tabela 4.10 – Características do Carvão Mineral e do Coque de Petróleo Calcinado 57
Tabela 4.11 – Características do Blend de Resíduo 58
Tabela 4.12 – Quantidade estimada dos combustíveis a serem queimados por tonelada de clínquer em cada Forno Rotativo 58
Tabela 4.13 – Total em kmol por tonelada de clínquer de cada elemento para os Fornos I e II 63
Tabela 4.14 – Total em kmol/s de clínquer de cada elemento do Forno III 63
Tabela 4.15 – Total em kmo/s de cada elemento para os Fornos I, II e III 64
Tabela 4.16 – Vazões e Velocidades dos Gases na Saída das Chaminés dos Fornos I, II e III, para Reações com 2% de O_2 Livre nos Gases, para Carvão Mineral, Coque e um Blend de Solventes 66
Tabela 4.17 – Balanço de Massa para a Reação de Combustão do Tolueno 67
Tabela 4.18 – Coeficientes para o Cálculo do Calor Específico em Função da Temperatura, e Valores das Entalpias e Entropias de Formação para o Tolueno 70
Tabela 4.19 – Valores calculados para o grau de avanço da reação do Tolueno 71
Tabela 5.1 – Estimativa das Classes de Estabilidade 81
Tabela 5.2 – Níveis de Insolação Solar 81
Tabela 5.3 – Parâmetros Adimensionais que Variam com a Estabilidade Atmosférica para Correção da Velocidade do Vento 95
Tabela 5.4 – Coeficientes Utilizados para o Cálculo de ΔH Segundo a ASME e Briggs 96
Tabela 5.5 – Relação entre as Classes de Estabilidade de Pasquill-Gifford e o Gradiente Potencial de Temperatura 97
Tabela 5.6 – Classificação das Condições Meteorológicas 100
Tabela 5.7 – Coeficientes (c) e (d) Utilizados na Equação (5.10) 101
Tabela 5.8 – Coeficientes (a) e (b) Utilizados na Equação (5.11), em Função das Condições Meteorológicas e Distância X 101
Tabela 5.9 – Tabela dos Coeficientes das Equações (5.12), (5.13). (5.14) e (5.15) .. 102
Tabela 6.1 – Emissões de Metais Pesados em Testes de Queima de Resíduos 104
Tabela 6.2 – Resultados da Estimativa de Dispersão de Poluentes, Comparando às Concentrações Definidas para a MEI 105
Tabela 6.3 – Emissões de Metais Pesados em Testes de Queima de Resíduos 108

Tabela 6.4 – Resultados da Estimativa de Dispersão de Poluentes, Comparados às Concentrações Definidas para a MEI 108
Tabela 6.5 – Topologia da Região nas Direções 1 e 2 111
Tabela 6.6 – Valores de Emissões de Metais 112
Tabela 6.7 – Valores de Emissões de Metais em [mg/kg] 112
Tabela 6.8 – Valores de Metais Emitidos Pelo Forno I 112
Tabela 6.9 – Valores de Metais Emitidos Pelo Forno II 113
Tabela 6.10 – Valores de Metais Emitidos Pelo Forno III 113
Tabela 6.11 – Valore Estimados de Concentração para a Pior Condição de Dispersão para o Arsênio, Cádmio, Chumbo e Mercúrio Oriundos dos Fornos I, II e III, nas Direções 1 e 2; e Valores Permitidos pela MEI 127

LISTAS DE VARIÁVEIS

A - fator de Arrhenius
A_{ch} -área de saída dos gases da chaminé
Blend - mistura de resíduos
C - concentração
C_A - concentração final do elemento A
$C_{A,0}$ - concentração inicial do elemento A
CE - eficiência de combustão
$C_{energia}$ - consumo de energia
CFC - clorofluorcarbonos
CKD - pó de forno de cimento
CNTP - condições normais de temperatura e pressão
C_p - calor específico
d - diâmetro da chaminé
DRE - eficiência de destruição e remoção
E_A - energia de ativação
F - parâmetro de fluxo
g - aceleração da gravidade
$MM_{elemento}$ - massa molecular do elemento
N_{mol} - quantidade de moles
O_{2livre} - oxigênio livre
P - pressão
PCBs - Policlorado Bifenil
P_{cc} - poder calorífico do combustível
$P_{clinquer}$ - produção diária de clínquer
ppm - parte por milhão
Q - taxa de emissão
Qtd_{comb} - quantidade de combustível)
R - constante dos gases
RCRA - Resource Conservation and Recovery Act
SCEP - Study of Critical Environmental Problems
T_a - temperatura ambiente
T_S - temperatura na saída da chaminé
THC - hidrocarbonetos totais
TSCA - Toxic Substances Control Act
u - velocidade do vento
U.S.EPA - U.S. Environmental Protection Agency
v_S - velocidade de saída da chaminé
$V_{kms(base\ seca)}$ - vazão dos gases em kmol porsegundo na base seca
$V_{kms(base\ úmida)}$ - vazão dos gases em kmol porsegundo na base úmida
V_{SGch} - velocidade de saída dos gases da chaminé
$\%_{elemento}$ - porcentagem de cada elemento
$\%O_{2livre}$ - porcentagem de oxigênio livre
ν_i - números estequiométricos da reação
ε. - coordenada de uma reação
$\Delta G°$ - variação da energia livre de Gibbs

ΔH - variação de entalpia
ΛS - variação de entropia
σy - coeficiente de dispersão horizontal
σz - coeficiente de dispersão vertical
$\partial\theta/\partial z$ - Gradiente Potencial de Temperatura

CAPÍTULO 1

POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição atmosférica pode ser definida como uma condição na qual estão presentes substâncias em alta concentração, acima dos níveis ambientais normais, produzindo efeitos sobre o homem, fauna e flora, entre outros.

Por "substâncias" entendemos qualquer elemento químico natural ou de origem antropogênica, ou compostos que possam ser transportados através da atmosfera. Essas substâncias podem existir na atmosfera sob a forma de gases, líquidos ou partículas sólidas. Nessa definição, inclui-se qualquer substância, quer nociva ou benigna. Contudo, usando o termo "efeito considerável", genericamente está se limitando ou atentando apenas para as substâncias que causam efeitos indesejáveis.

O problema da poluição atmosférica pode ser simplesmente definido como um sistema que consiste de três componentes básicos, conforme apresentado na Figura (1.1):

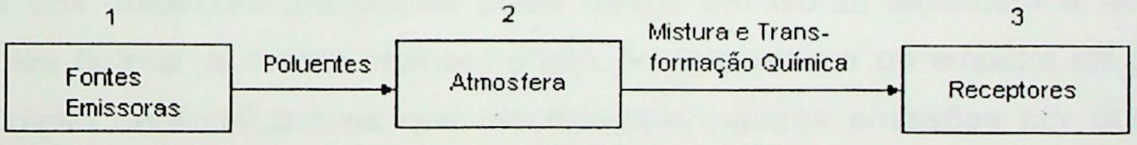


Figura 1.1 - Componentes Básicos da Poluição Atmosférica

O estudo deste sistema visa responder à pergunta: "Qual é o melhor caminho para combater a poluição atmosférica?". É claro que o combate da poluição atmosférica em grandes áreas povoadas do mundo requer um investimento econômico substancial e, talvez, mudanças no padrão de vida, bem como no uso de determinadas fontes de energia. É irreal falar da não poluição do ar; é impossível eliminar inteiramente todas as substâncias, de origem antropogênica ou não, que

são emitidas na atmosfera. Deve-se, portanto, buscar a redução de poluentes emitidos na atmosfera a um ponto tal que seus efeitos adversos sejam eliminados.

Muitos esforços têm sido desenvolvidos para formular uma estratégia coerente para o controle de poluição atmosférica, podendo ser demonstrados claramente com o relacionamento entre níveis de emissão e concentrações atmosféricas, e entre concentrações atmosféricas e efeitos adversos da poluição do ar (significativamente sobre a saúde humana). De fato, a falta de capacidade para associar efeitos à saúde com dosagens de poluentes tem sido um dos principais obstáculos no ganho de suporte público para o controle da poluição ambiental.

Geralmente a poluição do ar é vista como um fenômeno característico somente de grandes centros urbanos e regiões industrializadas, onde as concentrações podem alcançar níveis muito maiores do que aqueles normalmente verificados nas demais áreas. Contudo, este é um problema global, pois os poluentes acabam por ser dispersados por toda a atmosfera.

A poluição atmosférica tem fontes emissoras diversas, das quais as maiores são: (1) transportes em geral; (2) geração de eletricidade em usinas termoelétricas; (3) cinzas provenientes da queima de combustíveis diversos; (4) gases poluentes oriundos da queima de combustível doméstico e industrial; e (5) processos industriais em geral. Associadas às fontes emissoras estão as fontes de controle, que são dispositivos ou procedimentos operacionais, cuja função é prevenir que alguns dos poluentes produzidos pelas fontes emissoras alcancem a atmosfera. Controles típicos de fontes incluem o uso de dispositivos de limpeza de gases, a substituição de combustíveis que resultem em maiores emissões por outros que resultem em menores níveis de emissões e, mesmo, modificações do próprio processo.

Os poluentes são emitidos para a atmosfera por meios de transportes, diluição e transformações (químicas e físicas). A presença de poluentes pode ser detectada por instrumentos, animais, plantas ou outros materiais, e também por seres humanos. A detecção por esses vários sensores é manifestada por algumas respostas, bem como por irritação. Finalmente, como um resultado dessas respostas, fontes emissoras e seu controle podem ser modificados também através do sensoriamento remoto automático da concentração atmosférica ou através de pressão pública e subsequente legislação.

Considerem-se os elementos de um problema de poluição de ar para um particular ar dispersado. A Figura (1.2) apresenta em forma de diagrama em blocos os componentes do sistema. Cada bloco representa um dado processo na cadeia de eventos da formação de poluentes junto a fonte para a detecção de poluentes na atmosfera por receptores. As linhas tracejadas ilustram significativamente como as respostas tornam-se uma base para regulamentação de fontes emissoras e seus controles. Assim, tem-se indicado nesta Figura, os controles em ambos, fonte e receptores.

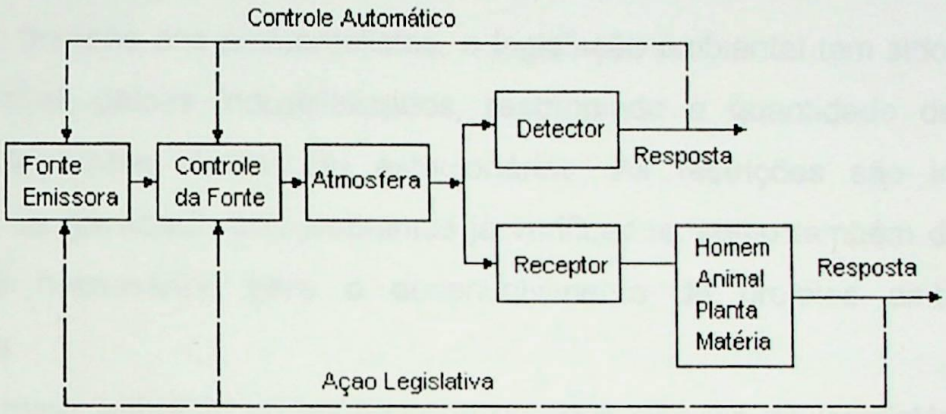


Figura 1.2 - Diagrama em Blocos do Sistema de Poluição do Ar

Três pontos no sistema de poluição de ar são necessários, pelo menos em princípio, para a ação de controle. Primeiro, como mencionado, o controle pode ser exercido na fonte emissora, resultando em menores quantidades emitidas, ou numa diferente distribuição de efluentes que possam alcançar a atmosfera ou numa alteração da distribuição de emissões espacial e temporal. Segundo, o controle pode ser dirigido para a atmosfera, por exemplo, pelos diversos fluxos de vento ou por imensa quantidade de descarga de calor para alterar a temperatura estrutural da atmosfera. Finalmente, o controle pode ser reservado aos receptores, como por exemplo, pelo extensivo uso de sistemas de filtros de ar condicionado ou, em caso extremo, pelo uso de máscaras de gás. Dos três, o controle nas fontes emissoras, não é somente o melhor possível, como também o mais prático. Em resumo, a melhor maneira de controlar a poluição atmosférica é impedir que os contaminantes sejam lançados na atmosfera (Seinfeld, 1986).

A maior causa da poluição do ar é a emissão de poluentes oriundos de sistemas de combustão que utilizam combustíveis fósseis. Esta poluição origina-se da combustão de óleo combustível, carvão mineral e gás natural em caldeiras e plantas industriais, bem como da queima de combustíveis leves em automóveis, caminhões e aeronaves. Em grandes complexos industriais e áreas urbanas, a deterioração do meio ambiente devido à poluição tem alcançado altos níveis, e as maiores cidades do mundo estão ameaçadas com asfixia. A deterioração ambiental em diversas regiões tem alcançado altas proporções, de maneira que o público afetado, em geral, tem exigido uma redução na emissão de poluentes na atmosfera e redução de seus efeitos.

Sob pressão dos ambientalistas, a legislação ambiental tem sido introduzida nos diferentes países industrializados, restringindo a quantidade de poluentes emitidos de fontes móveis ou estacionárias. As restrições são impostas na proporção da gravidade dos problemas já verificados, como também dos recursos financeiros necessários para o desenvolvimento de projetos ambientalmente adequados.

O meio ambiente em muitas das grandes cidades do Hemisfério Norte foi radicalmente melhorado simplesmente devido ao controle de queima doméstica de carvão mineral. O nível de nevoeiro e ar contaminado dos centros urbanos foi reduzido, o brilho do sol aumentado, pássaros e plantas têm ressurgido e a qualidade de vida melhorada. Nas grandes cidades do Oeste Norte-Americano, onde a fumaça de exaustão dos automóveis era a maior causa de poluição, a sua taxa de crescimento tem sido reduzida e, pode-se esperar um decréscimo, num futuro próximo. Alguns dos esforços iniciais destinados a reduzir os níveis de emissões de poluentes oriundos de automóveis resultaram num acréscimo da eficiência de combustão.

Entretanto, a crise de energia ocorrida a partir de 1973, devido a guerra no Oriente Médio, seguida pelo aumento no preço do petróleo cru ao seu quádruplo, enfatizou a necessidade de conservação de combustíveis fósseis. Desta maneira, novas soluções foram propostas para a melhoria da eficiência dos equipamentos de combustão, com redução significativa dos níveis das emissões de poluentes, e também da quantidade de combustível utilizado.

Em nossa sociedade tecnológica moderna, a combustão desempenha um importante papel, pois a mesma encontra-se em quase todos os setores da sociedade, tanto industrial como doméstico. A maior parte das formas de combustão envolvem a queima de combustíveis de origem fóssil, como o óleo, o gás e o carvão mineral. Devido às altas temperaturas associadas ao processo de combustão, é formado um número maior de produtos de combustão e de espécies de poluentes.

As emissões de diferentes sistemas de exaustão e de chaminés são constituídas principalmente de fase gasosa, com pequenas quantidades de material particulado mantido em suspensão. Os efluentes gasosos são constituídos de gases inertes, os quais passam direto pela câmara de combustão sem alteração, como também de produtos formados na combustão, combustíveis não queimados e oxidantes. O material particulado sólido que surge do combustível consiste de compostos metálicos e outros materiais, os quais não podem ser queimados, bem como de hidrocarbonetos, produtos de combustão incompleta. Assim, todos os gases e materiais emitidos por câmaras de combustão que alteram ou geram distúrbios ao equilíbrio natural do meio ambiente podem ser considerados como poluentes. O maior interesse é evitar danos à vida humana, à fauna e à flora, ou seja, não criar distúrbios artificiais ao ecossistema natural.

Danos ao ecossistema por poluentes podem ser devidos à alteração na concentração dos componentes do ar na atmosfera, além da deposição de particulados e espécies de reagentes químicos. Estes danos podem ser diretos, isto é, a alteração da vida pode ser causada por gases tóxicos, a asfixia de plantas vivas por material particulado, a corrosão de metais e a contaminação da água potável por agentes químicos. Além dessas consequências diretas da poluição, existem vários e igualmente severos efeitos indiretos, por exemplo, a formação de fumaça devido à reação fotoquímica, assim com a chuva ácida, juntamente com o aumento na formação de neblina devido ao material particulado. Quando o calor é liberado em grandes quantidades, a poluição térmica leva à alteração no gradiente de temperatura local, causando camadas de inversão térmica nas cidades, enquanto alterações relativamente pequenas na temperatura da água e ar, podem ser prejudiciais ao sistema sensitivo de temperatura do ser humano.

Poluentes podem surgir como produto de combustão e também como impurezas do combustível, os quais não são queimados durante o processo de

combustão. Hidrocarbonetos não queimados surgem da combustão incompleta de combustível, devido à operação de combustível rico em hidrocarbonetos ou à inadequada mistura de ar e combustível, assim como à formação de carbono durante o processo de combustão. Óxidos de nitrogênio são formados durante o processo de combustão, seja em decorrência das altas temperaturas de combustão, ou da presença de nitrogênio na composição química do combustível.

As quatro principais classes químicas de espécies de poluentes emitidos de fontes de combustão são: óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, compostos orgânicos (hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados) e os óxidos de enxofre. Como parte do processo de combustão, espécies de poluentes são formadas por reação química e subsequentes reações químicas podem também levá-las à destruição ou eliminação. A formação de monóxido de carbono, fuligem e outras espécies de poluentes, podem ser combinados dentro do sistema de combustão, minimizando as emissões destes poluentes pelo sistema. Com as temperaturas alcançadas na maioria das chamas, a presença de combustível com diferentes níveis de oxidantes, levam inevitavelmente à formação de alguns poluentes. Os altos níveis de concentração podem ser reduzidos mais adiante por reações químicas à medida que a temperatura é reduzida, levando à extinção de certas espécies, resultando em menores taxas de emissões.

A formação, o controle e a destruição de poluentes estão intimamente ligados ao processo de combustão. O objetivo geral da maximização da eficiência de combustão e a minimização de poluentes são conflitantes. Assim, a eficiência de combustão é maximizada para condições de mistura estequiométrica quando as maiores temperaturas desejam ser alcançadas. Essas altas temperaturas levam à formação de altos níveis de poluentes. A otimização só pode ser alcançada através de um controle muito cuidadoso da taxa de combustível e dos níveis de temperatura ao longo do sistema (Chigier, 1976).

Procura-se analisar neste trabalho o processo de geração de poluentes na produção de clínquer em fornos rotativos de fábricas de cimento Portland, atentando para a utilização de resíduos industriais como combustíveis secundários, em substituição parcial aos combustíveis fósseis tradicionais. Tal atividade, conhecida como co-processamento, permite a destruição térmica dos resíduos industriais, bem como o aproveitamento de seu poder calorífico no processo e de seus constituintes

como matéria-prima. A estimativa das concentrações finais dos poluentes emitidos, através de modelos de dispersão atmosférica, permite conhecer os limites máximos possíveis, dentro de parâmetros considerados seguros para a atividade de co-processamento.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DAS EMISSÕES DE POLUENTES NA SAÚDE HUMANA E NO MEIO AMBIENTE

Atualmente, a preocupação crescente com a saúde humana, sua alimentação e até os tipos de atividades prejudiciais ao seu bem estar, têm mudado o modo de pensar das pessoas, formando uma geração mais preocupada com a sua saúde e com um conjunto de fatores que a afetam.

A partir daí, houve uma maior preocupação com o ecossistema que nos cerca e com os modos de utilizá-lo sem causar danos ao mesmo, o que posteriormente se reverteria sobre os próprios seres humanos e sua saúde. Assim, hoje, as pessoas se preocupam com a camada de ozônio, com a elevação da temperatura da Terra e com a poluição, seja esta de origem industrial, atômica, humana ou automotiva.

São muitos os poluentes que resultam de operações e processos industriais. O organismo humano, os animais e os vegetais podem vir a ser gravemente afetados, caso a concentração desses poluentes no ar venha a ultrapassar certos limites de tolerância.

Na prática, não existe pretensão de se alcançar uma purificação total do ar, mas atingir um grau de pureza que não ofereça riscos à saúde humana e ao meio ambiente, nem a médio e nem a longo prazo.

Pesquisas quanto à suscetibilidade dos organismos à ação de poluentes têm sido e continuam sendo levadas a efeito por várias organizações de Saúde Pública e por higienistas em todo o mundo.

Diversas atividades do homem lançam no ar atmosférico quantidades consideráveis de poluentes gasosos e material particulado que podem causar danos aos seres vivos.

Diz-se que o ar atmosférico está poluído quando sofre alterações em sua composição natural por introdução de elemento estranho ou por desequilíbrio na

proporção de seus componentes, de maneira a causar prejuízos ambientais com danos à saúde e à economia.

O controle das emissões poluidoras deve ser feito através de medidas gerais, como, por exemplo, através do planejamento urbano, de modo a não concentrar poluentes e favorecer condições para sua dispersão. Também pode ser feito por meio de medidas específicas, por meio da análise de processos industriais, através do estudo de tecnologias mais apropriadas, de fontes alternativas de energia, de manutenção adequada dos equipamentos industriais e da instalação de equipamentos para retenção e/ou tratamento de gases poluentes.

Os vários poluentes gasosos e material particulado lançados simultaneamente no ar atmosférico, levam a um processo de degradação ambiental, cujos efeitos isolados são agravados devido às interações que ocorrem entre os poluentes, fenômeno conhecido como sinergismo (syn = com, ergos = trabalho; portanto: trabalho conjunto).

O material particulado é facilmente retido por diferentes métodos físicos e químicos nos seguintes equipamentos:

a) coletores gravitacionais - removem partículas sólidas grosseiras com diâmetro superior a 50μ, por ação da gravidade;
b) coletores ciclones - removem partículas sólidas com diâmetro superior a 10μ, por ação de força centrífuga;
c) filtros - indicados para a remoção de partículas sólidas com diâmetro inferior a 10μ, que são retidas ao atravessarem um material poroso;
d) precipitadores eletrostáticos - as partículas são carregadas eletricamente e a seguir coletadas por atração eletrostática. Este método remove partículas sólidas e líquidas com diâmetro inferior a 0,5μ, sendo muito usado em indústrias de cimento;
e) lavadores de gases - o material particulado é retirado do efluente por borrifos de água à alta pressão. Este método também pode ser usado na absorção de gases solúveis, como o dióxido de enxofre (SO_2).

O controle de emissões gasosas não é muito eficiente e depende do tipo do poluente a ser captado. Essas emissões são oriundas de processos físicos e

químicos, tais como:

a) combustão - consiste em completar a oxidação de combustíveis através da elevação de temperatura ou do uso de pós-queimadores;

b) absorção - através deste método processa-se a separação de gases poluentes por dissolução em líquidos solventes;

c) adsorção - o gás poluente é retido por adsorção à superfície de uma substância adsorvente, como o carvão ativado.

Os agentes poluidores atmosféricos são classificados quanto a sua origem em primários e secundários. Agente poluidor primário é aquele encontrado na atmosfera em sua forma original de emissão. São exemplos, os óxidos de carbono (CO_x) e a fuligem. Agente poluidor secundário é aquele que se origina de interações que ocorrem na atmosfera entre agentes poluidores primários. São exemplos, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ozônio (O_3) (Pinheiro, 1992).

A seguir, são apresentados alguns dos principais poluentes atmosféricos segundo suas características químicas.

2.1 - ÓXIDOS DE ENXOFRE (SO_X) e COMPOSTOS SULFUROSOS (H_2S)

Costuma-se designar por SO_X, misturas de SO_2 e SO_3 existentes na atmosfera, sendo o SO_2 a forma encontrada em maiores concentrações.

O dióxido de enxofre (SO_2) é originado, principalmente, da queima de óleo combustível e carvão mineral em usinas termoelétricas, fábricas diversas e veículos automotores.

Apresenta efeito altamente irritante no trato respiratório e no tecido conjuntivo dos olhos. As plantas são também muito sensíveis ao dióxido de enxofre (SO_2), sofrendo alterações na fotossíntese em doses inferiores àquelas prejudiciais ao homem. Há o aparecimento de lesões nas folhas dos vegetais quando as concentrações do poluente são elevadas. Este poluente também causa danos aos materiais de origem calcária (mármore, cimento, etc.).

O gás sulfídrico (H_2S) origina-se na decomposição anaeróbia de matéria orgânica, como a que ocorre em rios altamente poluídos por esgoto, podendo ser

oxidado a dióxido de enxofre (SO_2), contribuindo como fonte de emissão deste poluente.

O dióxido de enxofre (SO_2), através de reação fotoquímica, pode ser transformado em trióxido de enxofre (SO_3), que, na presença de vapor de água do ar atmosférico, pode ser transformado em ácido sulfúrico (H_2SO_4), cuja ação química corrosiva é verificada em metais e condutores elétricos. No homem, pode provocar danos irreversíveis ao trato respiratório, e nos vegetais, lesões em suas folhas (Pinheiro, 1992).

Anidrido sulfuroso é um gás incolor, não inflamável, que se forma durante a combustão de combustíveis fósseis, como o carvão e o óleo combustível, sendo um problema nas siderúrgicas e centrais termelétricas, pois é um gás tóxico que deve ser removido e tratado.

O enxofre se encontra na forma de pirita (sulfureto de ferro) presente no carvão mineral. O processo de refinação do petróleo retém a maior parte do enxofre, de modo que o teor do mesmo no óleo combustível residual chega a atingir, de quatro a seis vezes o do óleo combustível bruto. O gás natural de poços de petróleo contém, em geral, teor muito baixo de enxofre (Guimarães apud Rocha, 1994).

Deve-se fazer uma distinção entre os teores máximos admissíveis de SO_2 no interior da indústria, onde trabalham operários, com aqueles verificados nas circunvizinhanças da indústria, isto é, até onde os gases tóxicos que saem das chaminés podem chegar por dispersão, poluindo a atmosfera.

A partir de uma concentração da ordem de 0,5 ppm de SO_2 , pode-se sentir o odor irritante típico deste poluente. Uma concentração de SO_2 da ordem de 0,03 a 0,11 ppm (80 a 275 $\mu g/Nm^3$), em média a cada 24 horas, pode provocar doenças crônicas e mesmo agudas das vias respiratórias. Teores de 0,20 a 0,40 ppm (500 a 1000 $\mu g/m^3$) podem desencadear, em prazos maiores ou menores, processos de desenlace fatal (Macintyre, 1990).

Os gases anidrido sulfuroso e óxidos de nitrogênio transformam-se, através de reações químicas, em ácido sulfúrico, nitroso e nítrico, os quais dissolvidos e diluídos na água, precipitam-se sob a forma de chuvas ácidas.

As emissões de SO_X do forno entram no meio ambiente como componentes da chuva ácida ou como produtos sólidos, os quais serão componentes do que é

conhecida como deposição seca. Estas pequenas partículas são geralmente de diâmetros inferiores a 2,5 μm. Sendo assim, são classificadas como partículas inaláveis (PM10) (Greer, 1989).

Os efeitos nocivos da chuva ácida e seus precursores estão ainda sendo estudados e discutidos. Esses efeitos podem incluir danos a vários sistemas naturais e a objetos feitos pelo homem. Em altas concentrações, sabe-se que as partículas inaláveis afetam a visibilidade, saúde humana, conforto pessoal, saúde vegetal e fatores de ordem econômica.

O SO_2 pode reagir com partículas metálicas, vapor d'água e oxidantes atmosféricos, formando sulfatos que se dispersam sob a forma de aerossóis e se precipitam constituindo a chuva ácida. Os sulfatos acarretam danos sérios aos pulmões, temendo-se processos inflamatórios para taxas acima das toleradas. Podem causar danos à vegetação a partir de 0,3 ppm e, em alguns vegetais, até mesmo a partir de 0,1 ppm. Uma exposição prolongada ocasiona corrosão em metais, deterioração de tintas e tecidos e acidificação do solo, das águas de rios e lagoas (Rocha, 1994).

As chuvas ácidas dizimam a fauna aquática, corroem edifícios e representam ameaça à saúde. A acidez das águas faz com que aumentem nelas a quantidade de alumínio, sendo que bastam 0,2 mg de alumínio por litro nas águas ácidas para ocasionar a morte dos peixes (Greer,1989).

Os óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), que se originam da queima de matéria orgânica em fontes fixas e móveis de energia, reagem com o vapor de água atmosférico produzindo os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (H_2NO_3).

Devido às correntes aéreas e regimes pluviais, essas nuvens ácidas podem ser deslocadas muitos quilômetros de seu ponto de origem, levando seus efeitos deletérios às regiões onde estes gases não são observados normalmente (Pinheiro, 1992).

A seguir, são apresentadas algumas consequências da acidificação no solo:

a) aceleração do rítmo da lixiviação de potássio, magnésio, cálcio e outros micronutrientes do solo fazendo diminuir a sua fertilidade;

b) aumento da concentração de alumínio, que causa danos às plantas e reduz sua disponibilidade em fosfato;

c) aumento da disseminação de sais de mercúrio, cádmio, chumbo e zinco.

2.2 - COMPOSTOS NITROGENADOS, ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_X)

Os óxidos de nitrogênio são uma combinação de nitrogênio e oxigênio que não aparece sob condições normais. Eles são produzidos em todos os processos de combustão em alta temperatura de chama e são altamente nocivos à saúde.

São normalmente designados como NO_X o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2), que são os mais importantes.

O monóxido de nitrogênio (NO) origina-se durante a queima de combustíveis em altas temperaturas e sua principal fonte de emissão são as descargas de veículos automotores e as usinas de energia que se utilizam de combustíveis fósseis.

Em decorrência da radiação solar, o monóxido de nitrogênio (NO) é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2), gás tóxico quando presente em altas concentrações, que atua nas vias respiratórias, induzindo o aparecimento de moléstias no homem como asma, bronquite, enfisema e câncer pulmonar. Quando na corrente sanguínea, o dióxido de nitrogênio (NO_2) prejudica o transporte de oxigênio pela hemoglobina.

Nas plantas, o dióxido de nitrogênio (NO_2) provoca uma diminuição na atividade fotossintética. Nos materiais, seus efeitos são verificados pelo ataque químico às pinturas (Pinheiro, 1992).

As concentrações de dióxido de nitrogênio são geralmente menores que as concentrações de NO, sendo que, na maioria dos casos, a emissão de NO_2 corresponde a aproximadamente 5% do total da emissão de NO_X, porém, gradualmente, o NO se combina com o oxigênio atmosférico para formar o NO_2 (Rocha, 1994).

O NO_2, por sua vez, reage com os hidrocarbonetos e o ozônio na presença da luz solar, produzindo "smog" e certos compostos que possuem efeitos tóxicos que irritam os olhos e prejudicam seriamente as vias respiratórias, os brônquios e

os alvéolos pulmonares, causando também danos aos vegetais, tais como queda de folhas e diminuição do nível da produção, como já constatado em plantações norte-americanas e da Europa Oriental.

O smog fotoquímico caracteriza-se pela formação de névoa química em dias ensolarados e com poucas correntes de vento, prejudicando a visibilidade atmosférica.

O fenômeno tem início com a reação fotoquímica de dissociação do dióxido de nitrogênio (NO_2) seguida por oxidação dos hidrocarbonetos com a produção de ozônio (O_3) (Pinheirc, 1992).

Da oxidação parcial dos hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos são formados os aldeídos.

As emissões de NO são convertidas quase na sua totalidade em NO_2 na atmosfera. O NO_2 pode então se tornar parte da chuva ácida ou da deposição seca, e ter um destino similar àquele descrito previamente para as emissões de SO_2. O NO_2 afeta diretamente a visibilidade devido a sua cor marrom e pode afetar adversamente vários materiais, tais como borracha e plásticos (Greer, 1989).

2.3 - MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

O monóxido de carbono (CO) origina-se da queima incompleta de combustíveis fósseis devido ao trabalho dos sistemas de queimas em diferentes regimes de operações. Sua principal fonte de emissão são os veículos automotores, sendo os veículos automotivos à gasolina os responsáveis por cerca de 60% do total produzido de monóxido de carbono (CO). A maior parte das emissões ocorre, portanto, em áreas urbanas onde chega a haver concentrações de 10-15 ppm e até maiores, durante períodos de 8 horas diurnas (Rocha, 1994).

Caracteriza-se por ser um gás inodoro, incolor e altamente tóxico. Esta toxicidade deve-se à grande afinidade que o gás tem com a hemoglobina, proteína sanguínea responsável pelo transporte de oxigênio (O_2). O monóxido de carbono (CO) liga-se à hemoglobina originando a carboxiemoglobina, dificultando com isso o transporte de oxigênio pelo sangue, podendo ocasionar a morte de seres vivos por asfixia (Pinheiro, 1992).

O monóxido de carbono (CO), característico dos centros urbanos, é o mais abundante poluente atmosférico, altamente deletério em ambientes fechados, como túneis e garagens e apresenta os seguintes efeitos: dores de cabeça, desconforto, vertigens, diminuição de reflexos. Dependendo das suas concentrações, pode até ser fatal.

Entretanto seu baixo peso molecular permite que ele seja facilmente disperso na atmosfera, o que minimiza seus efeitos tóxicos.

Certos processos químicos e físicos que ocorrem durante a combustão também propiciam a formação do monóxido de carbono. Esses processos são complexos, pois eles dependem não só do composto que reage com o oxigênio, mas também das condições existentes na câmara de combustão.

A formação de CO está ligada a alguns fatores apresentados a seguir:

a) concentrações de oxigênio;

b) temperatura de chama;

c) tempo de permanência do gás em altas temperaturas;

d) turbulência na câmara de combustão.

Os padrões de qualidade do ar recomendados pela Portaria SEMA Nº 23 e pelo Decreto-lei nº 8468 do Estado de São Paulo estabelecem para o monóxido de carbono uma concentração máxima, em 8 horas, de 10.000 $\mu g/m^3$, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano; ou uma concentração máxima horária de 160 $\mu g/m^3$, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano (Macintyre, 1990).

2.4 - DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

É um gás incolor que absorve a radiação térmica, juntamente com o vapor d'água principalmente na faixa do infravermelho. Deixa passar a radiação solar sem muita interferência, mas absorve e reirradia grande parte da radiação emitida pela Terra.

Resulta da combustão do carbono quando há excesso de oxigênio. Não constitui propriamente um gás venenoso, entretanto o excesso de CO_2 em

ambientes confinados produz asfixia e, na atmosfera, ocasiona o chamado efeito estufa, que se apresenta com os seguintes graves inconvenientes:

a) Impede que o calor irradiado da Terra para a atmosfera se dissipe. Poderá, no futuro, vir a alterar as temperaturas de várias regiões da Terra, fundir geleiras e elevar o nível dos mares.

b) Altera o nível do ozônio (O_3) na atmosfera. Numa camada relativamente pequena, o ozônio impede que grande parte da radiação ultravioleta chegue até nós, o que, se ocorresse, ocasionaria danos nos seres humanos (câncer de pele, por exemplo). O ozônio é um gás tóxico, formado nas camadas baixas da atmosfera, quando emissões de hidrocarbonetos, como combustíveis não queimados totalmente, reagem na presença de radiação solar com produtos de combustão.

c) Aprisiona os raios infravermelhos emitidos pelo sol, aquecendo a Terra além do desejável.

O CO_2 é o resultado inevitável do processo de combustão. O SCEP (Study of Critical Environmental Problems) estimou que, em 1980, o CO_2 produzido com a combustão de combustíveis fósseis atingiu 26 bilhões de "toneladas métricas" (Rocha, 1994).

O dióxido de carbono (CO_2) é um componente natural do ar atmosférico cujas concentrações vêm sendo aumentadas pelas crescentes queimadas e uso de combustíveis fósseis.

Não sendo um gás tóxico, a não ser em concentrações muito elevadas, o aumento de sua concentração na atmosfera é prejudicial devido a suas propriedades de gás estufa.

Durante o dia a radiação solar passa através da atmosfera, indo aquecer o solo. À noite, esta energia calorífica recebida é irradiada para o espaço na forma de radiação infravermelha. Como o dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera absorve essas radiações, parte deste calor volta para a superfície da Terra, reaquecendo-a.

Este fenômeno natural contribui para a manutenção do equilíbrio térmico da Terra. Contudo, se houver um aumento da concentração deste gás na atmosfera, maior quantidade de radiação calorífica será absorvida, levando a um

aumento da temperatura do planeta conforme mostrado na Figura (2.1).

Antes da era industrial a taxa de gás carbônico (CO_2) presente na atmosfera era de 0,027%; em 1958 era de 0,030%; e em 1988, de 0,035%. Este aumento crescente fez com que a temperatura média da superfície do planeta sofresse alterações, variando de 14,33 °C para 15,26 °C entre o início e o fim da década de 1980 (Pinheiro, 1992).

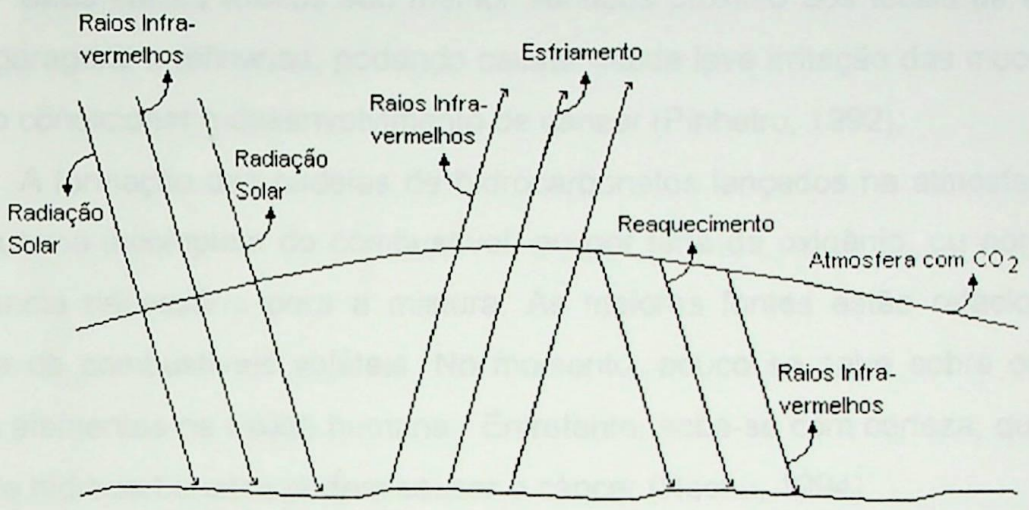


Figura 2.1 - Efeito estufa. (Fonte: Pinheiro, 1992)

Contribuem também para a ocorrência do fenômeno do efeito estufa, em cerca de 50%, outros gases, tais como: o gás metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_X) e clorofluorcarbonos (CFC).

Devido à influência que as massas oceânicas e os vegetais exercem sobre o gás carbônico (CO_2) presente na atmosfera, assim como pelo sinergismo dos efeitos dos gases do efeito estufa, é difícil prever com exatidão um significativo aumento de temperatura. Estima-se um aquecimento de 1,5°C a 4°C por volta do ano 2030, aumentando o nível oceânico de 0,2 m a 1,4 m, em diferentes regiões do planeta.

O aumento da temperatura do planeta acarretará um aumento do nível das águas oceânicas por expansão térmica das águas e degelo das geleiras, levando a problemas socioeconômicos e ecológicos, decorrentes de inundações de terras costeiras situadas ao nível do mar (Pinheiro, 1992).

2.5 - HIDROCARBONETOS (H_xC_y)

A importância dos hidrocarbonetos como poluentes atmosféricos deve-se a sua participação em reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, com a formação de agentes poluidores secundários.

Sua principal fonte de emissão são os veículos automotores, além das refinarias de petróleo e postos de gasolina.

Seus efeitos tóxicos são melhor sentidos próximo aos locais de emissão, como garagens e refinarias, podendo causar desde leve irritação das mucosas, ou mesmo condicionar o desenvolvimento de câncer (Pinheiro, 1992).

A formação das cadeias de hidrocarbonetos lançados na atmosfera se dá pela queima incompleta do combustível, ou por falta de oxigênio, ou por falta de turbulência necessária para a mistura. As maiores fontes estão relacionadas à queima de combustíveis voláteis. No momento, pouco se sabe sobre os efeitos destes elementos na saúde humana. Entretanto, sabe-se com certeza, que alguns tipos de hidrocarbonetos podem causar o câncer (Rocha, 1994).

2.6 - FLÚOR (F)

O flúor é lançado à atmosfera na forma de material particulado ou gás. Embora presente em concentrações inferiores à maioria dos outros poluentes, o flúor merece especial atenção devido a seus efeitos nocivos nas plantas e à indução de fluorose, alteração patogênica dos ossos nos animais, em virtude de ingestão de plantas com alto teor de flúor em suas fibras.

As indústrias de alumínio e de fertilizantes fosfatados contribuem com emissões deste poluente (Pinheiro, 1992).

2.7 - OS CLOROFLUORCARBONOS (CFC) E A CAMADA DE OZÔNIO (O_3)

Embora a ação benéfica do ozônio (O_3) seja sentida nas camadas atmosféricas superiores, como se verá posteriormente, nas camadas inferiores seus efeitos nocivos são sentidos pelas plantas e pelo homem.

O ozônio (O_3), presente na proximidade da superfície do solo, é um poluente secundário originado da reação do oxigênio atmosférico (O_2) com o oxigênio atômico (O), oriundo de reações fotoquímicas entre poluentes gasosos.

No homem, o ozônio (O_3) provoca irritação das vias respiratórias, porém nas plantas, atua inibindo a fotossíntese e causando lesões nas folhas. Seus danos em materiais são notados por alterações nas pinturas e deterioração dos objetos de borracha.

O ozônio (O_3) presente na atmosfera terrestre é responsável pela proteção dos seres vivos contra a ação nociva dos raios ultravioleta oriundos da radiação solar. É originado a partir de interações que ocorrem entre o oxigênio molecular (O_2) e a radiação ultravioleta. Essas interações liberam os átomos de oxigênio (O) que então, reagindo com o oxigênio molecular (O_2), levam à formação de ozônio (O_3).

Vários outros processos químicos ocorrem simultaneamente, quebrando a molécula de ozônio (O_3). Do equilíbrio entre os processos de síntese e degradação que ocorrem na atmosfera resulta uma faixa de concentração máxima de ozônio (O_3) situada na estratosfera, a uma altura média de 30km, conhecida como camada de ozônio.

Certos produtos industriais, como aparelhos de ar-condicionado e embalagens tipo aerossol, utilizam-se de substâncias químicas à base de clorofluorcarbonos (CFC), que destroem a camada de ozônio. Os clorofluorcarbonos são lançados na atmosfera na forma de aerossóis e, devido a sua alta estabilidade estrutural, atingem a estratosfera onde se desagregam, por ação dos raios ultravioleta, liberando o átomo de cloro (Cl), que então reage com o ozônio (O_3) produzindo óxido de cloro e oxigênio molecular.

A destruição da camada de ozônio resulta em um aumento na quantidade de radiação ultravioleta que chega à Terra, o que poderá acarretar aumento na incidência de câncer de pele, diminuição da produção agrícola e alterações no clima do planeta (Pinheiro, 1992).

Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Biblioteca MAUÁ BIM

2.8 - MATERIAL PARTICULADO

O material particulado é formado por partículas sólidas ou líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera, denominadas aerossóis.

Na atmosfera terrestre encontramos material particulado de origem natural, como poeiras oriundas de erupções vulcânicas, partículas do solo que são arrastadas pelo vento e o pólen das plantas.

A queima de madeira, carvão ou óleo lançam na atmosfera pequenas partículas de carbono na forma de fuligem. A fabricação de vários produtos, como aço e borracha, a construção civil, a descarga de veículos automotores, a indústria de fertilizantes, o uso de pesticidas e herbicidas e muitas outras atividades humanas contribuem com o lançamento de material particulado para a atmosfera.

Os aerossóis são nocivos aos seres vivos não só pelos seus efeitos tóxicos, devido às características químicas de certos poluentes, mas também pelos mecanismos físicos de obstrução, que podem agravar problemas pulmonares no homem e causar diminuição da fotossíntese nos vegetais.

O material particulado também provoca diminuição da visibilidade atmosférica, alterações na temperatura terrestre e deterioração de superfícies pintadas.

Esses materiais surgem nas câmaras de combustão e podem ser resultantes de materiais que não são combustíveis, materiais que podem ser queimados mas não o foram completamente, e materiais formados durante a combustão.

O material particulado pode ser depositado nas superfícies dentro do forno ou pode ser emitido com os gases de exaustão. Quase todos os combustíveis, como o óleo, formados de hidrocarbonetos possuem traços de metais, ou materiais sólidos que são queimados e passam através do forno como um elemento, ou mais geralmente, como um óxido metálico (Rocha, 1994).

O material particulado, não constituindo propriamente um elemento tóxico sistêmico, pode ser dividido em :

a) poeiras que produzem fibrose: silício, amianto;

b) poeiras inertes: carborundum, carvão;

c) poeiras que produzem reações alérgicas: pólen, serragem, resinas e muitas outras poeiras orgânicas;

d) pós irritantes: sais, ácidos, álcalis, fluoretos, cromatos;

e) bactérias e outros microorganismos.

Pela ação das chuvas, o material particulado é depositado no solo, assim como os gases poluentes solúveis, tal como o dióxido de enxofre (SO_2) e o dióxido de nitrogênio (NO_2), que, se levados para o solo, acabam por ser neutralizados.

O material particulado oriundo de combustíveis também pode ser perigoso como fonte de combustão, pois pode permanecer em suspensão, em grandes concentrações no ar.

2.9 - RESÍDUOS PERIGOSOS

À medida que aumenta o padrão de vida da sociedade, existe também um aumento na produção de resíduos criados pela mesma. Isto é verdade não somente nos países desenvolvidos, onde o problema chega a ser mais grave pelo volume gerado, mas também nos países em desenvolvimento. A capacidade da terra, água e ar de absorver estes resíduos é limitada. Rios envenenados, céu escurecido e terrenos poluídos são endêmicos para o mundo industrializado. Atualmente, existe uma resistência a esta tendência, juntamente com o início de esforços para gerar energéticos, revertendo a prática da disposição inadequada de resíduos.

Nos Estados Unidos, nos últimos quinze anos, os custos anuais com o controle de poluição cresceu de menos de 1% para em torno de 6%. Brunner (1993) afirmava no início da década que, no final do século, este valor dobraria. Neste estudo não foram incluídos os controles de poluição de automóveis ou o custo com a disposição de resíduos sólidos ou detritos municipais. Verifica-se, porém, hoje que tal previsão tende a se confirmar. O mais efetivo método de tratamento deste problema, dramaticamente ilustrado na Figura (2.2), é reduzir a quantidade de resíduos gerados. Na indústria, isto significa modificação no processo ou o estabelecimento de novos mercados para o fluxo gerado. No setor

público, a redução de resíduos é obtida através da separação na fonte, reciclagem e recuperação de recursos.

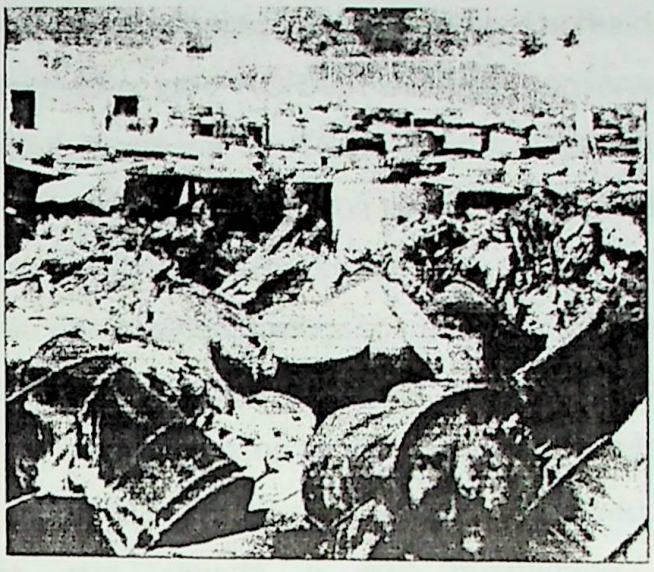


Figura 2.2 - Depósito de Resíduos Perigosos. Fonte: USEPA

A redução de resíduos é um objetivo que deverá ser atingido, levando-se em consideração as condições econômicas. À medida que aumentar o custo de disposição de resíduos, novos métodos de redução de resíduos se tornarão economicamente atrativos e serão implementados. Isto é difícil de imaginar, mas poderá chegar um dia em que haverá uma geração mínima de resíduos. Para um futuro previsível, apesar da prática de redução efetiva, haverá ainda centenas de milhões de toneladas de resíduos que deverão ser destruídos ou controlados para proteger a saúde pública e a sanidade do meio ambiente (Brunner, 1993).

O primeiro passo no controle de disposição de resíduos é o estabelecimento da definição de resíduos. Existem muitos tipos diferentes de resíduos, oriundos de todo o espectro industrial, agrícola, mineral e atividades domésticas. A maioria desses resíduos geralmente não constituem uma severa ameaça à vida. Muitos outros resíduos não inertes também não são ameaçadores à vida, se dispostos dentro do meio ambiente de maneira segura.

A prioridade maior na restauração do meio ambiente e sua manutenção de forma segura e sustentável é a disposição adequada de uma parcela considerável dos resíduos classificados como resíduos perigosos.

Nos Estados Unidos o termo resíduos perigosos tem uma definição

especifica regulamentada por lei. Portanto, no uso comum, este termo tende a incluir outros resíduos. A TSCA (Toxic Substances Control Act) controla os resíduos que contenham PCBs (Policlorado Bifenil); já a lei reguladora da área nuclear, trata de resíduos com conteúdos radioativos. Os resíduos discutidos aqui incluem resíduos designados pelo RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) e esses resíduos incluem os da TSCA inferior. Quando o termo "resíduos perigosos" é usado, os PCBs e os resíduos relacionados de TSCA inferior serão também incluídos nesta designação (Brunner, 1993).

A classificação dos resíduos perigosos é um dos fatores mais importantes na determinação das quantidades geradas de poluentes. Em geral, os pesquisadores na área ambiental e os órgãos governamentais responsáveis pelo monitoramento das emissões industriais definem os resíduos perigosos como qualquer substância que, devido a sua quantidade, concentração, ou características físicas ou químicas, possam provocar, ou contribuir significativamente, num aumento da mortandade; ou causar um incremento nas doenças irreversíveis; ou representar um perigo potencial para a saúde humana e o meio ambiente quando impropriamente tratados, estocados, transportados ou eliminados.

De uma forma mais especifica, a U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency), no seu RCRA - Resource Conservation and Recovery Act, define uma substância como sendo perigosa se esta possui qualquer uma das seguintes características abaixo:

1) Volatilidade: as substâncias voláteis são facilmente inflamáveis e queimam-se vigorosa e persistentemente. Como por exemplo, têm-se alguns líquidos voláteis, tais como solventes, cujos vapores podem ser queimados a temperaturas relativamente baixas.
2) Reatividade: as substâncias reativas são instáveis em condições normais. As mesmas podem provocar explosões e/ou liberar fumos, gases e vapores tóxicos quando misturadas com água.
3) Toxicidade: as substâncias tóxicas são aquelas prejudiciais ou fatais quando ingeridas ou absorvidas.

4) Corrosividade: as substâncias corrosivas incluem líquidos com pH menor do que 2 ou maior do que 12,5.

Embora as quatro características citadas acima forneçam parâmetros para considerar uma substância com sendo perigosa, a EPA mantém uma lista específica organizada em três categorias:

a) resíduos de fontes específicas;

b) resíduos genéricos;

c) resíduos químicos comerciais.

Os resíduos de fontes específicas incluem lamas e produtos residuais vindos de processos de produção em indústrias específicas tais como indústria petrolífera, química, etc. Os resíduos genéricos incluem resíduos vindos de processos industriais comuns, tais como solventes. A terceira categoria contém produtos químicos específicos como benzeno, mercúrio, tolueno, etc.

Nà legislação brasileira, o Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente definiu na Resolução Número 37, de 30 de dezembro de 1994, os tipos de resíduos considerados perigosos, e estabeleceu ao mesmo tempo as diretrizes referentes ao manuseio, comercialização, reciclagem e reaproveitamento dos mesmos.

A seguir são apresentados alguns elementos químicos constituintes de resíduos perigosos, juntamente com suas respectivas características.

2.9.1 - Antimônio

O antimônio é encontrado em níveis muito baixos em toda parte do meio ambiente. O solo geralmente contém concentrações muito baixas de antimônio (menor que 1ppm). Contudo, altas concentrações têm sido detectadas em locais onde se tenham resíduos perigosos e em locais de processamento de antimônio. Os alimentos contêm pequenas quantidades de antimônio: a concentração média de antimônio em carnes, vegetais e alimentos marinhos é da ordem de 0,2 a 1,1 ppb. Pessoas que trabalham em indústrias que processam minério de antimônio e

metais, ou produzem óxido de antimônio, podem ser expostas ao antimônio pela respiração, inalação de pó ou por contato pela pele (ATSDR, 1992).

O efeito primário da exposição crônica (longo tempo) ao antimônio em seres humanos é a nível respiratório do tipo inflamação dos pulmões devido à irritação causada pela inalação de poeira, alterações na função pulmonar, bronquites crônicas, enfisema crônico, tuberculose inativa, aderência e irritações. Outros efeitos notados em seres humanos expostos cronicamente ao antimônio pela inalação são os efeitos cardiovasculares (aumento da pressão sanguínea e danos aos músculos do coração) e desordens gastrointestinais (ATSDR, 1992).

2.9.2 - Arsênio

O arsênio é um elemento que ocorre naturalmente na crosta da terra, e que é usualmente encontrado combinado com outros elementos. O arsênio que combina com elementos como oxigênio, cloro e enxofre é referenciado como arsênio inorgânico; arsênio combinado com carbono e hidrogênio é referenciado com arsênio orgânico. Este sumário sobre o efeito para a saúde refere-se ao arsênio inorgânico e os compostos associados.

Existe uma clara evidência de que a exposição crônica de seres humanos ao arsênio inorgânico aumenta o risco de câncer. Estudos têm relatado que inalação de arsênio resulta em um aumento no risco de câncer do pulmão. Além disso, a ingestão de arsênio tem sido associada com o aumento do risco de câncer de pele, bexiga, fígado e pulmão. Não há informações disponíveis sobre o risco de câncer em seres humanos à exposição dérmica ao arsênio (U.S. EPA, 1995a).

A EPA classificou o arsênio inorgânico no Grupo A - Cancerígeno ao Ser Humano. Esta classificação foi baseada no aumento da incidência em seres humanos de câncer de pulmão, através da exposição à inalação e ao aumento no risco de câncer de pele, bexiga, fígado e pulmão através da exposição pela água de beber (U.S. EPA, 1995a).

Estudos realizados pela EPA obtiveram estimativas de unidade de risco de inalação razoavelmente boas, variando de $1,25x10^{-3}$ a $7,6x10^{-3}$ $(\mu g/Nm^3)^{-1}$. Usando a média geométrica desses dados, a EPA calculou uma unidade de risco de

inalação estimada de $4,29x10^{-3}$ $(\mu g/m^3)^{-1}$ (U.S. EPA, 1995a).

Estudos da exposição ao arsênio também mostraram excesso de risco de câncer de pulmão, o que foi relatado para a intensidade e duração de exposição e a duração do período de latência.

A EPA tem alta confiança na estimativa do risco de câncer por arsênio através da exposição por inalação, devido ao grande número de pessoas examinadas nesses estudos. A exposição avaliada incluiu a medição do ar e medição do arsênio urinário. A incidência do câncer de pulmão aumentou significativamente confirmando os valores esperados (U.S. EPA, 1995a).

Os primeiros efeitos notados em seres humanos devido à exposição crônica ao arsênio são sentidos na pele. A inalação tem resultado em irritação da pele e membranas mucosas (dermatites, conjuntivites, faringites e rinites). Não há informações disponíveis sobre efeitos em seres humanos para exposição dérmica crônica em baixo nível ao arsênio (ATSDR, 1993).

2.9.3 - Bário

O Bário é um elemento naturalmente encontrado na crosta terrestre, em nas rochas e minerais. A população em geral é exposta ao bário, através do consumo de água para beber e de alimentos, normalmente em baixos níveis. O Bário e seus compostos são usados em óleos, pintura automotiva, estabilizadores para plásticos (ATSDR, 1990).

Em experiência com animais em exposição crônica ao bário verificou-se um aumento na pressão sangüínea. Notaram-se, também, efeitos letais aos músculos, bem como fraqueza muscular, e efeitos neurológicos, incluindo dormência e comichão ao redor da boca e pescoço (ASTDR, 1990).

Para exposição oral ao bário, a EPA calculou uma dose-referência de 0,07 mg/kg/dia. Isto foi baseado em diversos estudos epidemiológicos que investigaram os efeitos de elevados níveis de bário em água de beber (U.S. EPA, 1995b).

A EPA tem calculado uma concentração provisória de referência para o bário de 0,0005 $\mu g/m^3$ (U.S. EPA,1994).

2.9.4 - Berílio

O berílio puro é um metal duro, cinzento, que não ocorre naturalmente. Entretanto, é encontrado como um elemento químico componente de certos tipos de rochas, carvão, óleo, solos e poeira vulcânica. Dois tipos de rochas minerais, bertrandita e berilo, são explorados comercialmente para a recuperação de berílio. O berílio é também encontrado combinado com outros elementos como fluoreto, cloro, enxofre, oxigênio e fósforo (ATSDR, 1993a).

Vários estudos em seres humanos têm investigado a relação entre a exposição ao berílio em trabalhadores e a morte por câncer do pulmão. Contudo, esses estudos são considerados inadequados, pois eles não levam em conta uma variedade de fatores que se misturam, como, por exemplo, o fumo, dentro da avaliação (U.S. EPA, 1995c).

Os compostos de berílio têm se mostrado causadores de câncer pulmonar, devido à exposição por inalação, em ratos e macacos (U.S. EPA, 1995c).

A EPA tem classificado o berílio no Grupo B2 - Provável cancerígeno para o ser humano. Esta classificação foi baseada em estudos com animais, mostrando um aumento no risco de tumores pulmonares e inadequada evidência no ser humano (U.S. EPA, 1995c).

A EPA estimou uma unidade de risco de inalação de $2,4 \times 10^{-3}$ $(\mu g/m^3)^{-1}$. Para estimar esta unidade de risco de câncer por inalação de berílio, a EPA usou o modelo de extrapolação de risco relativo, baseada em dados humanos (U.S. EPA, 1995c).

Este risco de câncer estimado foi baseado em um estudo epidemiológico tendo vários fatores misturados. A estimativa de níveis de exposição e duração são também incertos. A EPA calculou também uma unidade de risco de inalação estimado, baseada em vários estudos com animais, os quais resultaram em estimativa similar de risco; contudo, a qualidade dos estudos avaliados são pobres, isto é, eles foram conduzidos em um nível de dose simples ou grupos de controle falhos.

O maior efeito no ser humano da exposição de inalação crônica ao berílio é a doença crônica de berílio (berilose), na qual lesões (não cancerígenas) se desenvolvem no pulmão. O início desses efeitos pode variar de 3 meses a mais

que 20 anos. Os sintomas da doença crônica de berílio inclui irritação das membranas mucosas, redução da capacidade pulmonar, diminuição do fôlego, fadiga, anorexia, dispnéia, mal-estar e perda de peso. As doenças crônicas devido ao berílio podem causar morte em vários casos (ATSDR, 1993a).

Estudos em animais têm também relatado efeitos no pulmão, tais como pneumonia crônica, por exposição a inalação crônica ao berílio. Efeitos nas glândulas de adrenalina e sistema imunológico são também notados em animais expostos cronicamente à inalação (ATSDR, 1993a).

2.9.5 - Cádmio

Cádmio é um metal leve, prateado, que ocorre naturalmente na crosta da terra, sendo usualmente encontrado em combinação com outros elementos, tais como: oxigênio, cloro, ou enxofre. Usa-se o cádmio principalmente na fabricação de pigmentos e baterias e nas indústrias de metal de prata e de plásticos. A maior parte de cádmio usado nos países é obtido como um subproduto da fundição do zinco, chumbo, ou minério de cobre (ATSDR,1993b).

Vários estudos ocupacionais têm mostrado um excesso de risco ao câncer de pulmão devido à exposição por inalação de cádmio. Contudo, sua evidência é limitada antes que se conclua algo devido a alguns fatores, como a presença de outros cancerígenos e fumo (U.S. EPA, 1995d).

Estudos com animais têm mostrado câncer de pulmão resultante de exposição à inalação por várias formas de cádmio (U.S. EPA, 1995d).

A EPA classificou o cádmio no Grupo B1 - Provavelmente Cancerígeno para o Ser Humano. Esta classificação foi baseada em estudos em seres humanos, mostrando uma possível associação entre exposição ao cádmio e o câncer pulmonar, e estudos em animais mostrando um aumento da incidência de câncer pulmonar (U.S. EPA, 1995d).

A EPA fez estudos ocupacionais de pessoas expostas ao cádmio, para estimar a unidade de risco de inalação ao cádmio. O valor calculado da unidade de risco estimado por inalação é de $1,8x10^{-3}$ $(\mu g/m^3)^{-1}$. A EPA também calculou a unidade de risco de inalação da ordem de $9,2x10^{-2}(\mu g/m^3)^{-1}$ para o cádmio, com

base em dados de estudos com animais (U.S. EPA, 1995d).

Os rins revelam-se como sendo o principal órgão dos seres humanos, alvo da exposição crônica à inalação de cádmio. Função anormal dos rins, decréscimo na taxa de filtração e um aumento na frequência de formação de pedras nos rins são alguns dos efeitos notados. Efeitos respiratórios, como bronquites e enfisema têm também sido notados em seres humanos expostos cronicamente ao cádmio através da inalação. Estudos em animais têm relatado efeitos no rim, fígado, pulmão e sangue devido à exposição crônica por inalação de cádmio (ATSDR, 1993b).

2.9.6 - Cromo

O Cromo é um elemento metálico que ocorre em dois estados de maior valência: cromo trivalente (cromo III) e cromo hexavalente (cromo VI). Componentes do cromo VI são mais tóxicos que os componentes do cromo III. O cromo III é um elemento essencial em seres humanos, com uma necessidade diária entre 50 a 200 μg/dia recomendado para um adulto, enquanto o cromo VI é bastante tóxico. Entretanto, o corpo humano pode transformar alguma quantidade de cromo VI em cromo (III) (ATSDR,1993c).

Estudos epidemiológicos de trabalhadores têm estabelecido claramente que o cromo inalado é cancerígeno ao ser humano, resultando num aumento do risco do câncer pulmonar (ATSDR, 1993c; U.S.EPA, 1995e).

A EPA, depois de alguns estudos, classificou o cromo VI no Grupo A - Cancerígeno ao Ser Humano estimando como unidade de risco ao câncer por cromo VI uma inalação estimada de $1,2 \times 10^{-2}$ $(\mu g/m^3)^{-1}$ (U.S.EPA, 1995e). Entretanto, a referida agência de proteção ambiental (EPA) classificou o cromo III no Grupo D - Não Cancerígeno ao Ser Humano (U.S.EPA, 1995f).

A exposição crônica por inalação ao cromo VI resulta ao ser humano efeitos na área respiratória, com perfurações e úlceras, bronquites, decréscimo nas funções pulmonares, pneumonia, asma, além de problemas hepáticos, renais, gastrointestinais e no sistema imunológico (ASTDR, 1993c).

2.9.7 - Chumbo

O chumbo tetraetila, usado como aditivo na gasolina por suas propriedades antidetonantes, é lançado à atmosfera na forma de material particulado pela descarga de veículos automotores.

Estando em suspensão no ar, pode ser assimilado pelo homem, provocando graves intoxicações manifestadas por danos cerebrais, convulsões, coma e morte prematura (Pinheiro, 1992).

O Chumbo é um metal azulado, encontrado naturalmente em pequenas quantidades na crosta da terra; apresenta-se em uma variedade de componentes tais como acetato de chumbo, cloreto de chumbo, cromato de chumbo, nitrato de chumbo, e óxido de chumbo (ATSDR,1993d).

A EPA classifica o chumbo no Grupo B2 - Provável Cancerígeno ao Ser Humano (U.S.EPA, 1995g).

O primeiro efeito ao ser humano por exposição crônica ao chumbo é no sistema nervoso. Sintomas neurológicos têm sido observados em pessoas com níveis de chumbo no sangue de 40 a 60 μg/dL, como, também, condições de retardamento dos nervos em adultos ocorrem a níveis de chumbo no sangue de 30 a 40 μg/dL. As crianças são particularmente sensíveis ao chumbo. Existem evidências de que níveis de chumbo no sangue de 10 a 30 μg/dL ou até menores podem afetar a audição e o crescimento das crianças. Exposição crônica ao chumbo pode também causar ao ser humano efeitos no sangue, anemia em adultos com níveis de 50 a 80 μg/dL e em crianças com níveis de 40 a 70 μg/dL. Também são observados efeitos na pressão arterial e função renal (ATSDR, 1993d).

2.9.8 - Mercúrio

O mercúrio é o único metal que é liquido. Sempre que for deixado exposto ao ar, o vapor de mercúrio estará presente. Visto que este é extremamente tóxico, recipientes ou derramamentos de mercúrio nunca devem ser deixados descobertos. Sais de mercúrio, como cloreto mercúrico, e formas orgânicas, como

acetato de fenil-mercúrico, são também tóxicos.

O mercúrio é armazenado principalmente nos rins, mas os seus efeitos mais impressionantes são exercidos sobre o sistema nervoso. Uma pessoa com intoxicação por mercúrio pode desenvolver um leve tremor das mãos e não ser capaz de escrever corretamente. Antes disto, pode haver problemas emocionais tais como ansiedade, indecisão, embaraço, depressão, e também rubor e suor excessivos. A intoxicação por mercúrio pode causar perturbações da fala e perda de coordenação. A vítima pode desenvolver um andar cambaleante. Graves mudanças na capacidade mental e na personalidade podem ocorrer. A expressão "louco como um chapeleiro" refere-se ao fato da maioria dos chapeleiros costumarem enlouquecer após praticar a sua profissão durante muitos anos. O mercúrio que usaram para amolecer o feltro dos chapéus intoxicou-os e, eventualmente, enlouqueceu-os.

O mercúrio também afeta a visão e os reflexos oculares. Ele afeta particularmente a boca e os dentes, causando perda destes e gengivite. Os rins também podem ser lesados.

Estes efeitos graves e frequentemente irreversíveis tornam imperativo prevenir toda exposição ao vapor de mercúrio e a outras formas do mercúrio. Um controle técnico deve ser exercido para eliminar fontes abertas. A manutenção e a conservação geral devem assegurar que de nenhum cano vaze vapor e que não aconteça nenhum derramamento. Deveria haver controle regular do ar para o nível de mercúrio. Todos os trabalhadores expostos deveriam ter análises de urina regulares para determinar o nível de mercúrio em seus organismos.

2.9.9 - Prata

A absorção de prata nos tecidos é denominada argiriase. A prata é extremamente irritante e pode causar bronquite crônica. Registraram-se alguns casos de lesão renal e de endurecimento das artérias. A prata depositada na pele faz com que ela tome a coloração cinza plúmbeo. Depósitos de prata nos olhos são comuns e resultam numa leve perda da visão noturna.

Os exames laboratoriais para a prata, tais como análises de urina, são

positivos somente durante a exposição. A prata pode ser vista na pele com uma lâmpada ultravioleta, e sobre a córnea com um exame simples denominado exame de "lâmpada de fenda".

CAPÍTULO 3

CARACTERÍSTICAS DA INCINERAÇÃO E DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

Enquanto a indústria vem incrementando os mecanismos de redução de resíduos, as vias anteriormente abertas para disposição de resíduos estão se fechando, particularmente na área de resíduos perigosos. A incineração é um dos métodos mais atrativos, convenientes e alternativos de disposição. As principais características da incineração são:

a) o componente perigoso do resíduo é destruído;

b) o volume e peso do resíduo é reduzido a uma fração do tamanho original;

c) a redução do resíduo é imediata; o resíduo não requer longo tempo de permanência em reservatórios de tratamento biológico ou outro sistema de disposição em terra;

d) o resíduo pode ser incinerado no local, sem ser transportado para uma área distante;

e) as emissões para o ar podem ser efetivamente controladas para um mínimo impacto na atmosfera e no meio ambiente;

f) a cinza residual pode ser sujeita à desclassificação como um resíduo perigoso. Neste caso, a incineração torna-se, essencialmente, um método de disposição final bem como um método de tratamento para resíduos perigosos;

g) a incineração requer uma área de disposição relativamente pequena;

h) a incineração é facilmente terminada. A suspensão da atividade de incineração removerá qualquer responsabilidade para o gerador ou o operador. Em aterros, as responsabilidades são indefinidas e incertas;

i) com técnicas de recuperação direta de calor, o custo de operação pode ser reduzido ou compensado pelo uso ou venda de energia.

Apesar da incineração adequada ser cada vez mais atrativa como uma opção de disposição de resíduos, ela não é universalmente aplicada para disposição de resíduos. Deve-se atentar para as seguintes considerações:

a) alguns materiais, tais como resíduos altamente aquosos ou solos não combustíveis, não são incineráveis;
b) o controle de metais oriundos de processos de incineração pode ser dificultado para resíduos inorgânicos contendo metais pesados (chumbo, cromo, cádmio, mercúrio, níquel, arsênio, etc.);
c) a incineração representa um alto custo de capital;
d) operadores hábeis são requeridos;
e) é necessário combustível suplementar para manter a temperatura de operação de um incinerador e, com alguns materiais, manter a temperatura mínima de combustão requerida para a destruição eficiente dos resíduos.

Como mostrado anteriormente, a incineração é opção econômica, além de atrativa para vários tipos de resíduos. A tendência de hoje é um aumento no uso de incineração para uma grande variedade de resíduos (BRUNNER, 1993).

3.1 - SISTEMA DE FORNO DE CLÍNQUER (CIMENTO)

Os fornos de clínquer estão instalados praticamente em todos os países, e bem distribuídos geograficamente. Altas temperaturas, longo tempo de permanência e alto grau de turbulência dentro desses fornos têm levado a uma excelente destruição de muitos resíduos tóxicos e de resíduos incontroláveis.

Uma grande parte dos fornos de clínquer estão localizados, geralmente, em áreas de atividades industriais ou próximos às pedreiras. Existem várias razões para seu uso na destruição térmica de resíduos perigosos industriais, incluindo a localização física dessas plantas. Algumas das características desses sistemas são:

a) a corrente de resíduos clorados é neutralizada pelos álcalis presentes no clínquer;

b) o cloro presente no resíduo clorado preenche a necessidade do cloro no clínquer para reduzir o conteúdo de álcalis;

c) o investimento, em capital, de equipamento é mínimo porque os fornos de clínquer já estão instalados;

d) resíduos orgânicos com um poder calorífico inferior acima de 27.700 kJ/kg, tais como óleos residuais, permitirão uma economia nos custos para um forno de cimento. Os custos do combustível podem chegar a 65% dos custos operacionais de um forno de cimento;

e) as cinzas oriundas da destruição de resíduos é absorvida no clínquer. Metais pesados são armazenados no clínquer como traços contaminantes. Esta contaminação tem sido encontrada de forma insignificante na qualidade do cimento;

f) existe uma enorme inércia térmica dentro do forno. A massa de clínquer processada diretamente elimina a possibilidade de balanço rápido na temperatura ou outras alterações no processo. O processo requer estabilidade térmica para assegurar a qualidade do produto;

g) o processo de cimento requer que temperaturas no forno sejam mantidas entre 1370°C até 1540°C. Temperaturas mais altas podem ser desenvolvidas em alguns fornos. Essas temperaturas destruirão quase todos os resíduos orgânicos;

h) os equipamentos para controle das emissões de poluentes para a atmosfera já se encontram instalados, para coletar partículas oriundas do forno;

i) o forno de cimento opera em pressão negativa inferior. Este é um requisito para fornos usados como incineradores de resíduos perigosos, os quais podem ser mantidos em pressão negativa para prevenir emissões fugazes.

Um bom número de empresas podem se utilizar destes fornos de clínquer para a disposição de seus resíduos. As características de projeto do processo e os fatores institucionais podem afetar o uso de um forno de cimento. A seguir são apresentadas algumas considerações típicas:

a) a localização da alimentação de resíduos deve ser considerada cuidadosamente. Se o resíduo for introduzido em temperatura baixa na extremidade do forno, os componentes voláteis podem ser liberados mais cedo, abaixo do tempo de permanência que seria suficiente para completar a queima. Se o resíduo é colocado num forno muito fechado para descarregar o produto, aí pode ser insuficiente o tempo de contato para garantir uma mistura homogênea de resíduos. Neste caso, o clínquer e a qualidade final do cimento podem ser deteriorados;

b) o excesso de cloro pode degradar a qualidade do cimento. É difícil estimar um nível considerado excessivo e este deve ser determinado por testes reais com os resíduos. Os níveis aceitáveis de cloro no clínquer estão abaixo de 0,7%;

c) os fornos convencionais de cimento, para serem utilizados, requerem vários cuidados operacionais, como, por exemplo, um contínuo cuidado na alimentação de resíduos perigosos e no controle da qualidade do produto, os quais representam um aumento nos custos operacionais;

d) a armazenagem e a alimentação de resíduos perigosos nos fornos de clínquer requerem que seja implementado um procedimento extenso de segurança pessoal, o que representa mais um aumento no custo operacional.

Em resumo, o uso dos fornos de clínquer existentes tem sido efetivo na disposição de resíduos perigosos. Existe uma economia de custo potencial associado com este processo, a qual pode promover maior aceitação industrial e pública no futuro (Brunner, 1993).

Existem três caminhos para emissões de um sistema de incineração, ou seja, emissões no ar, descarga de resíduos líquidos e sólidos, ou cinzas. Todas essas três descargas são sensíveis à presença de combustão efetiva no forno. Com a combustão em atmosfera redutora, os orgânicos não são destruídos efetivamente, e quantidade intolerável de constituintes perigosos poderiam ser transferidos para os sólidos ou para os gases de exaustão.

A combustão no incinerador deve ser completa para minimizar emissões de produtos de queima incompleta no fluxo de gás e descarga residual de material

particulado (cinzas). A atmosfera redutora pode ser prontamente identificada. Muitas vezes, a fumaça é o seu resultado. O monóxido de carbono ou os níveis de THC (hidrocarbonetos totais) na exaustão do incinerador podem ser bons indicadores de eficiência de combustão. A TSCA (Toxic Substances Control Act) exige o monitoramento constante de CO nos fornos.

As medidas dos níveis de monóxido de carbono e dióxido de carbono podem ser feitas de forma segura e contínua. As medidas de THC são mais difíceis e menos certas. Por esta razão, THC não é normalmente usado como um parâmetro de controle.

A eficiência de combustão (CE) é definida em termos da presença de CO no fluxo de gás. Com os níveis de concentrações de CO_2 e CO no gás de exaustão, respectivamente, a CE é calculada por meio da Equação (3.1):

$$CE = 100\% \times [CO_2] / \{[CO_2] + [CO]\} \qquad (3.1)$$

A descarga de partículas visíveis, ou seja, de material particulado, pode ser tanto no estado sólido como líquido. O termo compreende uma categoria complexa de materiais, também chamado aerossóis, que habitam a atmosfera. A faixa de tamanho de partículas de interesse varia de 0,1μ a 500μ.

A regulamentação de resíduos perigosos requer tipicamente um máximo de material particulado na chaminé da ordem de 185 mg/Nm^3 (padrão seco). O relacionamento desta regulamentação com uma descarga de partícula visível não é significativamente necessária.

A fumaça na chaminé de exaustão é uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas que produz um efeito visual. Geralmente, as partículas estão na faixa da fração de microns não superando a 50μ de diâmetro. A visibilidade da fumaça se dá em função da quantidade de partículas (Brunner, 1993).

Como mencionado anteriormente, os fornos de fábricas de cimento podem ser usados como incineradores para o co-processamento de resíduos industriais (perigosos ou não-inertes).

O cimento é feito de uma mistura cuidadosa e proporcional de materiais contendo cálcio (tipicamente calcário), óxido de alumínio e sílica (tipicamente argila, xisto, lousa -ardósia- e/ou areia), e ferro (tipicamente escamas do moinho de

aço ou minério de ferro). Esses materiais são moídos e completamente misturados, aquecidos a uma temperatura muito alta (~ 2000 °C) para produzir o clínquer, principal constituinte para o cimento. Portanto, o material cru alimentado, conhecido como farinha, é aquecido num forno cilíndrico rotativo de aço, inclinado e longo, revestido internamente com material refratário. O aquecimento da farinha à medida que ela se move através do forno, gera um número de processos físicos e químicos, os quais são necessários para formar o clínquer. No primeiro, na "zona de secagem e pré-aquecimento", que ocorre na faixa de 20 a 600°C, a água residual é evaporada da farinha alimentada e os materiais da argila começam a se decompor, e são desidratados (remoção de água residual). A seguir, na "zona de calcinação" (com temperaturas dos materiais entre 590 a 900°C) o material é calcinado; isto é, o carbonato de cálcio no calcário é dissociado produzindo óxido do cálcio e dióxido de carbono. Finalmente, na "zona de queima", também conhecida como "zona de clinquerização ou sinterização", os óxidos de cálcio reagem com os óxidos de silício, de ferro e de alumínio para formar o clínquer. O clínquer formado é uma mistura complexa, composta quimicamente de silicatos de cálcio, aluminatos e ferrita de alumínio. A temperatura mínima necessária à farinha na zona de queima do forno para produzir o clínquer é de 1480°C (U.S.EPA, 1996).

O aquecimento da farinha (material cru) para produzir clínquer, para o cimento, pode ser feito em três tipos diferentes de processos, a saber: o processo úmido, o seco ou o semi-seco. Os dispositivos usados para secar, calcinar e clinquerizar a farinha crua são diferentes entre os três processos. Entretanto, os processos físicos e químicos para produzir o cimento são similares. Um forno rotativo é o elemento comum a todos sistemas, e sempre contém a zona de queima, e toda ou parte da zona de calcinação.

3.1.1 - Fornos de Processo Via Úmida

Um esquema do processo úmido de fabricação de cimento é mostrado na Figura (3.1). Em fornos do processo úmido, o material cru é moído misturado com água (da ordem de 30% em peso) para formar uma pasta. A pasta é moída em moinhos úmidos para uma granulometria fixada. Após a moagem a pasta é

alimentada por meio de bombas, na extremidade elevada do forno rotativo de clínquer. Os fornos geralmente são longos (130 a 230 m de comprimento com uma relação comprimento/diâmetro por volta de 30:1 a 40:1), e feitos de chapas de aço sob a forma de cilindros, possuem movimento rotativo e inclinação para permitir o movimento dos sólidos no seu interior. O forno é revestido internamente de material refratário, utilizado para proteger o casco de aço das altas temperaturas, bem como para reter o calor dentro do forno. Os fornos possuem inclinações entre 3 e 6°, bem como rotação entre 0,83 a 1,17 rpm, fazendo a farinha se mover para a extremidade "quente" mais baixa do forno.

Usualmente é queimado carvão ou coque de petróleo na extremidade quente do forno como combustível primário. Gás natural, óleo combustível ou combustível derivado de resíduos perigosos, podem ser também usados como uma fonte suplementar de energia. Esta energia é requerida para aquecer o material cru à temperatura de formação do clínquer. À medida que a pasta escorre no forno, a mesma é aquecida por gases quentes de combustão movendo-se no sentido contra-corrente. Nesta configuração, os gases de exaustão e os sólidos fluem em direções opostas através do forno. A isto se deve uma maior eficiência de transferência de calor, comparado com a operação no sentido concorrente. A velocidade de rotação do forno, a taxa de alimentação da pasta, bem como a taxa de queima de combustível, são ajustados para manter a qualidade do clínquer. A transferência de calor é um fator que limita a quantidade de pasta alimentada, de forma a não ocupar mais de 15 a 20% do volume interno do forno. Para melhorar a eficiência energética do processo, são montadas correntes de aço dentro da primeira parte do forno, em sua zona superior de secagem, de forma a atuar na melhoria do processo de transferência de calor. Quando o forno gira, as correntes penduradas por gravidade removem calor dos gases que fluem no forno e, quando, posteriormente, a corrente quente entra em contato com a pasta pelo movimento rotativo, o calor é transferido das correntes para a pasta.

O processo úmido de fabricação de cimento é o mais antigo e tradicional processo, caracterizado em parte pelo manuseio, mistura e combinação do material cru na forma de uma pasta, e possuindo uma emissão mais baixa de particulados do forno. Entretanto, toda a água deve ser evaporada, saindo da mistura da pasta. Por isso, os fornos do processo úmido requerem maior energia de entrada que

outros tipos de fornos de clínquer. Tipicamente o seu consumo de calor está entre 5230 e 5860 kJ/kg de clínquer produzido (Silva, 1994).

O material alimentado não começa a se aquecer, enquanto toda a água contida na pasta não for evaporada. A temperatura do gás na zona de queima aproxima-se de 2000°C, para que o clínquer alcance uma temperatura máxima de aproximadamente 1450°C, necessária para a sua formação.

A velocidade do fluxo de gás varia ao longo do interior do forno na direção axial. Com isso, verifica-se um tempo de permanência do gás no forno acima de 10 segundos. O tempo típico de permanência de sólidos no forno de processo úmido é entre 2 e 3 horas (U.S.EPA, 1996).

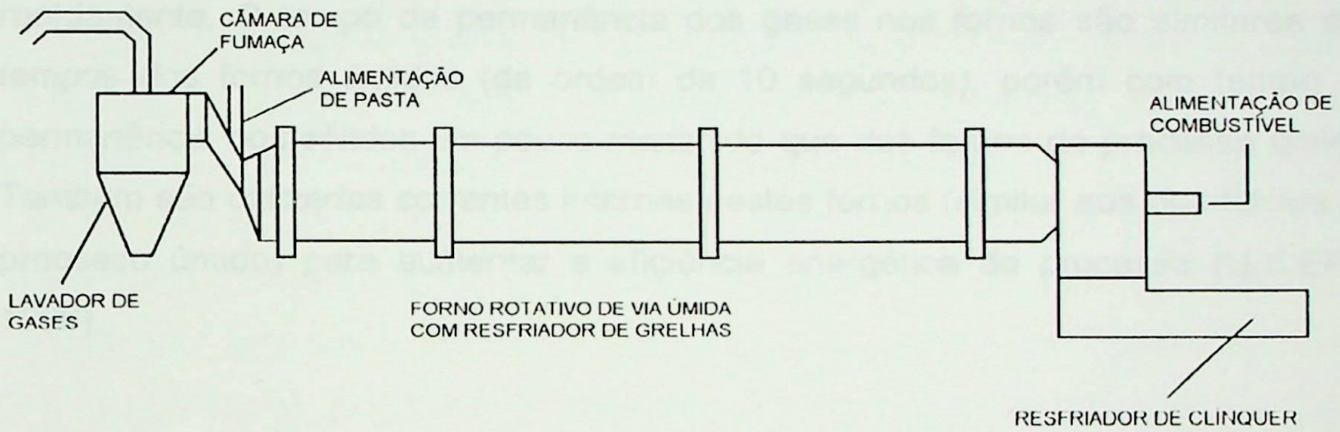


Figura 3.1 - Forno Processo Via Úmida

3.1.2 - Fornos de Processo Via Seca

Devido à maior eficiência energética comparada com fornos úmidos (consumo dos fornos de via seca entre 3.050 e 4600 kJ/ton de clínquer) e melhoramentos da tecnologia de mistura e moagem seca, o processo seco torna-se popular (Silva, 1994).

No processo seco, o material moído (cru) é seco e pneumaticamente transportado ao forno. Quando o processo é dotado de preaquecedor, o cru é alimentado nos estágios superiores do mesmo, sendo preaquecido até a temperatura de calcinação, antes da entrada no forno. Os gases de exaustão do forno também são usados para secar o material cru. Existem três diferentes

configurações para o processo seco: com forno longo, com forno dotado de preaquecedor de quatro, de cinco ou de seis estágios, e forno dotado de precalcinador e preaquecedor.

3.1.2.1 - Processo de Via Seca – Forno Longo

Um forno do processo seco longo tem a mesma configuração do tipo úmido; a diferença é somente que a farinha de material cru é alimentada na forma seca. Fornos de via seca longos têm relação típica comprimento/diâmetro por volta de 30:1; eles são menores que os fornos úmidos já que a evaporação da água da farinha em pasta não é requerida, permitindo que a farinha seja aquecida mais rapidamente. O tempo de permanência dos gases nos fornos são similares aos tempos dos fornos úmidos (da ordem de 10 segundos), porém com tempo de permanência dos sólidos um pouco menor do que dos fornos de processo úmido. Também são utilizadas correntes internas nestes fornos (similar aos dos fornos do processo úmido) para aumentar a eficiência energética do processo (U.S.EPA, 1996).

3.1.2.2 – Processo Via Seca - Fornos com Preaquecedor

O processo com arranjo de preaquecedor é mostrado na Figura (3.2). Os preaquecedores são usados para promover um aumento na eficiência térmica do processo de fabricação de clínquer. Num sistema com preaquecedor, o gás de exaustão do forno é usado para aumentar a temperatura da farinha e calcinar parcialmente a mesma antes de sua alimentação no forno rotativo. O preaquecedor executa as mesmas tarefas que são realizadas na extremidade traseira do forno longo no processo seco, porém com maior eficiência energética comparada ao forno rotativo. Existem dois tipos de arranjos de preaquecedores: o do tipo grade móvel e, o mais comum, o do tipo suspensão. Um preaquecedor de suspensão (projeto "Humboldt") consiste de uma torre vertical contendo uma série de ciclones tipo vaso (contendo de quatro a seis estágios). O cru é introduzido no topo da torre, trocando calor com os gases de exaustão oriundos do forno. Estes gases

passam em contra-corrente através do cru, que se movimenta para baixo aquecendo-se antes da sua introdução no forno. Os ciclones são usados para promover a troca de calor e separar a farinha dos gases de exaustão. O cru coletado nos ciclones superiores são introduzidos sequencialmente dentro do próximo estágio abaixo. Devido ao fato do cru entrar nos fornos com temperatura maior que a do forno seco longo convencional, o comprimento do forno com preaquecedor é menor. Desta forma, os fornos com preaquecedores têm tipicamente relação comprimento/diâmetro da ordem de 15:1.

Os fornos com preaquecedor têm tipicamente um tempo de permanência dos gases por volta de 6 segundos e um tempo de permanência dos sólidos por volta de 30 minutos. O tempo de permanência dos gases através do preaquecedor de ciclone (tipicamente de quatro estágios) é por volta de 5 segundos.

Com sistemas de preaquecedor, muitas vezes é necessário que se utilize um bypass de álcalis, no qual uma porção do fluxo de gases do forno são desviados da torre de preaquecimento, entre a extremidade de alimentação do forno rotativo e a torre de preaquecimento. O bypass é usado para remover componentes indesejáveis, tais como certos constituintes alcalinos, que possam se acumular no forno devido a uma circulação interna causada por volatilização em altas temperaturas no forno e condensação em temperaturas menores do preaquecedor. Sais de álcalis acumulados podem causar problemas de operação nos preaquecedores, como, por exemplo, o entupimento dos ciclones, e um aumento na quantidade de NaCl ou KCl nos gases de emissão. Há um desvio em torno de 10 a 15% do fluxo de gás através do bypass. Sistemas sem bypass são limitados com relação ao cru e com as concentrações de resíduos de metais alcalinos e clorados (maior que 0,015% Cl por peso), já o enxofre pode ser tolerado no material cru (U.S.EPA, 1996) .

A circulação interna de compostos alcalinos é maior em sistemas com preaquecedores comparados com os sistemas sem preaquecedores, devido ao efeito filtrante do fluxo do material alimentado nos ciclones preaquecedores. Sistemas sem preaquecedores têm um forno com atmosfera muito carregada em material particulado em suspensão, com um grande conteúdo de sais de álcalis, o qual pode ser removido quando coletado pelo dispositivo de despoeiramento. Contudo, para o arranjo com preaquecedor, a fim de reduzir a formação de álcalis,

um bypass normalmente é requerido.

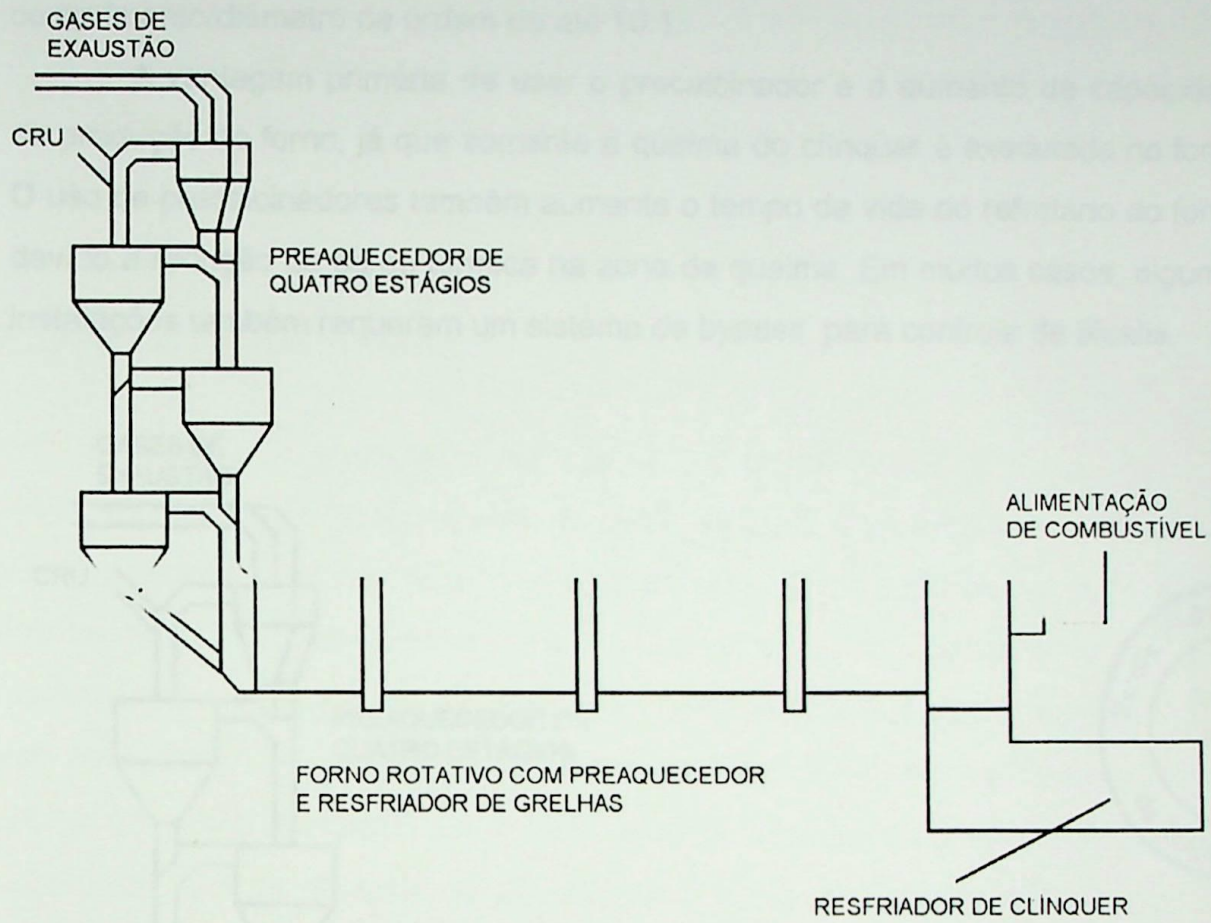


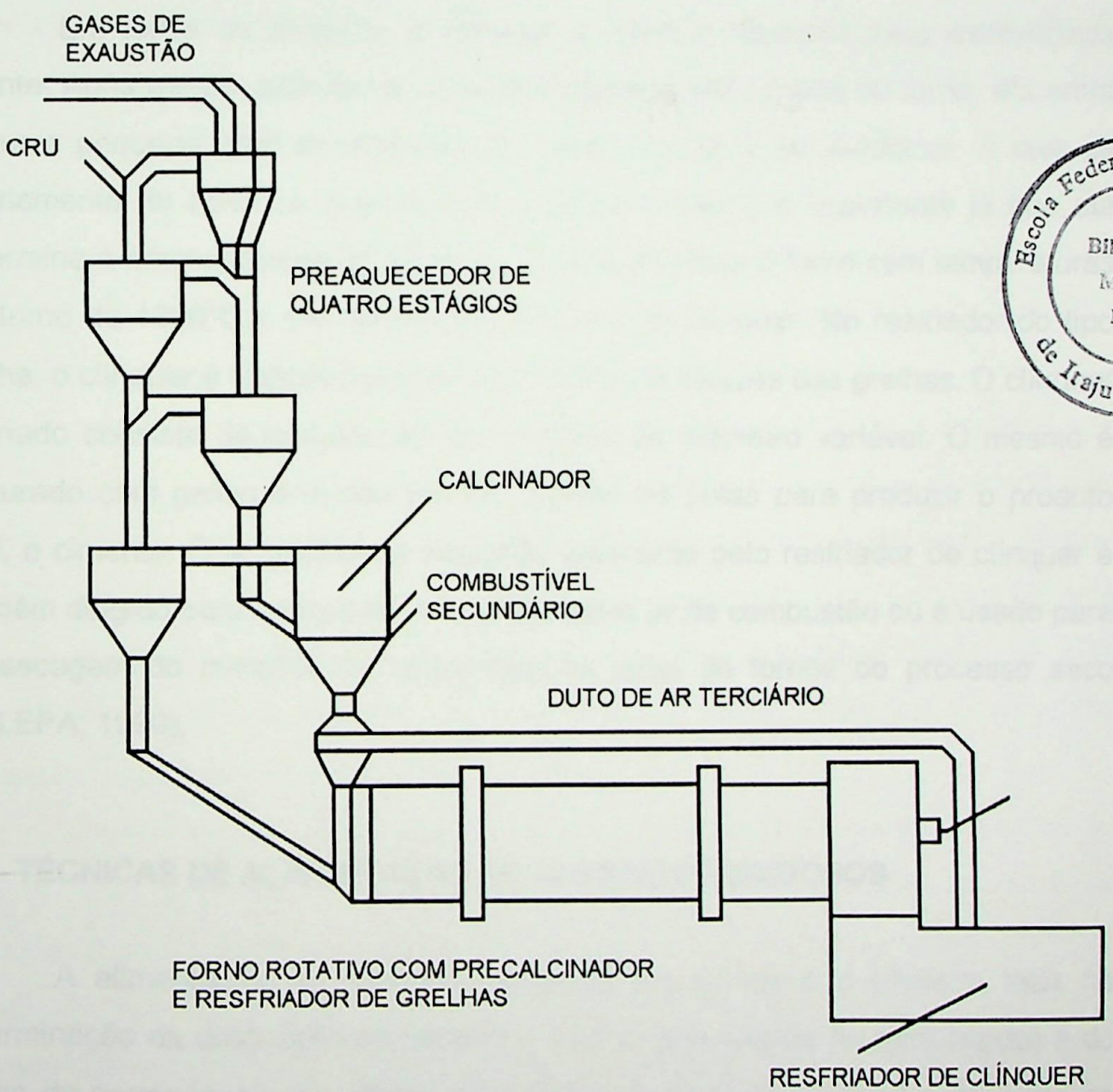
Figura 3.2 - Forno do Processo Seco com Preaquecedor

3.1.2.3 – Processo Via Seca - Fornos com Precalcinador e Preaquecedor

A Figura (3.3) mostra o processo com preaquecedor/precalcinador. Um forno com preaquecedor e precalcinador possui um arranjo similar ao do preaquecedor descrito anteriormente, com adição de um sistema de queima auxiliar para promover um aumento na temperatura do material cru antes que o mesmo seja introduzido no forno. O precalcinador é um vaso de combustão adicionado à base da torre do preaquecedor, imediatamente acima do forno. Sistemas típicos podem usar de 30 a 60% do combustível total requerido no sistema do precalcinador, alcançando níveis de calcinação do cru da ordem de até 95%. O ar necessário para a queima do combustível no precalcinador pode ser suprido diretamente com o combustível do precalcinador, ou por meio de uma

tubulação externa ao forno, ou então pelo excesso de ar conduzido pelo interior do forno. Os fornos com preaquecedor e precalcinador podem ser menores que aqueles dotados com preaquecedores somente, possuindo uma relação comprimento/diâmetro da ordem de até 10:1.

A vantagem primária de usar o precalcinador é o aumento da capacidade de produção do forno, já que somente a queima do clínquer é executada no forno. O uso de precalcinadores também aumenta o tempo de vida do refratário do forno, devido à redução da carga térmica na zona de queima. Em muitos casos, algumas instalações também requerem um sistema de bypass, para controle de álcalis.



Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Biblioteca MAUÁ BIM

Figura - 3.3 - Forno do Processo Seco com Preaquecedor/Precalcinador

3.1.3 - Fornos do Processo Semi-seco

No processo semi-seco, o material moído e alimentado é granulado com 12 a 14% de água em peso. Os grãos são colocados em movimento em grelhas tipo "Lepol" (esteiras de aço), nas quais eles são secos e parcialmente calcinados pelos gases quentes de exaustão do forno antes de serem alimentados no forno rotativo.

3.2 - MANUSEIO DO CLÍNQUER

Em todos os arranjos, o clínquer é retirado do forno pela extremidade quente. Após passar através da zona de queima e pela chama do forno, ele entra em uma pequena área de resfriamento, onde começa a se solidificar. A taxa de resfriamento da zona de queima para a saída do forno é importante já que ela determina a microestrutura do clínquer. O clínquer deixa o forno com temperaturas em torno de 1300°C e cai dentro do resfriador de clínquer. No resfriador do tipo grelha, o clínquer é resfriado pelo ar que é soprado através das grelhas. O clínquer resfriado consiste de nódulos de cor cinzenta de diâmetro variável. O mesmo é misturado com gesso e moído em um moinho de bolas para produzir o produto final, o cimento. O ar quente de exaustão produzido pelo resfriador de clínquer é também dirigido para o forno onde é usado como ar de combustão ou é usado para pré-secagem do material cru alimentado no caso de fornos do processo seco (U.S.EPA, 1996).

3.3 - TÉCNICAS DE ALIMENTAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

A alimentação de resíduos perigosos em fornos é o primeiro fator na determinação da destruição do resíduo o qual é dependente da temperatura e do tempo de permanência. O método de introdução do resíduo também depende do seu estado físico, como discutido a seguir.

Resíduos líquidos são misturados diretamente com combustíveis convencionais, os quais são abastecidos na extremidade quente do forno, ou são

injetados separadamente através de um queimador/atomizador dentro da chama primária do forno. Condições de combustão com temperatura extremamente alta (acima de 2000°C), mistura turbulenta, e longo tempo de residência da fase (de 4 a 10 segundos em fornos longos), têm sido utilizados para superar qualquer deficiência possível na disponibilidade de oxigênio local e problemas de atomização potencial.

No passado, resíduos sólidos foram alimentados na extremidade fria do forno com o cru. Contudo, a adição de resíduos na extremidade fria não é muito praticada pois, à medida que o resíduo move-se no forno e ganha calor, componentes voláteis são liberados em temperaturas abaixo daquelas requeridas para oxidação e destruição com eficiência. Vale ressaltar que as atuais Normas de co-processamento restringem tal prática, requerendo a localização dos alimentadores de resíduos onde as temperaturas dos gases de combustão excedam 980°C e que haja oxigênio suficiente para assegurar combustão completa de constituintes orgânicos no resíduo. Deste modo, significantes emissões de voláteis não destruídos podem ocorrer, sem o uso de um pós-queimador ou adição de outras técnicas de controle de emissão de voláteis.

Alternativamente, resíduos sólidos não são usualmente carregados na extremidade quente (zona de queima) por uma variedade de razões. Se introduzido muito junto ao final do forno, o resíduo sólido pode deixar o forno com o clínquer em um estado não queimado, devido ao tempo insuficiente em condições de altas temperaturas. Sua presença pode criar redução nas condições locais, as quais criam efeitos adversos na qualidade do clínquer, tal como resistência, estabilidade, tempo de pega, tempo de cura e cor.

Devem também ser mantidas condições oxidantes na zona de queima dos fornos. Se o oxigênio presente é insuficiente, um componente-chave do clínquer/cimento, o Ferro-Aluminato Tetracálcico, não se forma, uma vez que o Fe_2O_3 é reduzido a FeO. Isto leva à produção de um clínquer que produz diretamente no cimento fabricado um decréscimo de sua resistência final. Adicionalmente, a presença de carbono não queimado na zona de queima produz um clínquer com uma indesejável cor marrom. Para superar essas limitações de localização de alimentadores, uma variedade de técnicas são usadas para a introdução de resíduos sólidos em fornos de clínquer. A escolha depende do tipo

do resíduo sólido (composição e características físicas), a configuração do forno (longo seco, seco com preaquecedor, úmido, etc.).

Existem alguns métodos que são utilizados na introdução de resíduos sólidos dentro da zona de calcinação. Para os fornos longos, isto significa que os resíduos devem ser introduzidos no meio do forno, enquanto, para fornos com preaquecedor e precalcinador, a sua introdução se dá na plataforma entre o forno e a torre de ciclones. A introdução na zona de calcinação permite aos sólidos terem tempo de permanência suficiente para que os orgânicos possam ser evaporados. Desta maneira, estes componentes dos resíduos que são combustíveis, não alcançam a zona de queima, criando condições de redução, as quais são nocivas à qualidade do clínquer. Ainda podem ser formados muito longe da extremidade mais quente do forno, não passando por temperatura e tempo de permanência suficientes, para a destruição completa dos gases orgânicos voláteis. Para minorar estes efeitos são utilizados os seguintes métodos:

1 - Em fornos longos do processo de via úmida e de via seca, assim como em fornos com preaquecedores, um dos métodos desenvolvido para carregar resíduos sólidos diretamente é uma portinhola colocada na parede do forno rotativo, em uma localização intermediária dentro da zona de calcinação. Em cada rotação, a portinhola é aberta e resíduos sólidos que estão em recipientes são alimentados, caindo por um tubo inclinado que é inserido através da portinhola no interior do forno rotativo. O tubo inclinado previne que o material mineral quente escape através da porta ou entre em contato com o cercado. É importante que o volume de componentes voláteis não exceda a capacidade para sua combustão completa no fluxo de gás. Assim, os resíduos são colocados em recipientes para minimizar o potencial de sobrecarga da capacidade de combustão (criar condições de redução local);
2 - Como mencionado anteriormente, em fornos com preaquecedores ou precalcinadores, o resíduo sólido pode ser injetado diretamente dentro do precalcinador ou entrada do preaquecedor;
3 - Resíduos sólidos que estão em recipientes podem ser também injetados na extremidade quente do forno em velocidades suficientemente altas

para que possam ser projetados na zona de calcinação. Um canhão pneumático pode ser montado no forno e utilizado para impulsionar os resíduos embalados em recipientes.

Outros métodos para tratamento de resíduos sólidos em fornos de clínquer podem ser usados. Se o resíduo está na forma pulverizada, ele pode ser injetado diretamente dentro da zona de queima primária da chama do forno de clínquer. Em outro caso, os resíduos sólidos podem ser queimados em um forno ou câmara de combustão separada, sendo o fluxo de gás introduzido na extremidade mais quente do forno de cimento, que é usado como um pós-queimador e para controle de gás ácido (U.S.EPA, 1996).

3.4 - SISTEMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DE AR

Os gases de combustão dos fornos rotativos são induzidos através de um sistema de exaustão forçada; isto mantém o forno sob pressão abaixo da atmosférica, o que previne emissões fugitivas. Os gases de exaustão de fornos rotativos (se usado preaquecedor) contêm grande quantidade de partículas finas sólidas suspensas, conhecidas como "pó de forno de cimento" (CKD) que, por sua vez, contêm significante quantidade de material particulado suspenso devido à turbulência no forno com o movimento rotativo e, também, ao uso de material de alimentação muito fino. O pó de forno de cimento é composto de combustível, cinzas residuais e finos de cru, sendo removido dos gases de exaustão por meio de precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas. Os precipitadores eletrostáticos são mais comumente empregados, devido a sua confiabilidade e requerimento de baixa manutenção. Recentemente, entretanto, com padrões cada vez mais restritivos de controle de particulados, os filtros de mangas têm também se tornado comuns. Os filtros de mangas são mais eficientes na coleta de partículas de submicrons e fornecem garantia de baixos níveis de emissões de material particulado. Precipitadores eletrostáticos são mais comuns em fornos úmidos, uma vez que a maioria dos conteúdos misturados nos gases de exaustão é de difícil manuseio no caso do filtro de mangas. O filtro de mangas é mais comum

em fornos do processo seco. Dependendo da instalação, o gás de saída do forno pode necessitar ser resfriado antes de ser introduzido dentro do dispositivo de controle de poluição do ar. A diluição do ar ou o uso de spray de água podem ser utilizados com este propósito. Em outro arranjo, os gases quentes que deixam o forno são resfriados em uma caldeira que aquece resíduos, e o vapor produzido é convertido em eletricidade. Muitas instalações retornam uma porção do pó de forno de cimento coletado ao processo, junto com a alimentação de cru, ou diretamente pelo maçarico do forno (conhecido como "insuflação"). Contudo, um pouco deve ser removido para baixar a formação de sais de álcalis. O pó de forno de cimento pode ser usado em outras indústrias como neutralizadores ou aditivos, contudo, usualmente o excesso do mesmo é disposto em aterro.

Devido à natureza do processo de produção do cimento, a instalação de outros dispositivos de controle de poluição do ar e de gás ácido não se faz necessária. As matérias-primas utilizadas na moagem do cru possuem altos conteúdos alcalinos (calcário em particular), que permitem a absorção de clorados e outros halogêneos, bem como de enxofre, originários tanto do carvão quanto de resíduos perigosos, prevenindo, assim, a formação e liberação de gases ácidos.

Os níveis de emissões CO e HxCy, junto aos gases de exaustão das chaminés de fornos de clínquer, são maiores que os encontrados em incineradores de resíduos perigosos. Acredita-se que o CO deva ser alto devido ao processo de calcinação de calcário e à decomposição de CO_2 em CO devido a temperaturas elevadas e metais catalizadores em fornos de clínquer. Os HxCy são volatilizados do cru na extremidade fria do forno em temperaturas abaixo das necessárias para completar a oxidação e a destruição com alta eficiência.

Adicionalmente, embora condições de excesso de oxigênio (atmosfera oxidante) sejam requeridas para se alcançar uma produção com alta qualidade do cimento, são utilizados teores mais baixos (de 1 a 4% em fornos de clínquer se comparados com os teores de 5 a 10% em incineradores de resíduos perigosos) sendo que os teores mais baixos são desejados para altas temperaturas e operação eficiente com baixo consumo de energia.

Baixos níveis de oxigênio podem levar à ocorrência de regiões com deficiência de oxigênio local e destruição incompleta de voláteis (U.S.EPA, 1996).

CAPÍTULO IV

FORMAÇÃO DE POLUENTES

A estimativa da quantidade de geração de poluentes gerados num processo industrial de produção de clínquer apresenta, a princípio, uma grande dificuldade. Isto se dá devido ao fato de que, neste processo, ocorrem reações bastante complexas entre os gases e os sólidos, que podem contribuir tanto para o aumento quanto para a diminuição da taxa de geração de poluentes.

Assim, baseado em dados reais de instalações de fabricação de cimento, onde existe a queima de óleo combustível 7A, e na composição de uma mistura de resíduos (blend), que poderia vir a ser utilizada em substituição a este combustível, procurou-se analisar a formação de poluentes no processo de queima. Desta forma, este Capítulo apresenta alguns cálculos que exemplificam a estimativa da formação de poluentes em um forno rotativo da fábrica de cimento. Além disso, os valores estimados para a geração de poluentes serão utilizados posteriormente, para se obter as concentrações dos mesmos no ar, com base em modelos de dispersão atmosférica.

Baseado em dados construtivos e operacionais de 3 (três) fornos rotativos, cujos dados característicos principais são apresentados na Tabela (4.1), procurou-se estimar a concentração de poluentes caso apenas fosse utilizado um combustível tradicional, ou um blend de solventes. Dos 3 fornos, sabe-se que os Fornos I e II são fornos de via seca com preaquecedor e o Forno III é um forno de via seca com precalcinador. Na Tabela (4.1) tem-se os dados relativos à altura, diâmetro e temperatura de saída dos gases nas chaminés, bem como a produção diária de cada forno.

A fim de se identificar as características de consumo de calor destes fornos e compará-los aos demais processos de produção de clínquer é apresentado na Tabela (4.2), um resumo comparativo entre os principais processos utilizados atualmente.

Tabela 4.1 - Características das Chaminés de Fornos Rotativos de Produção de Clínquer

Forno	Altura da Chaminé (m)	Diâmetro da Chaminé (m)	Temperatura de Saída dos Gases (°C)	Produção de Clínquer (ton/d)
I	60	2,31	108	1599,031
II	60	2,70	90	1523,020
III	50	2,63	90	2655,242

Tabela 4.2 - Características de Consumo de Calor nos Vários Processos de Produção de Clínquer.

Tipo de Processo	Consumo Específico de Calor [kJ/kg de clínquer]
Via Úmida com Forno Longo	5230 – 5860
Via Semi-Úmida	4600
Via Semi-Seca	3850
Via Seca com Forno Longo	4185 – 4600
Via Seca com Preaquecedor	3350 – 3600
Via Seca com Precalcinador	3050 – 3140
Fornos Verticais	3770

Fonte: Duda (1977), Corraleno (1982) e Direitinho (1992).

A composição do cru a ser utilizado na fabricação do clínquer influencia na geração de gases poluentes e na sua diluição no volume total de gases, em face da liberação de CO_2, a partir da calcinação do Carbonato de Cálcio – $CaCO_3$ e da descarbonetação do $MgCO_3$. Na Tabela (4.3) é apresentada uma composição média do cru, cujo conhecimento é necessário para cálculos de formação de poluentes em fornos rotativos de fábricas de cimento.

Sabendo-se que o CaO e o MgO são obtidos do $CaCO_3$ e $MgCO_3$ segundo as Equações (4.1) e (4.2), respectivamente, é necessário corrigir a composição média da farinha levando em consideração a fração molar de cada elemento em sua reação. Os valores corrigidos são apresentados na Tabela (4.4).

Tabela 4.3 - Composição Média do Cru.

Componentes	%
SiO_2	13,86
AlO_3	3,65
Fe_2O_3	2,04
CaO	40,55
MgO	2,32
K_2O	0,79
Na_2O	0,06
SO_3	0,11
Total	63,38

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \quad (4.2)$$

Tabela 4.4 - Composição Média do Cru Corrigido.

Componentes	%
SiO_2	13,86
AlO_3	3,65
Fe_2O_3	2,04
$CaCO_3$	72,41
$MgCO_3$	4,87
K_2O	0,79
Na_2O	0,06
SO_3	0,11
Total	97,79

A relação entre a composição da farinha necessária e o clínquer produzido é de 1,543, ou seja, para cada quilo de clínquer fabricado necessitamos de 1,543 de farinha (cru), gerando, assim, 0,543 kg de CO_2 por quilo de clínquer produzido na calcinação e descarbonetação. Com isso, para cada forno, obtêm-se os dados de formação de CO_2 na calcinação que são apresentadas na Tabela (4.5).

Tabela 4.5 - Quantidade de CO_2 Formado na Calcinação.

Forno	CO_2 [kg/s]	CO_2 [kmol/s]
I	10,048	0,228362
II	9,570	0,217506
III	16,685	0,379202

Outro dado importante é a composição química do combustível com seu respectivo poder calorífico. Na Tabela (4.6) são apresentadas as características do Óleo 7A, para o qual são dirigidos os cálculos iniciais.

Tabela 4.6 - Composição Química do Óleo 7A e seu Poder Calorífico.

Óleo 7A	
Elemento	% em peso
Carbono (C)	86,0
Hidrogênio (H)	10,3
Enxofre (S)	3,7
Poder Calorífico: 41.960 [kJ/kg]	

4.1 – DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE GASES CONSIDERANDO A QUEIMA DE ÓLEO COMBUSTÍVEL.

Sabendo-se o consumo de energia ($C_{energia}$) de cada processo de produção de clínquer (Tabela 4.2), o poder calorífico do combustível (P_{cc}), no caso, óleo combustível 7A (Tabela 4.6) e a produção diária de clínquer ($P_{clínquer}$) de cada forno (Tabela 4.1), obtém-se a Tabela (4.7) que contém a quantidade de combustível (Qtd_{comb}) necessária (de óleo 7A) para atender a produção de cada forno, utilizando-se a Equação (4.3).

$$Qtd_{comb} = \frac{P_{clinquer} \bullet C_{energia}}{P_{cc}} [kg/s] \qquad (4.3)$$

Substituindo os valores na Equação (4.3), obtêm-se os apresentados na Tabela (4.7)

Tabela 4.7 - Necessidade de Óleo 7A para a Produção de Clínquer

Forno	Taxa de Alimentação de Óleo Combustível 7A [kg/s]
I	1,544
II	1,470
III	2,270

Sabendo-se a quantidade de combustível (Qtd_{comb}), a porcentagem de cada elemento ($\%_{elemento}$), a massa molecular do elemento ($MM_{elemento}$) e utilizando-se a Equação (4.4), pode-se calcular a quantidade de moles (N_{mol}) por segundo [kmol/s] de carbono, hidrogênio e enxofre devido apenas à combustão. Estes valores são apresentados na Tabela (4.8).

$$N_{mol} = \frac{Qtd_{comb} \bullet \%_{elemento}}{MM_{elemento}} [kmol/s] \qquad (4.4)$$

Tabela 4.8 - Quantidade em kmol/s de Cada Elemento do Combustível

Forno	Carbono (C)	Hidrogênio (H)	Enxofre (S)
I	0,110623	0,158988	0,001785
II	0,105364	0,151431	0,001700
III	0,162699	0,233833	0,002625

Com esses cálculos pode-se montar a reação estequiométrica e sua reação considerando o oxigênio livre em base seca, da ordem de 2%, para cada forno. Em seguida, pode-se calcular a vazão dos gases da chaminé e sua velocidade de saída, os quais serão necessários ao cálculo da estimativa da dispersão dos poluentes formados no forno de clínquer.

Para o Forno I, tem-se:

$$0{,}110623\ C + 0{,}079494\ H_2 + 0{,}001785\ S + 0{,}152155\ O_2 + 0{,}572103\ N_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}110623\ CO_2 + 0{,}079494\ H_2O + 0{,}001785\ SO_2 +$$
$$+ 0{,}572103\ N_2 + 0{,}228362\ CO_2\ (\text{Calcinação}) \qquad (4.5)$$

$V_{kms(base\ seca)} = 0{,}911245$ [kmol/s]

$V_{kms(base\ úmida)} = 0{,}990739$ [kmol/s]

$$\dot{V}_{MS} = \frac{R \bullet T_K \bullet V_{kms(base\ umida)}}{P_a} \left[m^3/s\right] \qquad (4.6)$$

Substituindo os valores na Equação (4.6), tem-se:

$$\dot{V}_{MS} = 30{,}980\ [m^3/s]$$

$$\dot{V}_{MS} = 24{,}231\ [Nm^3/s]$$

$$V_{SGch} = \frac{\dot{V}_{MS}}{A_{ch}}\ [m/s] \qquad (4.7)$$

Substituindo os valores na Equação(4.7), tem-se:

$$V_{SGch} = 7{,}392\ [m/s]$$

Para um teor de 2% de O_{2livre} nos gases de exaustão do Forno I, tem-se:

$$\%_{O_{2livre}} = \frac{O_{2livre}}{V_{kms(base\ seca)} + (O_{2livre} + 3{,}76 \bullet O_{2livre})} \quad (4.8)$$

Substituindo os valores na Equação(4.8), tem-se:

$O_{2livre} = 0{,}020169[kmol/s]$

Adicionando o O_{2livre} na Equação (4.5) e a balanceando, tem-se:

$$0{,}110623\ C + 0{,}079494\ H_2 + 0{,}001785\ S + 0{,}172324\ O_2 + 0{,}647939\ N_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}110623\ CO_2 + 0{,}079494\ H_2O + 0{,}001785\ SO_2 +$$
$$+ 0{,}020169\ O_2 + 0{,}647939\ N_2 + 0{,}228362\ CO_{2(Calcinação)} \quad (4.9)$$

$V_{kms(base\ seca)} = 1{,}007250$ [kmol/s]

$V_{kms(base\ úmida)} = 1{,}086744$ [kmol/s]

Substituindo os valores na Equação(4.6), tem-se:

$\dot{V}_{MS} = 33{,}982\ [m^3/s]$

$\dot{V}_{MS} = 26{,}579\ [Nm^3/s]$

Substituindo os valores na Equação(4.7), tem-se:

$V_{SGch} = 8{,}108\ [m/s]$

De forma idêntica, realizaram-se os cálculos para determinar a composição e o volume de gases nos Fornos II e III, sendo os resultados apresentados na

Tabela (4.9), a seguir.

Tabela 4.9 - Vazões e Velocidades dos Gases na Saída das Chaminés dos Fornos I, II e III, para Reações Estequiométricas e com 2% de O_2 Livre, para Óleo 7A.

Fornos		I	II	III
$\dot{V}_{MS}$ [m^3/s]	Estequiométrico	30,980	28,114	44,704
	2% de O_2 Livre	33,982	30,834	49,041
$\dot{V}_{MS}$ [Nm^3/s]	Estequiométrico	24,231	23,079	36,699
	2% de O_2 Livre	26,579	25,313	40,259
V_{SGch}	Estequiométrico	7,392	4,910	8,228
	2% de O_2 Livre	8,108	5,385	9,027

4.2 – DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE GASES CONSIDERANDO A QUEIMA DE CARVÃO MINERAL, COQUE E UM BLEND DE SOLVENTES

Serão apresentados a seguir os cálculos das substâncias emitidas quando da substituição do óleo 7A por carvão mineral, coque de petróleo calcinado e resíduos. As características destes combustíveis são apresentadas nas Tabelas (4.10) e (4.11).

Tabela 4.10 - Características do Carvão Mineral e do Coque de Petróleo Calcinado

Elemento	Carvão Mineral [% em peso]	Coque de Petróleo Calcinado [% em peso]
C	74,6%	95%
H	4,3%	1%
S	1,5%	2,5%
O	3,6%	----
N	1,4%	----
H_20	0,7%	----
Cinzas	13,9%	1,5%

Obs.: A porcentagem de constituintes voláteis é da ordem de 20,2% no carvão mineral.
Fonte: Silva (1994)

Tabela 4.11 - Características do Blend de Resíduo

Resíduos	
Elemento	% em peso
Cloro	3,48
Metanol (CH_3OH)	32,6
Tolueno (C_7H_8)	8,9
Xileno (C_8H_{10})	9,9
Dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$)	2,1
Tetracloreto de Carbono (CCl_4)	0,8
O. diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$)	2,6
Água (H_2O)	0,83
Cinzas	6,32
Outros elementos combustíveis	35,95

Fonte: Ottoboni et al, 1996.

Na Tabela (4.12) são apresentadas as supostas quantidades dos combustíveis que poderiam ser queimadas em cada forno rotativo.

Tabela 4.12 - Quantidade estimada dos combustíveis a serem queimados por tonelada de clínquer em cada forno rotativo.

Forno	I	II	III
Unidade	kg/ton clínquer	kg/ton clínquer	kg/ton clínquer
Carvão Mineral	16,98	16,98	15,04
Coque de Petróleo	67,91	67,91	60,14
Resíduo	28,65	28,65	25,37

Considerando-se que exista dissociação de todos os elementos químicos presentes nas várias substâncias de maneira que se tenha ao final do processo (considerando-se uma alta eficiência de destruição dos resíduos) apenas os elementos, C, S, H, O e N, os quais gerariam, em princípio, apenas CO_2, SO_2, e H_2O, pode-se estimar com estes dados a quantidade de gases e poluentes que seriam formados, inicialmente nos Fornos I e II. Assim, tem-se:

Cálculos dos Constituintes do Carvão Mineral:

$$m_C = \frac{0,746 \times 16,98}{12} = 1,055 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,043 \times 16,98}{1} = 0,730 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_S = \frac{0,015 \times 16,98}{32} = 0,008 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_O = \frac{0,036 \times 16,98}{16} = 0,038 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_N = \frac{0,014 \times 16,98}{14} = 0,017 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_{H_2O} = \frac{0,007 \times 16,98}{18} = 0,0066 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Cálculos dos Constituintes do Coque de Petróleo Calcinado:

$$m_C = \frac{0,95 \times 67,91}{12} = 5,376 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,01 \times 67,91}{1} = 0,679 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_S = \frac{0,025 \times 67,91}{32} = 0,053 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Cálculos dos Constituintes do Resíduo:

Metanol (CH_3OH) (32,6% do resíduo)

$$m = 12 + 3 + 16 + 1 = 32$$

$$m_C = \frac{12}{32} = 37,5\%$$

$$m_H = \frac{3+1}{32} = 12,5\%$$

$$m_O = \frac{16}{32} = 50\%$$

$$m_C = \frac{0,375 \times 0,326 \times 28,65}{12} = 0,292 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,125 \times 0,326 \times 28,65}{1} = 1,167 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_O = \frac{0,5 \times 0,326 \times 28,65}{16} = 0,292 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Tolueno (C_7H_8) (8,9% do resíduo)

$$m = 7 \times 12 + 8 \times 1 = 92$$

$$m_C = \frac{84}{92} = 91,3\%$$

$$m_H = \frac{8}{92} = 8,7\%$$

$$m_C = \frac{0,913 \times 0,089 \times 28,65}{12} = 0,194 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,087 \times 0,089 \times 28,65}{1} = 0,222 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Xileno (C_8H_{10}) (9,9% do resíduo)

$$m = 8 \times 12 + 10 \times 1 = 106$$

$$m_C = \frac{96}{106} = 90,6\%$$

$$m_H = \frac{10}{106} = 9,4\%$$

$$m_C = \frac{0,906 \times 0,099 \times 28,65}{12} = 0,213 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,094 \times 0,099 \times 28,65}{1} = 0,267 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) (2,1% do resíduo)

$m = 2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 35,5 = 99$

$$m_C = \frac{24}{99} = 24,2\%$$

$$m_H = \frac{4}{99} = 4,1\%$$

$$m_{Cl} = \frac{71}{99} = 71,7\%$$

$$m_C = \frac{0,242 \times 0,021 \times 28,65}{12} = 0,012 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,04 \times 0,021 \times 28,65}{1} = 0,025 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_{Cl} = \frac{0,717 \times 0,021 \times 28,65}{35,5} = 0,012 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Tetracloreto de Carbono (CCl_4) (0,8% do resíduo)

$m = 1 \times 12 + 4 \times 35,5 = 154$

$$m_C = \frac{12}{154} = 7,8\%$$

$$m_{Cl} = \frac{142}{154} = 92,2\%$$

$$m_C = \frac{0,078 \times 0,008 \times 28,65}{12} = 0,0018 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_{Cl} = \frac{0,922 \times 0,008 \times 28,65}{35,5} = 0,0062 \text{ kmol / ton clinquer}$$

O. diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$) (2,6% do resíduo)

$m = 6 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 35,5 = 147$

$$m_C = \frac{72}{147} = 49,0\%$$

$$m_H = \frac{4}{147} = 2,7\%$$

$$m_{Cl} = \frac{71}{147} = 48,3\%$$

$$m_C = \frac{0,490 \times 0,026 \times 28,65}{12} = 0,030 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,027 \times 0,026 \times 28,65}{1} = 0,020 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_{Cl} = \frac{0,483 \times 0,026 \times 28,65}{35,5} = 0,0097 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Água (H_2O) (0,83% do resíduo)

$$m_{H_2O} = \frac{0,0083 \times 28,65}{18} = 0,0132 \text{ kmol / ton clinquer}$$

Outros elementos combustíveis – (35,95%)

Não havendo dados precisos sobre o que seria a composição química dos demais elementos combustíveis, adotou-se que estes seriam uma mistura de óleos contaminados e, desta forma, considerou-se a mesma composição do óleo combustível para a realização dos cálculos, ou seja: C = 86,0%; H = 10,3%; S = 3,7%; Cinzas = 0,04%

$$m_C = \frac{0,86 \times 0,3595 \times 28,65}{12} = 0,738 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_H = \frac{0,103 \times 0,3595 \times 28,65}{1} = 1,061 \text{ kmol / ton clinquer}$$

$$m_S = \frac{0,037 \times 0,3595 \times 28,65}{32} = 0,011 \text{ kmol / ton clinquer}$$

A soma em kmol de cada elemento é apresentada na Tabela (4.13).

Tabela 4.13 - Total em kmol por tonelada de clínquer de cada elemento para os Fornos I e II

Elemento	Carvão	Coque	Resíduo	Óleo	Total [kmol/ton clínquer]
C	1,055	5,376	0,7428	0,738	7,9118
S	0,008	0,053	----	0,011	0,072
H	0,730	0,679	1,701	1,061	4,171
O	0,038	----	0.292	----	0,330
N	0,017	----	----	----	0,017
H_20	0,0066	----	0,0132	----	0,0198

Adotando-se o mesmo procedimento de cálculo para o Forno III, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela (4.14).

Tabela 4.14 - Total em kmol/s de clínquer de cada elemento do Forno III.

Elemento	Carvão	Coque	Resíduo	Óleo	Total [kmol/ton clínquer]
C	0,933	4,761	0,6593	0,654	7,0073
S	0,007	0,047	----	0,011	0,065
H	0,645	0,601	1,505	0,939	3,690
O	0,034	----	0.258	----	0,292
N	0,015	----	----	----	0,015
H_20	0,006	----	0,012	----	0,018

Utilizando os dados das Tabelas (4.1), (4.13) e (4.14), obteve-se a quantidade em [kmol/s] de cada elemento, para os Fornos I, II e III. Estas quantidades são apresentadas na Tabela (4.15).

Tabela 4.15 - Total em kmol/s de cada elemento para os Fornos I, II e III.

Elemento	Fornos [kmol/s]		
	I	II	III
C	0,146426	0,139466	0,215348
S	0,001333	0,001269	0,001998
H	0,077194	0,073524	0,113401
O	0,006107	0,005817	0,008974
N	0,000315	0,000300	0,000461
H_20	0,000366	0,000349	0,000553

Com base nestes dados, pode-se levantar a equação de reação estequiométrica da queima de todos estes combustíveis, para o Forno I, onde tem-se:

$$0{,}146426\ C + 0{,}038597\ H_2 + 0{,}001333\ S + 0{,}167058\ O_2 +$$
$$+ 0{,}616811\ N_2 + 0{,}000366\ H_20 \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}146426\ CO_2 + 0{,}038963\ H_2O + 0{,}001333\ SO_2 +$$
$$+ 0{,}616811\ N_2 + 0{,}228362\ CO_{2(Calcinação)}$$

$$V_{kms(base\ seca)} = 0{,}991760\ [kmol/s]$$

$$V_{kms(base\ úmida)} = 1{,}030723\ [kmol/s]$$

Substituindo os valores calculados na Equação (4.6), e considerando-se inicialmente a temperatura de saída dos gases da chaminé e também as condições da CNTP, obteve-se a vazão de gases de exaustão.

$$\dot{V}_{MS} = 32{,}231\ [m^3/s]$$

$$\dot{V}_{MS} = 25{,}209\ [Nm^3/s]$$

Considerando o diâmetro das chaminés e substituindo os valores na Equação (4.7), tem-se:

$$V_{SGch} = 7{,}691\ [m/s]$$

Para um excesso de 2% de Oxigênio livre no Forno I, e substituindo-se os valores na Equação(4.8), obteve-se, em kmol/s, a quantidade de Oxigênio livre nos gases de exaustão.

$$O_{2\ livre} = 0{,}021922\ [kmol/s]$$

Adicionando o O_{2livre} na Equação (4.5) e balanceando-a, obtem-se:

$$0{,}146426\ C + 0{,}038597\ H_2 + 0{,}001333\ S +$$
$$+ 0{,}188980\ O_2 + 0{,}699238\ N_2 + 0{,}000366\ H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}146426\ CO_2 + 0{,}038963\ H_2O + 0{,}001333\ SO_2 +$$
$$+ 0{,}699238\ N_2 + 0{,}021922\ O_2 + 0{,}228362\ CO_{2(Calcinação)}$$

Tomando os valores totais em kmol/s em base seca e em base úmida, tem-se os seguintes valores:

$$V_{kms(base\ seca)} = 1{,}096109\ [kmol/s]$$

$$V_{kms(base\ úmida)} = 1{,}135072\ [kmol/s]$$

Substituindo os valores na Equação(4.6), pode-se calcular a vazão de gases na saída da chaminé do Forno I. Assim, tem-se:

$$\dot{V}_{MS} = 35{,}494\ [m^3/s]$$

$$\dot{V}_{MS} = 27{,}761\ [Nm^3/s]$$

Substituindo os valores na Equação(4.7), obtem-se a velocidade de saída dos gases na chaminé:

$$V_{SGch} = 8{,}469\ [m/s]$$

De forma idêntica, foram realizados os cálculos para achar a composição e o volume de gases no Forno II e no Forno III, sendo que os resultados são apresentados na Tabela (4.16), a seguir.

Tabela 4.16 - Vazões e Velocidades dos Gases na Saída das Chaminés dos Fornos I, II e III, para Reações com 2% de O_2 Livre nos gases, para Carvão Mineral, Coque e um Blend de Solventes.

Fornos		I	II	III
$\dot{V}_{MS}\ [m^3/s]$	Estequiométrico	32,231	29,248	46,454
	2% de O_2 Livre	35,494	32,209	51,162
$\dot{V}_{MS}\ [Nm^3/s]$	Estequiométrico	25,209	24,011	38,136
	2% de O_2 Livre	27,761	26,442	42,001
V_{SGch}	Estequiométrico	7,691	5,108	8,550
	2% de O_2 Livre	8,469	5,625	9,417

4.3 – ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE POLUENTES ORIUNDOS DOS RESÍDUOS PERIGOSOS

Tomando-se como exemplo o tolueno, elemento que faz parte do resíduo substituto do óleo 7A, fez-se uma análise de suas emissões, bem como o equilíbrio químico e cinética das reações a fim de se verificar a eficiência dos fornos rotativos na queima deste resíduo.

Ao consumo ou produção de um determinado composto, deve ser associado um parâmetro que leve em conta as proporções estequiométricas entre reagentes e

produtos de uma dada reação química. A seguir, são apresentados cálculos para o tolueno.

Os coeficientes que precedem as fórmulas dos compostos são denominados números estequiométricos (ν_i) da reação. Para uma reação qualquer, considerando variações infinitesimais nos números de moles dos participantes da reação, pode-se escrever a Equação (4.10):

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_1} = \ldots = d\varepsilon \qquad (4.10)$$

A Equação (4.10) define parcialmente a variável denominada coordenada de uma reação ε. Esta definição é completada com a estipulação da faixa de valores que ε pode assumir, ou seja, $0 \leq \varepsilon \leq 1$.

Portanto, através da Equação (4.10) podem-se obter os valores dos números de moles, no equilíbrio químico, de uma dada reação química. São apresentados os cálculos para o tolueno para ilustrar este assunto.

A partir da fórmula química do tolueno, representada pela Equação (4.11) e calculando-se as frações molares de cada elemento da reação no equilíbrio em função da coordenada de reação ε (ou grau de avanço da reação) utilizando a Equação (4.10), e fazendo-se o balanço de massa da reação, obtêm-se os dados mostrados na Tabela (4.17).

$$C_6H_5CH_3 + 9\ O_2 \rightarrow 7\ CO_2 + 4\ H_20 \qquad (4.11)$$

Tabela 4.17 - Balanço de Massa para a Reação de Combustão do Tolueno

Composto	N° de moles Inicial	N° de moles Final	y
$C_6H_5CH_3$	1	1 - ε	$(1-\varepsilon)/(10+\varepsilon)$
O_2	9	9 - 9ε	$(9-9\varepsilon)/(10+\varepsilon)$
CO_2	0	7ε	$7\varepsilon/(10+\varepsilon)$
H_20	0	4ε	$4\varepsilon/(10+\varepsilon)$
Total		10 + ε	

Escola Federal de Engenharia de Itajubá
Biblioteca MAUÁ BIM
EFEI

Para o desenvolvimento da expressão, relacionando composição, pressão e temperatura, é necessário basear-se em algum critério termodinâmico que assegure que a reação se aproxima do equilíbrio. Tal critério é o da minimização da Energia Livre de Gibbs (Smith and Van Ness, 1987). A Equação (4.12) relaciona todas as variáveis do sistema reacional a uma dada pressão, temperatura e composição de equilíbrio.

$$K = \sum_i \nu_i . \ln(y_i . P) = \ln \Pi (y_i . P)^{\nu_i} = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{R.T} \qquad (4.12)$$

A partir da Equação (4.12) é possível relacionar as atividades das espécies em equilíbrio com a variação de energia livre de Gibbs do sistema reacional, como é apresentado na Equação (4.13) onde foram substituídos os dados da Tabela (4.17) na Equação (4.12).

$$\frac{\left(\frac{7\varepsilon}{10+\varepsilon}\right)^7 \cdot \left(\frac{4\varepsilon}{10+\varepsilon}\right)^4}{\left(\frac{1-\varepsilon}{10+\varepsilon}\right) \cdot \left(\frac{9-9\varepsilon}{10+\varepsilon}\right)} = \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{R.T}\right) \qquad (4.13)$$

Tem-se, portanto, uma expressão de ε em função da temperatura. Uma vez obtido o valor de ε na temperatura desejada, volta-se à Tabela (4.17) e obtêm-se os valores das frações molares dos elementos da reação no equilíbrio.

Entretanto, deve-se expressar esta variação como uma função da temperatura, uma vez que o interesse é no estudo das reações em temperaturas diferentes de 298,15 K. Deve-se lembrar que o cálculo da variação de energia livre de Gibbs é feito por meio da Equação (4.14).

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \qquad (4.14)$$

e que, conhecendo-se a variação da capacidade calorífica molar com a temperatura, tanto a variação de entalpia quanto a variação de entropia, para o sistema

reacional, poderão ser estimadas pelas seguintes Equações (4.15) e (4.16):

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_o) + \int_{T=T_o}^{T=T} Cp(T).dT \qquad (4.15)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_o) + \int_{T=T_o}^{T=T} \frac{Cp(T)}{T}.dT \qquad (4.16)$$

Sendo $\Delta H(T_o)$ e $\Delta S(T_o)$, respectivamente, a variação de entalpia e a variação de entropia para a reação, em uma dada temperatura de referência (normalmente 298,15K). A expressão de $C_p(T)$ pode ser dada numa forma polinomial, conforme a Equação (4.17):

$$Cp(T) = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \qquad (4.17)$$

Substituindo $C_p(T)$ nas equação de $\Delta H(T)$ e $\Delta S(T)$ e integrando tem-se:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_o) + \left(a.(T - T_o) + \frac{b.\left(T^2 - T_o^2\right)}{2} + \frac{c.\left(T^3 - T_o^3\right)}{3} + \frac{d.\left(T^4 - T_o^4\right)}{4} \right) \qquad (4.18)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_o) + \left(a.\ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + b.(T - T_o) + \frac{c.\left(T^2 - T_o^2\right)}{2} + \frac{d.\left(T^3 - T_o^3\right)}{3} \right) \qquad (4.19)$$

A Tabela (4.18) apresenta os coeficientes necessários para o cálculo do calor específico em função da temperatura.

Tabela 4.18 - Coeficientes para o Cálculo do Calor Específico em Função da Temperatura e os Valores das Entalpias e Entropias de Formação Para o Tolueno

Composto	a	b (x 10^2)	c (x 10^5)	d (x 10^9)	$H_f°$ [kJ/kmol]	$S_f°$ [kJ/kmol.K]
$C_6H_5CH_3$	-34,386	55,923	-34,457	80,386	50.032,3	320,876
O_2	25,477	1,520	-0,7155	1,3117	0	205,166
CO_2	22,257	5,981	-3,501	7,469	-393.768,5	213,820
H_20	32,238	0,1923	1,055	-3,595	-241.980,3	188,841

Fonte: (Sandler, 1989; Cp em kJ/mol.K).

Assim, pode-se calcular o valor de ΔG por meio da Equação (4.20):

$$\Delta G°(T) = \left(\Delta H(T_o) + \left(a.(T - T_o) + \frac{b.\left(T^2 - T_o^2\right)}{2} + \frac{c.\left(T^3 - T_o^3\right)}{3} + \frac{d.\left(T^4 - T_o^4\right)}{4} \right) \right) - T\left(\Delta S(T_o) + \left(a.\ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + b.(T - T_o) + \frac{c.\left(T^2 - T_o^2\right)}{2} + \frac{d.\left(T^3 - T_o^3\right)}{3} \right) \right) \quad (4.20)$$

O gráfico da Figura (4.1) representa os valores calculados de ΔG obtidos por meio da Equação (4.20). Em seguida, resolvendo-se a Equação (4.13) obtem-se que o valor do grau de avanço ε para a reação do tolueno aproxima-se de 1 para temperaturas de, aproximadamente, 800 a 2300K, conforme apresentado na Tabela (4-19).

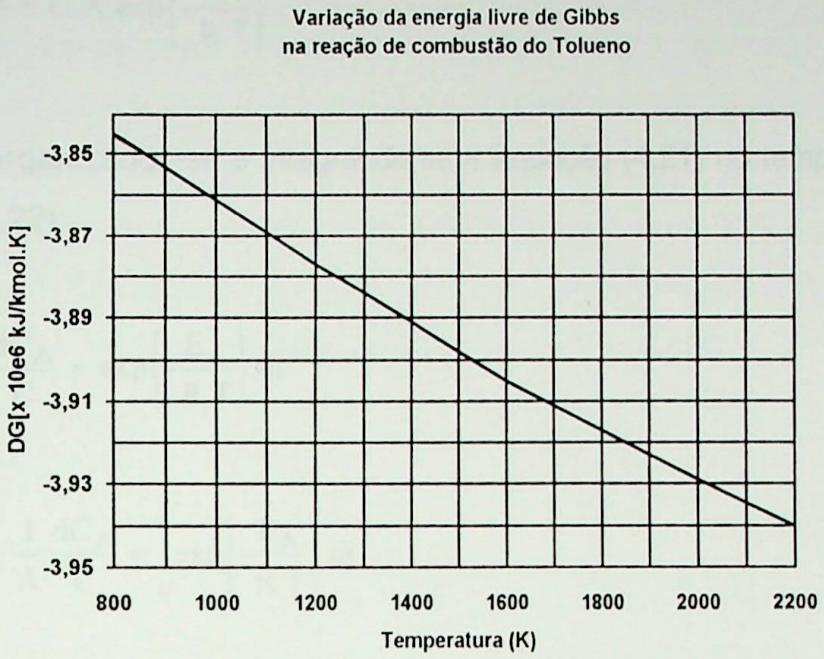


Figura 4.1 - Variação da Energia Livre de Gibbs para o Tolueno.

Tabela 4.19 - Valores Calculados Para o Grau de Avanço da Reação do Tolueno.

Temperatura [K]	ε
973	0,999793
1073	0,991363
1173	0,996307
1273	0,992248
1373	0,992628
1473	0,999923
1573	0,999861
1673	0,999925
1773	0,999128
1873	0,991363
1973	0,997939
2073	0,992491

Para se calcular o tempo de permanência do resíduo no forno para se obter uma eficiência de destruição definida em cada temperatura, deve-se supor que a reação de decomposição de um determinado resíduo industrial ou uma dada substância **A** possua uma velocidade de reação, obedecendo a Equação(4.21), como apresentada a seguir:

$$-\frac{dC_A}{dt} = C.A.\exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\} \qquad (4.21)$$

Reorganizando-se e integrando-se a Equação (4.21) no tempo, obtem-se a Equação (4.22):

$$-\frac{1}{A}\frac{dC_A}{C} = \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}.dt$$

$$\int_{C_{A,0}}^{C_A} -\frac{1}{A}\frac{dC_A}{C} = \int_0^t \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}.dt$$

$$-\frac{1}{A}\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C} = \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}\int_0^t dt$$

$$-\frac{1}{A}\ln C\Big|_{C_{A,0}}^{C_A} = \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}.t\Big|_0^t$$

$$-\frac{1}{A}\ln\frac{C_A}{C_{A,0}} = \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}.t$$

$$t = -\frac{1}{A}\ln\frac{C_A}{C_{A,0}} \Big/ \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}$$

$$t = \exp^{\ln\left(-\frac{1}{A}\ln\frac{C_A}{C_{A,0}}\right)} \Big/ \exp\left\{-\frac{E_A}{R.T}\right\}$$

$$t = \exp\left\{\ln\left[-\frac{1}{A}\left(\ln\frac{C_A}{C_{A,0}}\right)\right] + \frac{E_A}{R.T}\right\} \qquad (4.22)$$

Na Equação (4.22) E_A representa a energia de ativação a ser fornecida à reação para que os reagentes tenham condição de dar origem aos produtos, A é conhecido como fator de Arrhenius, $C_{A,0}$ é a concentração inicial do elemento A e C_A é a concentração final do elemento A.

Calculando-se o tempo de permanência para o tolueno, admitido-se que $E_A = 324,5 \times 10^6$ [J/kg.mol], $A = 2,1 \times 10^{12}$ [l/s] (Castaldini et al., 1986), obtém-se, para uma DRE = 99,99%, o gráfico apresentado na Figura (4.2).

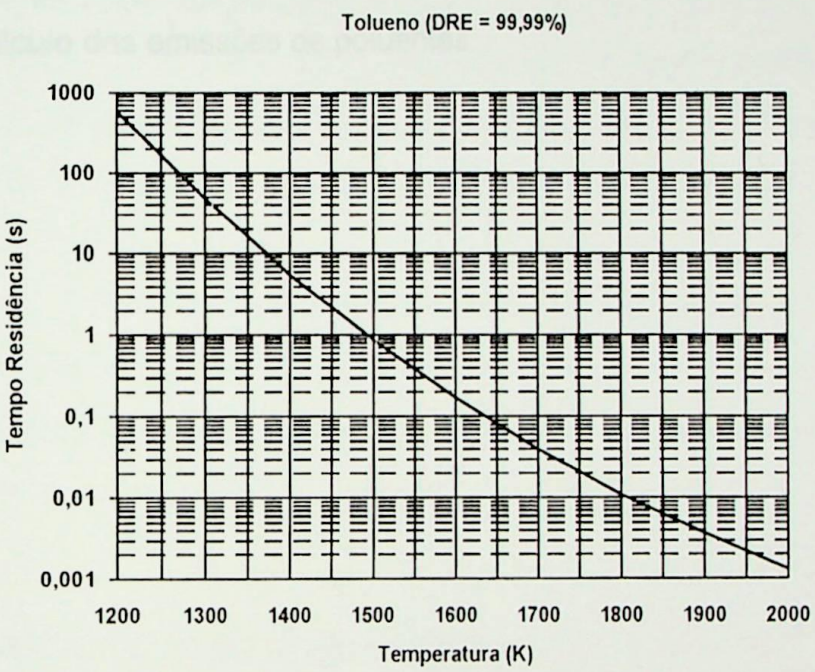


Figura 4.2 - Gráfico do Tempo de Residência em Função da Temperatura.

O clínquer de cimento Portland é obtido da farinha de cru quando esta alcançar temperaturas de aproximadamente 1450°C, numa atmosfera oxidante de gases no interior do forno, em uma temperatura máxima de chama de 2000°C e não inferior a 1600°C, pois a maior parte do calor transferido se dá por radiação (SILVA, 1994). Assim, em se tratando de forno rotativo, onde o tempo de permanência dos gases gira em torno de 5 segundos são justificados os cálculos de emissões de poluentes com uma DRE=99,99%. Para o tolueno, tem-se a seguinte quantidade emitida:

$$Qtd_{Tolueno} = \frac{28,65 \times 0,089 \times 66,6 \times 0,0001}{3600} = 4,717 \times 10^{-6} \text{ [kg/s]}$$

Em ppm, temos:

$$Qtd_{Tolueno} = \frac{4,717 \times 10^{-6}}{92 \times 0,731} = 0,00007 \text{ ppm}$$

Com base nos resultados, será utilizada a eficiência de destruição de 99,99% no cálculo das emissões de poluentes.

CAPÍTULO V

DISPERSÃO ATMOSFÉRICA

Ultimamente a qualidade do ar tem despertado suficiente interesse para a realização de vários estudos, os quais são muitas vezes realizados sobre modelos matemáticos de dispersão atmosférica.

Conhecendo-se o mecanismo de dispersão de determinados poluentes em especial e suas concentrações na atmosfera, pode-se, a partir desses tipos de estudo, controlar a queima de determinados produtos que podem trazer prejuízo ambiental.

Assim, pode-se, no controle da combustão e no posterior tratamento dos gases, reduzir a quantidade de poluentes emitidos para a atmosfera, em valores que não afetem tanto a vida humana como a fauna, a flora e o ambiente do qual necessitamos para sobreviver.

5.1 – CONSIDERAÇÕES METEOROLÓGICAS

A meteorologia é uma das áreas da ciência que se preocupa com o estudo da dinâmica da atmosfera. Há diversos fenômenos de movimento categorizados conforme a camada meteorológica na qual ocorrem:

1 - Macrocamada: fenômenos ocorridos sobre as camadas de milhares de quilômetros, áreas que residem sobre oceanos e continentes com pressões semi-permanentes altas e baixas.

2 - Mesocamada: fenômenos ocorridos sobre camadas de centenas de quilômetros, como por exemplo, brisas da terra e do mar, ventos de montanhas ou vales e frentes migratórias de alta e baixa pressão.

3 - Microcamada: fenômenos ocorridos sobre camadas da ordem de poucos quilômetros. Como exemplo, tem-se o escoamento e dispersão de uma pluma de

chaminé e o complicado regime de escoamento e monitoramento de uma grande fábrica.

Cada uma destas camadas tem um importante papel na poluição do ar, embora em diferentes períodos de tempo. Os efeitos da microcamada são sentidos na ordem de minutos ou de horas, enquanto a mesocamada influencia o transporte e dispersão de poluentes em horas e dias e, finalmente, a macrocamada tem características de dias a semanas. O termo "longa distância de transporte" refere-se a transporte na macrocamada.

A respeito da poluição urbana do ar, a camada da atmosfera que controla o transporte e dispersão nesta região é chamada de camada limite planetária, representada por cerca de 500 m acima da superfície. A camada limite planetária representa a extensão da influência da superfície terrestre na estrutura dos ventos da atmosfera. Os ventos são influenciados pelo escoamento e fricção na superfície.

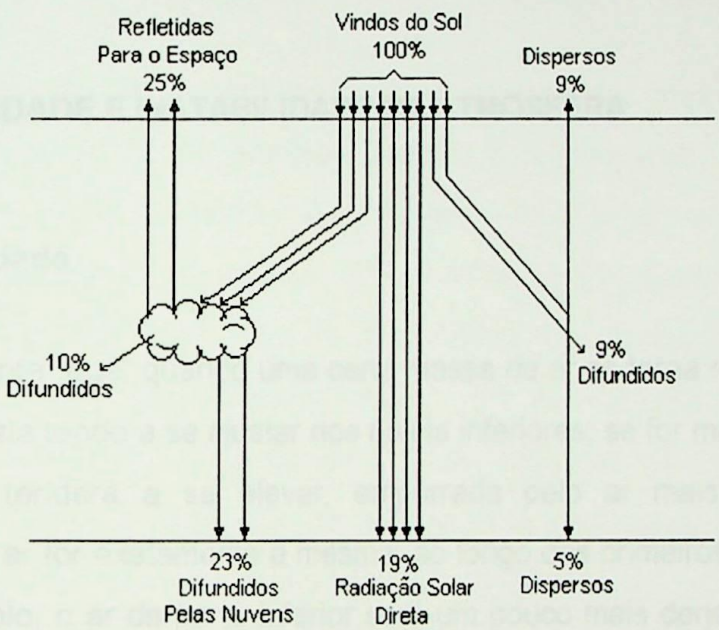
O perfil de temperatura atmosférica (a variação da temperatura com a altitude) tem um importante efeito na estrutura e turbulência dos ventos, abaixo dos 500 m (Seinfeld, 1986).

5.2 – EFEITOS DIRETOS DA RADIAÇÃO SOLAR

A energia solar, que atinge a terra sob a forma de radiação, é absorvida, refletida e difundida. Condições variáveis na superfície da terra e na atmosfera fazem variar a distribuição de energia recebida em função do tempo e da localização geográfica.

A proporção segundo a qual os raios luminosos são refletidos por uma superfície, em comparação com a totalidade de raios que a atingem, é chamada de albedo da superfície. A refletividade da superfície terrestre, supondo-se uma cobertura média de nuvens e outras condições atmosféricas, aumenta do equador para os pólos e fica em torno de 34%, aproximadamente. Sendo esta refletividade definida como albedo, a Terra tem, assim, um albedo de 0,34. As nuvens têm albedo maior que as superfícies do solo, sendo seus valores de 0,55 para as nuvens e 0,10 para o solo. Além dos raios solares refletidos, alguns raios são

difundidos pelas partículas de poeira e outras impurezas da atmosfera, outros são absorvidos pela própria atmosfera e os restantes são absorvidos pela superfície da Terra. Cerca de 19% da radiação solar é absorvida pela atmosfera e cerca de 47% é absorvida pela superfície da terra, conforme apresentado na Figura (5.1). Supondo que a Terra e a atmosfera não se aqueçam nem se resfriem por longo período de tempo, todo o calor absorvido deve, eventualmente, ser irradiado de volta para o espaço (Thomas, 1964).



Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Biblioteca
MAUÁ
BIM

Figura 5.1 - Diagrama representativo da distribuição da radiação solar

5.3 – VARIAÇÕES ADIABÁTICAS DA TEMPERATURA

Quando o ar se eleva, a pressão sobre ele diminui. Os gases se expandem, segundo as leis dos gases. A expansão constitui um trabalho no sentido físico e emprega energia. A energia utilizada é a calorífica e seu efeito é o de resfriar o ar.

O ar ascendente se resfria à medida que se expande sobre pressão decrescente e o ar descendente se aquece por compressão à medida que penetra em camadas de pressões mais elevadas. Deve ficar claro aqui, que essas variações de temperatura não se relacionam com trocas de calor com o ar

ambiente. O ar que sobe ou desce se resfria ou se aquece, sem que haja condução ou radiação. A variação de temperatura constitui uma variação interna, devido à variação da pressão que atua sobre o ar. Tais variações de temperatura são chamadas variações adiabáticas, ou seja, variações sem transferência de calor. Pode-se demonstrar matematicamente, pela discussão das propriedades dos gases, que, quando o ar seco se eleva acima do solo, o resfriamento dinâmico devido à expansão se faz numa razão quase constante de 1°C/100 metros (Thomas, 1964).

5.4 – ESTABILIDADE E INSTABILIDADE DA ATMOSFERA

5.4.1 - Estabilidade

É evidente que, quando uma certa massa de ar se torna mais pesada que o ar ambiente, ela tende a se ajustar nos níveis inferiores; se for mais leve que o ar ambiente, ela tenderá a se elevar, empurrada pelo ar mais pesado. Se a temperatura do ar for exatamente a mesma, ao longo dos primeiros 300m acima do solo, por exemplo, o ar da parte inferior será um pouco mais denso, por causa da pressão adicionada a ele e, consequentemente, será um pouco mais pesado, num mesmo volume, que o ar da parte de cima. E, sendo mais pesado, ele tenderá a permanecer nas camadas inferiores.

Suponha-se, porém, que, por qualquer processo, ele seja forçado, em parte, a se elevar através do ar ambiente. A parte a se elevar através do ar ambiente, por conseguinte, em qualquer nível que o ar ambiente atinja, dentro dessa camada onde a temperatura é considerada constante, tornará esse ar mais frio e pesado que o ar ambiente. Ao cessar a força atuante que eleva aquela porção de ar, esta tenderá a descer, retornando à sua posição original. Como consequência disto, este ar é considerado estável ou em equilíbrio estável. Um caso de inversão, no qual o ar aquecido se superpõe a uma camada de ar frio à superfície, constitui um exemplo típico de estabilidade.

Suponha-se agora que a temperatura, em vez de se manter ou de aumentar com a altitude, decresça com a mesma, numa razão de queda menor que

a razão adiabática. Qualquer porção deste ar que se elevar sofrerá variação adiabática de temperatura. Ao se elevar, irá ficar mais frio e pesado que o ar ambiente e tenderá a retornar à sua posição original. Se descer, irá aquecer adiabaticamente, tornando-se mais leve que o ar ambiente. Essa ação forçará também o ar a retornar à posição inicial. Em consequência disso, este ar será estável (Thomas, 1964).

5.4.2 - Instabilidade

Se a variação de temperatura com a altitude, for maior que a razão adiabática, o ar, partindo de qualquer posição e se elevando, irá aquecendo progressivamente e se tornando mais quente que o ar ambiente. Como consequência, tenderá a continuar se elevando indefinidamente, enquanto continuar a razão de variação dada do ar ambiente. Da mesma forma, o ar que desce irá se tornando cada vez mais denso que o ar ambiente e irá descendo sempre, até alcançar a superfície da terra. É este um caso de instabilidade; um pequeno empurrão em qualquer direção, para cima ou para baixo, dá a partida ao deslocamento do ar na referida direção (Thomas, 1964).

Em resumo, pode-se dizer que o ar é instável quando as forças de flutuabilidade (devido à diferença de temperatura) concordam com a movimentação vertical do ar, e que o ar é estável quando as forças de flutuabilidade são opostas à movimentação vertical do ar (Seinfeld, 1986).

A Figura (5.2) resume os tipos de perfis de temperatura encontrados na baixa atmosfera e a Figura (5.3) mostra uma típica variação diurna de temperatura perto da superfície da Terra. A massa de ar é adiabática somente sob circunstâncias especiais. Condições adiabáticas são alcançadas usualmente quando o céu esta carregado de nuvens e há um vento com velocidade entre o nível moderado ao elevado. As nuvens impedem a radiação de alcançar a superfície e garantem que a temperatura no solo não seja muito diferente da temperatura do ar imediatamente acima dele. O vento serve para misturar o ar, suavizando temperaturas diferentes. O movimento vertical resulta de forças mecânicas, não de forças de flutuabilidade. Situações em que a temperatura cresce com a altitude são chamadas condições de inversão; sob estas condições o

ar é muito estável.

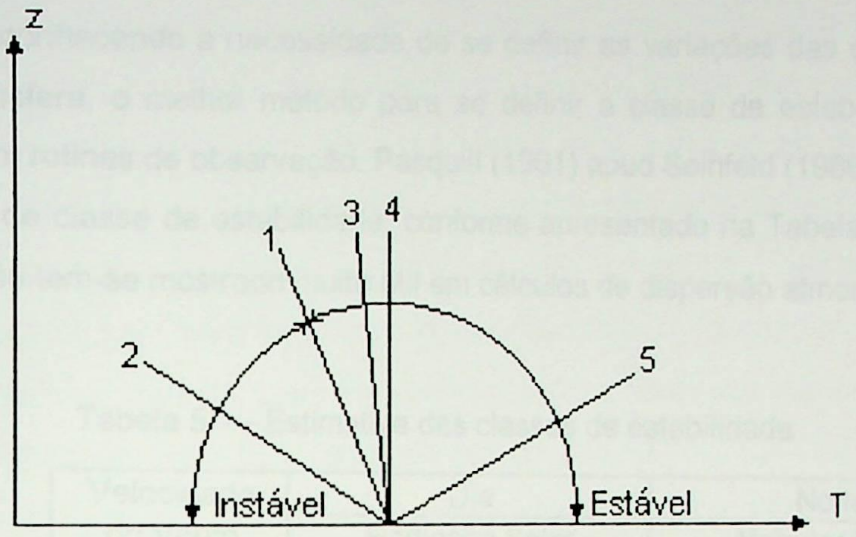


Figura 5.2 - Perfis de temperatura, (1) adiabática: temperatura decresce com a altitude 1°C/100m (estabilidade neutra). (2) super-adiabática: uma parcela do ar se aquece mais que o ambiente, então ela torna-se mais leve e começa a subir (instável). (3) Subadiabática: Uma parcela de ar torna-se mais fria que aquela que a circula. Então ela torna-se mais pesada e desce (estável). (4) Isoterma: temperatura constante com a altitude (estável). (5) Inversão: temperatura cresce com a altitude (extremamente estável).

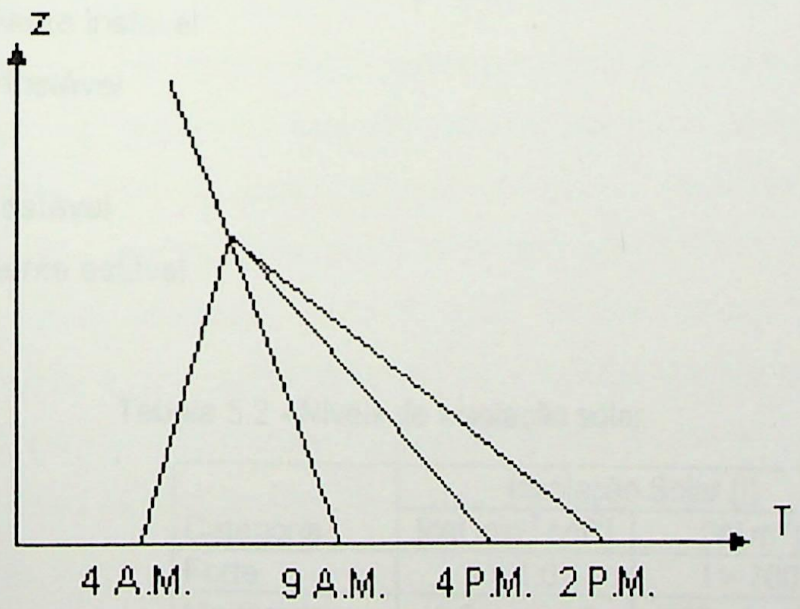


Figura 5.3 - Típica variação diurna de temperatura junto ao solo. 4A.M. : Radiação da terra para o céu escuro, solo mais aquecido que o ar produzindo uma inversão com base no solo. 9 A.M. : Solo se aquece rapidamente após o nascer do sol. Levemente subadiabática. 2 P.M. : Contínuo aquecimento. Super-adiabática. 4 P.M. : Resfriamento com a tarde, retorna ao perfil de temperatura próximo a adiabática.

5.5 – CLASSES DE ESTABILIBADE DE PASQUILL

Reconhecendo a necessidade de se definir as variações das camadas de ar da atmosfera, o melhor método para se definir a classe de estabilidade está baseado em rotinas de observação. Pasquill (1961) apud Seinfeld (1986) introduziu o conceito de classe de estabilidade, conforme apresentado na Tabela (5.1). Esta classificação tem-se mostrado muito útil em cálculos de dispersão atmosférica.

Tabela 5.1 - Estimativa das classes de estabilidade

Velocidade do Vento [m/s]	Dia			Noite	
	Radiação Solar			Nebulosidade	
	Forte	Moderado	Fraca	Baixa Nebul.	Nebuloso
< 2	A	A - B	B	-	-
2 – 3	A - B	B	C	E	F
3 – 5	B	B - C	C	D	E
5 – 6	C	C - D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

As letras definidoras das classes significam :

A - Extremamente instável

B - Moderadamente instável

C - Levemente instável

D - Neutro

E - Levemente estável

F - Moderadamente estável

Tabela 5.2 - Níveis de insolação solar

Categoria	Insolação Solar (I)	
	[cal min^{-1} cm^{-2}]	[W m^{-2}]
Forte	$I > 1.0$	$I > 700$
Moderada	$0.5 \leq I \leq 1.0$	$350 \leq I \leq 700$
Leve	$I < 0.5$	$I < 350$

5.6 – INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

Diversos agentes poluidores são lançados diariamente à atmosfera e, dependendo das condições meteorológicas, têm seus efeitos nocivos minimizados ou potencializados. Em todos os episódios de intoxicação aguda de populações humanas, observa-se uma coincidência da emissão de gases ou partículas nocivas com determinadas condições atmosféricas que favorecem o aumento da sua concentração no ar. Entre estas condições destaca-se um fenômeno conhecido por inversão térmica, caracterizado pela sobreposição de uma camada de ar quente a uma camada de ar frio que, sendo mais pesada, fica "aprisionada" sob o ar quente. Este é um fenômeno natural que ocorre durante todo o ano. Contudo, na estação fria, ele se manifesta próximo à superfície do solo, impedindo a formação de correntes aéreas de convecção. Isso faz com que os poluentes fiquem estagnados próximo ao solo, elevando sua concentração a níveis críticos (Pinheiro, 1992).

Normalmente, o ar junto à superfície do solo está em constante movimento vertical, devido ao processo de convecção causado pelo aquecimento da superfície do solo através das radiações solares. O solo irradia calor, que aquece a camada atmosférica em contato com ele, fazendo com que esta reduza sua densidade e se movimente para cima, originando uma corrente ascendente. Esse movimento faz com que o ar que se situava acima venha para junto do solo e ocupe o lugar deixado pelo ar aquecido, estabelecendo-se assim, a circulação vertical responsável por uma contínua ventilação da região, dispersando e diluindo rapidamente as fumaças e os gases eventualmente emitidos por indústrias, veículos e outras atividades junto ao solo. Nessas condições, observa-se geralmente, uma queda de temperatura de 1°C/100m de elevação acima da superfície. Pode-se, então, observar que as plumas de fumaça das chaminés assumem posição vertical, conforme mostrado na Figura (5.4).

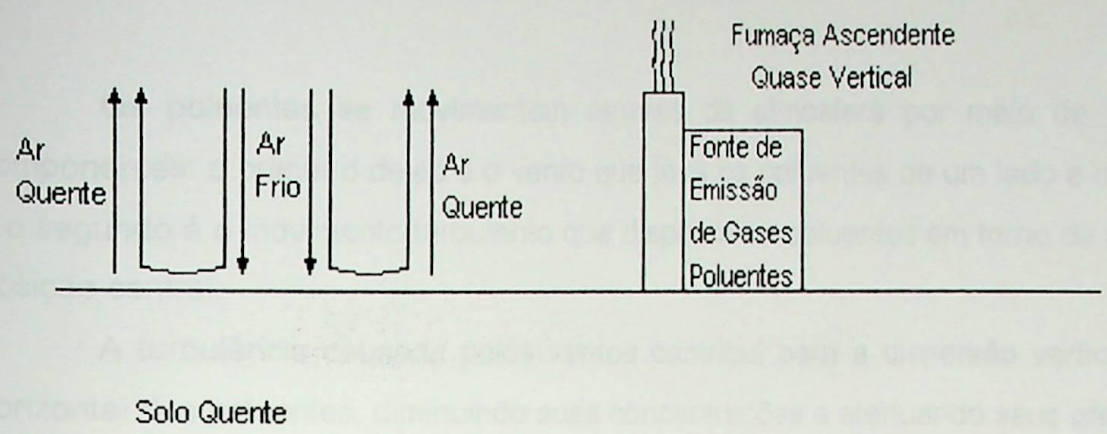


Figura 5.4 - Condições normais de movimento do ar na atmosfera.

Condições desfavoráveis podem, entretanto, inverter as disposições das camadas atmosféricas, principalmente no inverno, podendo ocorrer um rápido resfriamento do solo ou um rápido aquecimento das camadas superiores. Nessas condições, o ar quente, ficando por cima da camada de ar frio, funciona como um tampão, impedindo qualquer movimento vertical; o ar frio não sobe porque é mais pesado e o ar quente não desce porque é mais leve. Quando isso acontece, as fumaças e gases não são dissipados por correntes verticais. Sendo os ventos fracos, as plumas de fumaças assumem posição horizontal, tendendo-se a colar ao solo. A região toda fica como que encerrada em uma campânula invisível que impede a saída dos gases. Consequentemente, a concentração de substâncias nocivas aumenta muito, o que pode ser visualizado através da Figura (5.5), apresentada a seguir (Branco e Almeida, 1987).

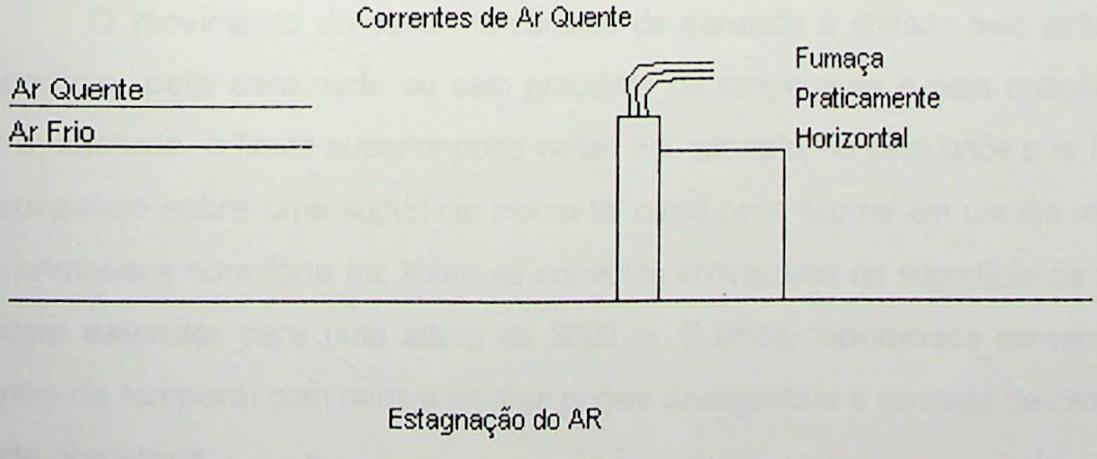


Figura 5.5 - Condição de inversão térmica

5.7 - A ATMOSFERA EM MOVIMENTO

Os poluentes se movimentam através da atmosfera por meio de dois componentes: o primeiro deles é o vento que leva os poluentes de um lado a outro e o segundo é o movimento turbulento que dispersa os poluentes em torno de uma posição central.

A turbulência causada pelos ventos contribui para a dispersão vertical e horizontal dos poluentes, diminuindo suas concentrações e atenuando seus efeitos nocivos (Pinheiro, 1992).

Aqui serão levados em consideração alguns dos movimentos básicos da atmosfera, especialmente as peculiaridades dos movimentos perto da terra, a influência do atrito da superfície da terra, o efeito do diferencial de calor devido à superfície, e como esses movimentos afetam a turbulência e o transporte através do vento. Muitos dos movimentos e turbulência que são importantes para a engenharia consideram as ocorrências na camada limite planetária.

A camada limite planetária é a parte da atmosfera que existe entre a terra e a atmosfera livre onde os movimentos não são afetados basicamente pelo atrito da superfície ou pelo aquecimento ou resfriamento da superfície.

A Figura (5.6) mostra a região de movimento da atmosfera da camada limite planetária. Nos primeiros 50 a 150m próximos da terra, encontra-se a camada limite planetária, onde o vento é afetado significativamente pela rugosidade da superfície, e o gradiente de temperatura vertical, que é afetado pela temperatura da terra abaixo dela. Acima de uma altura de 500 a 1000m em geral, encontramos a camada de transição.

O movimento do vento na camada de transição é afetado pelo atrito da superfície, pela densidade ou pelo gradiente de temperatura e pela rotação da terra; contudo, o limite superior pode variar. Por exemplo, no caso onde o ar frio é aproveitado sobre uma superfície morna tal como pode ocorrer em um dia morno de primavera com forte luz solar, as correntes convectivas da superfície da terra podem estender para uma altura de 3000 m. E ainda, movimentos convectivos dentro de temporal com raios e trovões podem desequilibrar o conceito de camada limite planetária.

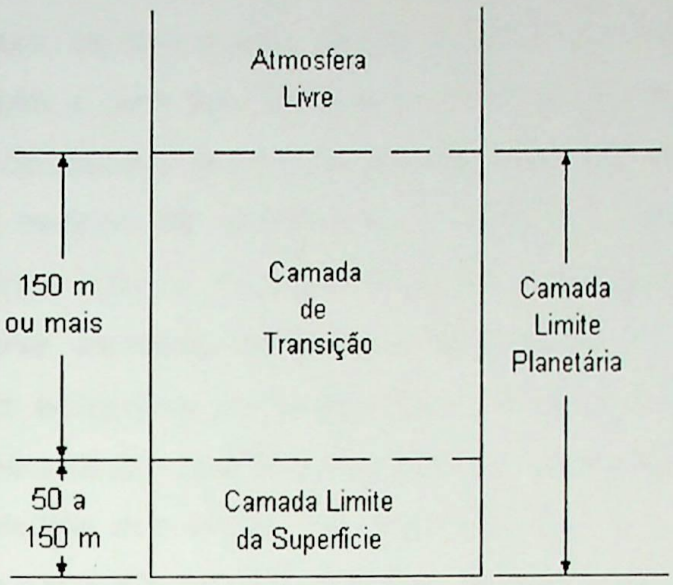


Figura 5.6 - Regiões de movimentos da atmosfera acima da superfície da terra

Muitos dos modelos de dispersão que são empregados corretamente não estão de acordo com tais movimentos intensos, e irá limitar esta discussão apenas às condições normais da camada limite.

5.8 – EFEITOS DA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE

A transferência de calor por convecção se dá de um lugar para outro através do movimento do ar. A convecção livre ocorre quando o movimento ou parte do movimento que carrega o calor é causado por si próprio, ao contrário da convecção forçada onde o movimento do ar é de alguma outra maneira imposto. Em convecção totalmente forçada não se afeta o movimento ou o coeficiente de transferência de calor. Só quando a superfície da terra é mais quente que o ar que passa sobre ela é que o movimento é afetado, e, de acordo com a meteorologia, isto ocorre apenas de 10 a 15% das vezes. Contudo, durante estes 10 a 15%, devido à estrutura turbulenta da atmosfera, o valor indicado é diferente, e a dispersão do material liberado na atmosfera é grandemente aumentada na vertical. Tipicamente, isto só é observado em baixas condições, tal como em grandes concentrações fechadas para fontes elevadas. Diz-se que a pluma tem forma do

tipo serpentina quando vista de lado.

A estrutura da temperatura vertical próxima a terra é influenciada pelo calor, pela rotação e pela densidade da estrutura da atmosfera. Há relatos do comportamento do material lançado na atmosfera ilustrados pela meteorologia e energia atômica, os quais são reproduzidos na Figura (5.7). Nesta figura, mostram-se à direita vários tipos e modelos de plumas observadas na atmosfera. À esquerda, a curva tracejada representa a taxa adiabática, e a curva sólida representa perfis adequados de temperatura. As características turbulentas são representadas pelo desvio padrão da direção do vento vertical e horizontal. As flutuações turbulentas dos ventos são discutidas mais tarde porque são muito importantes para a previsão do comportamento de poluentes na atmosfera.

Elevações repentinas de temperatura provocam volatização dos gases poluentes que se encontram dissolvidos em corpos hídricos. Como exemplo, temos o gás sulfídrico (H_2S) emanado da decomposição de matéria orgânica presente nos esgotos (Pinheiro,1992).

5.9 – LOCAL DOS FLUXOS DO VENTO

Existem efeitos locais que podem influenciar tanto na trajetória quanto na turbulência do vento. Um dos locais em que o fluxo pode influenciar a trajetória de material são os vales. A Figura (5.8) é uma representação esquemática de distorções do fluxo do vento devido a obstáculos topográficos. Um deles é um vale em uma área geralmente de terreno plano, e o segundo é um vale ou uma passagem completa (montanha de uma cordilheira). Com esta Figura fica mais fácil ver que poluentes lançados dentro de áreas influenciadas por esses fluxos podem tomar caminhos consideravelmente diferentes do que aqueles que são lançados em áreas de fluxo de vento uniforme. Além disso, pode-se observar que o material lançado em vales permanece canalisado dentro deles. As condições inferiores de luz, o gradiente do vento por cima, e a diferença de calor do vale causam um sopro para baixo no vale à noite e um sopro para cima no vale durante o dia, e são raros os casos em que a poluição fica armazenada nos vales.

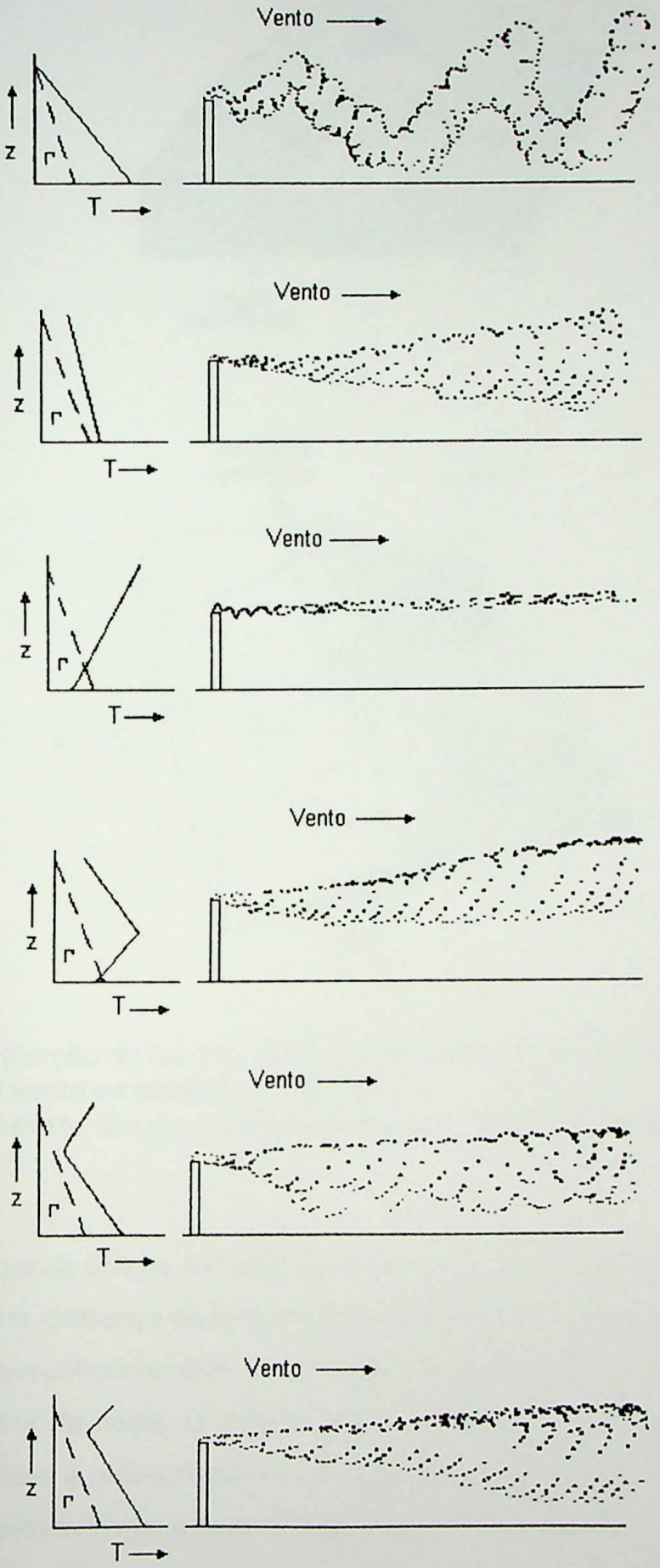


Figura 5.7 - Vários tipos e modelos de plumas observados na atmosfera.

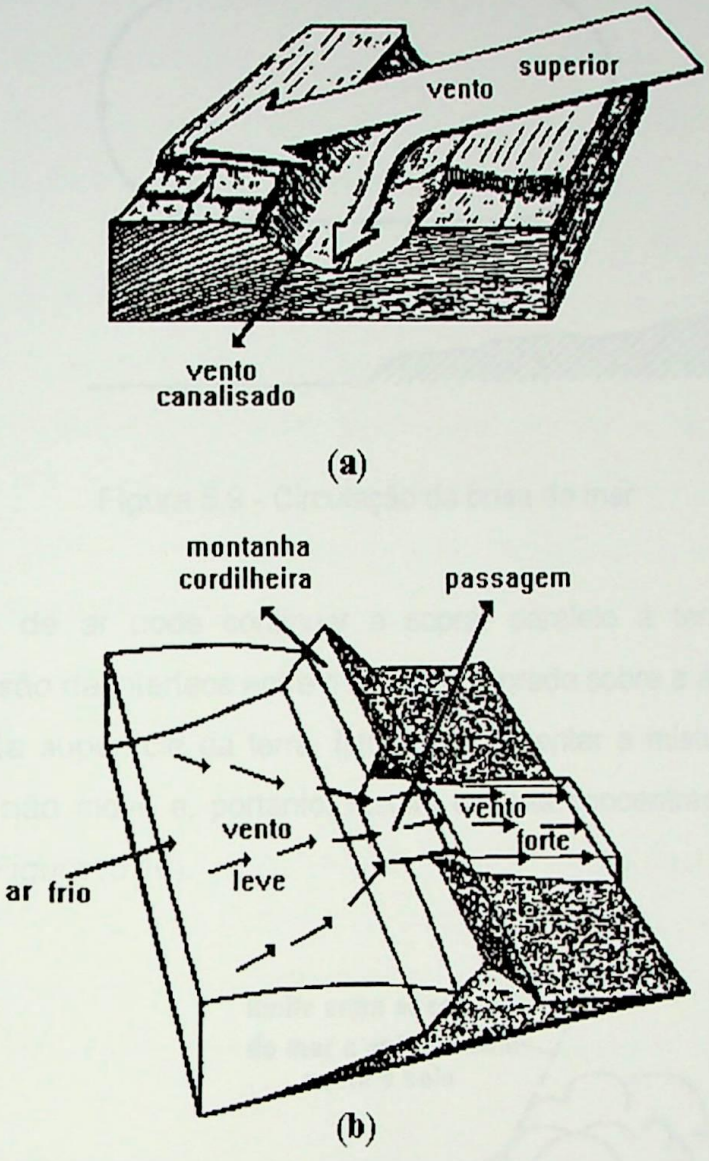


Figura 5.8-Distorção do fluxo do vento devido a obstáculos topográficos:
(a) vento canalisado por um vale.
(b) efeito de uma montanha na passagem de um fluxo de vento.

O segundo tipo de distúrbio do local no fluxo do vento é a brisa do mar que é causada pela diferença de temperatura existente entre o solo e a água. A Figura (5.9) ilustra simplificadamente a circulação da brisa do mar que se estabelece próxima à linha da costa. O material que é transportado dentro desta circulação simplificada, leva à recirculação e a um aumento da poluição. Verifica-se, portanto, ser ele mais provável que o atual modelo, o qual não é simples.

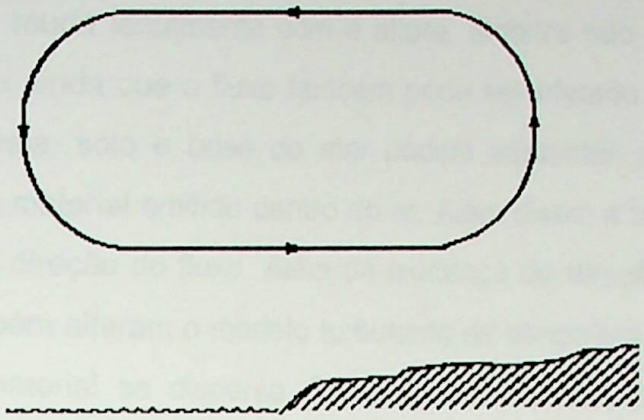


Figura 5.9 - Circulação da brisa do mar

O fluxo de ar pode continuar a soprar paralelo a terra, conseguindo aumentar a difusão da interface entre o ar que é soprado sobre a água e o ar que é influenciado pela superfície da terra. Isto pode aumentar a mistura de um ponto específico que não move e, portanto, resulta em alta concentrações no nível da terra, como na Figura (5.10).

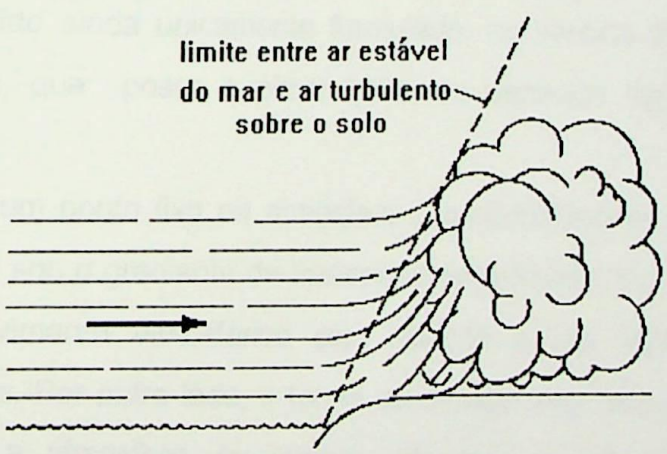


Figura 5.10 - Brisa do mar e aumento da concentração no nível da terra

5.10 – A IMPORTÂNCIA DOS MODELOS DE DISPERSÃO

O material que é liberado dentro da atmosfera viaja com o vento e é disperso pelo fluxo de vento turbulento natural. Isto é, a velocidade do vento aumenta em função da distância da superfície ao topo da camada limite planetária

e a direção do vento muda lentamente com a altura, embora não muito indicada teoricamente. Nota-se ainda que o fluxo também pode ser afetado pela diferença de temperatura, ou seja, solo e brisa do mar podem aumentar a influência da direção de viagem do material emitido dentro do ar. Além disso, a topografia pode canalisar ou mudar a direção do fluxo. Além da mudança de direção, esses tipos de interferências também alteram o modelo turbulento da atmosfera que influencia a taxa com que o material se dispersa. Turbulência mecânica é causada por elementos rugosos que interferem ou geram turbilhões dentro da atmosfera. Em geral, o tamanho dos turbilhões mecânicos são refletidos na aparência da direção do vento e velocidade. O tamanho dos turbilhões determinam o tamanho máximo da nuvem de dispersão do material.

5.11 – TEORIA DE DISPERSÃO

Pequenas partículas ou moléculas de gases liberados dentro da atmosfera se separam rapidamente uma das outras. O problema de difusão turbulenta na atmosfera não tem sido ainda unicamente formulado, no sentido de um modelo físico básico simples, que possa explicar todos os aspectos significativos do problema.

A difusão de um ponto fixo na atmosfera é proporcional ao gradiente de concentração do local sob o gradiente de transporte aproximado. Ela considera as propriedades do movimento atmosférico com relação a um sistema fixo de coordenadas espaciais. Por outro lado, a teoria de difusão estatística considera o movimento seguindo a atmosfera, ou melhor, seguindo o centro do material dispersado. Essas teorias podem ser classificadas como movimentos contínuos ou descontínuos, dependendo se o movimento da partícula é modelado para ocorrer continuamente ou como passos discretos. Já que ambas teorias são supostas para representar a atmosfera, pode existir uma conexão fechada entre elas.

5.11.1 - Teoria Estatística (Gaussiana)

No sistema de coordenadas, que é utilizado para fazer cálculos com

modelos de dispersão Gaussiana, assume-se que a direção x é a direção de deslocamento da pluma estendida horizontalmente na direção do vento. O eixo y é, no plano horizontal, perpendicular ao eixo x, e o eixo z estende-se verticalmente. O deslocamento da pluma ao longo do eixo x ou paralelo a ele é ilustrado na Figura (5.11). Além disso, juntamente com a forma da pluma, a Figura (5.11) mostra como a distribuição Gaussiana é aplicada dentro de uma pluma (Sax, 1974).

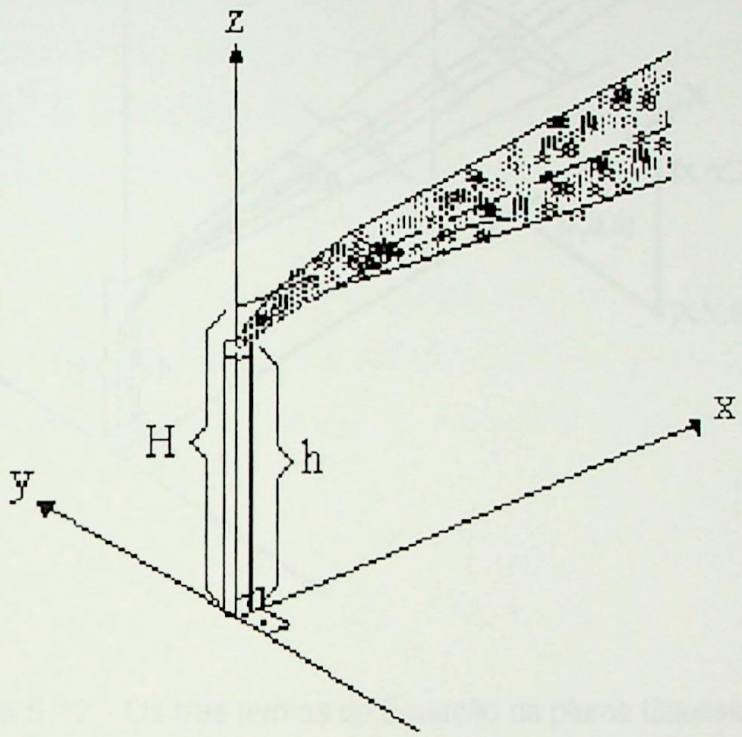


Figura 5.11 - Sistema de Coordenadas e Geometria Básica da Equação da Pluma Gausiana

A Equação (5.1) que rege a teoria estatística é apresentada a seguir:

$$C(x,y,z;H) = \frac{Q}{2.\pi.\sigma_y.\sigma_z.u} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right].\left\{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+H}{\sigma_z}\right)^2\right]\right\} \quad (5.1)$$

Nesta equação **C** é a concentração em alguma coordenada (**x,y,z**) para uma dada emissão **Q,** cuja saída se dá a uma altura **H,** a qual representa a altura efetiva de elevação da pluma tomada como a soma da altura física da chaminé

emissora (h) com altura de elevação da pluma após a saída da chaminé (ΔH).

Na Figura (5.12) é apresentada a Equação (5.1) de forma gráfica.

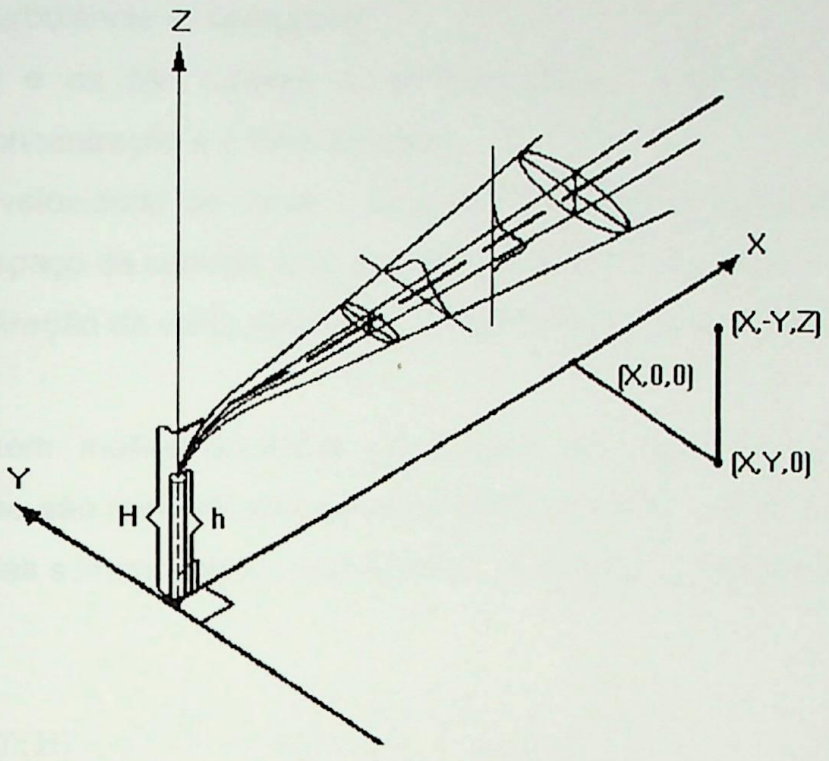


Figura 5.12 - Os três termos da Equação da pluma Gaussiana.

Ao utilizar esta teoria para a estimativa das concentrações de poluentes num ponto próximo da fonte emissora são consideradas as seguintes hipóteses:

1- A pluma espalhada tem uma distribuição Gaussiana em ambos os planos horizontal e vertical, com desvio padrão de distribuição de concentração da pluma na horizontal e na vertical de σy e σz, respectivamente;

2- A velocidade que afeta a pluma é **u**;

3- A taxa de emissão uniforme de poluente é **Q**;

4- A reflexão total da pluma toma lugar na superfície da terra, isto é, não existe deposição ou reação na superfície, pois existe um exponencial duplo nos termos **z** e **H**;

5- As unidades normalmente utilizadas em modelos Gaussianos são: **C** - concentração em [g/m^3]; **Q** - a taxa de emissão em [g/s]; **u** - velocidade do

vento em [m/s]; σy, σz, **H** e todas as coordenadas em [m].

As hipótese básicas deste modelo são:

- a turbulência é homogênea;
- σy e σz são funções da distância entre o local onde se estima a concentração e a fonte emissora;
- a velocidade do vento é assumida como sendo constante em todo o espaço da camada onde a pluma está sendo transportada;
- a direção do vento permanece constante durante o percurso.

Existem muitas equações que podem ser usadas em circunstâncias especiais que são mais simples que a equação completa. Quando concentrações são calculadas somente para o nível da terra, a Equação (5.2) pode ser usada.

$$C(x,y,0;H) = \frac{Q}{\pi.\sigma_y.\sigma_z.u}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right].\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \qquad (5.2)$$

Ela elimina o segundo termo exponencial e a coordenada **z** nas exponenciais, pois assume-se que **z** é igual a zero no nível da terra.

Se o usuário está somente interessado na concentração ao longo da linha central da pluma onde existe a maior concentração, então a Equação (5.3) pode ser usada.

$$C(x,0,0;H) = \frac{Q}{\pi.\sigma_y.\sigma_z.u}.\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \qquad (5.3)$$

Desta forma a exponencial em σy e σz foi removida, porque só se está interessado no centro da pluma onde **y** é igual a 0.

Finalmente, se a pluma não é elevada, outra equação pode ser usada: a Equação (5.4).

$$C(x,0,0;0) = \frac{Q}{\pi.\sigma_y.\sigma_z.u} \qquad (5.4)$$

Aqui a concentração junto à linha de centro do nível da terra é uma função somente da taxa de emissão, da velocidade do vento e da dispersão do material na direção do vento para baixo.

Assim, apresentam-se a seguir os principais parâmetros utilizados no cálculo da estimativa de um valor para a concentração de um determinado poluente em um ponto próximo a uma chaminé, na qual são emitidos vários tipos de poluentes. Com base na Equação (5.1), pode-se estimar qual é a concentração de poluentes emitidos em um ponto no espaço próximo a uma chaminé, uma vez que se conhecem os valores de **x**, **y** e **z**, pois referem-se às coordenadas do ponto onde se deseja estimar a concentração. Devem ser conhecidas, também, a velocidade do vento (**u**), bem como a quantidade (**Q**) de poluente que sai da chaminé.

Um dos parâmetros da Equação (5.1) de bastante relevância é o valor de (**H**), que pode ser calculado conforme a Equação (5.5):

$$H = h + \Delta H \qquad (5.5)$$

onde, **h** é a altura da chaminé, e **ΔH** pode ser calculado segundo equações propostas por alguns autores. Segundo Holland apud Sax(1974), a elevação da pluma após a saída da chaminé, pode ser calculada conforme a Equação (5.6):

$$\Delta H = \frac{V_s.d}{u}\left[1{,}5 + \left(2{,}68x10^{-2}.P.\left(\frac{T_s - T_a}{T_s}\right).d\right)\right] \qquad (5.6)$$

onde:

v_s é a velocidade de saída da chaminé (m/s);

d é o diâmetro da chaminé (m);

u é a velocidade do vento (m/s);

P é a pressão (kPa);

T_S é a temperatura na saída da chaminé (K);

T_a é a temperatura ambiente (K).

A velocidade do vento deve ser corrigida do ponto de medição à altura da chaminé de acordo com a Equação (5.7).

$$\frac{u_1}{u_2} = \left(\frac{z_1}{z_2}\right)^p \qquad (5.7)$$

onde:

u_1 e u_2 → velocidade do vento nas elevações alta e baixa respectivamente.

z_1 e z_2 → elevações alta e baixa respectivamente.

p → parâmetro adimensional que varia com a estabilidade atmosférica, apresentado na Tabela (5.3)

Tabela5.3 - Parâmetros Adimensionais que Variam com a Estabilidade Atmosférica para Correção da Velocidade do Vento

Classe de Estabilidade	Descrição	Expoente, p
A	Muito Instável	0,15
B	Moderadamente Instável	0,15
C	Levemente Instável	0,20
D	Neutra	0,25
E	Levemente Estável	0,40
F	Estável	0,60

Para a ASME e Briggs (Seinfeld, 1986) os valores de ΔH são calculados com base na Equação (5.8),

$$\Delta H = \frac{E.x^b}{u^a} \qquad (5.8)$$

cujos coeficientes encontram-se listados na Tabela (5.4).

Tabela 5.4 - Coeficientes Utilizados para o Cálculo de ΔH Segundo a ASME e Briggs.

Referência	Classe	a	B	E	Condições
ASME (1973)	Neutra e Instável	1	0	$7{,}4.\left(F.h_s^2\right)^{1/3}$	
	Estável	1/3	0	$2{,}9.\left(F/S_1\right)^{1/3}$	
Briggs (1969, 1971, 1974)	Neutra e Instável	1	2/3	$1{,}6.F^{1/3}$	$F < 55,\ x < 49.F^{5/8}$
		1	0	$21{,}4.F^{3/4}$	$F < 55,\ x \geq 49.F^{5/8}$
		1	2/3	$1{,}6.F^{1/3}$	$F \geq 55,\ x < 119.F^{2/5}$
		1	0	$38{,}7.F^{3/5}$	$F \geq 55,\ x \geq 119.F^{2/5}$
	Estável	1/3	0	$2{,}4.\left(F/S_2\right)^{1/3}$	
		0	0	$5.F^{1/4}.S_2^{-3/8}$	
		1	2/3	$1{,}6.F^{1/3}$	

Fonte: (Seinfeld, 1986)

Nomenclatura da Tabela (5.4):

d = diâmetro da chaminé, [m]

F = parâmetro de fluxo, $g.d^2.V_s.(T_s-T_a)/4T_s$, [$m^4\ sec^{-1}$]

g = aceleração da gravidade, 9,807 [$m\ sec^{-2}$]

p = pressão atmosférica, [kPa]

p_o = 101,3 [kPa]

$S_1 = (g.\partial\theta/\partial z/T_a)(p/p_o)^{0,29}$, [$sec^{-2}$]

$S_2 = (g.\partial\theta/\partial z)/T_a$, [$sec^{-2}$], onde $\partial\theta/\partial z$ é apresentado na Tabela (5.5).

T_a = temperatura ambiente, [K]

T_s = temperatura na saída da chaminé, [K]

$\Delta T = T_s - T_a$, [k]

V_s = velocidade de saída da chaminé, [$m\ sec^{-1}$]

Tabela 5.5 - Relação entre as classes de estabilidade de Pasquil-Gifford e o Gradiente Potencial de temperatura

Classe de Estabilidade	Gradiente Potencial de Temperatura $\partial\theta/\partial z$ (°C/100 m)
A (extremamente instável)	< -0,9
B (moderadamente instável)	-0,9 a -0,7
C (levemente instável)	-0,7 a -0,5
D (neutra)	-0,5 a 0,5
E (levemente estável)	0,5 a 2,5
F (moderadamente estável)	> 2,5

Ainda considerando a Equação (5.1), deve-se obter os coeficientes de dispersão σy e σz, parâmetros de grande relevância, que são uma função da distância entre o local onde se estima a concentração e a fonte emissora, podendo ser calculados de várias maneiras, das quais algumas serão apresentadas a seguir.

Estes coeficientes podem ser encontrados nos gráficos das Figura (5.13) e Figura (5.14), apresentadas a seguir, desde que se saiba a que distância se deseja estimar a concentração e em que categoria se classificam as condições meteorológicas da localidade em questão.

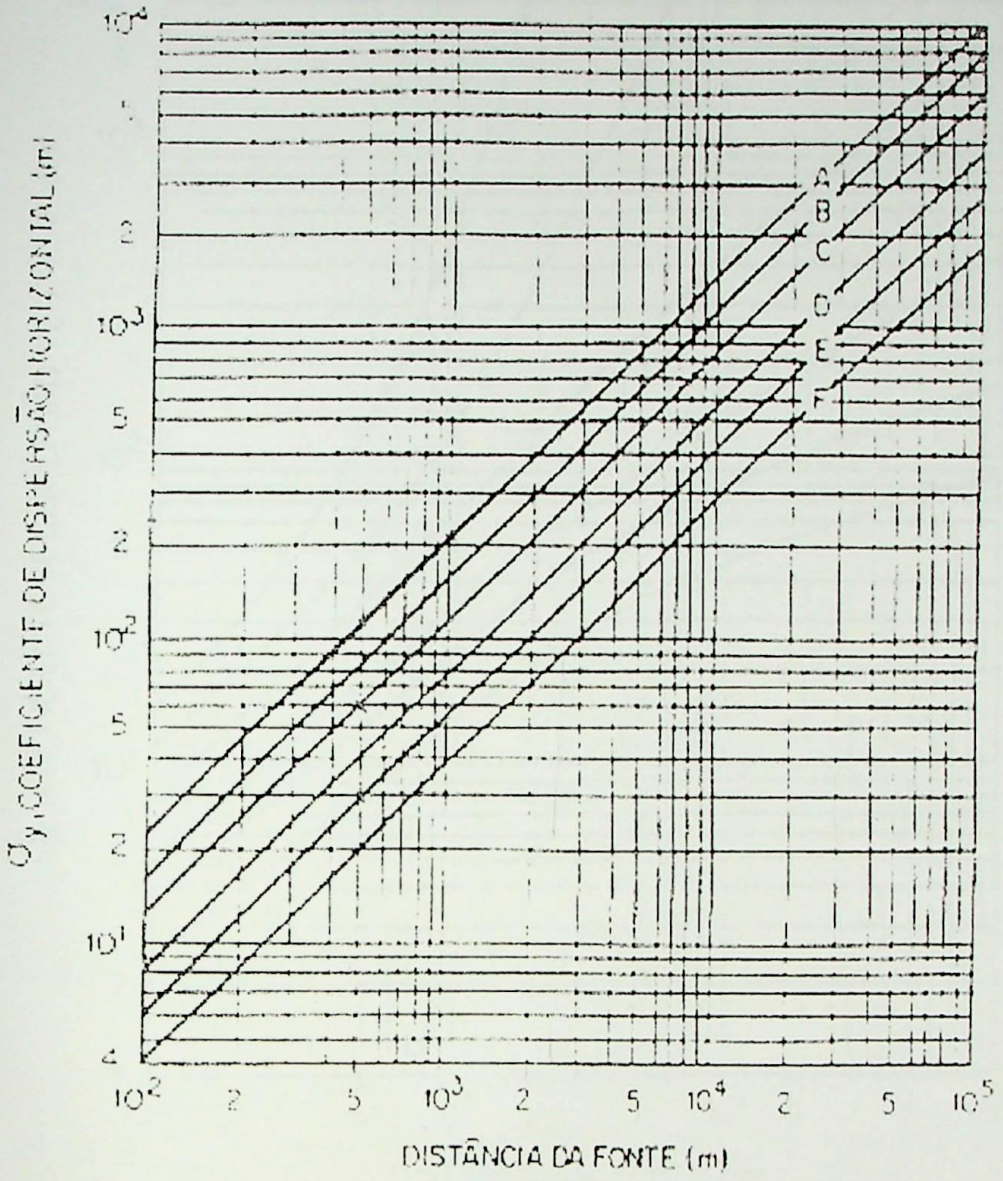


Figura 5.13 - Coeficiente de Dispersão Horizontal. As curvas A, B, C, D, E e F referem-se às classes de estabilidades de Pasquil-Gifford descritas na Tabela-5.1.

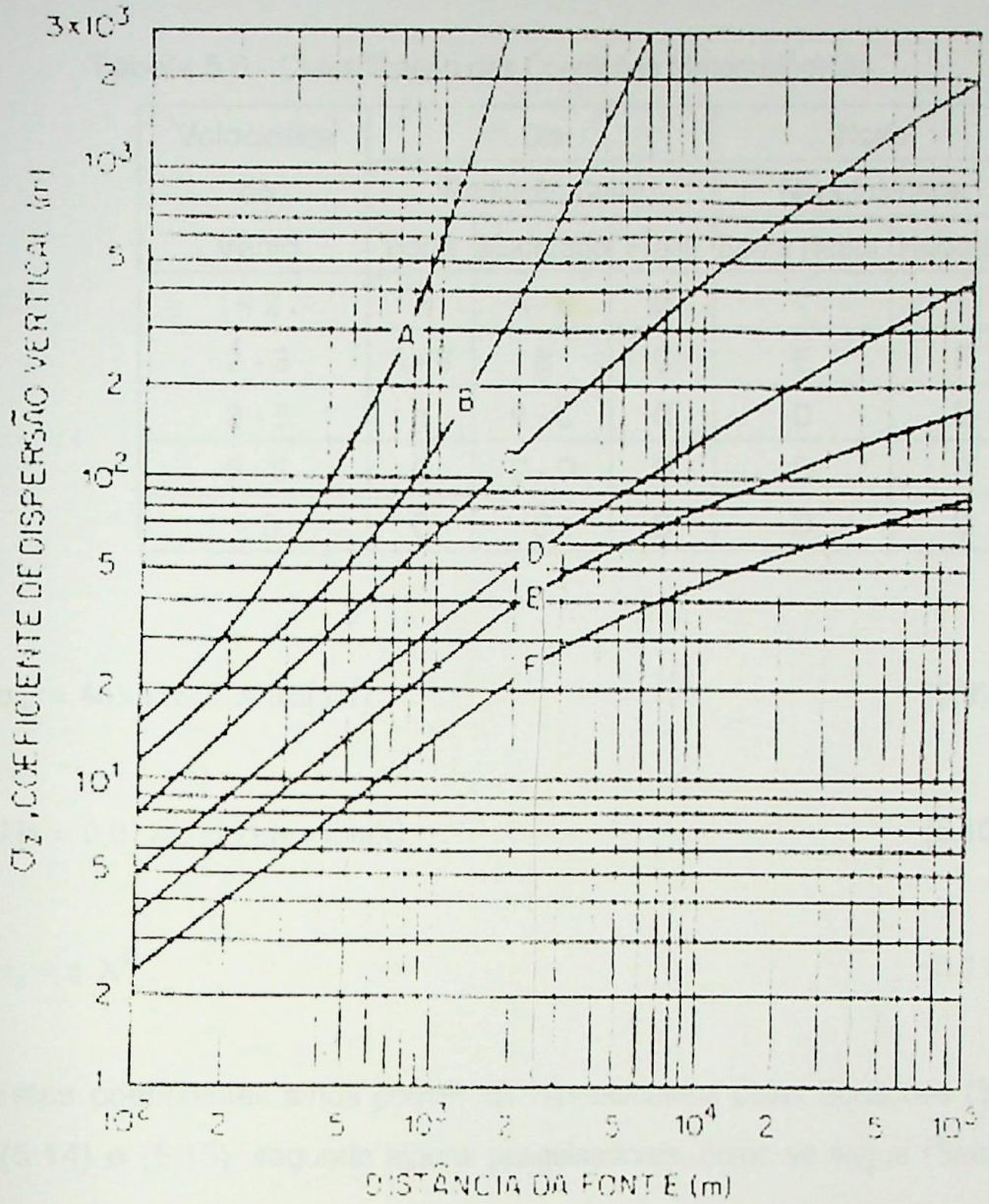


Figura 5.14 - Coeficiente de Dispersão Vertical. As curvas A, B, C, D, E e F referem-se às classes de estabilidades de Pasquil-Gifford descritas na Tabela-5.1.

A classificação das condições meteorológicas é dada de acordo com a velocidade do vento e outras condições estabelecidas conforme mostrado na Tabela (5.6).

Para facilitar a implementação computacional, existem equações que representam as curvas correspondentes aos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, constantes nos gráficos, podendo ser correlacionados diretamente em função das condições meteorológicas segundo as Equações (5.9), (5.10) e (5.11), cujas variáveis podem adquirir os valores constantes nas Tabelas (5.7) e (5.8).

Tabela 5.6 - Classificação das Condições Meteorológicas.

Velocidade do Vento	Dia			Noite	
	Radiação Solar			Nebulosidade	
	Forte	Moderado	Fraca	Baixa Nebul.	Nebuloso
< 2	A	A - B	B	-	-
2 - 3	A - B	B	C	E	F
3 - 5	B	B - C	C	D	E
5 - 6	C	C - D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

$$\sigma_y = 465{,}11628.X.\tan(TH) \tag{5.9}$$

$$TH = 0{,}017453293.(c - d.\ln X) \tag{5.10}$$

$$\sigma_z = a.X^b \tag{5.11}$$

Estes coeficientes ainda podem ser representados pelas Equações (5.12), (5.13), (5.14) e (5.15), segundo alguns pesquisadores, como se segue (Seinfeld, 1986):

$$\sigma_y(x) = R_y{}^{r_y} \tag{5.12}$$

$$\sigma_z(x) = R_z{}^{r_z} \tag{5.13}$$

$$\sigma_y(x) = \exp\left[I_y + J_y \mathrm{Lnx} + K_y(\mathrm{Lnx})^2\right] \tag{5.14}$$

$$\sigma_z(x) = \exp\left[I_z + J_z \mathrm{Lnx} + K_z(\mathrm{Lnx})^2\right] \tag{5.15}$$

Tabela 5.7 - Coeficientes (c) e (d) utilizados na Equação (5.10).

Categoria	c	d
A	24,1670	2,5334
B	18,3330	1,8096
C	12,5000	1,0857
D	8,3330	0,72382
E	6,2500	0,54287
F	4,1667	0,36191

Tabela 5.8 - Coeficientes (a) e (b) utilizados na Equação (5.11), em função das condições meteorológicas e de uma distância X.

Categoria	X	a	b
A*	0,10-0,15	158,080	1,05420
	0,16-0,20	170,220	1,09320
	0,21-0,25	179,520	1,12620
	0,26-0,30	217,410	1,26440
	0,31-0,40	258,890	1,40940
	0,41-0,50	346,750	1,72830
	0,51-3,11	453,850	2,11660
	> 3,11	**	**
B*	0,10-0,20	90,673	0,93198
	0,21-0,40	98,483	0,98332
	> 0,40	109,300	1,09710
C*	> 0,10	61,141	0,91465
D*	0,10-0,30	34,459	0,86974
	0,31-1,00	32,093	0,81066
	1,01-3,00	32,093	0,64403
	3,01-10,00	33,504	0,60486
	10,01-30,00	36,650	0,56589
	> 30,00	44,053	0,51179
E*	0,10-0,30	23,331	0,81956
	0,31-1,00	21,628	0,75660
	1,01-2,00	21,628	0,63077
	2,01-4,00	22,534	0,57154
	4,01-10,00	24,703	0,50527
	10,01-20,00	26,970	0,46713
	20,01-40,00	35,420	0,37615
	> 40,00	47,618	0,29592
F*	0,10-0,20	15,209	0,81558
	0,21-0,70	14,457	0,78407
	0,71-1,00	13,953	0,68465
	1,01-2,00	13,953	0,63227
	2,01-3,00	14,823	0,54503
	3,01-7,00	16,187	0,46490
	7,01-15,00	17,836	0,41507
	15,01-30,00	22,651	0,32681
	30,01-60,00	27,074	0,27436
	> 60,00	34,219	0,21716

* Se o valor calculado para σ_z exceder 5000 m, fazer σ_z = 5000 m.

** σ_z = 5000 m.

Tabela 5.9 - Tabela dos Coeficientes das Equações (5.12), (5.13), (5.14) e (5.15)

Fonte	Coef.	Classe de Estabilidade					
		A	B	C	D	E	F
ASME (1973)	Ry	0,40	0,36		0,32		0,31
	ry	0,91	0,86		0,78		0,71
	Rz	0,40	0,33		0,22		0,06
	rz	0,91	0,86		0,78		0,71
Klug (1969)	Ry	0,469	0,306	0,230	0,219	0,237	0,273
	ry	0,903	0,885	0,855	0,764	0,691	0,594
	Rz	0,017	0,072	0,076	0,140	0,217	0,262
	rz	1,380	01,021	0,879	0,727	0,610	0,500
Pasquil-Gifford (Turner, 1969)	Iy	-1,104	-1,634	-2,054	-2,555	-2,754	-3,143
	Jy	0,9878	1,0350	1,0231	1,0423	1,0106	1,0148
	Ky	-0,0076	-0,0096	-0,0076	-0,0087	-0,0064	-0,0070
	Iz	4,679	-1,999	-2,341	-3,186	-3,783	-4,490
	Jz	-1,7172	0,8752	0,9477	1,1737	1,3010	1,4024
	Kz	0,2770	0,0136	0,0020	-0,0316	-0,0450	-0,0540

Com a teoria estatística gaussiana, juntamente com algumas maneiras de se calcular parâmetros tais como altura efetiva da pluma e coeficientes de dispersão horizontal e vertical, pode-se estimar a dispersão de poluentes na atmosfera conforme será apresentado posteriormente.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados resultados, considerando que para se estimar a dispersão de poluentes por meio da Teoria Estatística Gaussiana existem diferentes maneiras de se obter alguns parâmetros, tais como, coeficientes de dispersão horizontal e vertical, altura efetiva da pluma, e ainda, levando-se em consideração a direção do vento na região onde existe uma fonte emissora de poluentes.

Partindo destas diferentes maneiras de calcular alguns parâmetros utilizados na Teoria Estatística Gaussiana, nos Resultados 1 e 2 foram feitas comparações das formas existentes para se calcular os coeficientes de dispersão horizontal e vertical e a altura efetiva, respectivamente. Com isso, faz-se uma comparação com a MEI (Máxima Exposição Individual), ou seja, a máxima exposição individual que um ser humano pode absorver, supondo que o mesmo tenha uma vida média de 24 horas/dia, 365 dias/ano e 70 anos. Obtém-se ainda, um melhor modelo, de tal maneira que se faça uma estimativa trabalhando a favor da segurança.

Para o Resultado 3 foram consideradas duas direções de velocidade do vento para se estimar a dispersão, ou seja, sendo uma fábrica de cimento instalada em uma determinada região próxima a duas cidades, hora a direção do vento fica no sentido de uma cidade e hora fica no sentido da outra cidade. Portanto, pode-se estimar os riscos para estas cidades quando do co-processamento de resíduos.

6.1 - Resultado 1 - Cálculos Variando as Maneiras de se Calcular os Coeficientes de Dispersão Horizontal e Vertical

Utilizando a teoria Gaussiana descrita anteriormente, pode-se estimar os valores de concentração de metais pesados para a condição de máxima exposição individual, a partir de valores reais, os quais foram obtidos de medições feitas numa fábrica de cimento, quando da realização de testes de queima de uma mistura de resíduos industriais. Os valores relativos à concentração de poluentes emitidos, medidos na saída da chaminé de um forno rotativo de produção de clínquer, são apresentados na Tabela (6.1) (Ramos et al., 1996). Estes valores foram obtidos de resultados apresentados por Holcomb and Pedelty(1992).

Tabela 6.1 - Emissões de metais pesados em testes de queima de resíduos.

Substância	Concentração de Emissão ($\mu g/m^3$)
Antimônio	1,8
Arsênio	3,1
Bário	7,9
Cádmio	1,32
Cromo Hexavalente	0,56
Chumbo	4,3
Mercúrio	2,7
Prata	2,1

Fonte: Holcomb and Pedelty (1992).

Procurando estimar as concentrações máximas das substâncias - antimônio, arsênio, bário, cádmio, cromo hexavalente, chumbo, mercúrio e prata - para uma instalação com produção de 2.000 toneladas/dia de clínquer, chegou-se aos valores apresentados na Tabela (6.1). As condições estabelecidas, nas quais obteve-se os maiores valores de concentração foram: velocidade do vento - 2 (m/s); velocidade do gás na saída da chaminé - 7,07 m/s; altura de chaminé - 50 m; diâmetro da chaminé - 3 m; temperatura ambiente - 25°C; temperatura do gás na saída da chaminé - 100°C; pressão atmosférica local - 1 atm. Assim, os resultados obtidos referem-se a uma concentração de poluentes a uma distância de 1000 m

entre o ponto selecionado e a chaminé emissora, ao nível do solo, em terreno plano e em linha reta, na mesma direção do vento, nas condições meteorológicas que levam a uma pior situação de dispersão.

Tabela (6.2) - Resultados da estimativa de dispersão de poluentes, comparados às concentrações definidas para a MEI.

Substância	Concentração ($\mu g/m^3$)				
	MEI	ASME	Klug	P & G *	Norman
Antimônio	$3,0 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$
Arsênio	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
Bário	$5,0 \times 10^{1}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Cádmio	$5,6 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$
Cr. Hexav.	$8,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
Chumbo	$9,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$
Mercúrio	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Prata	3,0	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$

* P & G - Pasquil-Gifford.

Nas Figuras (6.1) e (6.2) são apresentados os resultados contidos na Tabela (6.2) na forma de gráficos, para melhor visualização dos mesmos.

Com relação aos gráficos das Figuras (6.1) e (6.2), ao comparar os limites estabelecidos pela Máxima Exposição Individual (MEI) com os resultados do cálculo da estimativa da máxima concentração de metais pesados no ar pelos modelos apresentados, verifica-se que esses valores diferem de modelo para modelo. Isto se dá em virtude das particularidades de cada modelo. Logo, tomando como exemplo as concentrações estimadas para o Cádmio, em relação à MEI, verifica-se que, tomando como base o modelo apresentado por Norman, o valor estimado da concentração é cerca de 8 vezes menor que o da MEI. Em se tratando do modelo de Klug (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 35 vezes menor do que o da MEI, pelo método da ASME (Seinfeld, 1986), o valor

estimado da concentração é cerca de 7 vezes menor do que o da MEI. Já pelo método de Pasquil-Gifford (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 8 vezes menor do que o da MEI.

Existem ainda, diferentes relações entre os valores encontrados. A estimativa da concentração de poluentes pelo modelo da ASME (Seinfeld, 1986), apresenta valores menores que a MEI, variando de 1,25 vez menor para o Arsênio, a até 10700 vezes menor para a Prata.

Assim, com estes resultados, verifica-se que a estimativa dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, se torna um importante parâmetro, para se obter valores muito próximos do real.

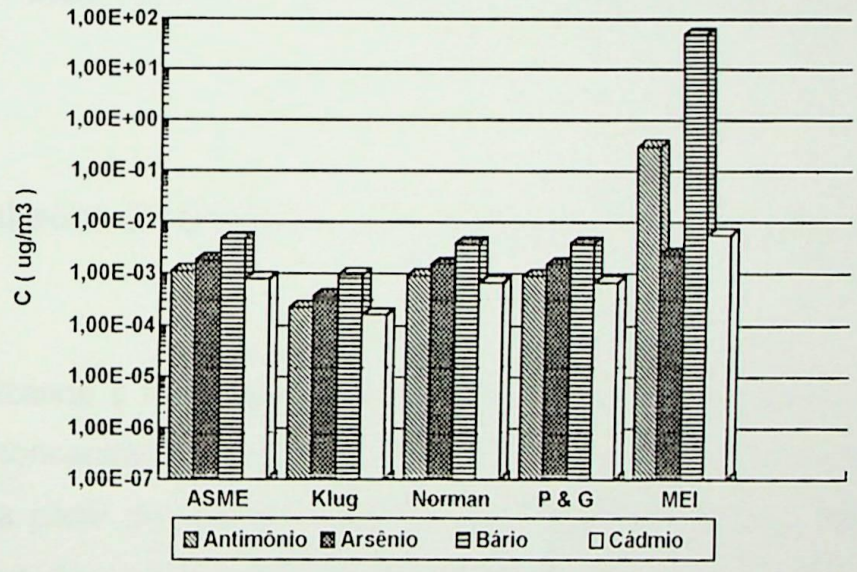


Figura 6.1 - Resultados da estimativa de concentração atmosférica dos seguintes metais pesados: Antimônio, Arsênio, Bário e Cádmio

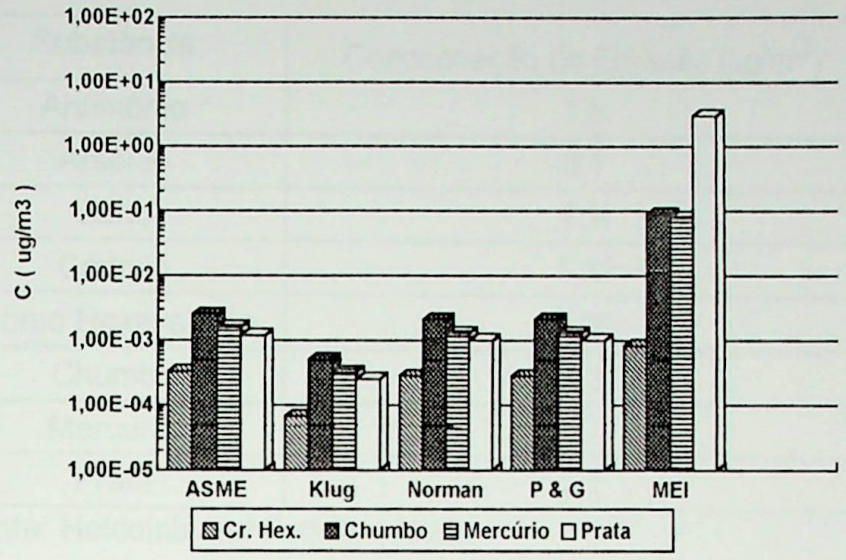


Figura 6.2 - Resultados da estimativa de concentração atmosférica dos seguintes metais pesados: Cromo Hexavalente, Chumbo, Mercúrio e Prata

6.2 - Resultados 2 - Cálculos Variando as Maneiras de se Calcular ΔH

Utilizando a teoria Gaussiana descrita anteriormente, pode-se estimar os valores de concentração de metais pesados para a condição de máxima exposição individual, a partir de valores reais, os quais foram obtidos de medições feitas numa fábrica de cimento, quando da realização de testes de queima de uma mistura de resíduos industriais. Os valores relativos à concentração de poluentes emitidos, medidos na saída da chaminé de um forno rotativo de produção de clínquer, são apresentados na Tabela (6.3) (Ramos et al., 1996a). Estes valores foram obtidos de resultados apresentados por Holcomb and Pedelty(1992).

Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Biblioteca MAUÁ BIM

Tabela 6.3 - Emissões de metais pesados em testes de queima de resíduos.

Substância	Concentração de Emissão ($\mu g/m^3$)
Antimônio	1,8
Arsênio	3,1
Bário	7,9
Cádmio	1,32
Cromo Hexavalente	0,56
Chumbo	4,3
Mercúrio	2,7
Prata	2,1

Fonte: Holcomb and Pedelty (1992).

Procurando estimar as concentrações máximas das substâncias - antimônio, arsênio, bário, cádmio, cromo hexavalente, chumbo, mercúrio e prata - para uma instalação com produção de 2.000 toneladas/dia de clínquer, chegou-se aos valores apresentados na Tabela (6.4).

Tabela 6.4 - Resultados da estimativa de dispersão de poluentes, comparados às concentrações definidas para a MEI.

Substância	Concentração ($\mu g/m^3$)				
	MEI	ASME	Briggs	Sax	H & P *
Antimônio	$3,0 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-6}$
Arsênio	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-6}$
Bário	$5,0 \times 10^{1}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-6}$
Cádmio	$5,6 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-6}$
Cr. Hexav.	$8,3 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$0,6 \times 10^{-6}$
Chumbo	$9,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-6}$
Mercúrio	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-6}$
Prata	3,0	$7,9 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-6}$

* H & P - Holcomb and Pedelty (1992).

As condições estabelecidas, nas quais obteve-se os maiores valores de concentração foram: velocidade do vento - 2 (m/s); velocidade do gás na saída da chaminé - 7,07 m/s; altura de chaminé - 50 m; diâmetro da chaminé - 3 m; temperatura ambiente - 25°C; temperatura do gás na saída da chaminé - 100°C; pressão atmosférica local - 1 atm.

Assim, os resultados obtidos referem-se a uma concentração de poluentes a uma distância de 1000 m entre o ponto selecionado e a chaminé emissora, ao nível do solo, em terreno plano e em linha reta, na mesma direção do vento, nas condições meteorológicas que levam a uma pior situação de dispersão.

Nas Figuras (6.3) e (6.4), são apresentados os resultados contidos na Tabela (6.4) na forma de gráficos, para melhor visualização dos mesmos.

Com relação aos gráficos das Figuras (6.3) e (6.4) ao comparar os limites estabelecidos para a MEI com os resultados do cálculo da estimativa da máxima concentração de metais pesados no ar pelos modelos apresentados, verifica-se que os valores estimados possuem diferentes ordens de grandeza. Isto implica que, na estimativa da concentração de poluentes, cada modelo por suas particularidades tende a apresentar valores distintos. Assim, tomando como exemplo as concentrações estimadas para o chumbo, em relação à MEI, verifica-se que, tomando como base o modelo apresentado por Holland apud Sax (1974), o valor estimado da concentração é cerca de 40 vezes menor que a MEI. Em se tratando do modelo de Briggs (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 150 vezes menor do que a MEI, e pelo método da ASME (Seinfeld, 1986) este valor é cerca de 1000 vezes menor.

Nota-se entre os três modelos, que existem diferentes relações entre os valores encontrados. A estimativa da concentração de poluentes pelo modelo de Holland apud Sax (1974), apresenta valores menores que a MEI, variando de 1,5 vez menor para o Arsênio, a até 3000 vezes menor para a Prata.

Tomando como parâmetro de comparação os valores reais de Holcomb & Pedelty (1992), relativos à concentração de metais pesados emitidos por uma fábrica de cimento, em testes de co-processamento de resíduos, chegou-se a valores médios de concentração, cerca de 3,5 vezes maior adotando-se o modelo da ASME, 8,5 vezes maior com o modelo de Briggs e cerca de 450 vezes maior adotando o modelo apresentado por Holland.

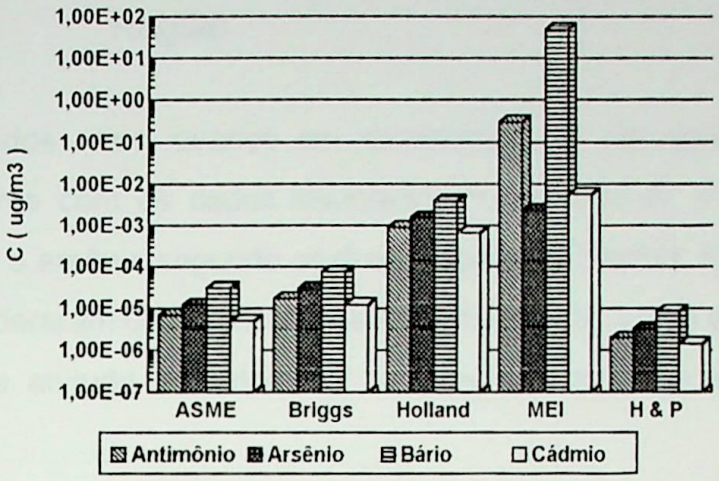


Figura 6.3 - Resultados da estimativa de concentração atmosférica dos seguintes metais pesados: Antimônio, Arsênio, Bário e Cádmio, para a Classe C (ligeiramente instável), considerando os cálculos de ΔH, comparando-os com os limites para a MEI e valores reais, obtidos por Holcomb & Pedelty (1992)

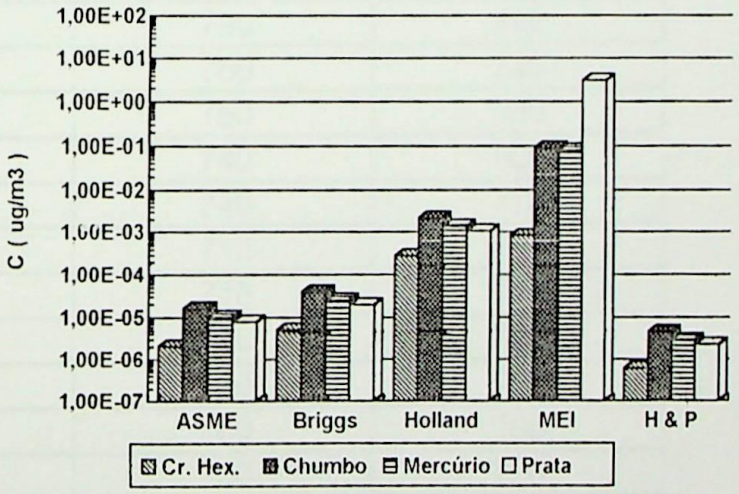


Figura 6.4 - Resultados da estimativa de concentração atmosférica dos seguintes metais pesados: Cromo Hexavalente, Chumbo, Mercúrio e Prata, para a Classe C (ligeiramente instável), considerando os cálculos de ΔH, comparando-os com os limites para a MEI e valores reais, obtidos por Holcomb & Pedelty (1992)

6.3 - Resultados 3 - Cálculos Levando em Consideração a Topologia da Região

Para dados reais levando em consideração a topologia de uma dada região, juntamente com os dados levantados no Capítulo IV. Foram estimadas dispersões para o arsênio segundo as duas topologias distintas. Estes cálculos de dispersão consideraram que as chaminés emissoras estão a uma altitude de 760m, e os valores de altitude considerados na Direção 1 e 2 são apresentados na Tabela (6.5).

Tabela 6.5 - Topologia da Região nas Direções 1 e 2.

Distância (Km)	Altitude (m)	
	Direção 1	Direção 2
0,5	800	760
1,0	860	760
1,5	860	760
2,0	810	760
2,5	770	760
3,0	800	760
3,5	770	740
4,0	790	740
4,5	760	740
5,0	750	740
5,5	740	800
6,0	740	770
6,5	710	720
7,0	710	710
7,5	750	720
8,0	760	730
8,5	760	790
9,0	750	770
9,5	720	740
10,0	720	740

Com os valores de emissões de metais segundo a Tabela (6.6), pode-se calcular as emissões em seus correspondentes valores em [mg/kg], valores estes que são apresentados na Tabela (6.7).

Tabela 6.6 - Valores de Emissões de Metais.

Elemento	Emissões [g/h]		
	Cru	Combustível	Resíduo
Hg	268	0,5	5,9
Cd	214	2,6	2,3
As	536	6,4	23,4
Pb	266	37,0	113,5

Fonte: François (1991)

Tabela 6.7 - Valores de Emissões de Metais em [mg/kg].

Elemento	Emissões [mg/kg]		
	Cru	Combustível	Resíduo
Hg	4,59	0,14	4,92
Cd	3,67	0,73	1,92
As	9,18	1,80	19,5
Pb	4,56	10,41	94,58

A partir dos valores da Tabela (6.7), calcula-se para os Fornos I, II e III, descritos no Capítulo IV, os valores apresentados nas Tabelas (6.8), (6.9) e (6.10). Estes dados representam as emissões para cada Forno respectivamente, e se fazem necessários para a estimativa da concentração.

Tabela 6.8 - Estimativa de Emissões de Metais Pesados pelo Forno I.

Elemento	Forno I - 1.599,01 [ton/dia de clinqer]		
	Cru	Combustível	Resíduo
Hg (99,81%)	134,028[mg/s]	0,220 [mg/s]	2,609 [mg/s]
	260,028 [μg/s]		
Cd (99,89%)	107,164[mg/s]	1,147 [mg/s]	1,018[mg/s]
	115,889 [μg/s]		
As (99,982%)	268,057[mg/s]	2,828 [mg/s]	10,339 [mg/s]
	50,620 [μg/s]		
Pb (95,498%)	133,152[mg/s]	16,355 [mg/s]	50,149 [mg/s]
	8988,513 [μg/s]		

Obs.:
- Combustível = 1,5710643 [kg/s]
- Resíduo = 0,5302272 [kg/s]
- Cru = 29,200069 [kg/s]

Tabela 6.9 - Estimativa de Emissões de Metais Pesados pelo Forno II.

Elemento	Forno II - 1.523,02 [ton/dia de clinqer]		
	Cru	Combustível	Resíduo
Hg (99,81%)	127,659[mg/s]	0,209 [mg/s]	2,485 [mg/s]
	247,671 [μg/s]		
Cd (99,89%)	102,071[mg/s]	1,092 [mg/s]	0,970 [mg/s]
	110,382 [μg/s]		
As (99,982%)	255,318[mg/s]	2,694 [mg/s]	9,848 [mg/s]
	48,215 [μg/s]		
Pb (95,498%)	126,825[mg/s]	15,578 [mg/s]	47,766 [mg/s]
	8561,350 [μg/s]		

Obs.:
- Combustível = 1,4964024 [kg/s]
- Resíduo = 0,5050292 [kg/s]
- Cru = 27,81239 [kg/s]

Tabela 6.10 - Estimativa de Emissões de Metais Pesados pelo Forno III.

Elemento	Forno III - 2.655,242 [ton/dia de clinqer]		
	Cru	Combustível	Resíduo
Hg (99,81%)	222,561[mg/s]	0,323 [mg/s]	3,836 [mg/s]
	430,768 [μg/s]		
Cd (99,89%)	177,952[mg/s]	1,687[mg/s]	1,497[mg/s]
	199,250 [μg/s]		
As (99,982%)	445,122[mg/s]	4,159 [mg/s]	15,204 [mg/s]
	83,607 [μg/s]		
Pb (95,498%)	221,107[mg/s]	24,052 [mg/s]	737415 [mg/s]
	14356,878 [μg/s]		

Obs.:
- Combustível = 2,3104293 [kg/s]
- Resíduo = 0,779670 [kg/s]
- Cru = 48,488284 [kg/s]

Para se definir a melhor maneira (a favor da segurança) para se estimar as concentrações de um determinado poluente, foram feitos cálculos variando-se diferentes maneiras de se calcular os coeficientes de dispersão horizontal e vertical segundo as equações (5.9), (5.10) e (5.11) que representam os gráficos das figuras (5.13) e (5.14) e as equações da ASME(1973), Klug (1969) e Pasquil-Gifford (Turner, 1969) apud Seinfeld (1986), e ainda, variando-se as maneiras de se calcular a altura efetiva da pluma por meio da equação (5.6) segundo Holland apud Sax(1974) e a equação (5.8) da ASME e Briggs apud Seinfeld (1986).

Os gráficos das Figuras (6.5), (6.6), (6.7), (6.8), (6.9), (6.10), (6.11), (6.12), (6.13), (6.14), (6.15) e (6.16), representam estas combinações para que seja escolhida uma melhor maneira para serem avaliadas concentrações de poluentes estimadas.

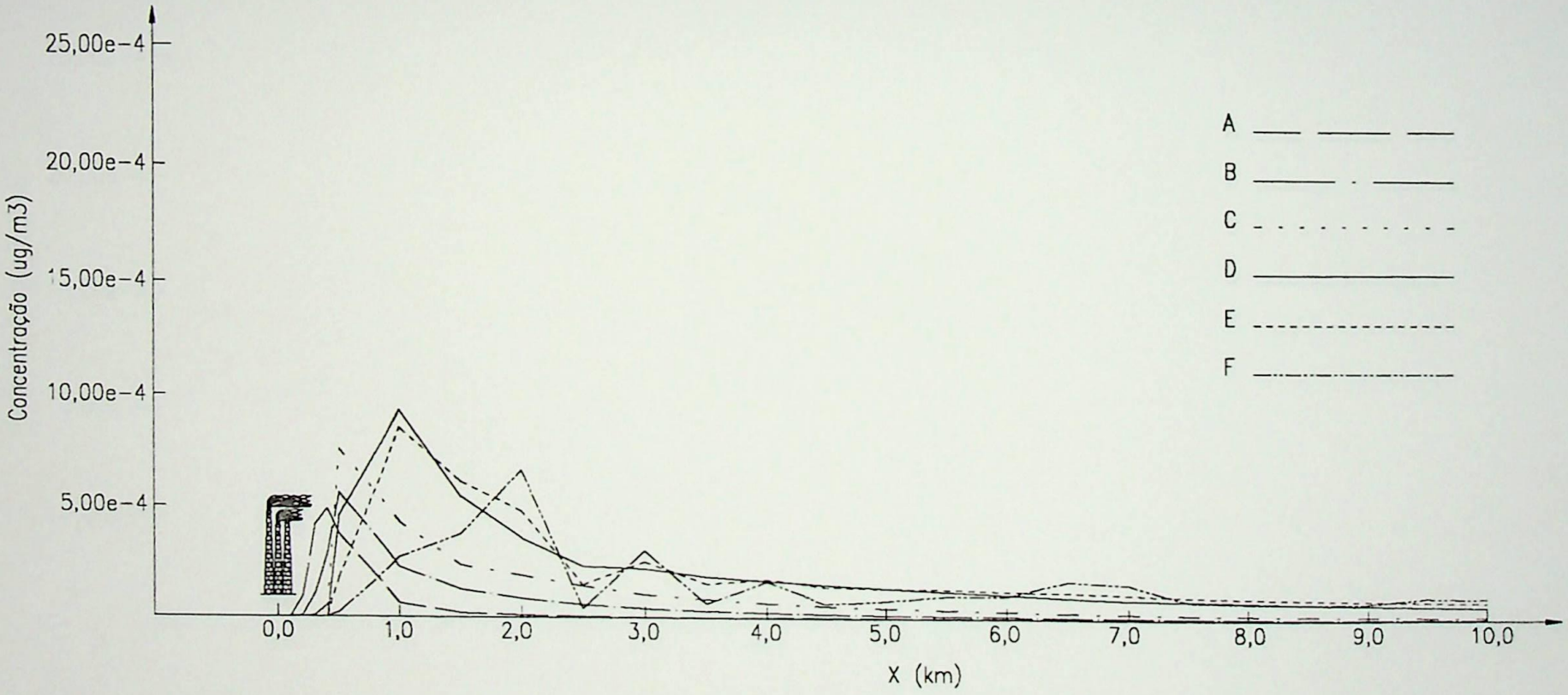


Figura 6.5 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma.

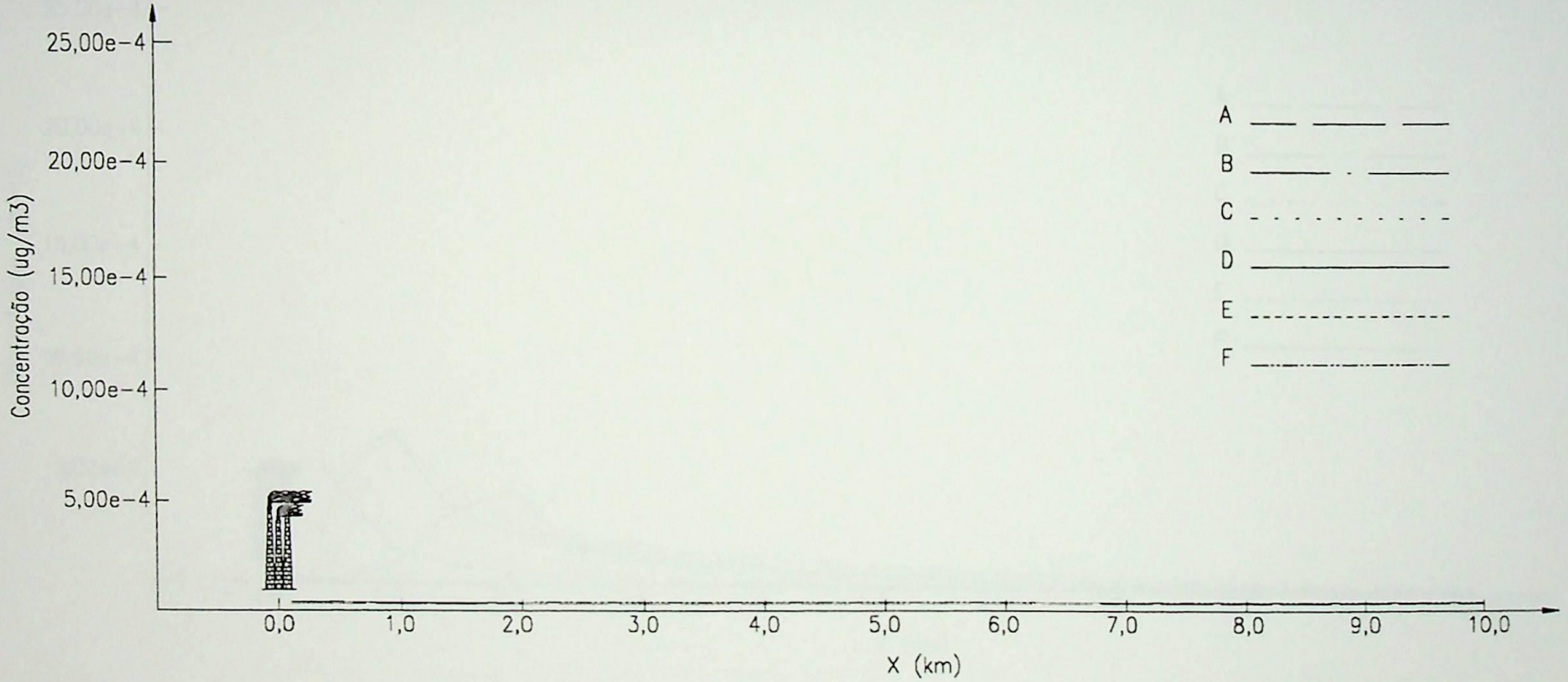


Figura 6.6 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma.

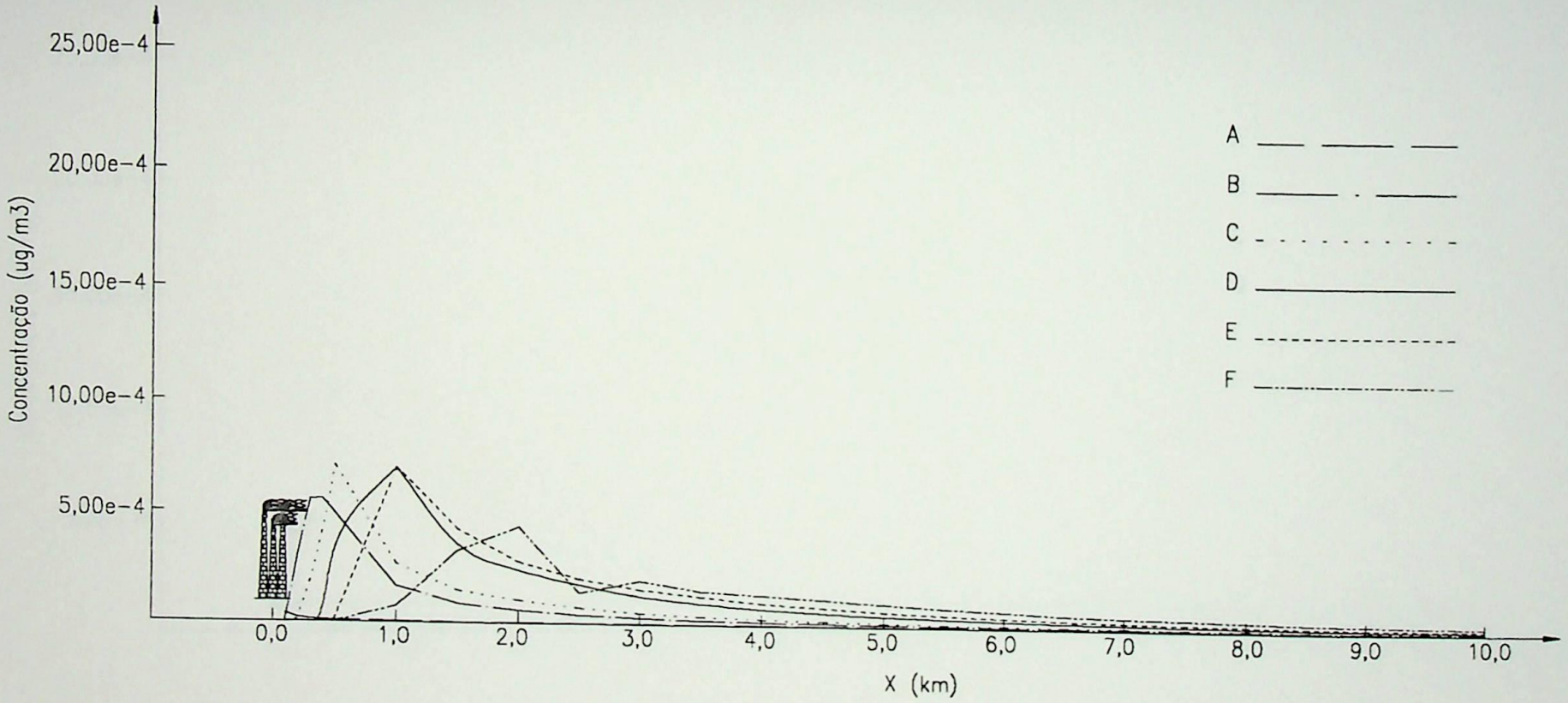


Figura 6.7 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil-Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma.

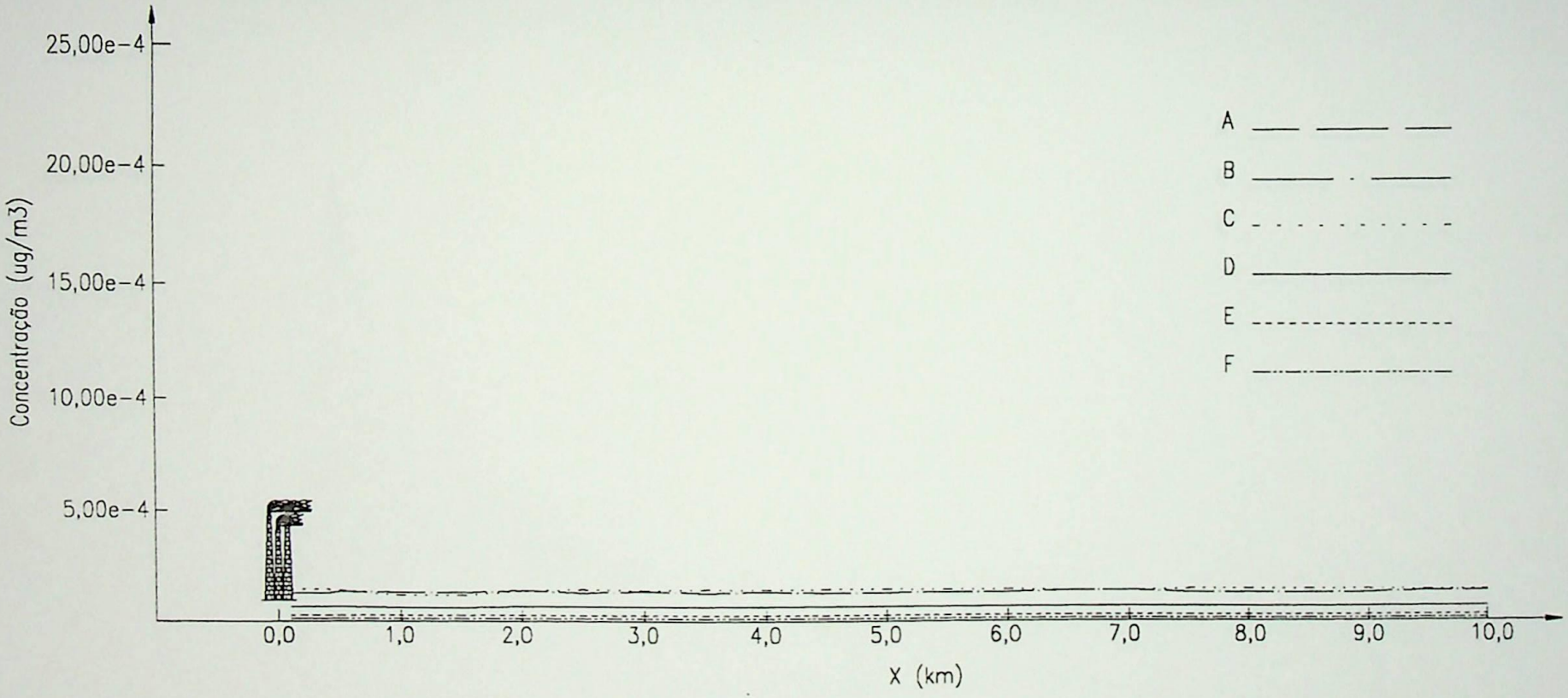


Figura 6.8 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação (5.6) para o cálculo da altura efetiva da pluma.

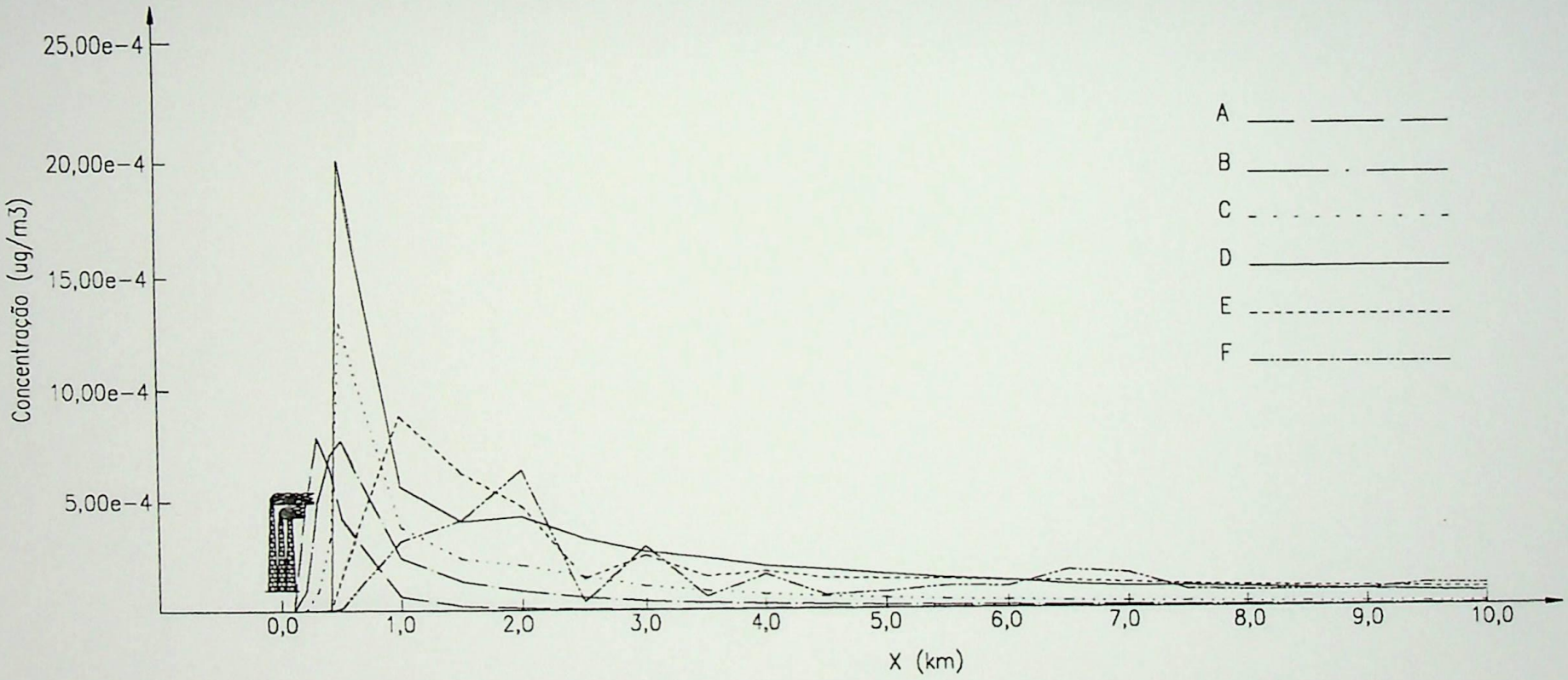


Figura 6.9 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma.

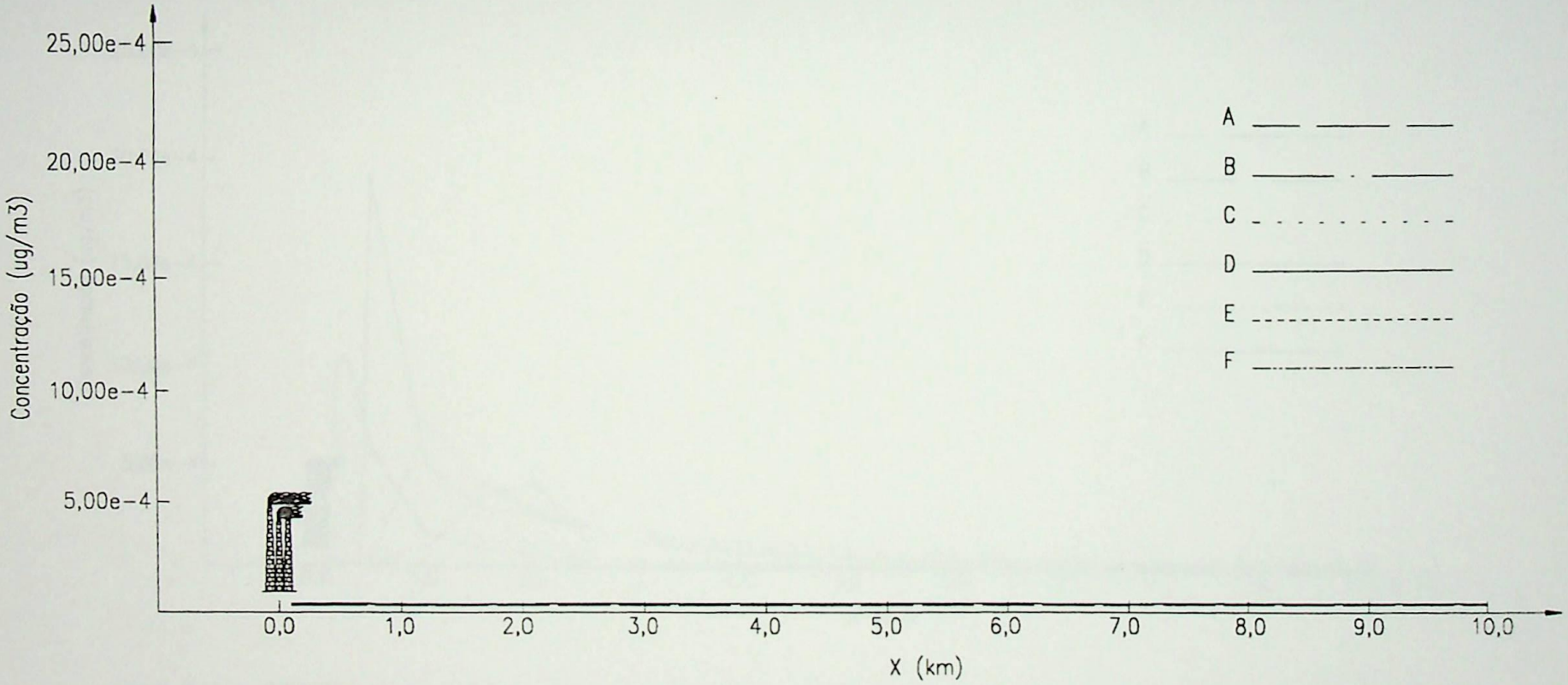


Figura 6.10 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma.

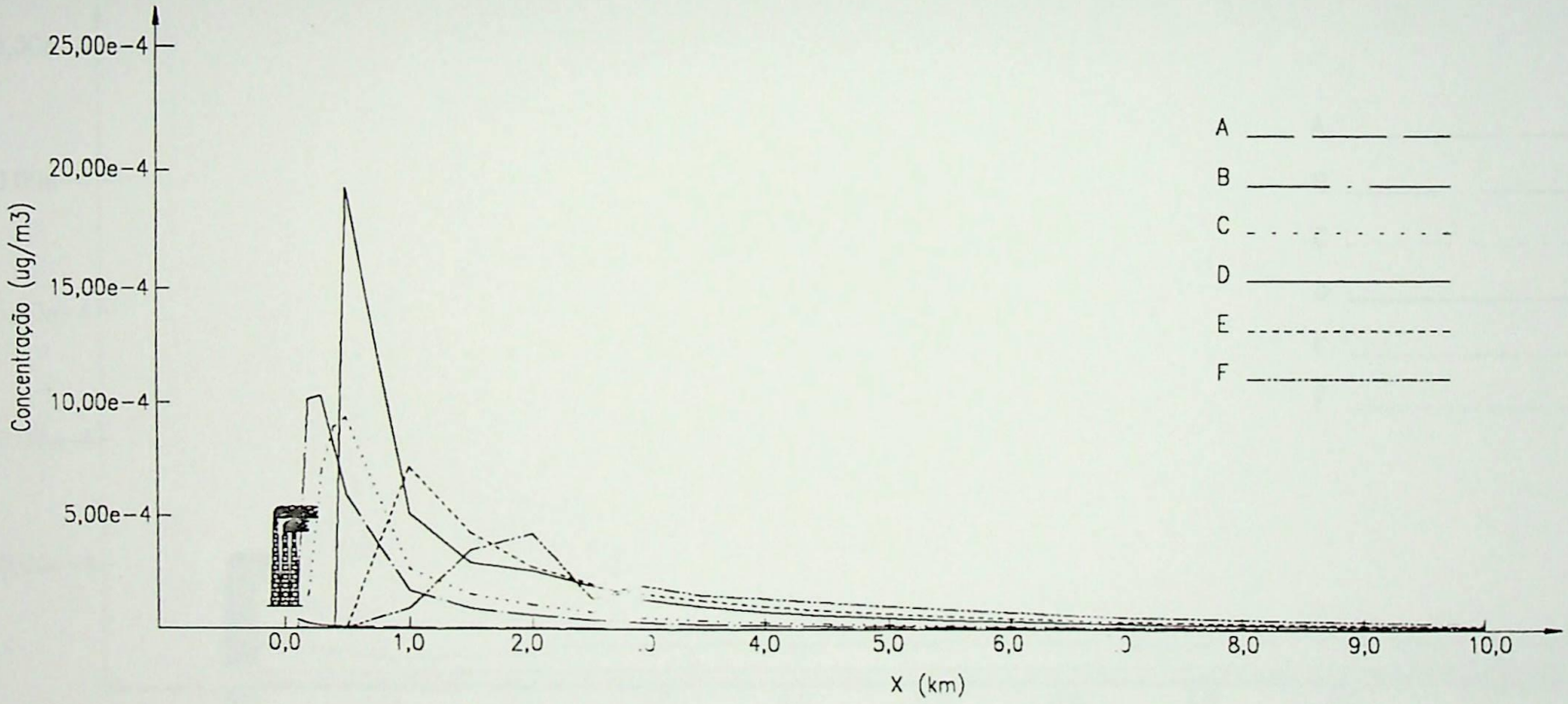


Figura 6.11 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil–Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para cálculo da altura efetiva da pluma.

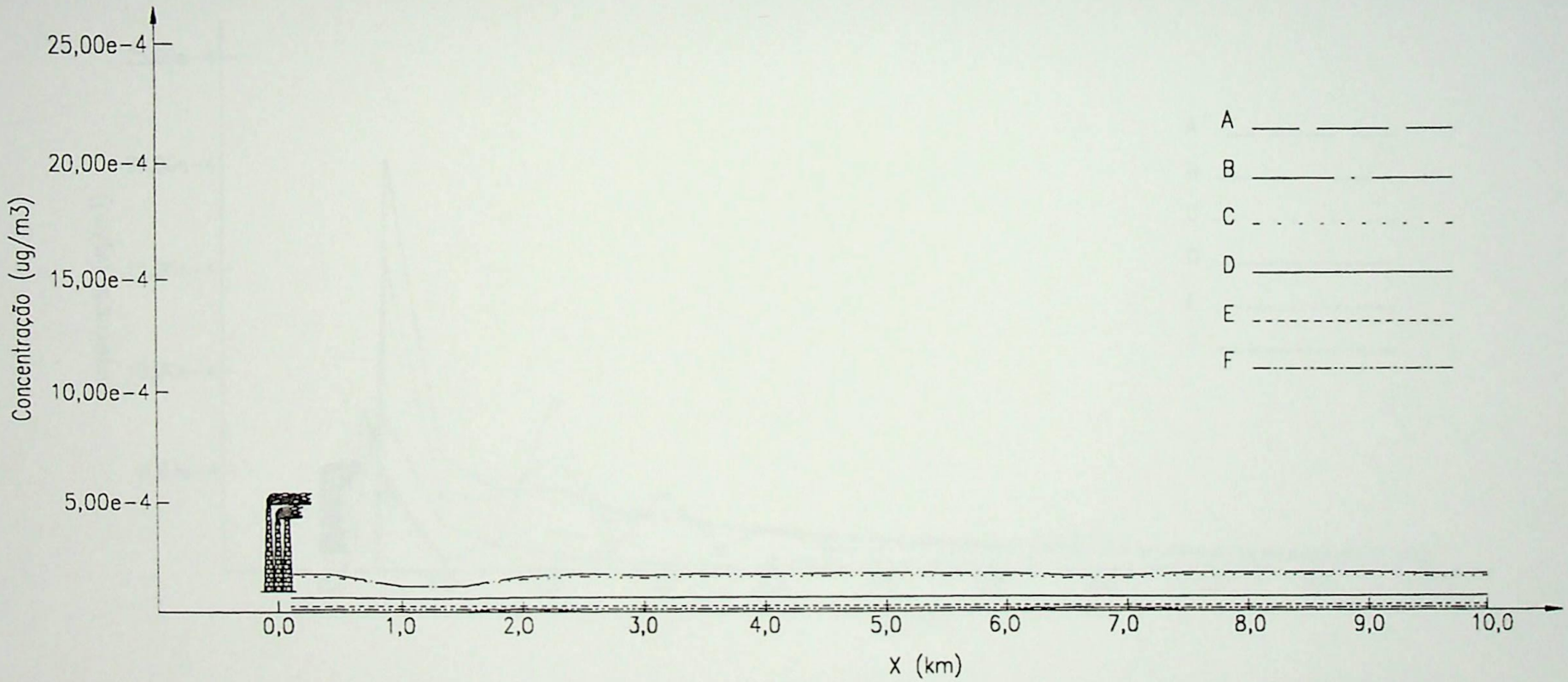


Figura 6.12 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação da ASME para o cálculo da altura efetiva da pluma.

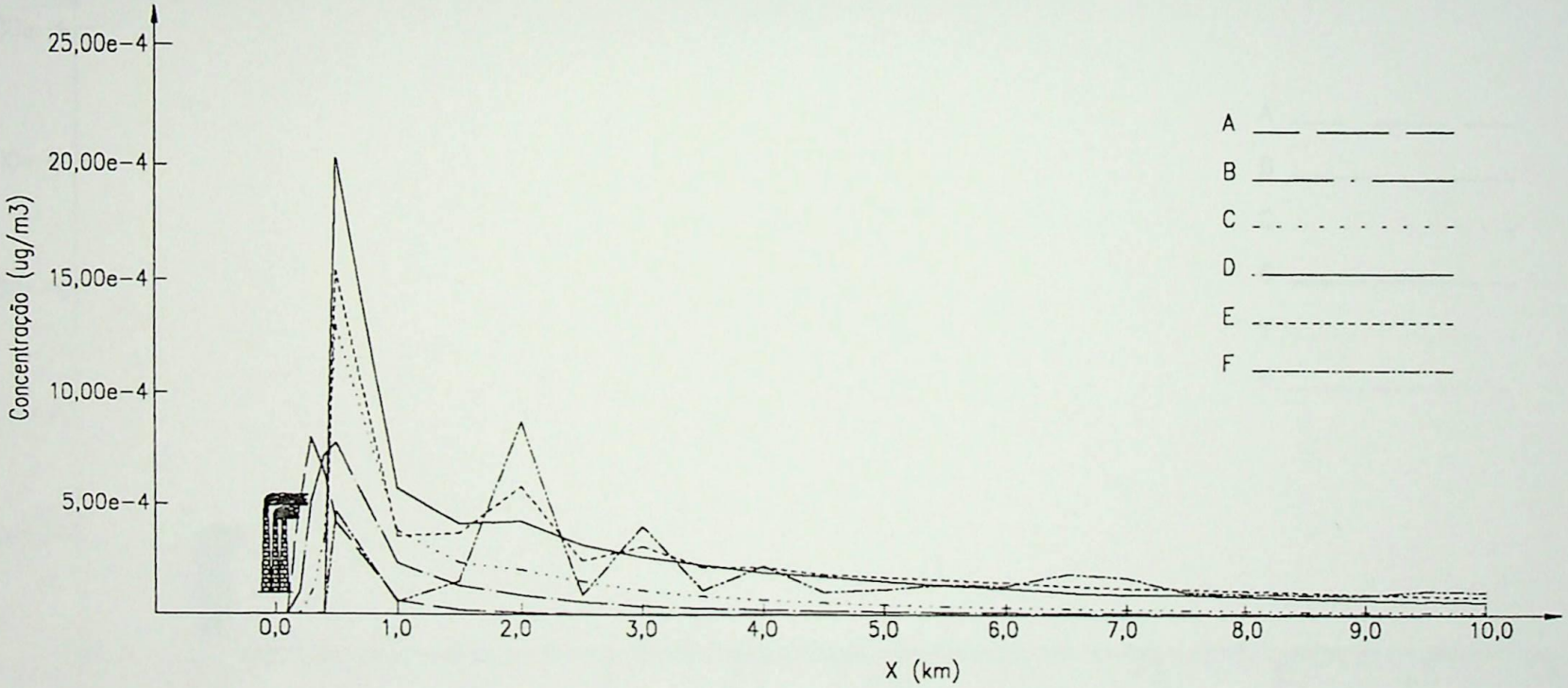


Figura 6.13 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações (5.9), (5.10) e (5.11) para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma.

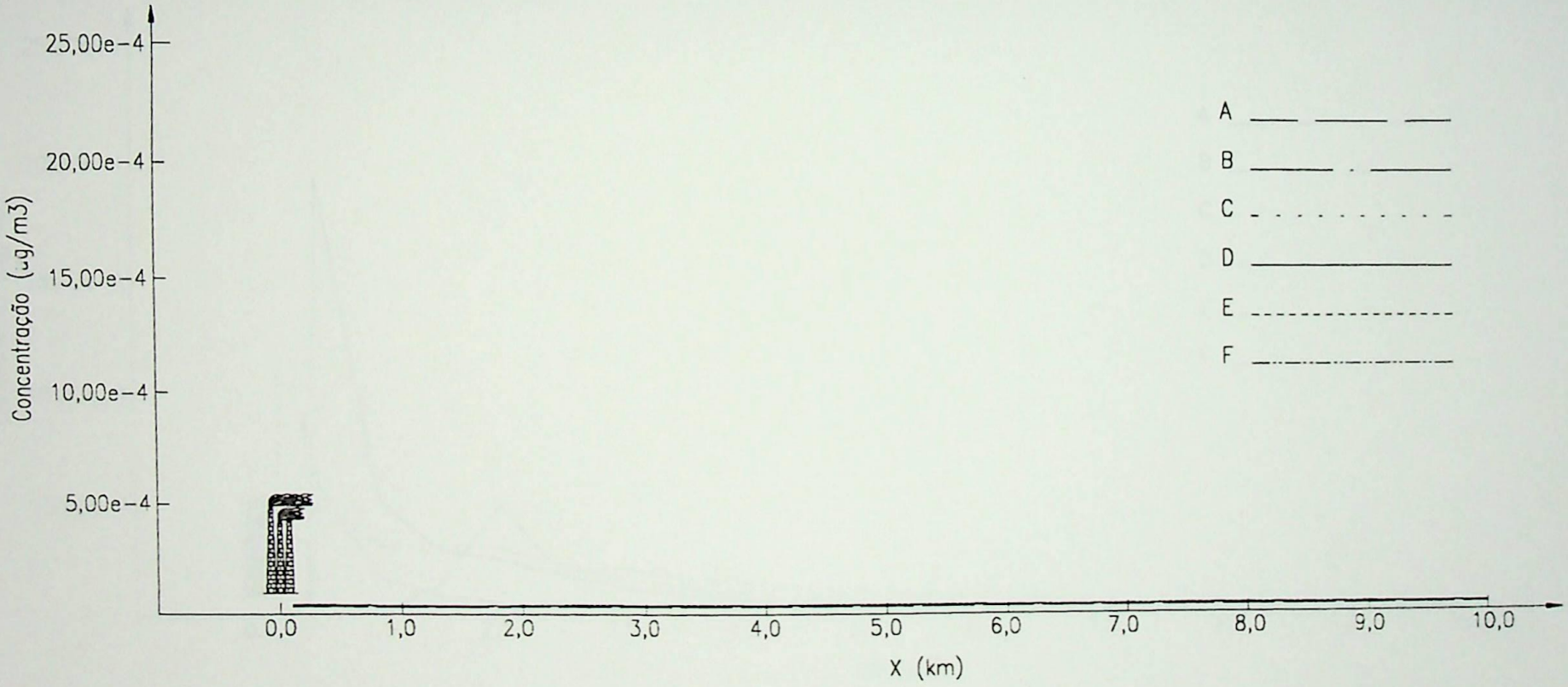


Figura 6.14 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações da ASME para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma.

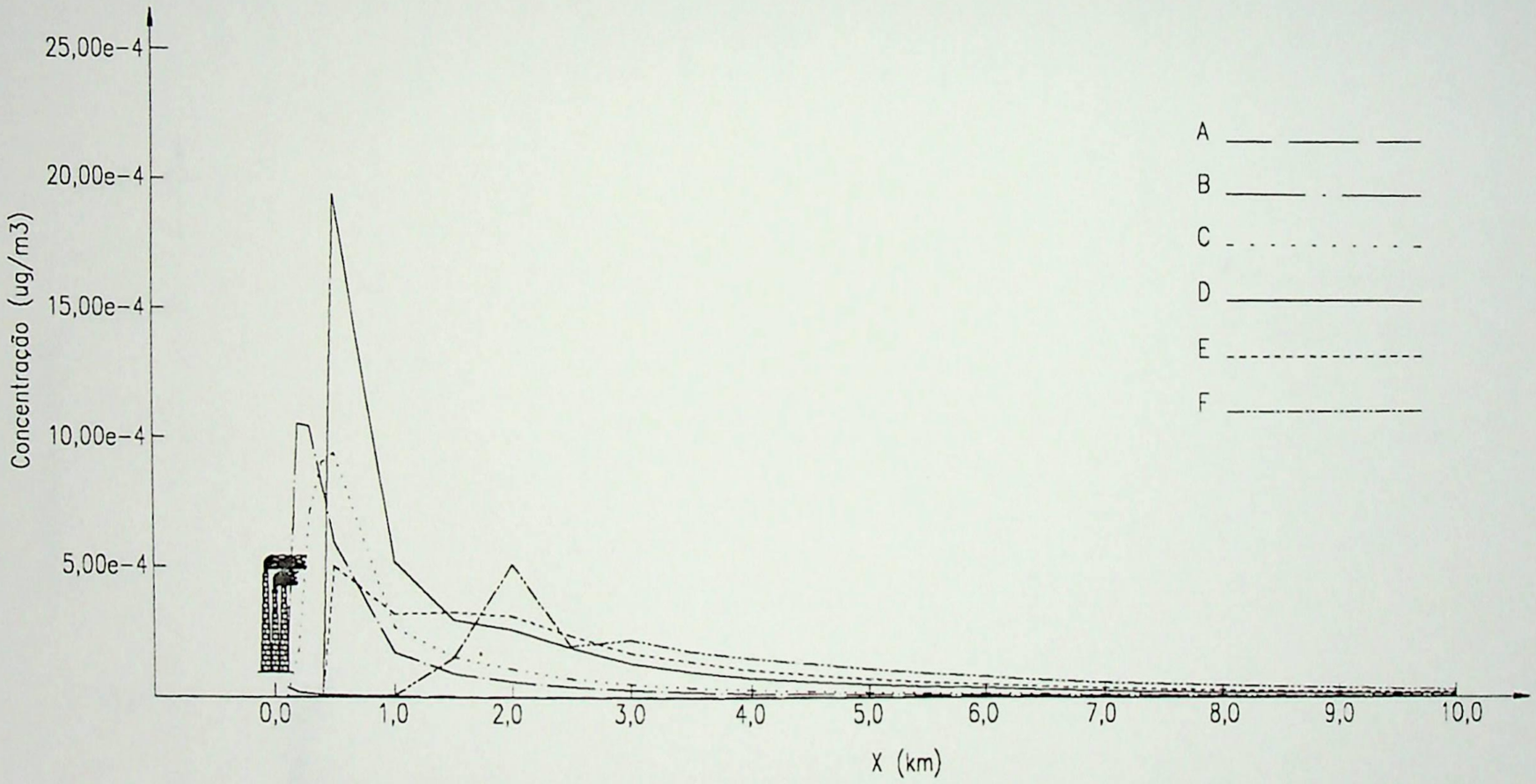


Figura 6.15 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Pasquil-Gifford para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma.

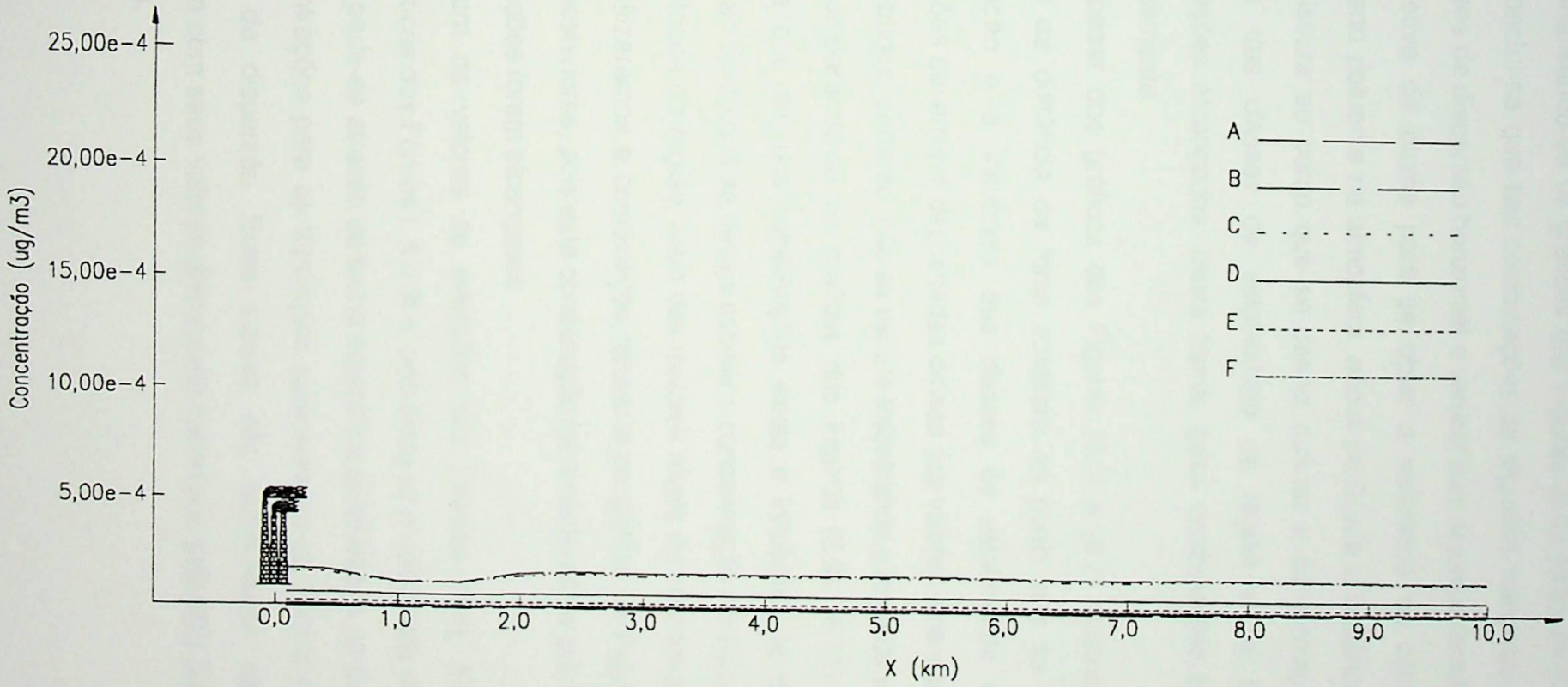


Figura 6.16 – Estimativa da dispersão de arsênio para o Forno I na direção 1, utilizando-se as equações de Klug para o cálculo dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, e a equação de Briggs para o cálculo da altura efetiva da pluma.

Analisando-se os gráficos das Figuras (6.6), (6.8), (6.10), (6.12), (6.14) e (6.16), conclui-se que tais combinações de algumas maneiras de se calcular os coeficientes de dispersão horizontal e vertical com algumas formas de se calcular a altura efetiva da pluma para se obter a estimativa da concentração de um determinado poluente na atmosfera, não é verificada a influência da distância da fonte emissora ao ponto que se deseja estimar a concentração, bem como, a influência das classes de estabilidade da região e os baixos níveis de concentrações alcançados. Desta forma, estas combinações foram descartadas automaticamente.

Apesar dos gráficos das Figuras (6.5) e (6.7) mostrarem que existe a influência da distância da fonte emissora ao ponto que se deseja estimar a concentração e a influência das classes de estabilidade da região, estas combinações devem ser descartadas devido aos valores alcançados não serem os maiores obtidos, portanto, não se estaria trabalhando a favor da segurança.

Comparando-se os gráficos das Figuras (6.9), (6.11), (6.13) e (6.15), verifica-se que em tais combinações existe a influência da distância da fonte emissora ao ponto que se deseja estimar a concentração e a influência das classes de estabilidade da região, além dos maiores níveis de concentrações alcançados. Porém, utilizaremos a combinação referente ao gráfico da Figura (6.13) para os cálculos posteriores, pois esta combinação foi considerada a que maiores níveis de concentrações foram alcançados.

Com os valores de emissões das Tabelas (6.8), (6.9) e (6.10), as características dos Fornos I, II e III e, admitindo-se a velocidade do vento na região de 2 m/s, pode-se através da teoria estatística apresentada no Capítulo V calcular as concentrações para as topologias apresentadas na Tabela (6.5), para a pior condição de dispersão. Estes valores são apresentados na Tabela (6.11), juntamente com seus valores respectivos permitidos pela MEI (Máxima Exposição Individual).

Tabela 6.11 - Valores Estimados de Concentração para a Pior Condição de Dispersão para o Arsênio, Cádmio, Chumbo e Mercúrio Oriundos dos Fornos I, II e III, nas Direção 1 e 2; e Valores Permitidos pela MEI.

Concentração (μg/m3)							
Elemento	MEI	Forno I Direção		Forno II Direção		Forno III Direção	
		1	2	1	2	1	2
Arsênio	2,3e-3	2,022e-3	0,796e-3	1,936e-3	0,760e-3	5,607e-3	1,728e-3
Cádmio	5,6e-3	4,629e-3	1,822e-3	4,432e-3	1,740e-3	13,362e-3	4,118e-3
Chumbo	9,0e-2	35,904e-2	14,134e-2	34,377e-2	13,495e-2	96,283e-2	29,673e-2
Mercúrio	8,0e-2	1,039e-2	0,409e-2	0,994e-2	0,390e-2	2,889e-2	0,890e-2

As topologias nas Direções 1 e 2 apresentadas na Tabela (6.5) são representadas por meio das Figuras (6.17) e (6.21).

Para se fazer uma representação gráfica dos valores estimados, fez-se uso do elemento arsênio, pois o comportamento das curvas é semelhante para todos os elementos.

Os valores estimados de concentração para a pior condição de dispersão na Direção 1 para os Fornos I, II e III são representados graficamente nas Figuras (6.18), (6.19) e (6.20) e para a Direção 2 para os Fornos I, II e III são representados graficamente nas Figuras (6.22), (6.23) e (6.24).

Os gráficos das Figuras (6.18), (6.19) e (6.20) representam o comportamento da estimativa da dispersão de poluentes emitidos pelos Fornos I, II e III, considerando-se que o vento esteja na direção 1. Analisando-se estes gráficos, observa-se que tendo em vista a topologia nessa direção, tem-se uma concentração elevada bem próxima da fonte emissora.

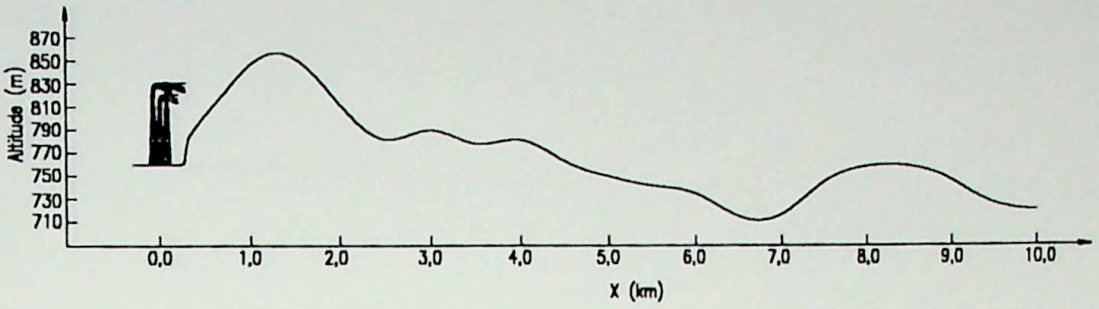


Figura 6.17 - Topologia na Direção 1

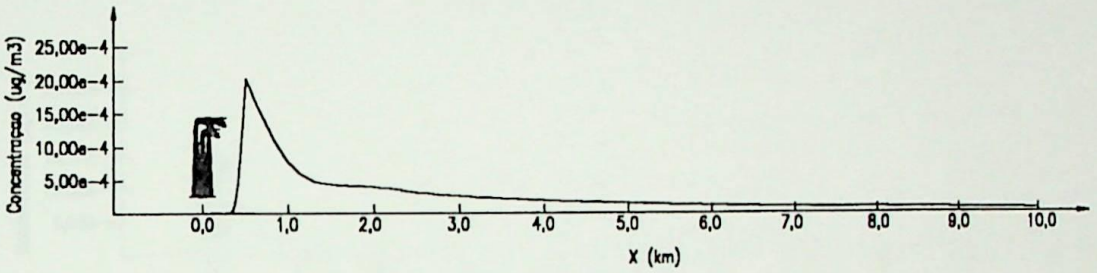


Figura 6.18 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para o Forno I

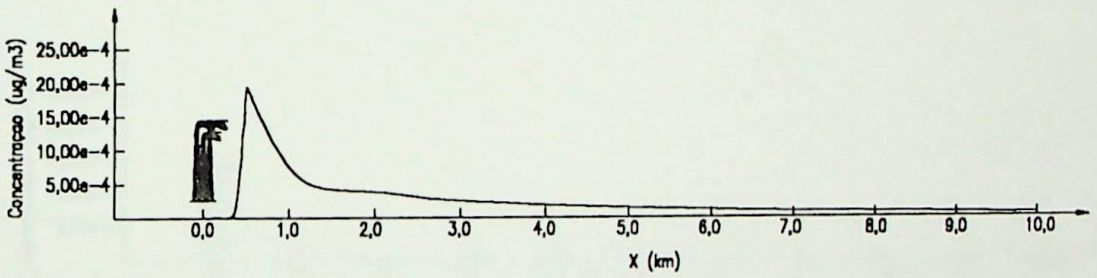


Figura 6.19 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para o Forno II

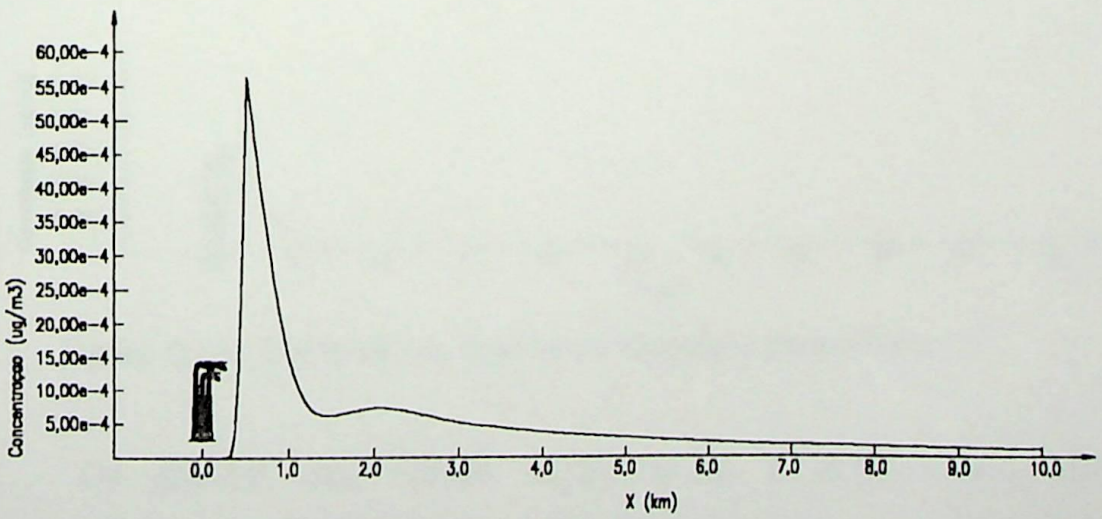


Figura 6.20 - Dispersão do Arsênio na Direção 1 para o Forno III

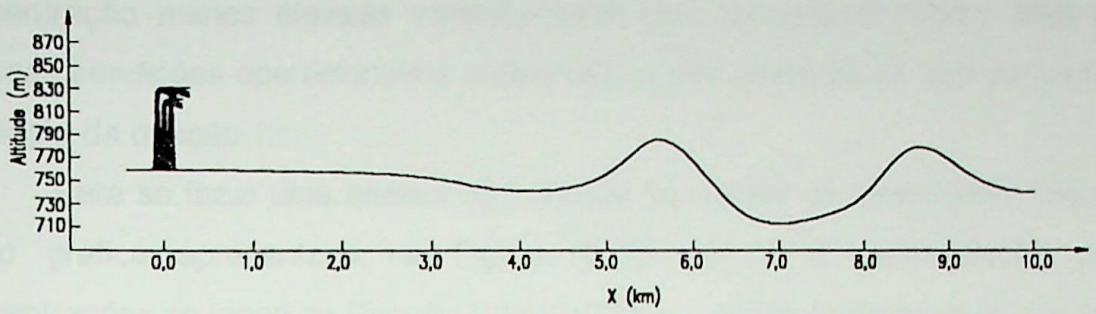


Figura 6.21 - Topologia na Direção 2

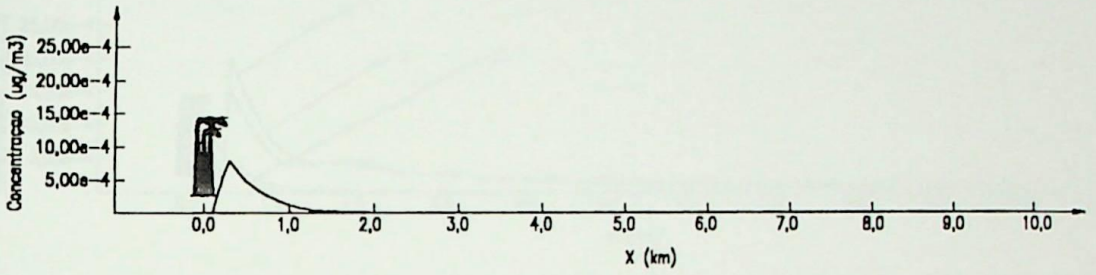


Figura 6.22 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno I

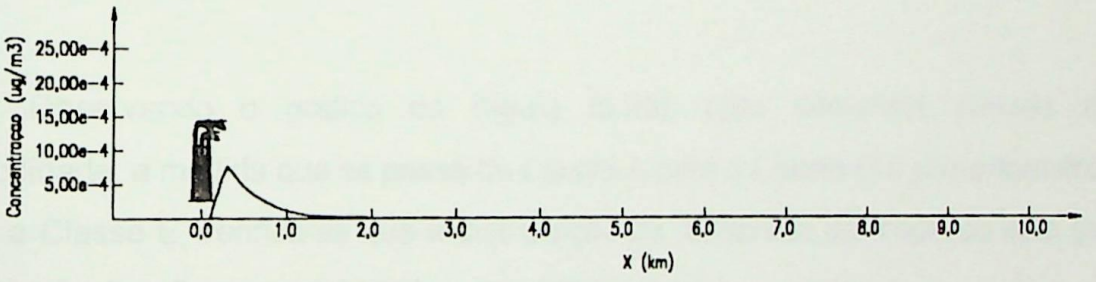


Figura 6.23 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno II

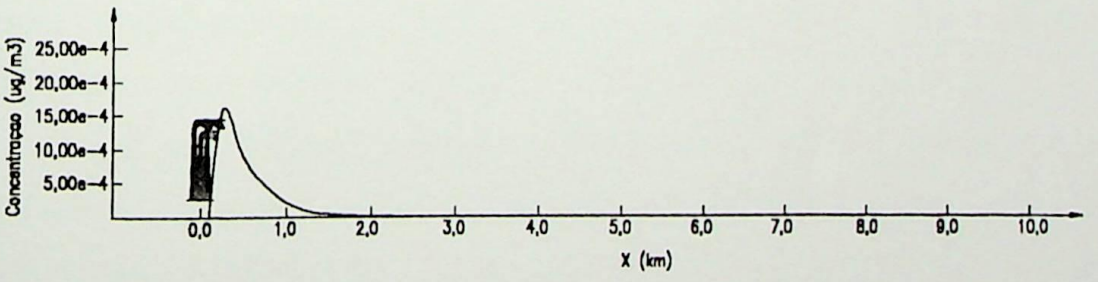


Figura 6.24 - Dispersão do Arsênio na Direção 2 para o Forno III

Os gráficos das Figuras (6.22), (6.23) e (6.24) representam o comportamento da estimativa da dispersão de poluentes emitidos pelos Fornos I, II e III, considerando-se que o vento esteja na direção 2. Analisando-se estes gráficos, observa-se que tendo em vista a topologia nessa direção, tem-se uma

concentração menos elevada comparando-se com os valores obtidos para as mesmas condições operacionais e ambientais, porém alterando-se apenas para a topologia da direção 1.

Para se fazer uma análise com relação às classes de estabilidade traçou-se o gráfico apresentado na Figura (6.25) que é a representação das concentrações ao longo da Direção 1 para o Forno I, porém variando-se as classes de estabilidade.

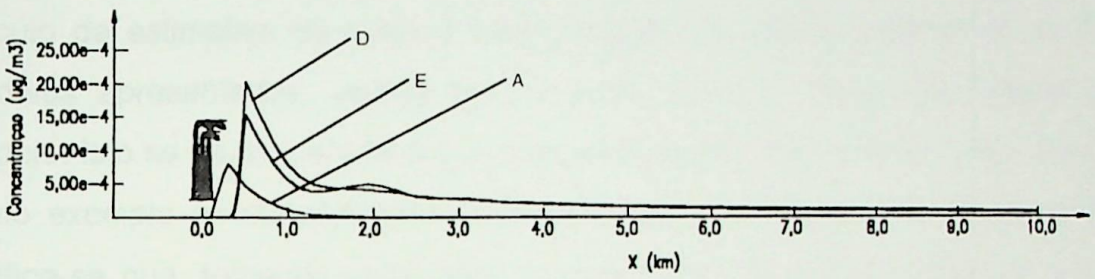


Figura 6.25 - Dispersão do Arsênio para o Forno I na Direção 1 Variando-se as Classes de Estabilidade.

Observando o gráfico da Figura (6.25), para diferentes classes de estabilidade, a medida que se passa da Classe A para a Classe D e posteriormente para a Classe E, verifica-se que a distribuição da dispersão ao longo do eixo (no sentido da direção do vento) tende a ser mais estável.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Com relação aos gráficos das Figuras (6.1) e (6.2), ao comparar os limites estabelecidos pela Máxima Exposição Individual (MEI) com os resultados do cálculo da estimativa da máxima concentração de metais pesados no ar pelos modelos apresentados, verifica-se que esses valores diferem de modelo para modelo. Isto se dá em virtude das particularidades de cada modelo. Logo, tomando como exemplo as concentrações estimadas para o Cádmio, em relação à MEI, verifica-se que, tomando como base o modelo apresentado por Norman, o valor estimado da concentração é cerca de 8 vezes menor que o da MEI. Em se tratando do modelo de Klug (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 35 vezes menor do que o da MEI, pelo método da ASME (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 7 vezes menor do que o da MEI. Já pelo método de Pasquil-Gifford (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 8 vezes menor do que o da MEI.

Existem ainda, diferentes relações entre os valores encontrados. A estimativa da concentração de poluentes pelo modelo da ASME (Seinfeld, 1986), apresenta valores menores que a MEI, variando de 1,25 vez menor para o Arsênio, a até 10700 vezes menor para a Prata.

Assim, com estes resultados, verifica-se que a estimativa dos coeficientes de dispersão horizontal e vertical, se torna um importante parâmetro, para se obter valores muito próximos do real.

Com relação aos gráficos das Figuras (6.3) e (6.4) ao comparar os limites estabelecidos para a MEI com os resultados do cálculo da estimativa da máxima concentração de metais pesados no ar pelos modelos apresentados, verifica-se que os valores estimados possuem diferentes ordens de grandeza. Isto implica que, na estimativa da concentração de poluentes, cada modelo por suas particularidades tende a apresentar valores distintos. Assim, tomando como

exemplo as concentrações estimadas para o chumbo, em relação à MEI, verifica-se que, tomando como base o modelo apresentado por Holland apud Sax (1974), o valor estimado da concentração é cerca de 40 vezes menor que a MEI. Em se tratando do modelo de Briggs (Seinfeld, 1986), o valor estimado da concentração é cerca de 150 vezes menor do que a MEI, e pelo método da ASME (Seinfeld, 1986) este valor é cerca de 1000 vezes menor.

Nota-se entre os três modelos, que existem diferentes relações entre os valores encontrados. A estimativa da concentração de poluentes pelo modelo de Holland apud Sax (1974), apresenta valores menores que a MEI, variando de 1,5 vez menor para o Arsênio, a até 3000 vezes menor para a Prata.

Tomando como parâmetro de comparação os valores reais de Holcomb & Pedelty (1992), relativos à concentração de metais pesados emitidos por uma fábrica de cimento, em testes de co-processamento de resíduos, chegou-se a valores médios de concentração, cerca de 3,5 vezes maior adotando-se o modelo da ASME, 8,5 vezes maior com o modelo de Briggs e cerca de 450 vezes maior adotando o modelo apresentado por Holland.

Ao observar os gráficos das Figuras (6.18), (6.19), (6.20), (6.22), (6.23) e (6.24), verifica-se que a maior concentração para a pior condição de dispersão para a região, com relação à fonte emissora, está a 0,5km de distância para os cálculos obtidos para a direção 1 e 0,3km de distância para os cálculos obtidos para a direção 2. Além disso, os valores obtidos para a direção 1 é em torno de 3 vezes os valores obtidos para a direção 2, portanto, a topologia influencia no comportamento da dispersão.

Ao observar a Tabela (6.11), verifica que se forem queimados os resíduos em apenas um forno por vez, o valor estimado de dispersão para o chumbo violará a MEI, além disso, para o Forno III com o vento na direção 1 a MEI será violada para o arsênio e cádmio. Portanto, deve-se diminuir a quantidade de material co-processado para estas condições operacionais e ambientais.

Observando o gráfico da Figura (6.11), para diferentes classes de estabilidade, a medida que se passa da Classe A para a Classe D e posteriormente para a Classe E, verifica-se que a distribuição da dispersão ao longo do eixo (no sentido da direção do vento) tende a ser mais estável.

Sabendo-se da diferença na ordem de grandeza dos modelos, a adoção deste ou daquele modelo, uma vez conhecida a sua distorção, representará um certo grau de segurança a ser adotado, implicando em menores riscos para a atividade de co-processamento.

Sugere-se como trabalho futuro, a utilização de modelos númericos para o cálculo de dispersão e estimativa de concentração de um determinado elemento na atmosfera.

Sugere-se, também, a utilização de modelos que levem em consideração a densidade do material emitido, pois isto não é avaliado neste trabalho.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990. Toxicological Profile for Barium and Compounds. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1992. Toxicological Profile for Antimony. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993. Toxicological Profile for Arsenic (Update). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993a. Toxicological Profile for Beryllium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993b. Toxicological Profile for Cadmium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993c. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993d. Toxicological Profile for Lead. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

BRANCO, S.M. e ALMEIDA, A.R. (1987). Elementos de Ciências do Ambiente. CETESB/ASCETESB, São Paulo-SP.

BRUNNER, C.R. 1993, "Hazardous Waste Incineration, McGraw-Hill

CARDOSO, C. and DIREITINHO, F. (1992). Comparative Study on Energy Indicators for the Cement Sector in Brazil an the E.C.C. CEEETA/IDAE, Seminary ECC/Brazil, Energy Intensive Industrial Sectors; IPT-SP, São Paulo-SP, March 23 to 25.

CASTALDINI, C. et al. (1986). Disposal of Hazardous Wastes in Industrial Boilers and Furnances. Noyes Publications, New Jersey, USA.

CHIGIER, N.A. 1976, "Pollution Formation and Destruction in Flames". Progress in Energy and Combustion Science, University of Sheffield, England, Vol.I.

CORRALENO, J.A.A. (1982). Técnicas de Conservaciön Energética en la Indústria - Tomo II. Ahorro em Processos. Ministério da Indústria y Energia, Comisaria de la Energia y Recursos Minerales, Centro de Estudos de Energia, Espanha.

DUDA, W.H. (1977). Manual Tecnologico del Cemento. Editores Técnicos Associados, S.A.; Barcelona, Espanha.

GREER, W.L.,. SO_2/NO_x Control Compilance With Environmental Regulations in Industry Applications, Vol. 25, N° 3, may/june, 1989.

HOLCOMB, L.C. and PEDELTY, J.F. 1992. "Exposure to Emissions from Cement Kilns Burning Waste-Derived Fuels Compared to Health Based Standards."

Air & Waste Management Association, 85th Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, Missouri, USA, June, 21-26.

MACINTYRE, A.J.; Ventilação Industrial e Controle da Poluição; Editora Guanabara 2ª Edição, 1990.

OTTOBONI, A.P., SOUZA, I., MENON, G.J., SILVA, R.J. 1996 "Eficiência de Destruição de Resíduos Utilizados no Co-processamento em Fornos Rotativos", 4° Congresso Brasileiro de Cimento.

PINHEIRO, A.C.F.B. & MONTEIRO, A.L.F.B.P.A. 1992, "Ciências do Ambiente - Ecologia, Poluição e Impacto Ambiental", McGraw Hill.

RAMOS, M.D., MENON, G.J., SILVA, R.J., "Influência de Diferentes Coeficientes de Dispersão em Modelos de Estimativa de Concentração de Poluentes", 4º Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, S.P., Brasil, 1996.

RAMOS, M.D., MENON, G.J., SILVA, R.J., " Influência da Altura Efetiva da Pluma em Modelos de Dispersão de Poluentes ", VI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas, Florianópolis, SC, Brasil, 1996a.

ROCHA, A.S. (1994); Relatório de Atividades de Pesquisa, EFEI/CNPq; Estudo Sobre a Formação e Controle das Emissões de Poluentes na Indústria Cimenteira.

SANDLER, S.I. (1989). Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons, Inc., Singapore.

SAX, N.I. (1974). "Industrial Pollution" Van Nostrand Reinhold Company.

SEINFELD, J.H. (1986). "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution". California Institute of Tecnology, Pasadena, California.

SILVA, R.J., "Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP, Brasil, 1994.

SMITH, J.M. and VAN NESS, H.C. 1987. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". MGraw-Hill International Editions, Fourth Edition, Singapore.

THOMAS, A.B. (1964). Meteorologia. Ao livro Técnico S.A., Rio de Janeiro-RJ.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1994. Health Effects Assessment Summary tables. Annual Update. OHEA-ECAO-CIN-909. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Rsearch and Development, Cincinnati, OH.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995a. Integrated Risk Information System on Arsenic. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995b. Integrated Risk Information System on Barium. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995c. Integrated Risk Information System on Berylium. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995d. Integrated Risk Information System on Cadmium. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995e. Integrated Risk Information System on Chromium VI. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995f. Integrated Risk Information System on Chromium III. Duluth, MN.

Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Biblioteca
MAUÁ
BIM

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1995g. Integrated Risk Information System on Lead. Duluth, MN.

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Draft Technical Support Document for HWC MACT Standards; Vol. I; Description Source Categories.