

TESE

1186

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da Formação e Destrução de Dioxinas e
Furanos em Fornos Rotativos de Produção de Clínquer
Utilizados no Co-Processamento de Resíduos

Sérgio Araújo

Itajubá - MG
2002



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado



***Estudo da Formação e Destrução de Dioxinas e Furanos Em
Fornos Rotativos de Produção de Clínquer Utilizados no
Co-Processamento De Resíduos***

Sérgio Araújo

Orientador : Prof. Dr. Rogério José da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica na área de concentração em Conversão de Energia.

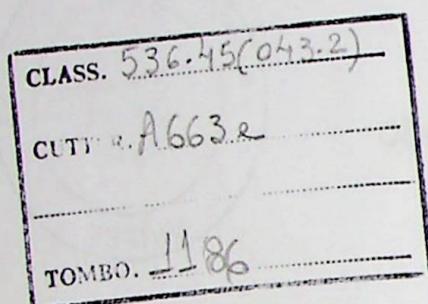
**Itajubá – MG
2002**

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá
Av. BPS, 1303, Bairro Pinheirinho, CEP 37500-903 Itajubá/MG
Tel. (35) 3629-1101 FAX (35) 3629-1120

Sobre o Autor: Sérgio Araújo é Técnico em Química e Engenheiro Químico formado pela UFMG, e Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica pela UNIFEI. Atua profissionalmente na indústria de cimento e na área ambiental. E-mail ss_araujo@zipmail.com.br Fone (31) 9617-1539

Sobre o Orientador: O Prof. Dr. Rogério José da Silva é Engenheiro Mecânico formado pela FUNREI, Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica pela EFEI, Doutor em Engenharia Mecânica pela UNICAMP e Advogado formado pela FDSM. É professor da UNIFEI desde 1987 onde atua em várias frentes de pesquisa nas áreas de transferência de calor, engenharia térmica, máquinas, motores e equipamentos, operações industriais e equipamentos para engenharia química, e saneamento ambiental.

Para sugestões, dúvidas e críticas, favor entrar em contato com o autor ou com o seu orientador.



Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

A663e

Araújo, Sérgio

Estudo da formação e destruição de dioxinas e furanos em fornos rotativos de produção de clínquer utilizados no co-processamento de resíduos / por Sérgio Araújo; orientado por Rogério José da Silva - Itajubá(MG) : UNIFEI 2002.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

116 p. il.

1. Dioxinas. 2. Furanos. 3. Cinética. 4. Termodinâmica. 5. Combustão.
I. Silva, Rogério José da, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

CDU 536.45 (043.2)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado

***Estudo da Formação e Destrução de Dioxinas e Furanos Em
Fornos Rotativos de Produção de Clínquer Utilizados no
Co-Processamento De Resíduos***

Sérgio Araújo

Membros da Banca Examinadora

1. Prof. Dr. Luciano Fernando Dos Santos Rossi – CEFET/Paraná
2. Prof. Dra. Márcia Matiko Kondo – UNIFEI
3. Prof. Dr. Rogério José da Silva (Orientador) - UNIFEI

**Itajubá – MG
2002**



Ministério da Educação
ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ
Reconhecida Lei 3232 - 05/01/1917

COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ATA CPG-M 021 / 021-07-01

DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Às quatorze horas do dia 09 de julho de 2001 na Sala 1118 da Escola Federal de Engenharia de Itajubá, foram abertos os Trabalhos de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado intitulada “Estudo da Formação e Destrução de Dioxinas e Furanos em Fornos Rotativos de Produção de Clinquer Utilizados no Co-Processamento de Resíduos”, do candidato Sérgio Araújo Soares, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica, na Área de Concentração: Conversão de Energia. Estavam presentes à Sessão: Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi, CEFET/Paraná, 1º Examinador; Prof.a Dra. Márcia Matiko Kondo, da EFEI, 2º Examinadora; Prof. Dr. Rogério José da Silva, da EFEI, 3º Examinador e Orientador do Candidato. Foram iniciados os Trabalhos de Defesa Pública da Dissertação com a apresentação dos demais membros da Banca Examinadora pelo seu Presidente e escolhido Prof. Dr. Rogério José da Silva para secretariar a Sessão. Após a chamada do Candidato pelo Presidente, foi feita a exposição oral da Dissertação, durando a mesma trinta minutos. Terminada a exposição, o Candidato foi questionado pelos Examinadores. Às dezesseis horas e trinta minutos foi encerrada a arguição, retirando-se a Banca para a realização da Sessão de Julgamento. Os Examinadores consideraram o Candidato Aprovado com os seguintes conceitos: 1º Examinador “A”, 2º Examinador “A”, 3º Examinador “A”. Em vista deste resultado foram preenchidos e assinados os formulários Anexos I e II da Coordenação dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola Federal de Engenharia de Itajubá. Voltando ao recinto da Sessão de Defesa Pública de Dissertação, o Presidente convocou o Candidato e proclamou o resultado à vista do Quadro Demonstrativo de Apuração, entregando-lhe a primeira via, para fins de direito. Os trabalhos foram encerrados às dezessete horas e, para que tudo constasse, foi lavrada a Presente Ata, a qual, depois de lida e se aprovada, será assinada pelos membros da Banca.

Itajubá, 09 de julho de 2001

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi

Prof.a Dra. Márcia Matiko Kondo

Prof. Dr. Rogério José da Silva

O autor dedica à UNIEFE as oportunidades de aprendizagem
trabalho, amizade, suas artes e, claro, ao seu professor,
que contribuiu de maneira decisiva ao desenvolvimento.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro, através da concessão
de uma bolsa de estudos, com o qual este trabalho pode ser
realizado à tempo.

As profundoas amizades e principalmente amigos, Prof.-Dr. Rosana
José da Silva, que sempre apoiou meu conhecimento e acredita
no meu talento.

Meus sinceros agradecimentos à Fundação da UNIEFE, pela emenda e
apreciação constante.

Agradeço à minha Sra. Ana Lucia, que sempre me apoia
e, Dr. Eduardo Zani Marinho Tonel, entre outros, pelo incentivo e apoio.
Agradeço à minha esposa Venessa Cristina Quarte, por ter sido o topo do carinho de todos com
a UNIEFE quando dela ainda nem pensava em vir concretizar seus
estudos nessa instituição, e que o fizeram impossível no trabalho
que a mesma desenvolveu até lá.

O agradecimento ainda no seu ínicio fluiido, para inspirações e
dicas da minha amiga Gisele e acima pelo carinho e apoio, a
que não tem a menor possibilidade de ser medida. De resto um
desenvolvimento especial. A Amiga Paula, Yolah - da Fazenda
Magalhães e minha amiga Sandy.

Agradecimento maior à Deus, por sempre me dar
mais tempo e da resiliência.

Nunca deixe que lhe digam
Que não vale
A pena acreditar num
Sonho que se tem,
Ou que seus planos
Nunca vão dar certo,
Ou que você nunca
Vai ser alguém.

Quem acredita
Sempre alcança.

Renato Russo

Agradecimentos

O autor agradece à UNIFEI, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, abrindo-lhe suas portas e dando-lhe as condições necessárias de trabalho e de desenvolvimento.

Agradece ao CNPq pelo suporte financeiro, através da concessão de uma bolsa de estudos, sem a qual esse trabalho não teria chegado à termo.

Ao professor, orientador e, principalmente, amigo, Prof. Dr. Rogério José da Silva, pelo carinho, paciência, companheirismo e exemplo.

Aos demais professores e funcionários da UNIFEI, pela amizade e disponibilidade constantes.

Aos colegas, Virgínia Salomom, Rafael Gaston, Francisco de Souza Jr., Eduardo Zani, Marino Tonoli, entre outros, pela caminhada conjunta e colaborações ao trabalho. Um agradecimento especial a Vanisa Cristina Duarte, por ter sido o primeiro contato do autor com a UNIEFEI quando este ainda nem pensava em vir continuar seus estudos nessa Instituição, o que o fez por inspiração no trabalho que a mesma desenvolvia aqui.

O autor agradece ainda ao seu irmão Haroldo, pela inspiração e exemplo, às suas irmãs Gleice e Joelma pelo carinho e atenção, e à sua mãe Maria por poder sempre contar com ela. Dedica um agradecimento especial à Andrea Magalhães, Kitiah de Assis Magalhães e Maria Aparecida D. Sandy.

Agradecimento maior à Deus, por socorrer seu filho nas horas de maior temor e de fraquezas.

Índice

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Meio Ambiente e Resíduos Industriais	1
1.2 Co-Processamento	3
1.3 Formação de Poluentes Em Processos de Combustão.....	4
1.4 Dioxinas e Furanos.....	5
1.5 Objetivos	5
1.6 Motivação e Relevância.....	5
1.7 Apresentação do Trabalho	6
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER E O CO-PROCESSAMENTO.....	9
2.1 Introdução.....	9
2.2 Descrição do Processo de Produção de Clínquer	10
2.2.1 Preparação da Farinha	10
2.2.2 Clinquerização	12
2.2.3 Resfriamento	13
2.3 Controle de Emissões	13
2.4 Co-Processamento Na Indústria de Cimento	16
2.5 Emissões Na Indústria De Cimento	18
FORMAÇÃO DE POLUENTES EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO.....	21
3.1 Introdução.....	21
3.2 Tipos de Poluentes e Sua Formação	22
3.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)	22
3.2.2 Óxidos de Enxofre (SO_x) e Sulfetos (H_2S)	24
3.2.3 Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO_2)	24
3.2.4 Cloro (Cl) e Flúor (F)	26
3.2.5 Hidrocarbonetos (H_xC_x)	26
3.3 Poluentes Originados Na Combustão Incompleta	27
3.4 Dioxinas e Furanos.....	29
3.4.1 O Quê São Dioxinas e Furanos?.....	30
3.4.2 Efeitos das Dioxinas e Furanos nos Animais.....	34
3.4.3 Toxicidade	39
3.4.4 Formação	41
CINÉTICA QUÍMICA DE FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS	49
4.1 Introdução	49
4.2 “De Novo Synthesis”.....	50
4.3 Condensação De Precursors	58
4.4 Efeito da Temperatura na Formação de Dioxinas e Furanos	67
4.5 Decomposição e Descloração de Dioxinas e Furanos.....	72
TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS.....	78
5.1 Introdução	78
5.2 Modelo Matemático	78
5.3 Resultados	88
5.4 Discussão dos Resultados.....	89
5.5 Tempo de Residência e Eficiência de Destrução	93
FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER.....	97
6.1 Introdução	97
6.2 Introdução De Resíduos No Forno	99
6.3 Formação de Dioxinas e Furanos no Interior do Forno Rotativo	101
6.4 Formação de Dioxinas e Furanos Além do Forno Rotativo	101
6.4.1 Torre de Ciclones.....	101
6.4.2 Dutos e Filtros de Mangas	104
6.4.3 Precipitador Eletrostático	104
6.5 Emissões de Dioxinas e Furanos Por Fábricas de Cimento.....	105
CONCLUSÕES	109
7.1 Conclusões	109
7.2 Propostas Para Trabalhos Futuros	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

Índice de Figuras

Figura 2. 1-Forno rotativo com torre de ciclones e pré-calcinador.....	10
Figura 2. 2-Precipitador Eletrostático(Fonte: Grant Inc.)	15
Figura 3. 1- p-Dioxina	31
Figura 3. 2- Furano	31
Figura 3. 3- Dibenzo-p-Dioxina	31
Figura 3. 4- Dibenzo Furano	31
Figura 3. 5– Representação da TCDD	32
Figura 3. 6- Representação da TCDF	32
Figura 3. 7 – TCP	34
Figura 3. 8 - PCB	34
Figura 3. 9 - Efeitos diretos da dioxina policlorada no corpo humano (cloroacne)	38
Figura 3. 10 - Ataque nucleofílico para reação de condensação.....	44
Figura 4. 1 - Incorporação de cloro em uma estrutura de carbono macromolecular	53
Figura 4. 2 - Estrutura macromolecular de carbono com diferentes tipos de ligações C – O	56
Figura 4. 3 - Macro molécula de carbono contendo uma formação de furano	58
Figura 4. 4 - Clorobenzenos.....	59
Figura 4. 5 - Clorofenóis	59
Figura 4. 6 - Bifenilas policloradas	59
Figura 4. 7 - Mecanismo de Condensação do Triclorofenóis	60
Figura 4. 8 - Rearranjo de Smiles.....	61
Figura 4. 9 - Condensação de Diclorofenol	64
Figura 4. 10 - Condensação de Monoclorofenol	64
Figura 4. 11 - Formação de dioxina por condensação de monoclorofenol	65
Figura 4. 12 - Formação de furano por condensação de monoclorofenol.....	66
Figura 4. 13 - Influência da Temperatura na relação dioxinas/furanos	68
Figura 4. 14 - Perfil da Destrução de OCDF de Acordo com a Eq. 4.23 e os Dados Experimentais	77
Figura 4. 15-Perfil da Destrução de OCDF e da Formação e Destrução dos Compostos Intermediários	77
Figura 4. 16 -Perfil Fomatação e Destrução dos Compostos Intermediários	77

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1 - Limites para emissões em para co-processamento em MG	20
Tabela 3. 1 - Distribuição de Toxicidade Equivalente entre as Diversas Espécies de Dioxinas e Furanos	41
Tabela 3. 2 - Fatores de Toxicidade Equivalente Internacional (I-TEQs).....	42
Tabela 4. 1 - Razão de formação de PCDD e PCDF	73
Tabela 4. 2 - Relação CR/CoR para o OCDF em várias temperaturas.....	74
Tabela 4. 3 - Relação CR/CoR para o OCDF e Compostos Intermediários a 200 °C	74
Tabela 4. 4 - Valores de In A e E	76
Tabela 4. 5 - Valores Calculados de CR'/CoR , CR"/CoR , kD e kCI Para o OCDF	76
Tabela 5. 1 - Parâmetros termodinâmicos para algumas dioxinas e furanos.....	79
Tabela 5. 2 - Avanço de composição de equilíbrio para a reação	85
Tabela 5. 3 - Parâmetros termodinâmicos para diversas moléculas	88
Tabela 5. 4 - Formação de dioxinas e furanos entre 600 K e 1200 K partindo de moléculas simples	90
Tabela 5. 5 - Formação de dioxina por condensação de clorobenzenos entre 600 K e 1200 K	90
Tabela 5. 6 - Formação de dioxina por condensação de fenóis entre 600 e 1200 K.....	91
Tabela 5. 7 - Formação de furano por condensação de clorobenzenos entre 600 e 1200 K....	91
Tabela 5. 8 - Formação de dioxina por condensação de fenóis entre 600 e 1200 K.....	91
Tabela 5. 9 - Avanço de reação e composição de equilíbrio para a Reação 5.28	94
Tabela 5. 10 - Resultados para o Avanço da Reação Para a Reação 5.28	95
Tabela 6. 1 - Emissões de dioxinas e furanos nos EUA (Ar).....	105
Tabela 6. 2 - Emissões de dioxina e furanos no Reino Unido	106
Tabela 6. 3 - Emissões de dioxinas e furanos em Flanders (Ar)	106
Tabela 6. 4 - Emissão global de dioxinas e furanos.....	107
Tabela 6. 5 - Concentração de dioxinas e furanos num teste da Continental Cement.....	108

Lista de Abreviaturas

C _p	Capacidade calorífica a pressão constante
CFC	Clorofluorcarbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM/MG	Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais
PAH	Hidrocarboneto poli-aromático
PCI	Poder Calorífico Inferior
pci	Produto de combustão incompleta
PCDD	Dibenzo-p-dioxina poli-clorada
PCDF	Dibenzofurano poli-clorado
TCDD	Tetracloro dibenzo-p-dioxina
TEQ	Toxicidade equivalente
TCDF	Tetracloro dibenzofurano
EPA	Veja USEPA
USEPA	United States Environmental Protection Agency
mg	Milograma
ng	Nanograma
μg	Micrograma
Nm ³	Normal metro cúbico
k	Constante de equilíbrio químico
D ₂ CPh	Dicloro fenol
H _p CDD	Heptacloro dibenzodioxina
H _x CDD	Hexacloro dibenzodioxina
P _e CDD	Pentacloro Dibenzodioxina
OCDD	Octacloro dibenzodioxina
T ₃ CBz	Tricloro benzeno
T ₃ CPh	Tricloro fenol

Resumo

Este trabalho procura fazer uma análise do mecanismo de formação de dioxinas e furanos em plantas de produção de cimento onde há o uso de combustíveis secundários oriundos de rejeitos em substituição aos combustíveis normalmente utilizados. Dentro desse ponto de vista, foi feito um estudo sobre a formação desses compostos altamente tóxicos dentro das condições encontradas na torre de ciclones, onde ocorre a troca de calor entre os gases de combustão do forno e a matéria-prima que entra nele. Será feita também uma análise sobre a formação de dioxinas e furanos nos sistemas de tratamento de poluentes: filtros de mangas, dutos e precipitador eletrostático. Alguns estudos mostram que a formação dessas moléculas em fornos de cimento é um tanto improvável e que quando elas já estão presentes no combustível, elas são totalmente destruídas pela alta temperatura. Entretanto, elas podem ser formadas em outras posições do sistema onde há temperaturas menores e boas condições para as reações envolvidas, assim como, elementos catalisadores, hidrocarbonetos, moléculas precursoras e cloro. Existem aproximadamente 210 espécies conhecidas de dioxinas e furanos, mas somente 17 são classificadas como tóxicas, as quais têm cloro em sua estruturas. Dessa forma, esse trabalho irá analisar o mecanismo de formação de dioxinas e furanos nos sistemas de produção de clínquer considerando os combustíveis e os resíduos co-processados.

Palavras Chaves: Dioxinas, Furanos , Cinética, Termodinâmica, Combustão

Abstract

This work wants to do an analysis of the formation mechanism of dioxins and furans in cement plants where has the use of secondary combustibles from industrial wastes in partial substitution of coal and oil normally utilized. Within this view point, it will be made a study about the formation of this compounds highly toxics inside conditions encountered in cyclone towers, where occur the heat change between combustion gases from the kiln and the raw material which enter in the kiln. It also will to do an analysis about the formation conditions of dioxins and furans in the pollutants treatment systems: the sleeve filters and electrostatic precipitator, as well the large pipes. Some studies show that the formation of this molecules in the kiln is so much improbable, and when they are present in the combustible they are quite totally destroyed by the high temperature. However, they can be formed in another positions of the system where there are lower temperatures and good conditions to the involved reactions, as catalyzing elements, hydrocarbons, precursors molecules and appropriated sites, with are found in fly ash. There are about 210 known species of dioxins and furans, but only 17 those are classified as toxic molecules. Those last have halogens in your formation, specially chlorine. Therefore this paper will to analyze the formation mechanism of chlorinateds dioxins and furans, PCDD e PCDF, in the clinker production systems considering the combustibles and waste co-processed.

Key words: Dioxins, Furans, Cement, Kinetics, Combustion

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Meio Ambiente e Resíduos Industriais

O mundo todo, nos dias de hoje, tem gerado uma quantidade muito grande de lixo, rejeitos e sobras devido às demandas da vida moderna e ao aumento das atividades industriais criadas por essa demanda. A atividade industrial gera riquezas e traz às sociedades humanas, por um lado, conforto, bem estar e melhora na qualidade de vida, mas, por outro lado, pode gerar efeitos completamente contrários para outros grupos de pessoas. Desde cedo, o homem notou que suas atividades em qualquer área pode trazer benefícios a ele e ser prejudicial ao mesmo tempo. A idéia de desenvolvimento sem causar dano não é recente e sempre gerou alguma preocupação, se bem que muitas vezes essa preocupação com as consequências de uma atividade humana é menor que o desejo de implementá-las, às vezes a qualquer custo. As populações dos países mais industrializados, passaram no século passado a sofrer de forma mais severa os efeitos danosos do crescimento sem controle de atividades industriais, levando os governos democráticos a tomar providências que levassem quaisquer tipo de empreendimentos a sofrer ações de controle por parte da própria sociedade, criando legislações que enquadram tais atividades e normas externas de controle. Vista de outra ótica, as sociedades tomaram consciência de que as pessoas também são parte do meio ambiente e que as atividades que trazem dano a esse meio, irá, ainda que indiretamente, causar dano à elas mesmas, terminando com o pensamento que durou por muitos anos de que a geração de riquezas é válida, a qualquer custo.

A atividade industrial, ou a própria atividade humana, geradora de efluentes gasosos, líquidos ou resíduos sólidos, tem, seja por vontade própria ou por imposição legal, necessidade de diminuir a geração deles ao mínimo

necessário e cuidar para que aquela quantidade que foi gerada não cause danos. Assim sendo, os rejeitos, as emissões, ou descargas oriundas de uma indústria ou atividade humana continuam a ser uma preocupação mesmo depois deles deixarem os limites do estabelecimento industrial. É o chamado passivo ambiental, um débito que pode ser cobrado a qualquer momento. Este passivo, segundo Faria (2000), é definido como sendo o sacrifício de benefícios e lucros futuros imposta por legislações e regulamentações ambientais, inclusive multas, penalidades e resarcimentos a terceiros por danos provocados, bem como pela recuperação e restauração. Via de regra, a própria legislação criada no decorrer de décadas em muitos países impõe limites para emissões de poluentes por parte das atividades geradoras. Nos EUA, há a Agência de Proteção Ambiental – USEPA – que edita uma série de normas e limites. No Brasil, há o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – e os conselhos estaduais e municipais, responsáveis por criar leis e resoluções estabelecendo limites de emissões de vários poluentes. Esses limites são estabelecidos com base na máxima exposição continuada que o homem, ou mesmo a fauna e a flora, possam ficar expostos sem sofrer danos na saúde, considerando o tempo de residência de cada um deles no meio ambiente, bem como a sua capacidade de acúmulo nos organismos vivos. Nessa análise, também se considera a absorção indireta de poluentes pelo organismo humano, via ingestão de alimentos.

O resgate do passivo ambiental tornou-se prática constante em muitas indústrias e atividades, isso é, depois de reduzir ao mínimo a geração de resíduos, dar destinação para reciclagem e uso em outras atividades, aquela parte que ainda foi gerada deve sofrer uma destinação de maneira a não causar comprometimentos futuros. Antes desse conceito, a prática normalmente aceita era a de deixar tais resíduos em locais destinados a isso, aterrá-los ou simplesmente descartá-los, de maneira que terceiros se responsabilizassem por eles. Tal prática se aplicava, e continua ainda sendo aplicada, inclusive no lixo urbano. Mas, como já definido acima, isso hoje constitui a formação de um passivo ambiental. Entre as possibilidades de dar fim definitivo a esses resíduos, a incineração tem sido uma das possibilidades,

até mesmo para o lixo urbano. Uma boa parte desses resíduos possuem capacidade de fornecer calor e podem ser usados em processos que demandem um alto consumo de energia pela queima de combustíveis.

1.2 Co-Processamento

O uso de resíduos industriais em processos de combustão tem sido uma das alternativas para a destinação final destes e a diminuição ou anulação de passivos ambientais. Muitos rejeitos possuem poder calorífico elevado, comparáveis aos combustíveis normalmente utilizados nos processos de combustão, outros têm quantidades bem menores, mas podem ser utilizados para fornecimento de energia. O uso desses resíduos em substituição de todo ou de parte do combustível convencional é comumente chamado de co-processamento. Esta atividade vem despertando interesse comercial de muitas empresas, pois além de existir nela o potencial de substituir os combustíveis por outros de menor custo, há também a possibilidade de ganhos, uma vez que ao incinerar rejeitos de outras empresas, as indústrias que o fazem obtém receitas financeiras por essa atividade.

Esse filão de negócio despertou muito interesse da indústria cimenteira desde os anos 70 na Europa e nos EUA, pois é essa uma indústria que consome grandes quantidades de energia, principalmente pelo uso de carvão e derivados de petróleo. No Brasil, a atividade de co-processamento vem deslanchando desde a última década. Os fornos rotativos da indústria cimenteira apresentam as características necessárias e suficientes para a queima e destinação final de uma larga variedade de resíduos industriais.

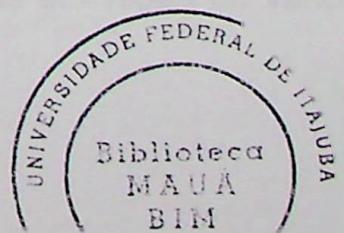
A destruição térmica de resíduos em fornos rotativos de clínquer tem se mostrado um método alternativamente eficaz em relação aos outros métodos tradicionais para a disposição final de resíduos, tanto pela sua viabilidade técnica quanto econômica, ou mesmo em relação aos incineradores dedicados, fornos construídos especialmente para a atividade de incineração. Resíduos que apresentam um PCI (Poder Calorífico Inferior) acima de um determinado limite mínimo estabelecido em lei, têm sido empregados como combustíveis

alternativos secundários ou complementares, resultando na recuperação de recursos, seja por economia nos custos com combustível e/ou matéria-prima, ao invés de simples destruição. A Deliberação Normativa nº 026 do COPAM/MG estabelece esse limite mínimo em 2800 kcal/kg para o co-processamento de resíduos em fornos de cimento. Mesmo apresentando características favoráveis à destruição, quais sejam, alta temperatura de chama, tempo de residência e turbulência elevados, deve-se ter em mente que os fornos de cimento não foram projetados para esse fim. Assim, não podem ser utilizados indiscriminadamente na queima de todo e qualquer tipo de resíduo. Devem realizar o co-processamento daqueles resíduos que não apresentem incompatibilidades.

1.3 Formação de Poluentes Em Processos de Combustão

Muitos são os poluentes que resultam de operações e processos industriais de combustão. Estes, por sua vez, quando presentes no ar em concentrações acima dos limites de aceitação, podem vir a comprometer a integridade do meio ambiente e a saúde pública. Existe um conjunto grande de leis e normas que estabelecem limites e padrões de operação, de maneira a obrigar tais empreendimentos a minimizar ou anular suas emissões. O próprio mercado global tem exigido tal postura, pois mercados com leis muito restritivas também restringem a entrada de produtos de países mais permissivos, objetivando a não migração de sua própria indústria.

Dos poluentes emitidos por uma indústria, os gasosos emitidos pela chaminé despertam muita atenção por parte dos órgãos de normatização e fiscalização, pois estão ligados diretamente ao processo de combustão e é por onde saem os gases mais danosos ao meio ambiente. Entre os produtos gasosos gerados em processos de combustão estão o haleto de hidrogênio (HCl, HI e HBr), gases sulfurosos (SO₂, SO₃), nitrogenados (NO_x), produtos de combustão incompleta, dióxido e monóxido de carbono. Dentre aqueles que são produtos de combustão incompleta, que são centenas de espécies e entre os quais inclui-se o monóxido de carbono, destaca-se aqueles classificados como dioxinas e furanos, os quais são objetos desse trabalho.



1.4 Dioxinas e Furanos

Dioxinas e furanos são produzidos em processos de combustão onde coexistam baixas temperaturas, pouca disponibilidade de oxigênio e fontes de cloro. São estruturas organocloradas, cuja toxicidade foi identificada como estando entre as mais elevadas dentre os compostos químicos produzidos pelo homem. Seu potencial cancerígeno é muito elevado. Dioxinas e furanos não são produzidos comercialmente nem têm aplicabilidade conhecida até o momento.

As emissões de dioxinas e furanos em processos industriais tem sido objeto de acalorados debates por causa das evidências de sua extrema toxicidade. Os processos de combustão e particularmente a incineração de resíduos constituem as principais fontes antropogênicas destes compostos tóxicos lançados ao meio ambiente e, por causa disso, muita atenção tem sido dada aos meios que possam controlar ou diminuir as emissões deles.

1.5 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é fazer uma análise da formação e da emissão de dioxinas e furanos nos processos de combustão das indústrias de cimento, especialmente aquelas que co-processam resíduos industriais. Para isso, serão utilizados dados de cinética de formação das principais moléculas de dioxinas e furanos, bem como dos fatores que influenciam e dificultam a formação desses compostos. Os dados coletados serão estudados e aplicados para a realidade das indústrias de cimento.

1.6 Motivação e Relevância

A questão ambiental passou a ter grande importância em todo o mundo, principalmente nas últimas duas décadas. Vários países instituíram diversos tipos de leis que limitaram, restringiram ou controlaram as emissões de vários

tipos de poluentes, bem como impuseram normas de controle sobre vários sistemas industriais. Uma grande variedade de agentes e substâncias poluidoras foram enquadrados nessas leis. No Brasil não foi diferente e várias leis, resoluções e normas estaduais, municipais e federal também foram editadas, afim de controlar a atividade de fontes poluidoras e a emissão de agentes dessa natureza. No Brasil, a atividade do co-processamento de resíduos em fornos de cimento é normatizada em âmbito federal pela Resolução Conama 264, de 26 de Agosto de 1999. Os estados podem criar suas próprias normas para licenciamento ambiental da atividade. Neste caso, a norma do estado de Minas Gerais, como já citado, é a Deliberação Normativa 026 do COPAM de 28 de julho de 1998

Entretanto, ao contrário de legislações de países desenvolvidos do hemisfério norte, as leis brasileiras não estabelecem limites para as emissões de dioxinas e furanos nos nossos processos produtivos. Isso se deve justamente a ausência de parâmetros comparativos que nos permitam avaliar se um processo pode estar emitindo tais agentes e o quanto. Os estudos que foram feitos em outros países tomaram muitas vezes como objeto de estudo as emissões de sistemas onde há o co-processamento os fornos rotativos que operam pelo modo de via úmida (Araújo e Silva, 2000). No Brasil, a quase totalidade dos sistemas operam o método de via seca. Sabe-se que em qualquer dos casos há as condições necessárias para a formação de dioxinas e furanos. Mas deve-se estudar, para o caso brasileiro e considerando os resíduos que aqui são co-processados, se existirão também as condições suficientes para a formação destes agentes poluidores em especial, e o quanto está sendo formado.

1.7 Apresentação do Trabalho

Este trabalho está estruturado em sete capítulos, incluindo este de introdução.

O processo de produção de clínquer é apresentado de maneira sucinta no segundo capítulo, o qual trata do funcionamento de uma indústria de produção

de cimento que usa o sistema de via seca para produção de clínquer, das emissões e do controle delas nessas unidades. A atividade de co-processamento por essa indústria também é apresentada e traz alguns aspectos legais da atividade.

A formação de poluentes gasosos é discutida no terceiro capítulo. Vários são os gases possíveis de serem emitidos em processos de combustão, sendo os principais deles aqui apresentados. Dentre esses gases, aqueles originados da combustão incompleta de combustível tem um destaque especial e, entre estes, as dioxinas e furanos, cujo processo de formação é detalhadamente analisado. Também são mostrados os danos causados pela intoxicação por esses compostos e a toxicidade deles.

No quarto capítulo é mostrado, do ponto de vista cinético, a formação de dioxinas e furanos por alguns mecanismos propostos; é feita também análise da descloração e decomposição destas; bem como do efeito que a temperatura têm sobre o processo de formação e destruição.

Um modelo matemático para o cálculo da energia livre de Gibbs é utilizado para calcular o equilíbrio químico e mostrado no quinto capítulo. Com esse modelo e os dados obtidos pode-se fazer uma análise das possibilidades de formação e de destruição de dioxinas e furanos em algumas temperaturas, mais especificamente, a faixa de temperatura em que ocorre o co-processamento nas indústrias de cimento do Brasil.

As possibilidades de formação de dioxinas e furanos num forno rotativo de produção de clínquer são discutidas no sexto capítulo. São também apresentados números relativos às emissões de dioxinas e furanos em alguns países e uma análise relativa a uma fábrica aqui no Brasil.

As referências bibliográficas e literatura consultadas estão relacionadas ao final do trabalho.

Foram também incluídos os seguintes anexos:

Anexo I – Legislação do estado de Minas Gerais e da União pertinente às emissões de poluentes gasosos e da atividade de co-processamento

Anexo II – Tabela de propriedades termodinâmicas para dioxinas, furanos, bifenilas e fenóis policlorados

Anexo III – Memória dos cálculos efetuados.

CAPÍTULO 2

Processo de Produção de Clínquer e o Co-Processamento

2.1 Introdução

A palavra cimento é usada para definir substâncias adesivas. Ela é derivada do Latin ‘caementum’, que significa uma placa rochosa usada nas bases de pavimentos romanos. De maneira geral, cimentos são uma grande variedade de materiais construtivos, com propriedades aglutinantes, utilizados para diferentes propósitos. Mas mais comumente implica em materiais utilizados em edificações e em outras obras de engenharia. Estes cimentos de construção, os quais se tornam duros pela reação com água, são geralmente chamados de cimentos hidráulicos.

A maior parte dos cimentos hidráulicos produzidos no mundo, em especial os produzidos no Brasil, são do tipo Cimento Portland, o qual é um composto cristalino, finamente pulverizado, formado por óxidos metálicos de cálcio, ferro e alumínio coligados uns aos outros juntamente com silicatos. Uma mistura de calcário, sílica, minério de ferro e argila, finamente pulverizados e sua passagem lenta num forno rotativo com temperatura máxima próxima de 1450°C (Silva, Rossi e Nebra, 1995), produz um composto sólido conhecido como clínquer, cuja forma é esférica e parecida com uma rocha, o qual, depois de moído com gesso dá origem ao que conhece-se como Cimento Portland e suas variações. O cimento conta ainda com alguns aditivos. Os mais comuns são a escória de alto forno, areias pozolânicas e calcário. Estes materiais são adicionados ao clínquer e moídos, formando o cimento. Muitos destes estão disponíveis inclusive como rejeito de outras indústrias. Este é um processo com uso intenso de combustível. Os combustíveis mais utilizados são o carvão, o coque, o óleo combustível pesado de petróleo e o gás natural. Alguns resíduos industriais, urbanos ou agrícolas podem substituir parte desses combustíveis. A Figura 2.1 mostra a representação de um forno rotativo moderno de produção de clínquer que usa o sistema de via seca.

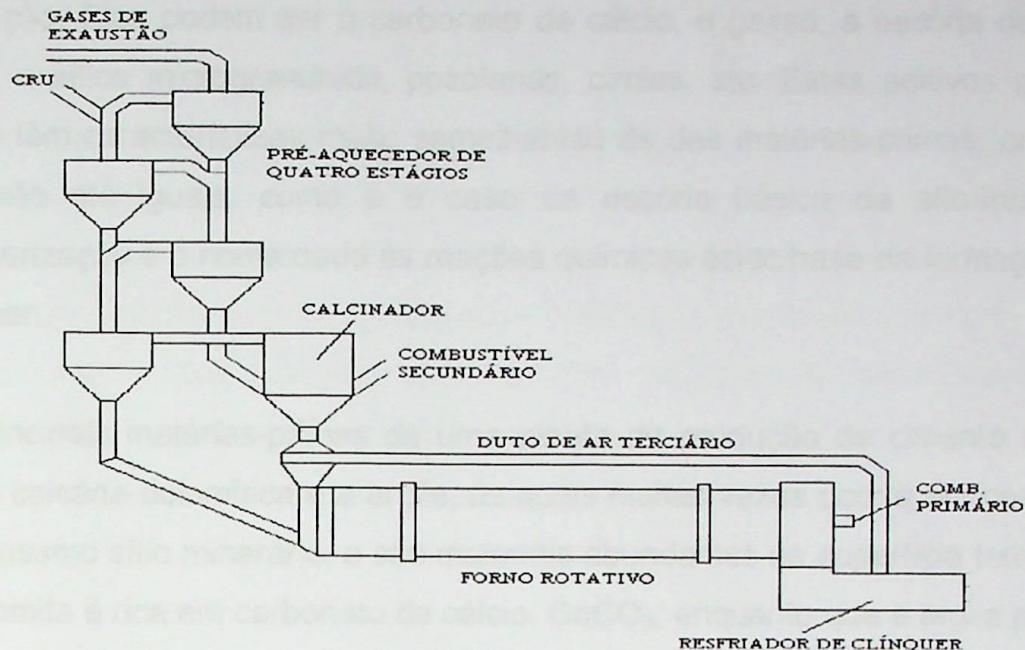


Figura 2. 1-Forno rotativo com torre de ciclones e pré-calcinador

2.2 Descrição do Processo de Produção de Clínquer

2.2.1 Preparação da Farinha

O clínquer é o componente mais importante dos cimentos tipo Portland. Ele é formado por aluminatos, silicatos e ferro-aluminatos cálcicos, os quais são formados pelas reações entre a alumina, sílica e óxido de ferro, todos ácidos, e o óxido de cálcio, que é básico, originado da calcinação do calcário, sob temperatura elevada. Estes componentes são encontrados nas duas principais matérias-primas da indústria de cimento, quais sejam, a argila e o calcário. Após moídos, essa mistura reacional recebe o nome de 'farinha' e é processada num forno rotativo.

Muitas vezes, as argilas encontradas contém pouco ferro, o que pode ser equilibrado pela adição de minério de ferro na composição da farinha, exceto para cimentos brancos e de alta alumina, com o objetivo de equilibrar a relação Al/Fe e para diminuir a temperatura necessária para clinquerização, como será mostrado mais à frente. A falta de sílica, normalmente encontrada na argila, pode ser equilibrada pela adição de areia à mistura.

Além do clínquer, o cimento contém alguns aditivos, dependendo da sua aplicação. Eles podem ser o carbonato de cálcio, o gesso, a escória de alto-forno, a sílica microgranulada, pozolanas, cinzas, etc. Estes aditivos muitas vezes têm características muito semelhantes às das matérias-primas, quando não são até iguais, como é o caso da escória básica de alto-forno. A clinquerização é o nome dado às reações químicas ácido/base da formação do clínquer.

As principais matérias-primas de uma planta de produção de cimento são a pedra calcária dolomítica e a argila, as quais muitas vezes ocorre em conjunto num mesmo sítio mineralógico, e são materiais abundantes na superfície terrestre. A dolomita é rica em carbonato de cálcio, CaCO_3 , enquanto que a argila possui sílica, óxidos de alumínio e de ferro, sendo este último em menor quantidade. É normal uma planta de cimento estar instalada próximo às jazidas destes minerais. A matéria-prima, logo após ser retirada, é depositada em pilhas para uma pré homogeneização e a seguir introduzida no sistema, passando primeiramente por balanças dosadoras, onde quantidades adicionais de minério de ferro e areia são colocadas. Esse material passa por um triturador de martelos e por um moinho de bolas, sendo o produto uma farinha de granulometria bem fina. Dependendo do processo, pode haver a mistura de água em grande quantidade durante o processo de cominuição, formando como produto uma lama; esse processo é conhecido como sendo de via úmida. Tem a vantagem de oferecer homogeneidade ao produto formado com um custo menor dos equipamentos. Entretanto, possui a desvantagem de consumir grande quantidade de energia para evaporar toda a água contida na mistura que é introduzida no forno rotativo. No Brasil, o sistema dominante é o sistema por via seca, onde as matérias-primas não são acrescidas de água para a moagem. A farinha produzida é introduzida em silos aerados onde ocorre o processo de homogeneização por meio de insuflamento de ar comprimido. Essa homogeneização é importante para manter a estabilidade operacional do sistema.

2.2.2 Clinquerização

Depois de pré-homogeneizada, moída e homogeneizada, a mistura entra num processo de aquecimento para perda da água ligada, presente na argila, e de descarbonatação do CaCO_3 . Preferencialmente, este aquecimento deve acontecer antes da entrada do material no forno rotativo, para maior eficiência térmica do sistema. Por isso, os gases quentes que deixam o forno trocam calor com a farinha que está entrando num equipamento conhecido como ciclone. Essa troca ocorre em contra corrente, e para maior eficiência, essa troca ocorre pela passagem por vários ciclones, colocados em série, um sobre o outro.

O clínquer é o resultado final do processo reativo, chamado de clinquerização, entre os componentes da farinha e terá quatro componentes principais: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF (Shreve, 1980). A clinquerização é o processo no qual há a combinação entre o CaO (C), formado pela descarbonatação do CaCO_3 , e os outros óxidos: SiO_2 (S), Al_2O_3 (A) e Fe_2O_3 (F). Inicialmente há a formação de compostos monocálcicos, muito provavelmente entre 800°C e 1000°C, depois ocorre a formação dos compostos dicálcicos (C_2S , C_2A), talvez entre 900°C e 1200°C . A medida que o material desce pelo forno, as reações ocorrem e a temperatura aumenta Há a formação de uma fase vítrea líquida, quando a temperatura ultrapassa os 1200°C, devido principalmente à sílica, SiO_2 , e aos compostos dicálcicos presentes. O CaO difunde-se pela fase líquida e combina-se com os compostos dicálcicos. O C_3S é de formação mais lenta e em maior temperatura (Silva, 1994). Essas reações ocorrem a medida que a matéria-prima se desloca pelo forno, e demoram cerca de 40 minutos para se completarem. Os fornos de via seca utilizados no Brasil tem em média, cerca de 80 a 90 metros de comprimento e giram devagar, promovendo o deslocamento do material em seu interior, já que há uma pequena inclinação do forno.

Para que a reação de formação do C_3S se procedesse, seria preciso uma temperatura da ordem de 1550°C, o que demandaria muito mais combustível e

causaria um desgaste maior do revestimento do forno. O uso de minerais fundentes, como o óxido de ferro, diminui em cerca de 100°C a 150°C a temperatura da fase vítreia, mas uma grande quantidade de óxido de ferro torna o clínquer difícil de moer, encarecendo essa etapa posterior. Outros fundentes são aqueles derivados de compostos de flúor, os quais podem ser encontrados em alguns resíduos queimados no forno, mas estes diminuem as propriedades mecânicas do cimento. A sílica também age como fundente. Fosfatos são prejudiciais à operação do forno, mas melhoram as qualidades mecânicas do cimento. Chumbo e zinco eliminam CaO livre, mas causam deterioração precoce do cimento.

2.2.3 Resfriamento

O clínquer é formado no forno rotativo enquanto percorre todo o seu interior, onde a mistura permanece por aproximadamente 40 minutos sob forte temperatura. Esse deslocamento é devido ao movimento giratório e a pequena inclinação do forno. As pequenas esferas formadas são descarregadas em trocadores de calor, os quais podem ser cilindros satélites dispostos na saída do forno rotativo, ou grelhas. Em ambos entra o ar frio que será utilizado na combustão. Após essa troca de calor, o clínquer é enviado a depósitos e de lá aos moinhos, onde, juntamente com outros aditivos (calcário, gesso, escória de alto-forno) tem-se a produção do cimento Portland.

2.3 Controle de Emissões

A indústria de cimento faz uso intensivo de recursos energéticos: eletricidade, combustíveis fosseis e carvão vegetal, além de resíduos como cascas e madeiras e resíduos industriais que possuam poder calorífico. Seu sendo um ambiente propício para a potencial formação de gases poluentes. A geração de pó também é muito intensa.

No tocante ao controle das emissões de poluentes gasosos, a principal política de uma unidade desse nível é minimizar a formação de tais poluentes. Isso é conseguido pela adequação de uma rotina operacional que mantenha a constância e a previsibilidade do processo. Daí a necessidade de se promover

uma homogeneização da mistura na matéria-prima, afim de que não haja variabilidade na quantidade de combustível necessária para manter o equilíbrio térmico do forno. Isso permite que ele opere sempre dentro das condições de perfeita queima do combustível, com emissões quase nulas de monóxido de carbono e produtos de combustão incompleta. Para assegurar ainda mais essa premissa, o forno opera sempre com excesso de ar, de maneira que a quantidade de oxigênio livre nos gases da chaminé seja de até 4% em base seca, formando uma atmosfera oxidante, em especial também pela temperatura elevada.

O ambiente no interior do processo, por conter calcário e cal, é bastante alcalino. Isso permite que a maior parte dos gases de combustão nocivos ao meio ambiente, HCl e SO₂, principalmente, sejam neutralizados. Os sais formados pelas reações de neutralização são incorporados ao clínquer e deixam de formar passivos ambientais.

O controle das emissões de material particulado é feito por meio do uso de filtro de mangas e de precipitadores eletrostáticos. No caso de filtros de mangas, todo o gás que passa pelo sistema do forno e da torre de ciclones é obrigado a passar através de um conjunto de mangas de lã de vidro, resistentes à temperatura, onde boa parte do material particulado é retido. Essas mangas são dispostas de tal forma que a entrada dos gases é feita por sua parte inferior, ficando o material particulado retido nas suas paredes. Para impedir o acúmulo de material, o sistema é dotado de martelos automáticos e de disparos de ar em contra pressão que fazem a torta acumulada nas paredes se desprender e cair por gravidade até uma correia que a recolhe e a devolve ao processo. A eficiência dos filtros de mangas depende do tipo de material filtrante e da velocidade do gás através da superfície de filtração, sendo tanto maior quanto menor for essa velocidade. As velocidades de filtração mais comuns são 0,9 a 1,5 m/min., obtendo-se valores de eficiência melhorados para velocidades de 0,6 m/min, mas que demanda equipamentos muito grandes. A eficiência do filtro aumenta com a espessura do bolo de material depositado, porque este serve de leito de filtração para as partículas que

chegam. Tendo em atenção que a queda de pressão também cresce com a espessura do material depositado, deve ser encontrado um ponto de equilíbrio nos ciclos de limpeza e remoção do bolo filtrado que leve em conta os dois parâmetros. Os filtros de mangas conseguem obter eficiência de remoção de partículas com diâmetros de 0,1 μm , da ordem dos 99 a 99,99%.

Precipitador eletrostático é um dispositivo formado por placas intercaladas, às quais estão ligadas a pólos elétricos positivos ou negativos (Figura 2.2). Os gases vindos do sistema passam por entre essas placas e as partículas pequenas o suficiente para não terem sido retidas nos filtros de manga são atraídas por elas, de acordo com suas cargas elétricas. Dificilmente uma partícula será neutra no conjunto de cargas elétricas que ela transporta. Também dispõe de martelos automáticos para fazer desprender a película formada pela deposição de particulados em suas placas. Da mesma forma como no filtro de mangas esse material retorna ao processo. É um dispositivo de controle de emissões de particulados muito eficiente.



Figura 2. 1-Precipitador Eletrostático(Fonte: Grant Inc.)

Mas não um equipamento de fácil operação. Um dos principais problemas de operação dos precipitadores eletrostáticos está relacionado com a impossibilidade da sua operação quando os níveis de CO nos gases de escape ultrapassam um valor de limite máximo para picos de emissões, que

normalmente fica em 0,5%, devido ao perigo de explosão por inflamação do monóxido de carbono quando atravessa o intenso campo elétrico do precipitador. Assim, no arranque e na parada, ou quando existem picos de CO durante o processo, o precipitador electrostático é automaticamente desligado, o que origina uma libertação incontrolada de poeiras para a atmosfera.

2.4 Co-Processamento Na Indústria de Cimento

O termo co-processamento aqui será usado para descrever um processo capaz de promover o tratamento térmico de resíduos e sua destruição dentro de um meio produtivo que usa um combustível principal. Várias normas existentes exigem que esse resíduo possua um poder calorífico mínimo estabelecido por essa normatização. O co-processamento de um resíduo pobre em poder calorífico caracteriza a operação como incineração, a qual está inscrita sob condições de normatização próprias. A norma do estado de Minas Gerais exige que caso esse resíduo não possua o poder calorífico mínimo, pelo menos que tenha as matérias-primas que se combinam para formar o clínquer. A norma brasileira não especifica valores, mas diz que o resíduo deve conter potencial energético. É um princípio comum entre os órgãos normatizadores de todo o Brasil e da própria USEPA - United States Environmental Protection Agency - a agência de controle ambiental dos EUA, que regulamenta e normatiza procedimentos com vistas à proteção ambiental naquele país, que as emissões geradas no co-processamento não sejam maiores do que o processamento desses mesmos resíduos em incineradores próprios para resíduos perigosos. Muitas vezes os fornos de cimento levam grande vantagem sobre incineradores comuns, pois além do maior tempo de permanência dos gases no interior do processo e sob condições de elevadas temperaturas e turbulência, a atividade produtiva de cimento conta com equipamentos de controle de emissões tão eficientes quanto aqueles exigidos para incineração de resíduos perigosos.

Usualmente a utilização dos fornos de cimento para a destruição de resíduos perigosos é efetuada com um mínimo de adaptações na unidade cimenteira. As



alterações consistem usualmente na instalação de reservatórios e condutas apropriados para armazenar e transportar os resíduos, sistemas de injeção para queima do resíduo e unidades de medição e controle dos níveis de poluição nos gases de escape. Os resíduos têm de chegar à instalação com uma composição conhecida e com uma uniformidade em composição e granulometria especificada. Por conseguinte, às modificações efetuadas no interior da unidade cimenteira, deve ser acrescentada a necessidade de instalações, normalmente externas, de recepção, filtragem, análise e acondicionamento do resíduo. De qualquer modo o capital específico investido para a destruição de resíduos perigosos numa unidade cimenteira é aproximadamente um quarto do necessário para implementar o tratamento de resíduos perigosos numa incineradora dedicada.

As indústrias de cimento cobram das geradoras de resíduos por esse serviço de queima em suas unidades. Mesmo que o resíduo possua um bom potencial de geração de calor, podendo substituir parte do combustível principal, ele demanda mão-de-obra e custos na operação, dada a necessidade de controle mais preciso do sistema, além de demandar investimentos financeiros. Mas principalmente porque nesse procedimento tem fim um passivo ambiental gerado por parte da indústria geradora do resíduo e o mercado acha justo cobrar da geradora pelo serviço de anular tal passivo. Muitas indústrias de cimento nos EUA que ainda utilizavam os anti-econômicos fornos de via úmida, viram na oportunidade de prestar esse serviço a opção de ganhar mais um tempo de sobrevida para os mesmos, sem precisar realizar grandes investimentos como os que seriam exigidos para trocar o processo. No Brasil, a atividade de co-processamento teve início de fato na segunda metade da última década e ainda caminha a passos lentos, e já conta com algumas unidades realizando tal operação. Junto com esse negócio existem também várias empresas especializadas em receber os resíduos e prepará-los para o co-processamento, principalmente pelo processo de '*blendagem*', ou seja, a mistura dos resíduos de uma fonte com os de outra afim de se obter uma maior homogeneidade nas qualidades do resíduo. Essas empresas fazem a ligação entre os geradores desses resíduos e as indústrias de cimento, cuidam dos

trâmites legais e, muitas vezes, são empresas pertencentes às próprias indústrias cimenteiras.

A crescente demanda por esse tipo de serviço, qual seja, co-processar resíduos industriais, tem feito surgir no Brasil uma nova opção de negócio que é o gerenciamento de resíduos. As empresas que fazem essa tarefa são conhecidas como gestoras de resíduos e fazem a ligação entre as indústrias capazes de co-processar resíduos e as indústrias que os geram. Indústrias geradoras e indústrias de cimento têm interesses sinérgicos nesse ponto, pois uma quer estar sem nenhum passivo ambiental, ou seja, sem resíduos estocados ou dispostos de forma legal ou ilegal, enquanto que do outro lado existe a indústria capaz de eliminar definitivamente esse passivo e receber divisas financeiras por isso. As gestoras fazem a caracterização e classificação dos resíduos, a coleta e blendagem de resíduos e combustíveis quando necessário, o transporte dos resíduos até a destinação final, os projetos e instalações dos sistemas de alimentação dos resíduos no forno, e os trâmites burocráticos de licenciamentos necessários ao processo. Algumas indústrias de cimento têm se mostrado tão ávidas em disponibilizar seus fornos para a incineração de resíduos, que aceitam co-processar materiais com elevados índices de umidade e baixos poderes caloríficos. Para co-processar uma tonelada de resíduo, tem-se cobrado valores entre 70 a 900 reais (US\$ 35 a US\$450).

A substituição dos combustíveis tradicionais ou de parte deles por resíduos é uma atividade relativamente recente na indústria de cimento no Brasil. Até a metade dos anos 90, apenas algumas utilizavam resíduos em substituição a combustíveis tradicionais, especialmente as do Rio Grande do Sul e as de Goiás, grandes produtores de arroz, o qual deixa como resíduos a casca e a palha. Sendo estes resíduos de formação constante e de boa disponibilidade, tornam-se eles muito interessantes para as indústrias, que até pagam por eles.

2.5 Emissões Na Indústria De Cimento

A indústria de cimento é conhecida pelo seu elevado potencial poluidor

associado principalmente às emissões de material particulado pela chaminé. Este material se deposita no entorno da fábrica, causando desconforto às comunidades circunvizinhas. Pode haver também as emissões de gases como o monóxido de carbono, o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio. Essas emissões atmosféricas dependem muito das características tecnológicas empregadas no processo produtivo, da composição química e mineralógicas das matérias-primas, bem como da composição química dos combustíveis empregados.

Sendo um processo com geração intensiva de material particulado, desde a lavra de minerais, passando pela sua preparação, uso do forno e blendagem para composição do cimento, o controle das emissões de particulados ocupa a primeira posição em nível de preocupação e controle sobre essa indústria. No Brasil, os estados são autônomos em estabelecer normas e critérios no que se refere aos níveis de emissões de poluentes particulados. O Anexo II deste trabalho apresenta a Deliberação Normativa 11, de 1986, da Comissão de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais, corrigida pela Deliberação Normativa 01 de 1992 para as emissões de poluentes atmosféricos; o Anexo II traz também as legislações específicas do estado de Minas Gerais e da União para o co-processamento de resíduos em indústria de cimento. Em se tratando de emissões de particulados, a norma estabelece um limite de 400g de material particulado emitido em todo o processo para cada tonelada de farinha crua processada, isso é, de matéria-prima que entra no forno. Para um forno típico, que produz 4000 toneladas dia de clínquer, usando aproximadamente 7000 toneladas de farinha crua, isso irá perfazer um limite diário de 2,8 toneladas. Boa parte desse material fica restrito ao interior da fábrica, sendo recolhido constantemente por varrição, enquanto outra parte é dispersa na atmosfera. Ao material particulado emitido pela chaminé, o limite fica estabelecido em 70 mg/Nm³, podendo ser autorizado até 180 mg/Nm³ a critério do órgão licenciador. Para essa mesma indústria que produz 4000 ton./dia de clínquer, as emissões pela chaminé ficam próximas de 560 kg/dia.

Depois das emissões de particulados, que são mais visíveis e causam

desconforto imediato, a sociedade tem se preocupado também com as emissões gasosas. Num processo de combustão de combustíveis fósseis, as emissões de CO₂ são inevitáveis. Este gás contribui com o efeito estufa na atmosfera, sendo emitido em grandes quantidades no mundo inteiro, mas, apesar disso, outros poluentes têm contribuições bem maiores para o efeito estufa (Tolentino e Rocha Filho, 1998). Há as emissões de HCl, HF, CO, SO_x e NO_x, os quais para a indústria de cimento no estado de Minas Gerais são limitados aos seguintes valores constantes na Tabela 2.1:

Tabela 2. 1 - Limites para emissões em para co-processamento em MG

Poluente	Concentrações Limites
Cloreto de Hidrogênio HCl	1,8 kg/h
Fluoreto de Hidrogênio HF	5 mg/Nm ³
Monóxido de Carbono CO	100 PPM, corrigido a 11% de O ₂
Óxidos de Nitrogênio NO _x	560 mg/Nm ³ corrigido a 11% de O ₂
Óxidos de Enxofre SO _x	280 mg/Nm ³ corrigido a 11% de O ₂

* Exceto para intervalo inferior a 10 minutos, desde que não ultrapassando o limite de 500 ppm, em qualquer período de 1 hora. Essa exceção é colocada justamente porque a lei prevê dificuldades momentâneas para a operação do forno. Fonte: DN 11 de 1986 e DN 01 de 1992 COPAM/MG

CAPÍTULO 3

Formação de Poluentes em Processos de Combustão

3.1 Introdução

A vida humana, nos dias atuais, tem no consumo de grandes quantidades de energia uma das condições exigidas para se obter qualidade de vida. Há, mundo afora, grandes esforços e conscientização no sentido de preservar essa qualidade de vida ao mesmo tempo que o consumo energético per capita é diminuído. Quase todos os processos produtivos demandam um ou mais tipos de energia diferentes, sendo que cada um deles tem seu potencial de impacto sobre o meio ambiente, seja pelas emissões por ela causada, ou pela própria existência do empreendimento. A maior causa da poluição atmosférica na vida moderna é justamente as emissões de poluentes oriundos de sistemas de combustão de combustíveis fósseis (Dimas, 1997). A queima de combustíveis em plantas de cimento pode emitir uma grande variedade de poluentes em pequenas quantidades. Se as reações de combustão não são eficientes e completas, os chamados produtos de combustão incompleta, PCI, são emitidos, entre eles o monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados.

As grandes temperaturas envolvidas no processo de produção do clínquer e as grandes quantidades de insumos materiais e energéticos que entram no sistema, tornam esse tipo de unidade produtiva, portadora de um grande potencial de emissões de poluentes. Quando combustíveis residuais, aqueles formados pelos resíduos co-processados, são queimados, a combustão incompleta pode levar, além das emissões já mencionadas (CO , NO_x , SO_2 , etc.), também à formação de hidrocarbonetos aromáticos clorados, devido à presença de cloro e de outros elementos no resíduo, quando houver. Estes hidrocarbonetos, mesmo sendo emitidos em quantidades muito pequenas, causam danos à saúde das populações próximas às fontes emissoras, pois há o efeito acumulativo, onde pequenas quantidades absorvidas continuamente vão se somando até atingir um nível suficiente para causar o dano. Há também

o dano generalizado, aquele que atinge a toda a sociedade e populações, por atingirem longas distâncias ou um sistema completo. Esse é o caso dos poluentes que danificam a camada de ozônio, como os CFCs, e os potencializadores do efeito estufa, como o CO₂.

3.2 Tipos de Poluentes e Sua Formação

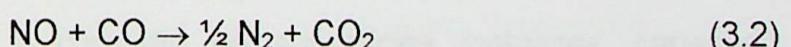
Além de surgirem por condições de operação do processo, os poluentes também podem ter origem no próprio combustível. Normalmente um combustível fóssil possui uma combinação de carbono e hidrogênio que quando queimado com eficiência forma água e dióxido de carbono. Mas na prática o combustível contém além deles, nitrogênio, enxofre, cloro, fluor, metais pesados e outros.

3.2.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

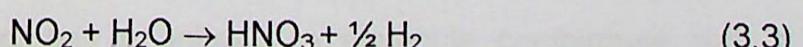
O ar que o corpo humano respira, ou que entra num processo de combustão é composto por cerca de 78% de nitrogênio na forma de N₂. Nessa forma, esse não é um gás nocivo à vida animal, além de poder ser considerado um gás inerte quando em temperaturas baixas, pois nessa condição ele não combina com outros elementos, em especial o oxigênio. Entretanto, a medida que a temperatura de um processo é elevada, como acontece num processo de combustão, a reação entre o nitrogênio e o oxigênio deve ser considerada. Essa reação forma os óxidos de nitrogênio, NO, NO₂, N₂O e N₂O₂, os quais são simplesmente chamados de NO_x. Quando o nitrogênio está presente no próprio combustível, ligado à outro elemento, sua combinação com o oxigênio do ar de combustão torna-se mais fácil, causando a emissão de NO_x. De outra maneira, há que existir uma temperatura suficientemente elevada para permitir que o N₂ combine-se com o O₂ do ar de combustão. A uma temperatura de 523°C, um processo pode emitir cerca de 7 ppm de NO_x. Quando a temperatura é elevada para cerca de 1160°C, essa emissão dá um salto para cerca de 800 ppm, dobrando a cada 100°C de aumento na temperatura (Parry e Green, 1984). É o que se chama de NO_x Térmico.

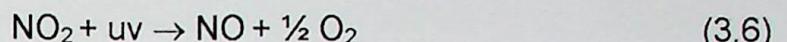
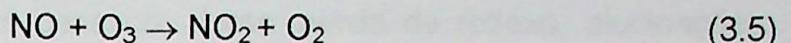
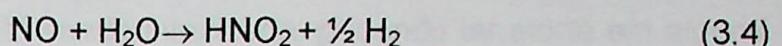
No forno de produção de clínquer as condições são muito favoráveis a formação de NO_x térmico devido às temperaturas superiores a 1500°C e ao excesso de ar. Há uma formação muito maior de NO. Um forno de clinquerização de via seca típico emite aproximadamente 2,8 kg de NO_x/ton quando queima carvão e 9 kg de NO_x/ton quando queima gás natural. A temperatura de chama do gás natural por ser mais elevada favorece a formação de NO_x.

A introdução de carvão em etapas posteriores ao ponto de combustão pode minimizar as emissões de NO_x no processo, uma vez que o carvão é agente redutor e reage com o NO, como mostra as equações seguintes. Desse modo, queima de resíduos, em substituição ao carvão, nos estágios intermediários do forno ou na torre de ciclones, onde os gases ainda têm temperaturas elevadas, mas menores que na chama, corrobora com a diminuição das emissões de NO_x. É justamente isso que fazem as unidades de produção de clínquer no Brasil que co-processam resíduos, pois a introdução desses no sistema tem sido preferencialmente na caixa de fumaça do sistema, isso é, logo na saída dos gases quentes do forno rotativo e antes da entrada deles na torre de ciclones. As reações envolvidas são mostradas a seguir.



O NO_x tem potencial danoso pois causa desfunções do trato respiratório nos homens e animais, além de se combinar com hidrocarbonetos presentes também na atmosfera, formando "smog fotoquímico" em grandes concentrações urbanas e propiciando a formação de ozônio pela ação da luz solar. NO₂ e ozônio são irritantes dos olhos e vias respiratórias. Também são causadores de danos à camada de ozônio da atmosfera e de chuva ácida.





3.2.2 Óxidos de Enxofre (SO_x) e Sulfetos (H_2S)

A quase totalidade dos combustíveis fosseis utilizados na indústria de cimento possuem quantidades variáveis de enxofre em sua composição. No processo de combustão, esse enxofre combina-se com o oxigênio do ar formando SO_2 e SO_3 . Esses gases precipitam-se ao solo na forma de chuva ácida, depositando-se nas folhagens e sendo absorvido pelas plantas, favorecendo sua decomposição e formação de sulfetos na forma de H_2S .

O SO_2 em concentrações acima de 0,5 ppm causa desconforto pelo seu odor irritante (Dimas, 1997). Exposição continuada à concentrações entre 0,03 e 0,11 ppm, ou 80 a 275 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ médios a cada 24 horas provocam disfunções respiratórias. Teores de 0,20 a 0,40 ppm podem levar a morte quando a exposição é persistente (Macintyre, 1990, apud Dimas, 1997). A combinação de SO_x com vapor de água forma ácidos, que além de prejudicar fauna e flora, elevam de sobremaneira a corrosão de superfícies metálicas, causando prejuízos ao próprio emissor e a terceiros presentes nas regiões circunvizinhas. A precipitação ácida ao solo causa a degradação do mesmo e empobrecendo a concentração de nutrientes para plantas.

3.2.3 Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO_2)

O monóxido de carbono é o principal produto da queima incompleta de combustíveis. É um gás incolor, inodoro e bastante tóxico. Quando entra na corrente sanguínea de homens e animais, a molécula combina-se com a hemoglobina, impedindo-a de transportar oxigênio para as células. Dificilmente

uma pessoa percebe que está sendo intoxicada, podendo ter morte em alguns minutos. Em exposição continuada a quantidades pequenas, as pessoas exposta a esse gás sentem cansaço, dores, perda de reflexo, alucinações, enjoos e desmaios, podendo ter morte a seguir.

Devido ao seu baixo peso molecular, o CO é rapidamente dispersado na atmosfera, minimizando a toxicidade dos seus efeitos. Sua formação está associada a presença de combustível em excesso e baixa temperatura de chama e turbulência.

O CO₂ não é propriamente o que se pode chamar de um gás venenoso. Sua presença em locais confinados e em grandes concentrações causa a morte de seres vivos, mas não por envenenamento, e sim por asfixia. O dano por ele causado reside justamente nos seus impactos ambientais sobre a atmosfera. É um gás causador do efeito estufa, isso é, do aquecimento da atmosfera terrestre, pois distribuído entre os outros gases da atmosfera ele impede a passagem dos raios infravermelhos em direção ao espaço, absorvendo-o e emitindo também em infravermelho em todas as direções, inclusive de volta à superfície, aquecendo a terra (Tolentino e Rocha Filho, 1998). Pode-se dizer que é o principal causador do efeito estufa, pois a quantidade de CO₂ gerada continuamente no planeta por atividade industrial humana é muito grande, mas não é o de maior potencial. O gás metano, gerado também em atividades industriais e pastoris, tem potencial de formação do efeito estufa muitas vezes maior; o mesmo ocorre com o NO_x e os CFCs. O aumento crescente das concentrações de gases geradores do efeito estufa têm sido apontado como causadores do aquecimento médio da atmosfera terrestre nas últimas décadas. Há estimativas que a temperatura média da terra esteja maior entre 1,5 e 4°C já pelo ano de 2030. Isso causará a elevação dos níveis dos mares, alagamento de terras férteis, formação de desertos em alguns lugares e de chuvas intensas em outros, ou seja, um grande desequilíbrio ecológico para o qual o homem pode não estar preparado.

A diminuição das emissões de CO₂ passa pela diminuição do consumo de

combustíveis fósseis e/ou do consumo de energia proveniente deles, o que significa em muitos casos a diminuição de atividades industriais. Em razão disso, muitos governos têm sido bastante refratários em reduzir as emissões de CO₂ como prevê o tratado de Kyoto. Tal tratado já foi signatado por vários países, entre eles os europeus e o Brasil, mas tem sido evitado pelos EUA, maior emissor de CO₂ em todo o mundo.

3.2.4 Cloro (Cl) e Flúor (F)

Os combustíveis que contenham elementos halógenos (iodo, bromo, cloro e flúor), tendem a emitir-los na sua forma combinada com hidrogênio quando queimados em temperaturas elevadas. A poluição causada por esses gases desperta atenção principalmente para o cloro e o flúor. O primeiro porque é muito abundante nas atividades humanas, acabando por ir parar nos processos industriais; o segundo por ser altamente danoso ao meio ambiente.

O flúor quando presente na atmosfera, mesmo em pequenas quantidades, causa grandes danos às plantas e animais. Nos animais sua ingestão acontece pela cadeia alimentar e é causador de alterações e enfraquecimento dos ossos. O Cloro é um causador de chuva ácida, além de danificar plantas e causar problemas respiratórios. Todos os halogênios quando queimados produzem substâncias ácidas que numa indústria de produção de cimento são facilmente neutralizados ao combinar com óxido de cálcio, sendo incorporados ao produto, o clínquer. Excesso de cloro compromete a qualidade do cimento, além de causar a formação de ciclos voláteis no interior do sistema, prejudicando sua operação e indiretamente causando a emissão de outros poluentes.

3.2.5 Hidrocarbonetos (H_xC_x)

Assim como o monóxido de carbono, as emissões de hidrocarbonetos são atribuídas à queima incompleta de combustíveis orgânicos. Essa queima incompleta ocorre quando há deficiência de oxigênio no processo de

combustão, ou quando por algum motivo houve abaixamento da temperatura de chama. Outro fator causador da formação de hidrocarbonetos no processo de combustão é a baixa turbulência dos gases no interior da câmara de combustão e o baixo tempo de residência dos gases de combustão também no interior da câmara.

A presença de hidrocarbonetos na atmosfera é causadora de "smog fotoquímico" em grandes concentrações urbanas, principalmente na presença de NO_x, o que leva a formação de ozônio, O₃. Alguns tipos de hidrocarbonetos são particularmente danosos aos seres vivos, principalmente homens e animais. Entre eles se destacam os hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos, aqueles que contêm anéis cílicos de benzeno em sua composição e estrutura. Dentro dessa categoria de poluentes é que se insere as dioxinas e furanos.

3.3 Poluentes Originados Na Combustão Incompleta

No item anterior foi mostrado que uma condição não ideal de combustão leva a formação de produtos de combustão incompleta, pci. Há uma variedade muito grande de pci, indo eles desde uma molécula de monóxido de carbono até uma partícula de carvão ou de outro combustível, passando pelos hidrocarbonetos simples e hidrocarbonetos aromáticos particularmente. Sendo o monóxido de carbono o principal produto da combustão incompleta, a concentração dele muitas vezes serve de parâmetro verificador da qualidade da combustão, bem como de instrumentos de normatização. Muitas regulamentações estabelecem limites para CO, deixando de estabelecer limites para hidocarbonetos justamente porque indiretamente ele já estará limitado por baixos limites de emissões de monóxido de carbono.

Não é interessante para um processo de combustão a formação de pci's apenas pelo ponto de vista de dano ambiental, mas também do ponto de vista da eficiência do processo. Mesmo o monóxido de carbono possui potencial energético à fornecer ao sistema. Os hidrocarbonetos possuem também grande quantidade de energia.

As reações químicas envolvidas num processo de combustão não são simples como podem parecer a primeira vista, se resumindo a combinação de carbono e/ou hidrogênio para formar água e dióxido de carbono mais a energia liberada para o sistema que pretende usá-la. A combustão, mais do que ser um processo, tornou-se uma ciência rica em estudos com o objetivo de entender o que se passa em algumas frações de segundos, e suas implicações posteriores, bem como da continuidade das reações envolvidas. A formação de pci's também pode ser atribuída a forma como o combustível é disponibilizado no processo. Combustíveis introduzidos de forma não preparada, frios, em zona de pouca turbulência e com pouca disponibilidade de oxigênio tendem a formar pci com grande facilidade.

Há uma variedade muito grande de hidrocarbonetos gerados num processo de combustão e que podem ser lançados ao meio ambiente junto aos gases de combustão. Dentre eles, os de maior destaque são os aromáticos, compostos orgânicos cílicos que formam anéis de benzeno, os quais podem estar combinados com outros compostos orgânicos e inorgânicos, bem como ligados à outros anéis. Quando esses compostos possuem dois ou mais anéis aromáticos eles tomam o nome de Hidrocarbonetos Poli Aromáticos, ou na forma do axioma inglês, PAH. Os PAHs muito frequentemente estão ligados à elementos inorgânicos, o cloro principalmente. O cloro é proveniente do combustível e/ou do processo e durante a combustão combina-se com os produtos de combustão incompleta formando anéis aromáticos clorados. Esses reconhecidamente muito danosos à saúde humana.

Dentre os pci's aromáticos, o fenol, um anel de benzeno com um grupo O–H, é outro que desperta bastante atenção, pois entre suas características há a de ser muito reativo, com grande possibilidade de reagir com outros compostos orgânicos e inorgânicos formando hidrocarbonetos mais pesados e perigosos. Outra característica dos anéis aromáticos é a de serem bastante estáveis, mesmo em temperaturas elevadas, da ordem de 800 ou 900 °C, típicas de gases quentes que deixam o sistema de combustão. Essa estabilidade é

proporcionada pela ressonância de eletrons que existe dentro da molécula e estabiliza cargas ou radicais livres nela formadas. Além dos fenóis e benzenos, outros compostos aromáticos formados em processos de combustão são as bifenilas, dioxinas e furanos.

3.4 Dioxinas e Furanos

Dioxinas e furanos estão entre os compostos mais danosos à saúde humana que o homem já produziu, segundo afirmação da própria USEPA. São compostos formados de maneira não intencional e é antropogênico, isso é, formado pela própria atividade industrial das sociedades modernas. São compostos formados em todos os processos de combustão onde carbono, oxigênio e cloro estão presentes.

Pode haver também a formação natural pela queima expontânea de florestas (madeira, folhas e restos de animais), mas que ocorre em muito menor quantidade quando comparada com os processos de combustão existente em atividades humanas. Nos processos de combustão, ínfimas quantidades de dioxinas e furanos também emanam junto com os gases formados (Araújo e Silva, 2000). Todo processo de combustão gera entre as reações de combustão moléculas complexas tais como fenóis, bifenilas, cadeias alifáticas e congêneres. Num processo de combustão eficiente, as quantidades formadas de PCI são muito pequenas, podendo até nem ser percebidas pelos métodos analíticos. Essas moléculas são precursores da formação de moléculas de dioxinas e furanos dentro dos processos de combustão. Entretanto, não foi em processos onde há a combustão de grandes quantidades de combustíveis que a existência de dioxinas e furanos foi notada primeiro. Essas moléculas, em especial a molécula de dibenzo-p-dioxina policlorada já havia sido identificada em outros processos produtivos, principalmente na fabricação de pesticidas organoclorados. Sua existência e possível toxicidade já era conhecida quando no ano de 1977 a presença de dioxinas e furanos foi identificado no incinerador de lixo municipal da cidade de Amsterdam. Desde então, muitas pesquisas têm se dedicado ao tema e ao entendimento da sua formação (Fiedler, 1998).

Dioxinas e furanos estão entre os mais tóxicos compostos químicos aos quais o homem pode estar exposto. Mas, para melhorar o entendimento, é preciso distinguir o que significa o termo dioxinas e furanos ao qual este texto vai se referenciar. Este corresponde à dibenzo-p-dioxinas policloradas, PCDD, ou dibenzofuranos policlorados, PCDF, ou simplesmente dioxinas e furanos para todos eles. Fica claro que a partir daqui o texto pode se referir a dioxinas e furanos como sendo também PCDD e PCDF.

O uso destes termos pode causar um certo conflito de entendimento. Pode-se citar como exemplo que a composição de certos solventes clorados têm em sua composição o p-dioxano, também chamado 1,4-dioxano e tetrahidro-p-dioxina, dependendo do padrão de nomenclatura adotado. Portanto, um leigo com um conhecimento regular sobre produtos perigos, pode vir a pensar erroneamente que aquele produto que contém "dioxina" é muito prejudicial à sua saúde e oferece risco imediato, quando na verdade não o é, desde que respeitadas as devidas precauções de uso e manuseio do produto. No caso supra citado, a dioxina se refere a um anel de quatro átomos de carbono e dois de oxigênio, os quais estão posicionados em posição "para" nas posições 1 e 4 de um anel de 6 posições. Se existisse apenas um átomo de oxigênio, a molécula seria chamada de furano, ou tetrahidrofurano, óxido de butileno, furanidina, hidrofuran, etc. Ele é um solvente muito usado em colas, especialmente nas colas de PVC. Existem centenas de produtos que podem conter algum tipo de dioxinas e furanos em suas formulações, mas nenhum deles, com certeza, conterá os PCDDs e PCDFs mais perigosos referenciados neste texto.

3.4.1 O Quê São Dioxinas e Furanos?

Propriamente dito, as moléculas de dioxinas e furanos são simples e inofensivas. Suas fórmulas são $H_4C_4O_2$ e H_4C_4O , respectivamente. Suas representações estruturais são mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente.



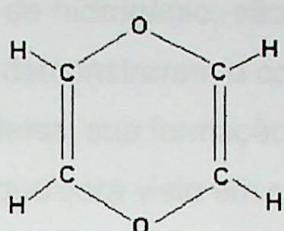


Figura 3. 1- p-Dioxina

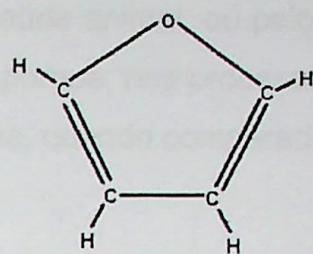


Figura 3. 2- Furano

Essas moléculas, por possuírem oxigênio ligado ao carbono com dupla ligação, são bastante reativas. O oxigênio é muito eletronegativo e ativa o carbono a ele ligado, criando um sítio eletropositivo sobre ele, favorecendo um ataque nucleofílico ao carbono. É muito comum esses carbonos estarem fazendo parte de anéis fenílicos, um de cada lado, como se pode ver nas Figuras 3.3 e 3.4. Dessa forma, sua nomenclatura é acrescentada com o nome dos sufixos relativos, afim de melhor entendimento. Assim sendo, passarão a ser identificados como dibenzo-p-dioxina e dibenzo furano. O sufixo “di”, por se tratar de 2 anéis fenílicos; o prefixo “p”, usado na dioxina significa que eles estão na posição “*para*” do anel aromático. Na Figura 3.4 o anel central de Furano é representado de uma forma diferente da mostrada na Figura 3.2, onde os ângulos internos são todos iguais, afim de facilitar a apresentação e o entendimento. Doravante, esta será a forma gráfica apresentada, a qual é mais comumente encontrada na literatura, mas fica-se claro que, diferentemente da molécula de Dibenzo-p-Dioxina, a molécula de Dibenzo Furano possui uma curvatura, a qual aproxima mais os anéis fenílicos presentes nas extremidades.

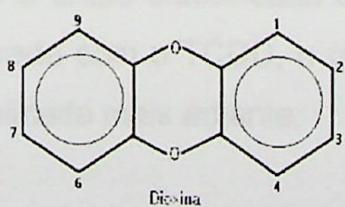


Figura 3. 3- Dibenzo-p-Dioxina

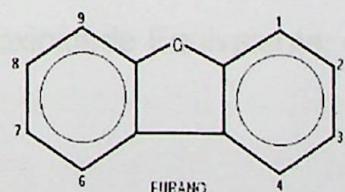


Figura 3. 4- Dibenzo Furano

Essas figuras mostram 9 posições enumeradas. Assim como as moléculas de dioxinas e furanos, mostradas anteriormente, as moléculas de dibenzo-p-

dioxina e dibenzo furano, quando as posições 1 a 9 estão preenchidas apenas com átomos de hidrogênio, são inofensivas à saúde animal, ou pelo menos os estudos não demonstraram o contrário. Mesmo porque, nos processos onde há a formação delas, sua formação é muito pequena, quando comparadas às suas congêneres que será visto em seguida.

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram de forma genérica as moléculas de dibenzo-p-dioxinas e dibenzo furanos, respectivamente. Mas estas duas moléculas são apenas o núcleo do que a partir daqui será referido apenas como dioxinas e furanos. Na realidade, quando fala-se em dioxinas e furanos está-se referindo aos compostos clorados destas duas moléculas, os quais algumas são muito tóxicas e existem mais de 200 variantes diferentes. No entanto, quando no processo de queima com condições necessárias e suficientes para a cinética de formação deles, vários tipos são formados simultaneamente. Portanto, se há a formação de compostos das famílias das dioxinas e furanos não tóxicos ou pouco tóxicos, haverá também a formação de compostos tóxicos entre eles. As dioxinas e furanos às quais esse texto irá se referir daqui por diante são compostos formados por dois anéis benzílicos policlorados ligados à um anel formado por quatro átomos de carbono e dois átomos de oxigênio, conforme as Figuras 3.3 e 3.4. Como o número de moléculas de cloro pode variar, convencionou-se chamá-los de Dibenzodioxina Policlorada ou Dibenzofurano Policlorado, PCDD e PCDF respectivamente. Considerando as variações, pode-se encontrar um total de 210 PCDD e PCDF diferentes, cada um com um grau de toxicidade diferente. Destes, o mais tóxico é o tetra cloro dibenzenodioxina, TCDD, com cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. A toxicidade dos demais é então classificada com base na equivalência de toxicidade quando comparada com o TCDD, o que se chama Toxicidade Equivalente, ou TEQ, a ser explicada mais adiante.

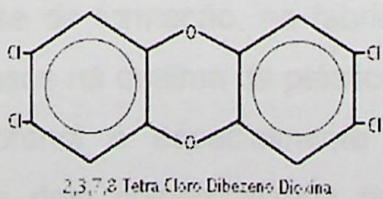


Figura 3. 5– Representação da TCDD

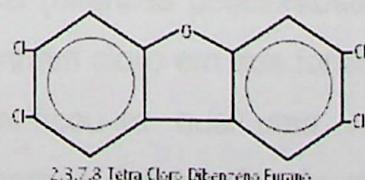


Figura 3. 6- Representação da TCDF

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram, respectivamente, o 2,3,7,8 tetra cloro dibenzeno dioxina (TCDD) e tetra cloro dibenzeno furano (TCDF), os compostos organoclorados mais tóxicos da família das dioxinas e furanos. Cloro ou outros átomos, halogêneos ou não, podem se ligar em quaisquer posições das moléculas de dioxinas e furanos, formando mais de 200 configurações como já foi dito. Dioxinas e furanos não são solúveis em água e são sólidos em temperatura ambiente; normalmente eles ficam agregados ao solo ou particulados dispostos próximos aos locais de formação. Folhas e superfícies de plantas próximas a unidades industriais que emitem dioxinas e furanos têm elevadas concentrações dessas moléculas. A partir daí elas podem entrar na cadeia alimentar. O homem pode ingeri-las, além da respiração, pelo consumo de leite, carne e derivados, os quais contêm gorduras, bem como, os próprios vegetais que podem estar impregnados.

Dioxinas são produtos químicos perigosos produzidos como subprodutos em vários processos químicos e na incineração de combustíveis e resíduos. Estes compostos estão sendo submetidos a controles bem restritos em várias partes do mundo, pelas respectivas agências de controle na área ambiental.

Dioxinas halogenadas podem ser formadas em processos térmicos, tais como a combustão de resíduos e processos metalúrgicos (Buekens, et al., 1998). A formação destes compostos têm sido uma barreira à utilização de tais processos para o co-processamento de resíduos, levando-se em conta a necessidade da redução de sua formação para a implementação do uso de resíduos industriais como combustíveis em processos térmicos.

As dioxinas e furanos podem ocorrer como impurezas na fabricação de diversos produtos, especialmente pesticidas que contenham TCP (triclorofenol) como base de formação, na fabricação de PCB (bifenilas policloradas) e em muitos casos na queima de plásticos que contenham cloro em sua formulação. O triclorofenol é especialmente perigoso; verificou-se que uma variação específica dele comercializada no mercado para a fabricação de diversos

produtos, o 2,4,5 triclorofenol está sempre contaminado com 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), sendo que após essa identificação, os fabricantes que utilizam esse insumo foram instruídos a remover o contaminante dos seus produtos (Paddock, 1989). Dioxina é um suposto agente causador de defeitos de formação em fetos e comprovado agente causador de câncer (Henry e Henk, 1996). O distúrbio mais comum verificado são erupções na pele quando uma pessoa fica exposta de maneira continuada a grandes quantidades de dioxinas, mesmo que por curtos períodos de tempo.

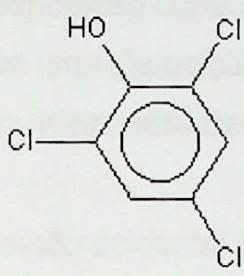


Figura 3.7 – TCP

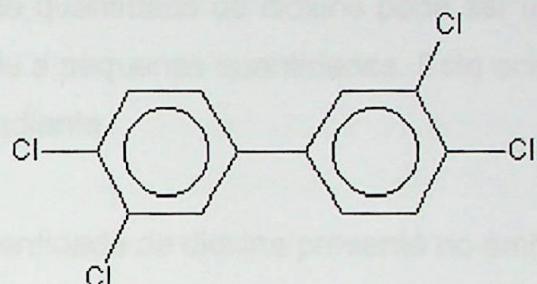


Figura 3.8 - PCB

Dioxinas e furanos sendo originados em processos de combustão são também formados na queima de combustíveis ou resíduos co-processados que contenham cloretos, cadeias orgânicas cíclicas e organoclorados e são emitidos juntamente com os gases e particulados emanados do processo (Fiedler, 1996). Devido à sua toxicidade, eles são classificados como poluentes perigosos, cuja formação deve ser evitada ou minimizada, para que sua concentração no meio ambiente fique em níveis toleráveis pela saúde de animais e seres humanos.

3.4.2 Efeitos das Dioxinas e Furanos nos Animais

Muitos cientistas e médicos concordam que a exposição à dioxinas pode causar um grande número de doenças e efeitos danosos em animais e no próprio homem. Todos estão expostos, mesmo aqueles afastados dos centros industriais, e todas as pessoas possuem uma quantidade de dioxina em seus corpos, a qual tende a aumentar com o avanço da idade, pois ela é cumulativa. Dioxinas e furanos não são solúveis em água, portanto não são eliminadas na

urina ou na transpiração, ficando armazenada em gorduras e circulando através do sangue. Seu metabolismo é muito lento e pode-se levar muitos anos para baixar o nível de concentração no organismo, desde que a exposição à fonte geradora tenha terminado. A molécula de dioxina e de furano também existe no meio ambiente. Ela pode ser criada por meios naturais através da queima de florestas, além de ser persistente e cumulativa no meio ambiente. Os efeitos de uma sobre a saúde dependem de vários fatores, incluindo o tempo de exposição, persistência dessa exposição e a quantidade presente. Um acidente ocorrido em 1976, na Itália, é muitas vezes lembrado para ilustrar que uma exposição curta numa grande quantidade de dioxina pode ser menos danosa que uma exposição prolongada a pequenas quantidades. Este acidente em Seveso, Itália, será descrito mais adiante.

Uma exposição accidental a grande quantidade de dioxina presente no ambiente é notada pelo surgimento de cloroacne na pele. Essa é uma lesão séria de pele, parecida com acne, que aparece principalmente na face e tórax. Podem aparecer também pequenas brotoejas na pele, descoloração, excesso de pêlos e problemas de fígado. Nos adultos o pior problema verificado em longo período de exposição é o câncer. Em animais estudados em laboratório, sob baixos níveis de exposição, mas em longo tempo foram verificados efeitos nocivos na reprodução (USEPA, 1997). Dioxinas e furanos podem causar câncer, defeitos de formação, abortos, afetar o sistema reprodutivo e de defesa e levar à morte. A USEPA considera-os substâncias cancerígenas para os seres humanos devido às evidências de que eles causam câncer em animais de laboratório. Outro fator complicador é que dioxinas e furanos não são destruídos pelo corpo humano e são bio-acumulativos, portanto, exposição mesmo que em baixas dosagens certamente acarretará consequências graves no decorrer de anos. O homem, bem como outros animais, podem estar expostos à dioxinas e furanos também pela alimentação. As partículas contaminadas são carreadas a longas distâncias, sendo depositadas em plantas que podem entrar na cadeia alimentar. Esse problema é particularmente grave em lugares próximos a indústrias que emitem esse tipo de poluente, por isso as emissões de dioxinas e furanos devem ser evitadas,

mesmo que com grande esforço.

Como já mencionado acima, em 1976, na Itália, ocorreu um acidente de graves proporções quando uma grande quantidade de dioxina foi lançada na atmosfera após falha na operação de um reator na Indústria Roche. Essa indústria produzia um desinfetante a base de hexaclorofeno. Para se chegar à esse produto, a fábrica produzia o triclorofenol para uma reação posterior. Em 10 de julho de 1976, um dos reatores foi carregado com insumos necessários à reação de formação do triclorofenol. Reator esse que foi desligado após o tempo necessário para completar a reação. Apesar disso, a pressão no interior do reator continuou a subir vindo a romper a válvula de segurança, o que lançou na atmosfera uma grande quantidade de vapor contendo dioxina entre outros compostos. Estima-se que essa nuvem contivesse entre 1 a 5 kg de dioxina, principalmente TCDD, sua forma mais danosa. A cidade foi evacuada alguns dias depois. Milhares de pequenos animais morreram. Um total de 193 pessoas foram diagnosticadas nos meses seguintes como portadoras de cloroacne, doença de pele causada pela dioxina. Nenhuma morte foi verificada.

As áreas atingidas foram primeiramente isoladas e depois descontaminadas. Os resíduos recolhidos foram colocados em containers para posterior deposição. Apesar da descontaminação, algumas áreas foram declaradas impróprias para cultivo definitivamente, mesmo passados alguns anos, afim de se evitar que quantidades remanecentes no solo entrassem na cadeia alimentar da população. Os containers foram removidos secretamente de Seveso, tendo endereço incerto por muitos meses, até serem descobertos numa cidade ao norte da França, que não os queria lá. Então eles foram transferidos para a Suíça, sede da Roche, onde a Ciba-Geigy se ofereceu para incinerar o material contaminado num de seus incineradores de alta temperatura, assim como é os fornos de cimento. Foram feitos dois testes de queima, um com 1 kg de resíduo e outro com 360 kg, 4 meses depois. Ambos mostraram resultados positivos relativos às emissões, isto é, não havia emissões de dioxinas na chaminé. O trabalho de incineração começou então para os containers e durou aproximadamente 6 meses em 1986, 10 anos

depois do acidente. Dois operários da Roche foram condenados por negligência e a empresa obrigada a arcar com alguns bilhões de Liras Italianas (milhões de dólares) em despesas e indenizações.

Seveso ainda continua sendo objeto de estudos. Um trabalho de pesquisa realizado em 1996 e publicado dois anos depois (Landi et al., 1998) mostrou que a população residente na área do acidente possuía índices de TCDD no plasma sanguíneo maiores que aqueles residentes fora da área. Estes índices diminuem a medida que se afasta da área onde ocorreu o acidente. Um dado interessante para os pesquisadores foi que nas mulheres a quantidade de TCDD presente no sangue era maior que o verificado nos homens. Verificaram também que essas mulheres tinham maiores dificuldades para engravidar e mais facilidades em desenvolver câncer que aquelas verificadas em outras regiões. Bertazzi, et al. (1997) também estudaram os residentes de Seveso em busca de uma associação entre câncer e dioxinas. Verificaram que entre as mulheres ocorria uma maior incidência de um tipo isolado de câncer, o melanoma (câncer de pele). Um risco de 6,6 quando a expectativa estatística era de 3 a 4. Nos homens foram encontradas co-relações para o câncer de reto, do sistema linfático e leucemia. Entretanto, tanto para homens quanto para mulheres, quando os diversos tipos de câncer eram agrupados em uma única categoria, nenhuma significância estatística era encontrada. Isso pode indicar que naquela população a incidência de câncer, 20 anos depois, causada pelo acidente, era pequena ou inexistente. Eles questionam a classificação de dioxinas como sendo agentes cancerígenos. Nesse particular há muitas controvérsias, a própria USEPA ainda dirige estudos sobre os efeitos de dioxinas e furanos no corpo humano, mas de acordo com suas posições mais conservadoras é conveniente classificá-lo como sendo agente cancerígeno pelas muitas evidências já recolhidas. Uma posição mais sólida e definitiva será tomada quando um amplo relatório sobre o assunto vir oficialmente a público.

A dioxina é um irritante da pele, causando um aumento da atividade das glândulas sebáceas de maneira que o organismo não consegue eliminar a

tempo o sebo produzido, causando obstrução do canal polissebáceo e acúmulo dele na glândula. Isso leva a proliferação anormal de bactérias (*Propionibacterium Acnes*) já normalmente presentes na pele, levando a inflamação. A Figura 3.9 seguinte mostra uma pessoa acometida gravemente de lesões dessa natureza.

Todas as substâncias halogenadas (cloro, bromo, iodo) eventualmente quando aspiradas, ingeridas ou tocadas, podem desencadear o quadro igual ao cloracne. Trata-se de uma erupção monomórfica (todas as lesões com o mesmo grau de evolução), que aparecem mais frequentemente no tórax, membros inferiores e superiores e na face (Oliveira Filho, dermatologista, 2001).



Figura 3.1 - Efeitos diretos da dioxina policlorada no corpo humano (cloroacne)

(Fonte: Oliveira Filho, Jayme – Soc. Bras. De Dermatologia)

Muitos estudos, segundo a USEPA, feitos entre trabalhadores de indústrias químicas que têm TCDD como subproduto, mostraram que esses trabalhadores tem aumentado seu potencial de desenvolver vários tipos de

câncer. Um desses estudos, publicado no Journal of US National Cancer Institute, mostrou uma forte correlação entre longas exposições a ambientes contaminados com TCDD e a incidência de câncer. O estudo mostrou que os trabalhadores com maiores quantidades de TCDD no sangue possuíam de 34 a 60 % mais chances de morrerem de câncer que um trabalhador comum. O nível de exposição desses trabalhadores era de 100 a 1000 maior que o público em geral (Steenland et al., 1999).

3.4.3 Toxicidade

Para se ter uma idéia do quanto estes compostos são tóxicos, uma dose de 6 µg do 2,3,7,8, TCDD já é letal para um rato (Paddock, 1989). A toxicidade das dioxinas e furanos varia muito entre as espécies e não se sabe ainda o grau de toxicidade delas para a espécie humana com muita certeza. Os pesquisadores fazem estudos variados sobre os efeitos das dioxinas e furanos em animais de laboratório, com condições controlados de fatores que influenciam os efeitos das substâncias nestes animais. Mas, no que se refere aos seres humanos, os estudos são limitados ao acompanhamento de pessoas que foram expostas à dioxinas e furanos durante acidentes ou condições impróprias de trabalho, ou tiveram contato com materiais contaminados. Ainda assim, fica difícil extrair dados quantitativos confiáveis, pois é muito difícil mensurar diversos fatores das condições de exposição e/ou contaminação (Paddock, 1989).

Para mensurar a toxicidade dos diversos tipos de dioxinas e furanos foi criado o índice de Toxicidade Equivalente (TEQ). Por ele a toxicidade dos vários tipos de dioxinas e furanos é comparada com a TEQ do 2,3,7,8 TCDD o qual é conhecido por ser o mais tóxico de todos. Desta forma pode-se montar uma tabela de Toxicidade Equivalente com a qual será possível calcular a toxicidade de uma mistura de dioxinas e furanos emitida por um processo qualquer que esteja sendo objeto de estudos. A Tabela 3.1 a seguir mostra as TEQs de dioxinas e furanos clorados extraídos do relatório da EPA (EPA-454/R97-003, 1997).

Em geral, a determinação do risco à saúde humana causado pela toxicidade de uma mistura de dioxinas e furanos envolve os seguintes passos:

1. Análise química qualitativa e quantitativa de dioxinas e furanos numa amostra;
2. Multiplicação da concentração de cada homólogo na amostra pelo TEQ para expressar a concentração em termos de equivalentes de 2,3,7,8-TCDD para cada um deles;
3. Somatório dos resultados da etapa anterior para obter o total de equivalentes de 2,3,7,8-TCDD;
4. Determinação da exposição humana à mistura em estudo, expressa em termos de equivalentes de 2,3,7,8-TCDD;
5. Combinação da exposição humana com a informação sobre toxicidade do 2,3,7,8-TCDD para estimar os riscos associados com a mistura.

A moléculas de 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina, por ser a mais tóxica, recebe o índice 1. Todas as outras moléculas recebem uma mensuração de toxicidade com base nessa molécula, inclusive aquelas moléculas cuja base é um anel de furano. Podemos mostrar a toxicidade equivalente dessas moléculas pela Tabela 3.2. A Tabela 3.1 mostra que das 210 espécies de dioxinas e furanos possíveis, apenas 17 possuem algum grau de toxicidade equivalente, justamente as que possuem cloro nas posições 2,3,7 e 8 simultaneamente; 193, portanto, são inofensivas.

A análise química qualitativa e quantitativa de dioxinas e furanos numa amostra é um processo demorado, muito caro e que poucos laboratórios no mundo têm condições para realizar esta tarefa, porque ela exige instrumentos de última geração e pessoal muito especializado. Tipicamente, desde o início da coleta de amostras até o resultado final leva-se em média 3 meses de trabalho (Gullett e Seeker, 1997).

Tabela 3. 1 - Distribuição de Toxicidade Equivalente entre as Diversas Espécies de Dioxinas e Furanos

TEQ	Número de Compostos
1	1
0.5	2
0.1	8
0.05	1
0.01	3
0.001	2
Zero	193

O Programa das Nações Unidas Para o Meio Ambiente recomenda que o máximo tolerável de dioxinas e furanos numa fonte poluidora é de 0,1 ng TEQ/Nm³ (Ueno et al., 1997).

3.4.4 Formação de Dioxinas e Furanos

Três possibilidades de formação de PCDD e PCDF podem ser enumeradas:

- A presença de PCDD e PCDF no combustível;
- A formação a partir de precursores presentes nos gases de combustão, por exemplo, clorofenóis, clorobezenos, ou bifenilas policloradas, produtos de combustão incompleta e na presença de fontes de cloro, que ao sofrerem reações química transformam-se em dioxinas e furanos;
- Formação a partir do que é atualmente conhecido como “de novo syntesys”, um processo no qual a combustão incompleta de combustíveis gera partículas de carbono que ao serem quebradas dão origem à um número grande de outros compostos orgânicos, entre eles dioxinas e furanos.

O mecanismo detalhado da formação de dioxinas e furanos é ainda objeto de estudos e não está plenamente solucionado. Há muitas controvérsias e vários

Tabela 3. 2 - Fatores de Toxicidade Equivalente Internacional (I-TEQs)

Configuração	I-TEQs
Dioxinas	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
Furanos	
2,3,7,8-TCDF	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

T=tetra; Pe=penta; Hx=hexa; Hp=hepta; O=octa; C=Cloro; D=Dioxina; F=Furano

mecanismos são postulados. Um deles favorece a formação via compostos intermediários, os precursores; de outro lado, muitos pesquisadores dizem que a presença de carbono em forma particulada é preponderante, a partir do que a formação de PCDD e PCDF acontece sem a formação prioritária de intermediários na fase gasosa. A presença de dioxinas e furanos nos combustíveis, matéria-prima ou nos resíduos e no lixo incinerados pode ser uma possibilidade, mas é pouco provável que exista em quantidade suficiente para constar como emissões. Mesmo porque, na temperatura de combustão esses compostos orgânicos são degradados. Uma temperatura de 800°C e

dois segundos de tempo de residência são suficientes para destruí-los. Dioxinas e furanos são formados em zonas posteriores a zona de combustão sob temperaturas mais baixas, entre 180 e 550 °C aproximadamente (Fiedler, 1997). Por isso as duas outras possibilidades são objetos de estudo.

3.4.4.1 Condensação de Precursors

A condensação de precursores é o nome que se dá às reações onde duas moléculas de anéis aromáticos se unem, formando um composto poli-aromático de dioxinas e furanos, ou mesmo uma bifenila que posteriormente pode criar uma nova ligação interna, com oxigênio, e tornar-se um furano, ou uma dioxina no caso de duas ligações. Essas moléculas podem ser os fenóis ou bezenos clorados.

Clorofenóis são importantes na formação de dioxinas e furanos clorados (Ghorishi e Altwicker, 1996). Pelo mecanismo proposto por Altwicker, 1996, essas moléculas são formadas muito mais rapidamente através de precursores que pelo carbono presente nas cinzas volantes (fuligens). A condensação de precursores ocorre pela substituição nucleofílica onde fenoxy-fenóis são formados num primeiro estágio e depois há uma condensação direta ou um simples rearranjo interno na molécula de PCDD. A Figura 3.10 descreve o início desse processo. Muitos estudos demonstram que existe uma correlação entre temperatura e a razão de formação de PCDD e PCDF distintamente. Moléculas de PCDF são formadas em temperaturas mais elevadas que as moléculas de PCDD. Quando fenóis clorados são aquecidos, verifica-se que PCDD é formado em temperaturas acima de 250°C. Para a formação de PCDF por condensação, é requerida uma temperatura acima de 350°C, e ainda assim, a quantidade de furano formada é menor que a de dioxina, criando uma relação PCDD/PCDF maior que 1, o que não é observado em processos de incineração de lixo, por exemplo (Altwicker, 1996).

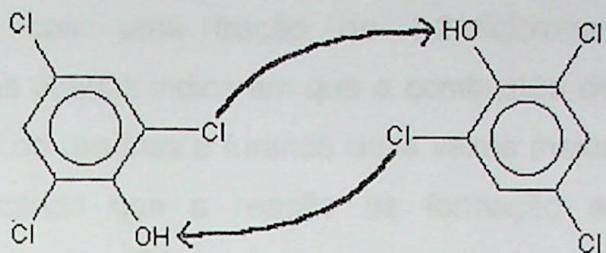


Figura 3. 10 - Ataque nucleofílico para reação de condensação

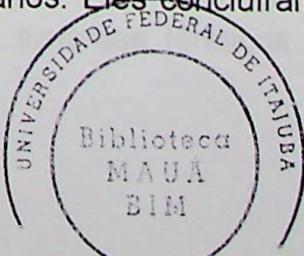
Weber e Hagnmaier (1999) em seus experimentos verificaram uma forte dependência entre a temperatura e a razão PCDD/PCDF. Quando clorofenóis são pirolizados até uma temperatura próxima de 350°C, somente dioxinas são formadas. Acima dessa temperatura verificou-se também a formação de furanos.

Segundo Cains e Eduljee (1997), precursores voláteis estão correlacionados com a formação de PCDD, enquanto que precursores sólidos levarão a formação de PCDD e PCDF, sendo que a formação do segundo será sempre maior. Nos seus experimentos, o comportamento da formação de dioxinas e furanos, usando correntes gasosas contendo ora HCl, ora SO₂, verificou-se que com o segundo, a proporção de PCDD foi maior, apesar do SO₂ diminuir tanto a formação de PCDD como PCDF, mas diminui em maior extensão o segundo. Para os autores, é quase certa a participação dos clorofenóis na formação de PCDD condensação em meio heterogêneo. Neste caso, a reação só seria mais rápida que as reações envolvendo precursores voláteis se a velocidade de adsorsão desses precursores pelos sítios das cinzas volantes for a etapa determinante da velocidade de reação e consequentemente de toda a reação. No que se refere a formação de PCDF a partir de precursores voláteis, os autores acham questionável, pois suas referências indicam que os clorobenzenos não participam do mecanismo de reação por combinação de precursores. Assim sendo, a maior fonte de PCDF deve ser o processo de "de novo synthesis".

Behrooz e Altwicker (1996) desenvolveram uma série de experimentos em laboratório para verificar a formação de dioxinas e furanos em regiões pós

combustores com temperaturas entre 390 e 430°C. O combustível usado foi o heptano combinado com uma fração de 1,2-diclorobenzeno, ou 2,4-diclorofenol. Os dados obtidos indicaram que a combustão de 2,4-diclorofenol leva a uma formação de dioxinas e furanos duas vezes maior que com o 1,2-diclorobenzeno, indicando que a reação de formação a partir do 2,4-diclorofenol é bem mais rápida. Isso pode ser confirmado em outro experimento, onde foi analisada a concentração de dioxinas e furanos na região de entrada e na região de saída na região de pós combustão (nessa região, os gases vindos da câmara de combustão passam por um resfriamento controlado). A concentração de dioxinas e furanos a partir da zona de entrada manteve-se constante quando o combustível usado continha 2,4-diclorofenol, mas a concentração aumentou quando passou a queimar 1,2-diclorobenzeno. Outra evidência de que a reação de formação a partir de clorofenol é rápida reside no fato de que no experimento dos autores, o grau de destruição do clorofenol foi de 99,999% enquanto que o clorobenzeno foi eliminado em 95,662%. Apesar do alto nível de destruição do clorofenol, existe a formação de níveis também elevados de produtos de combustão incompleta a partir do 2,4-diclorofenol. Há evidências de que além da velocidade de reação ser maior, ela ocorre em temperaturas mais elevadas e de maneira mais eficiente.

A distribuição entre os isômeros de dioxinas e furanos também é singular. Há grande formação de TCDD e TCDF, indicando que eles são formados diretamente da condensação dos precursores. A formação de dioxinas e furanos com maior grau de cloração passa necessariamente pela cloração de congêneres menos clorados. Um destaque foi dado à formação de PCDD hexaclorado. Quando o combustível utilizado foi o 1,2- diclorobenzeno, o congênere mais formado foi este e as quantidades de P_e CDD e H_p CDD foi mais que o TCDD. Isso evidencia que há mecanismos diferentes de formação de dioxinas e furanos pela oxidação de clorobenzeno. Ghorishi and Altwicker (apud Behrooz e Altwicker, 1996), mostraram que areia finamente moída, numa câmara pós combustão com temperatura decrescendo de 430 a 390°C, com tempo de residência de 4 a 5 segundos, também é um agente catalisante e aumenta efetivamente a formação de dioxinas e furanos. Eles concluíram que



baixas temperaturas e condições heterogêneas (cinzas volantes, partículas ativadas) levam a uma rápida formação de PCDD e PCDF a partir da oxidação de 1,2-diclorobenzeno, podendo contribuir com as emissões atmosféricas destes compostos.

3.4.4.2 “De Novo Synthesis”

A formação de dioxinas e furanos a partir de partículas de material contendo elevadas concentrações de carbono recebe a designação internacionalmente aceita de “de novo synthesis”. Essa expressão vem da suposição levantada inicialmente pelos estudiosos do assunto de que as moléculas de PCDD e PCDF eram formadas pela reação de carbono elementar com oxigênio e cloro. Atualmente sabe-se que esse processo tem como base a quebra de moléculas muito grandes de carbono, as macro moléculas, na presença de cloro e oxigênio. As reações de formação de dioxinas e furanos por esse processo são mais lentas que aquelas verificadas pela condensação de precursores, mas é frequentemente citada como a maior fonte delas (Buekens e Huang, 1996). Essas macro moléculas estão presentes nas fuligens formadas na combustão.

Addink e Olie (1995) estudaram a cinética de formação de dioxinas e furanos em cinzas volantes e pelos dados por eles apresentados, verificaram que há uma formação muito maior de moléculas de furanos que a de dioxina. Nesse estudo foi analizada a formação por aquecimento de cinzas volantes em escala de laboratório. As moléculas formadas iam dos congêneres tetra ao octa cloro dibenzo-pdioxina e do tetra ao octa cloro furano. Nos processos, onde se registram temperaturas superiores a 1000°C, existe na zona de combustão condições boas para a destruição de moléculas orgânicas, entre elas dioxinas e furanos. Entretanto, quando os gases são resfriados de temperaturas da ordem de 1100°C para 350°C, as concentrações de PCDD e PCDF são incrementadas da ordem de 10 e 80 vezes, respectivamente. Nos processos pirometalúrgicos há uma grande oxidação do carbono presente nas cinzas volantes, favorecendo a “de novo synthesis” de dioxinas e furanos, abaixo de temperaturas da ordem de 600°C. Há a evidência de que a formação de PCDD e PCDF em zonas posteriores ao forno de vários sistemas térmicos é um

fenômeno que ocorre em um número bem grande de plantas industriais, inclusive as plantas de produção de clínquer de cimento. O processo de formação de PCDD e PCDF nestes processos é muito similar, ou seja, através da "de novo synthesis" a partir de estruturas de carbono presentes nas cinzas volantes. Estas estruturas são o resultado de combustão incompleta, que invariavelmente acompanha os processos de combustão, mesmo os mais eficientes.

Na formação de dioxinas e furanos por "de novo synthesis" a presença de cloro e oxigênio é de fundamental importância. O cloro pode ser fornecido por estruturas químicas orgânicas que contenham cloro, isto é, ligações C–Cl, o PVC por exemplo, ou a presença de cloro inorgânico. A primeira condição normalmente é mais eficiente que a segunda, pois na formação das grandes estruturas de carbono, e partículas de carbono, o cloro já estará presente em seu interior, não precisando se difundir por ela como ocorreria no caso de cloro inorgânico. Wirts et al. (1998) estudaram a queima de diversos plásticos num aparelho de laboratório desenvolvido especialmente para isso. Os plásticos estudados foram o PVC, poliestiresno, polietileno, poliuretano, resina de epox e formaldeído. A queima era procedida com ou sem corrente adicional de HCl. De acordo com este estudo, a formação de PCDD e PCDF ocorreu sem a presença de catalisadores. Houve uma formação muito maior de PCDF que de PCDD. Quando o experimento ocorria com a presença de HCl, a produção de dioxinas e furanos aumentava. Notou-se que a queima de poliuretano não gerou quantidade detectável de PCDD e PCDF. O polietileno também não forma PCDD e PCDF quando queimado sozinho, mas o forma quando queimado na presença de PVC e/ou HCl. O PVC, quando queimado sozinho, forma pequenas quantidades de PCDD de alto grau de halogenação, e quantidades um pouco maiores de PCDF. A presença de resina de formaldeído mostrou diminuir a formação de PCDD e PCDF com ou sem a presença de HCl. Nos casos onde houve formação de PCDD PCDF, o destaque foi a grande formação de PCDF, onde os de baixa halogenação, partindo do tetra até o octa, eram os principais constituintes da mistura.

A “de novo synthesis” é uma reação heterogênea e usa alguns elementos, principalmente óxidos e metais, como catalisadores. Numa indústria de cimento, a poeira de alto-forno desempenha um papel muito importante nas reações catalíticas que levam a formação de PCDD/DF. Ela contém os óxidos, carbono particulado e as cinzas volantes que possuem o efeito catalisante para a reação de formação. Ismo e Juhani (1997) estudaram a formação de PCDD e PCDF em uma planta de fundição de cobre. Dados levantados por eles demonstram que este tipo de unidade são grandes produtoras desses poluentes, o que é mais um indício de que o cobre é um agente catalisador da formação de dioxinas e furanos. E esse efeito catalítico ocorre não somente para a “de novo synthesis” como também para a condensação de precursores. Segundo os mesmos autores, o ferro também apresenta efeito catalítico sobre a formação de dioxinas e furanos, mas numa menor amplitude. Sem o efeito catalítico, as reações de formação de PCDD e PCDF podem levar alguns minutos para se concretizarem, mas sob condições catalíticas, e dentro da faixa de temperatura de 250°C a 350°C, as reações levam menos de 1 segundo.

CAPÍTULO 4

Cinética Química de Formação de Dioxinas e Furanos

4.1 Introdução

Pode-se enumerar três fatores que levam a formação de dioxinas e furanos em sistemas de combustão, a saber:

- Destrução incompleta de dioxinas e furanos presentes no combustível – Se a combustão é ineficiente, uma pequena fração de dioxinas e furanos pode ser formada e escapar do sistema. Entretanto o processo de mistura do ar/combustível e a temperatura são suficientes para destruir a maior parte das dioxinas e furanos presentes no combustível.
- Formação no interior de fornos das dioxinas e furanos a partir de precursores – é quando há a formação de dioxinas e furanos durante o processo de combustão. Numa reação de queima, vários anéis de hidrocarbonetos são formados nas etapas intermediárias da combustão e são chamados de precursores. Se há cloro presente no ambiente, ele pode reagir com estes precursores, formando dioxinas e furanos. Os precursores mais freqüentes são clorobenzenos, clorofenóis e policloreto de bi-fenila (PCB). Muitos estudos mostraram uma correlação entre presença de cloretos e emissões de dioxinas e furanos durante testes de combustão (EPA-454/R97-003). Entretanto, é importante lembrar que a presença de cloro é uma condição necessária para a formação de dioxinas e furanos, mas não é condição suficiente.
- Formação de dioxinas e furanos em baixa temperatura nos gases de combustão que passam dentro dos dutos ou através dos equipamentos de controle de poluição – é quando, apesar das boas condições de queima do combustível há a formação posterior de dioxinas e furanos em outras partes do processo industrial, onde as temperaturas são menores e existem elementos que podem catalisar as reações de formação. Há evidências de

que anéis aromáticos se combinam com carbono e cloro inorgânico presente nas cinzas volantes sintetizando dioxinas e furanos; estas reações ocorrem entre 200 e 500°C sendo mais expressiva em temperaturas próximas dos 300°C; temperaturas superiores a 500°C já são suficientes para iniciar a rápida decomposição das dioxinas e furanos.

A primeira possibilidade é bastante remota. As condições de combustão, ou mesmo de pirólise, são severas o suficiente para destruir as moléculas de dioxinas e furanos presentes nos resíduos. Todos os estudos e relatos aqui referenciados mostram que a formação de dioxinas e furanos acontece nas zonas de pós-combustão, onde as temperaturas se situam entre 200°C e 600°C. Os níveis de emissões de dioxinas e furanos por queima incompleta é menor quando comparado aos outros fatores. Portanto, será discutido a seguir a contribuição dos outros dois fatores

4.2 “De Novo Synthesis”

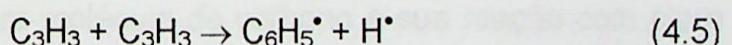
Um processo de queima de combustível, apesar do que possa parecer, é um sistema muito complexo, passando por moléculas intermediárias muito diferentes daquelas esperadas para os produtos de combustão completa. Mesmo quando se queima combustíveis orgânicos de cadeia curta, como gasolina por exemplo, há a tendência de se formar macromoléculas de carbono dependendo das condições em que a queima ocorre. Pode-se facilmente notar isso quando coloca-se para queimar combustíveis tais como papeis, gasolina, óleos e outros. Há uma grande emanação de fuligem negra, a qual é composta por moléculas orgânicas maiores que aquelas que deram início à combustão. Não fica difícil portanto imaginar a formação também de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos, entre eles as dioxinas e furanos. As emissões de fuligem são causadas pela combustão incompleta do combustível. Essa combustão incompleta gera principalmente a formação de monóxido de carbono, que é agente redutor, formando carbono que combinará com outras moléculas gerando macro moléculas de carbono.



A presença de anéis aromáticos em produtos de combustão incompleta é comum de ser verificada e a formação de hidrocarbonetos aromáticos cílicos à partir de hidrocarbonetos menores tem sido objeto de estudos e já conta com alguns dados cinéticos e termodinâmicos (Wang e Frenklach, 1997). A formação de anéis aromáticos simples pode ser demonstrada pelas seguintes reações:



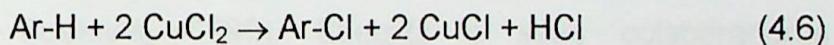
Mas há controvérsias à respeito desse caminho, pois tanto o C_4H_3 como o C_4H_5 tendem a formar radicais estabilizados por ressonância (Miller e Melius, apud Wang e Frenklach, 1997). Assim sendo, há outros caminhos termodinâmicos que levam a formação desses anéis aromáticos e provavelmente eles passam pela condensação de compostos orgânicos alifáticos, como o propeno, formando anéis aromáticos e radicais aromáticos, que combinados, formarão moléculas bem maiores.



Uma quantidade grande de outros caminhos também são considerados, mas o importante nisso tudo é que tais evidências e verificações deixam claro que as reações de combustão levam também, além da formação de CO_2 e H_2O no caso de hidrocarbonetos, à formação de anéis aromáticos. Esses anéis vão além do benzeno e fenol acima enumerados, mas também aos compostos clorados, bifenilas, dioxinas e furanos. A condensação sucessiva de radicais orgânicos leva a formação de macromoléculas de carbono, a partir das quais, após a degradação em condições propícias para tal, verifica-se também a formação de anéis aromáticos.

As cinzas volantes, presentes nos processos de incineração estão muitas vezes impregnadas com macromoléculas de carbono. A formação de dioxinas e furanos a partir de cinzas volantes foi primeiramente identificada em 1986 (Huang e Buekens, 1996). Verifica-se que uma amostra de cinza volante aquecida a temperatura entre 200°C e 450°C tem sua concentração de dioxinas e furanos aumentada várias vezes.

Ludwig Stieglitz, um pesquisador do Instituto Alemão de Química Técnica (Institut für Technische Chemie), tem dedicado grandes esforços ao estudo da formação de dioxinas e furanos via “de novo synthesis”. Ele propôs e demonstrou experimentalmente que a formação de PCDD/F tem nos metais de transição, especialmente o cobre II, uma importante participação (Stieglitz, 1998). Pelo mecanismo por ele proposto, as macromoléculas de carbono têm várias das suas ligações C-H (carbono-hidrogênio) substituídas por C-Cl, ou outro haleto, pela ação catalítica do cobre (Cu^{2+}). A reação global é a seguinte:



onde Ar- é um anel aromático, o qual pode ou não estar dentro da macromolécula de carbono.

A Figura 4.1 mostra uma macro molécula de carbono e sua reação com cloro inorgânico.

A etapa seguinte à incorporação de cloro na macro molécula de carbono, pela ação catalítica de um metal de transição, é sua degradação e oxidação também catalisada por metais. Os principais produtos dessa etapa são o CO, CO_2 , a água e o HCl, mas há também a formação de clorobenzenos e

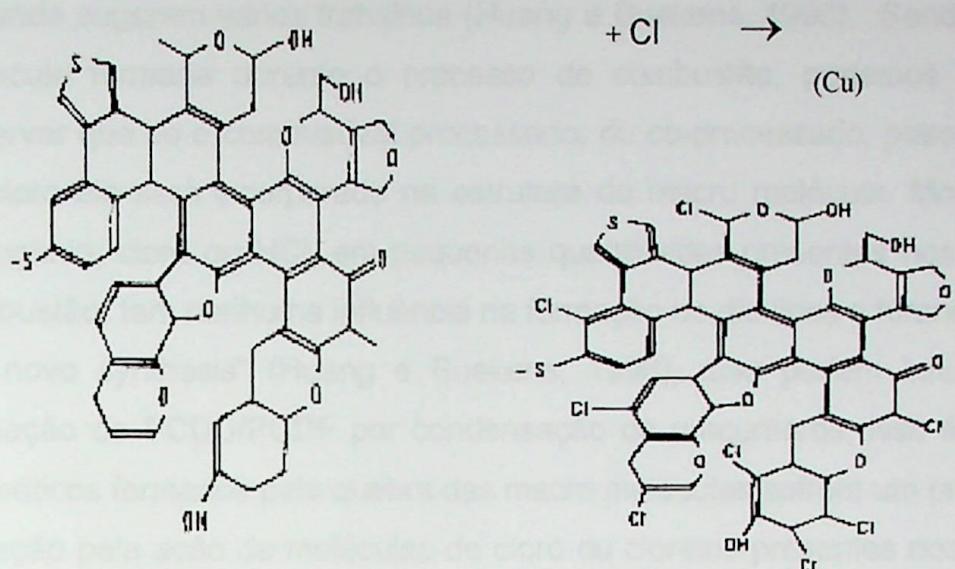


Figura 4. 1 - Incorporação de cloro em uma estrutura de carbono macromolecular

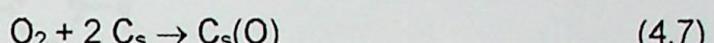
PCDD/PCDF numa proporção de 10^{-3} e 10^{-5} , respectivamente, em relação a concentração de carbono macromolecular nas condições de pós combustão (Stieglitz, 1998), a mesma relação de conversão é proposta por Huang e Buekens (Huang e Buekens, 1996). Stieglitz e seus colaboradores demonstraram que a “de novo synthesis” ocorre especificamente a partir dessas macro moléculas (Stieglitz et al., apud Huang e Buekens, 1996). Em seus experimentos, cinzas volantes ainda geravam PCDD e PCDF quando colocada nas condições de formação de dioxinas e furanos, ainda que tratadas com solventes orgânicos e tratamento térmico afim de se eliminar qualquer traço de precursores orgânicos. Portanto, pode-se concluir que a origem das dioxinas e furanos, via “de novo syntesis” parte de uma matriz de carbono presente nas cinzas, a qual é halogenada, especialmente com cloro, pela ação catalítica de metais de transição e depois quebrada em moléculas orgânicas menores, entre elas: clorobenzenos, clorofenóis, bifenilas cloradas, dioxinas e furanos, entre outras moléculas, cloradas ou não.

Pode-se notar que a formação de ligações C-Cl na macro molécula de carbono é uma etapa importante na formação de compostos orgânicos resultantes ao final do processo. A transferência de cloro para a estrutura macromolecular parece ser um processo mais rápido que a oxidação da macro molécula,

segundo sugerem vários trabalhos (Huang e Buekens, 1996). Sendo a macro molécula formada durante o processo de combustão, podemos facilmente observar que se o combustível processado, ou co-processado, possuir átomos de cloro ele será incorporado na estrutura da macro molécula. Moléculas de hidrogênio, cloro ou HCl, em pequenas quantidades presentes nos gases de combustão, tem nenhuma influência na formação de dioxinas e furanos pela via "de novo synthesis" (Huang e Buekens, 1996), mas podem influenciar na formação de PCDD/PCDF por condensação de precursores, isso é, os anéis aromáticos formados pela quebra das macro moléculas sofrem um processo de cloração pela ação de moléculas de cloro ou cloretos presentes nos gases de combustão.

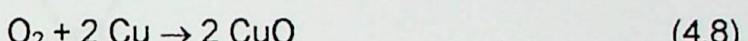
O ataque de átomos isolados, como cloro ou oxigênio ocorre por entre os interstícios da macro molécula de carbono, ou assim chamados sítios ativos, formando complexos ativados de onde surgirão anéis aromáticos após a quebra da macro molécula. Grandes moléculas com poucos interstícios têm poucas possibilidades de promover a formação desses complexos ativados. Esses ataques podem acontecer pelas bordas, mas em menor número. É o caso de carbono com elevado grau de grafitação, como o coque; dessa forma, diferentes combustíveis terão também reatividades diferentes. A reatividade desses carbonos é menor, no que se refere a adsorção de átomos de cloro, oxigênio e outros, em seus sítios ativos. A reatividade também é uma função da temperatura, isto é, a adsorção e a oxidação aumentam com o incremento da temperatura. Acima de 700°C, o ataque oxidativo é muito rápido e eficiente, fazendo a macro molécula, que possa existir na corrente gasosa, se degradar formando CO₂, H₂O e CO, dependendo das condições de combustão. Em temperaturas muito menores, verifica-se que metade do oxigênio consumido no processo de gaseificação do carbono tende a desencadear na formação de dióxido e monóxido de carbono, enquanto aproximadamente a outra metade é adsorvida nos sítios ativos, formando os complexos ativados(Huang e Buekens, 1996). Também para a adsorção do oxigênio em baixas temperaturas, o cobre (Cu²⁺, Cu⁺ e Cu) tem participação como agente catalítico. O metal é adsorvido nos sítios ativos, atraindo a molécula de

oxigênio, formando um complexo Cu-O₂. Um átomo de oxigênio desse complexo é então transferido para um sítio ativo de carbono adjacente, reagindo com ele. A adsorção de HCl e Cl₂ pelos sítios ativos ocorre da mesma forma que com o oxigênio. A reação entre o oxigênio e o sítio ativo na macro molécula de carbono é mostrada em seguida:

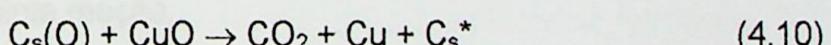


onde C_s(O) é um complexo ativado entre um sítio de carbono e um átomo de oxigênio e C_s é um sítio carbônico.

Ocorrem também as seguintes reações:



Essas reações são bem conhecidas como mecanismo catalítico de formação de ligações C-O. A Figura 4.2 mostra uma macromolécula com vários tipos de ligações C - O. O óxido metálico também contribui para a reação:



Onde C_s^{*} é um novo sítio carbônico formado. No caso de ataque pela borda da camada da estrutura de grafite, essa reação promove o surgimento de mais e mais sítios ativos, os quais existiam em menores quantidades. Estas reações mostradas acima evidenciam um processo de gaseificação (formação de CO e CO₂) e degradação oxidativa da macro molécula de carbono, presente nas cinzas volantes. Nota-se que esse processo passa pela formação de complexos formados pela adsorção de oxigênio pelos sítios ativos. A partir desses complexos, podem ser formados também anéis aromáticos, os quais podem incluir benzenos, fenóis e bifenilas. Essas estruturas, em condições apropriadas de temperatura podem vir a formar dioxinas e furanos usando as cinzas volantes como meios catalisantes. A formação de dioxinas e furanos

pela condensação de precursores será analisada posteriormente.

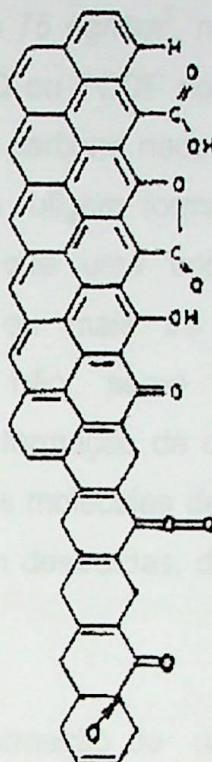


Figura 4. 2 - Estrutura macromolecular de carbono com diferentes tipos de ligações C – O

O processo global de gaseificação e formação de precursores pode ser representado pela seguinte reação:



onde Ar representa o anel aromático formado e C uma macro molécula de carbono. Verificações experimentais (Stieglitz et al., 1993; Milligan e Altwicker, 1993; e Vohler et al., 1986, apud Huang e Buekens, 1996) indicam que cada partícula de carbono presente na fuligem, com diâmetro entre 0,01 e 2 μm possui entre 1000 e 10000 micro cristais de carbono (grafite). Essas micro estruturas possuem de 5 a 10 camadas compostas por aproximadamente 30 anéis aromáticos ou 100 átomos de carbono. Verifica-se também que quando gaseificada, essas micro estruturas levam a formação de 1 anel aromático para cada camada gaseificada e uma estrutura de dioxina ou furano formada pela

condensação de anéis aromáticos formados para cada 200 camadas. Assim, cada partícula de fuligem gaseificada fornecerá de 25 a 500 moléculas de dioxinas e furanos. Fazendo algumas contas simples, pode-se verificar que serão necessários de 37 a 75 ng/Nm³, na forma de macro molécula, para se obter 0,1 ng/Nm³ de PCDD ou PCDF nos gases emitidos. É uma quantidade extremamente pequena de carbono necessária para formar dioxinas e furanos e facilmente verificada na fuligem formada nos gases de combustão. Isso entretanto não significa que uma corrente gasosa que contenha essa quantidade de carbono ou mais irá emitir acima de 0,1 ng/Nm³ de PCDD/PCDF. Também não serve como parâmetro para predizer quantitativamente sobre a formação de dioxinas e furanos com base apenas nesse dado. Mesmo que as moléculas de dioxinas e furanos sejam formadas, elas podem a seguir serem destruídas, dependendo das condições em que o sistema se encontra.

Pode também ocorrer a formação de dioxinas e furanos dentro da camada plana, através da formação de complexo entre carbono e oxigênio e sua posterior incorporação à estrutura. A Figura 4.3 mostra uma estrutura que já contém uma molécula de furano presente no plano. Por esse mecanismo, a molécula de dioxina ou furano deve resistir ao processo de quebra das estruturas aromáticas, bem como a reação de oxidação total, formando CO, CO₂ e água.

O processo de formação de fuligem em sistemas de combustão ocorre nas regiões onde há deficiência de oxigênio. Isso permite a formação de quantidades consideráveis de radicais orgânicos que, ao não encontrar moléculas de oxigênio para reagir, formam anéis aromáticos e depois hidrocarbonetos poli-aromáticos, as macro moléculas de carbono. Mesmo processos de combustão nos quais existe excesso de oxigênio nos gases de saída, passa por uma etapa em que há a deficiência do oxidante, aliada com temperatura elevada, mas bem menor que a temperatura da chama. Isto é, existe sempre uma condição de pirólise que precede a chama. Essa condição é sempre verificada no combustor e onde o combustível ou resíduo a ser

queimado é introduzido.

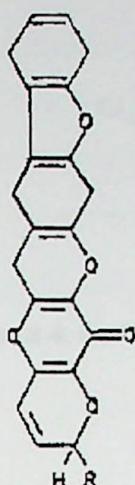


Figura 4.3 - Macro molécula de carbono contendo uma formação de furano

4.3 Condensação De Precursors

Foi mostrado no Ítem 3.4.4.1 o mecanismo que rege a combinação de duas moléculas aromáticas simples para formar moléculas de dioxinas e furanos. Essas moléculas recebem o nome de precursores e a reação química é o que chamamos de condensação de precursores. A “de novo synthesis” também toma parte importante na formação de precursores, uma vez que eles também podem ser formados pela decomposição das macro moléculas de carbono. Essas moléculas precursoras da formação de dioxinas e furanos são principalmente os policlorobenzenos, policlorofenóis e bifenilas policloradas, as quais encontram-se ilustradas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

As reações de condensação de precursores, especialmente os clorofenóis e clorobenzenos, são bastante rápidas, como demonstram alguns estudos (Ghorishi e Altwicker, 1996). Entretanto, o mecanismo exato que leva a formação de PCDD e PCDF a partir de moléculas precursoras ainda é desconhecido. Sabe-se, entre outras informações, que o processo pode ocorrer num meio homogêneo ou heterogêneo, isto é, pode ocorrer apenas numa fase gasosa ou envolver a presença de um substrato catalítico, como cinza volante ou partículas de areia.

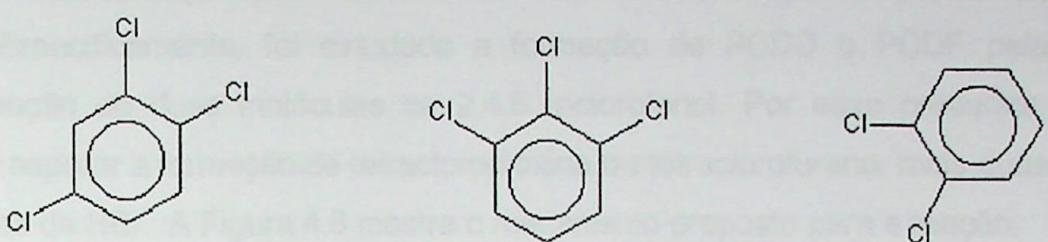


Figura 4.4 - Clorobenzenos

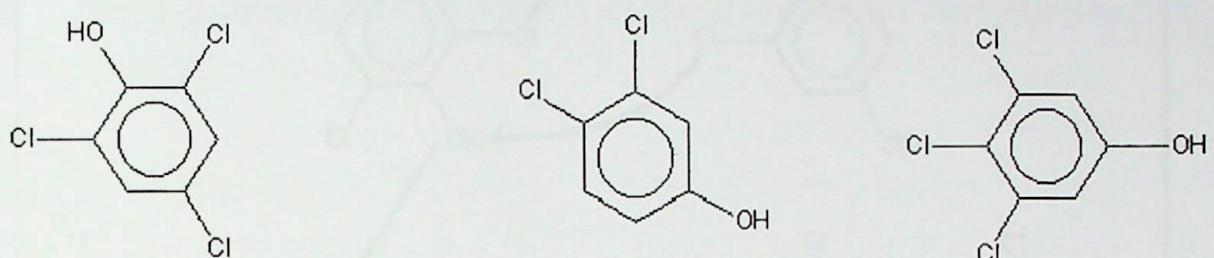


Figura 4.5 - Clorofenóis

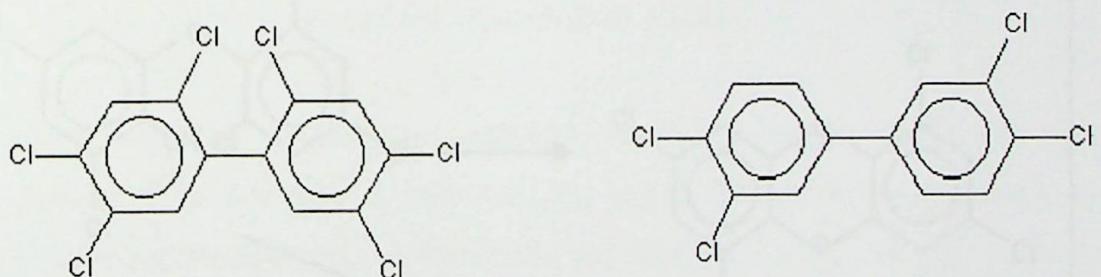


Figura 4.6 - Bifenilas policloradas

Muitos estudos demonstram que num processo de combustão onde há a formação de dioxinas e furanos, há uma maior formação de furanos por um fator de 10 a 100 (Buekens, et al, 1998; Huang e Buekens, 1995; Fiedler, 1998). Entretanto, quando examina-se a formação de dioxinas e furanos apenas pelo mecanismo da condensação de precursores nota-se que a formação de PCDD é um pouco mais pronunciada (Hell et al., 2000; Lenoir et al., 1998). Mesmo assim, é necessária a presença de cinzas volantes para se proceder a reação de forma rápida, já que as reações de condensação

necessitam de uma etapa de adsorção por sítios ativos. Um caso em particular estudou a condensação de triclorofenol formando dioxinas e furanos (Hell et al., 2000). Especificamente, foi estudada a formação de PCDD e PCDF pela condensação de duas moléculas de 2,4,6 triclorofenol. Por esse precursor, pode-se esperar a formação de tetraclorodioxina ou tetraclorofurano, mais duas moléculas de HCl. A Figura 4.8 mostra o mecanismo proposto para a reação.

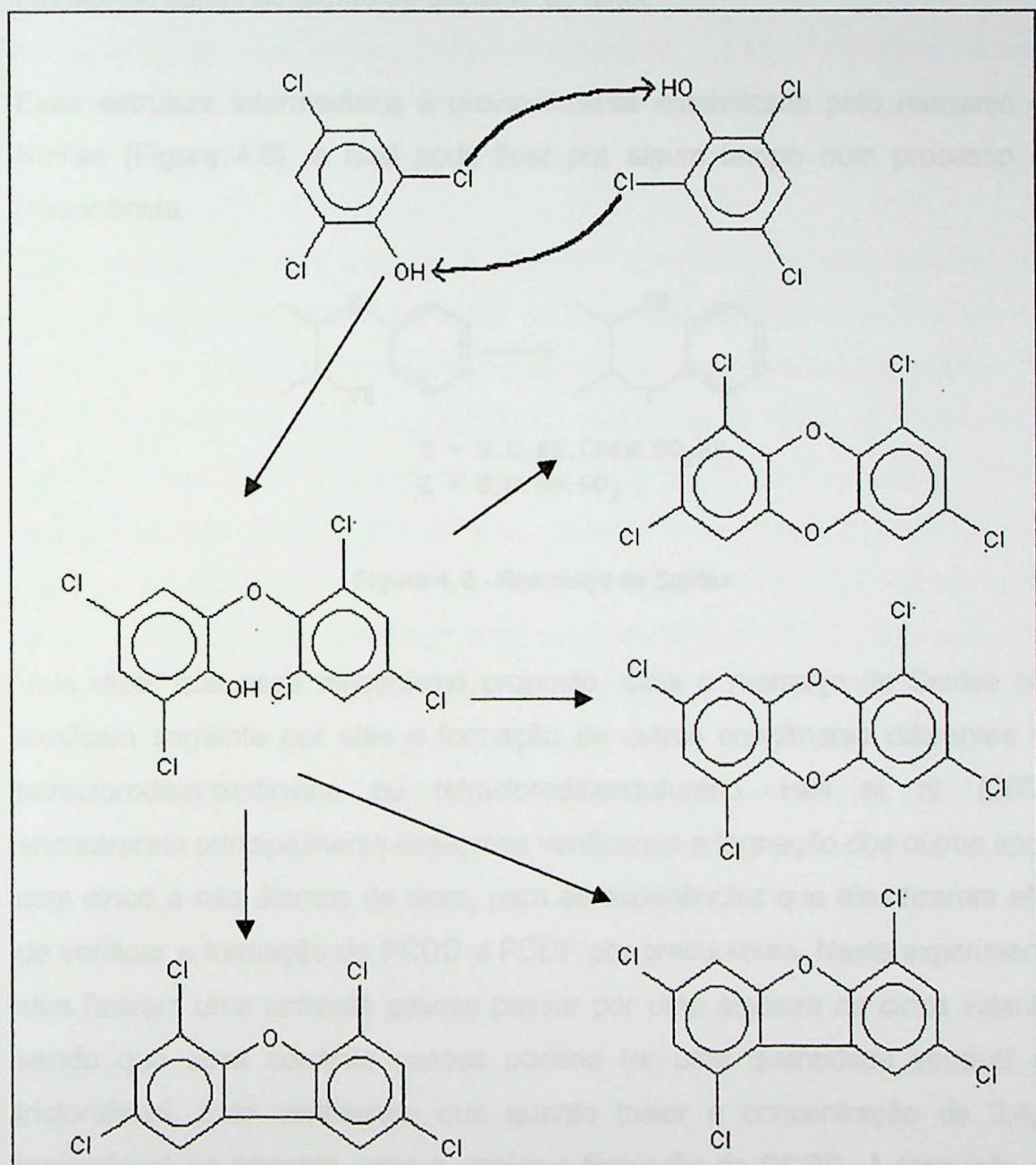


Figura 4.7 - Mecanismo de Condensação do Triclorofenóis

A condensação desses dois precursores especificamente gera os congêneres 1,3,6,8-tetracloro-p-dibenzodioxina e 1,3,7,9-tetracloro-p-dibenzodioxina. Entretanto, verifica-se a formação de um número muito maior de outros

congêneres, não só daqueles que contêm 4 átomos de cloro, mas também os que possuem cinco, seis, sete e oito átomos. Isso é causado por um processo de cloração e descloração, que ocorre na molécula já formada bem como em rearranjos ocorridos dentro da molécula, de acordo com as condições de temperatura e de equilíbrio químico presentes na corrente gasosa. Uma das etapas pela qual essa reação passa, é o ataque nucleofílico do cloro sobre o hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio do fenol.

Essa estrutura intermediária é provavelmente estabilizada pelo rearranjo de Smiles (Figura 4.8), a qual pode ficar por algum tempo num processo de ressonância.

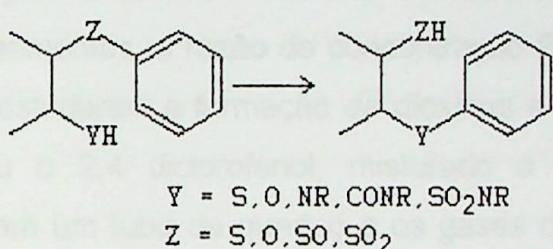


Figura 4. 8 - Rearranjo de Smiles

Vale dizer que esse mecanismo proposto, mais o rearranjo de Smiles não explicam somente por eles a formação de outros congêneres diferentes do tetraclorodibenzodioxina ou tetraclorodibenzofurano. Hell et al. (2000) encontraram principalmente esse, mas verificaram a formação dos outros tipos, com cinco a oito átomos de cloro, para as experiências que eles fizeram afim de verificar a formação de PCDD e PCDF por precursores. Neste experimento eles fizeram uma corrente gasosa passar por uma amostra de cinza volante, sendo que essa corrente gasosa poderia ter uma quantidade variável do triclorofenol. Eles verificaram que quanto maior a concentração de 2,4,6-triclorofenol na corrente gasosa, maior a formação de PCDD. A formação de PCDF também apresentava o mesmo comportamento em relação à concentração do triclorofenol na corrente, mas numa ordem de grandeza cerca de cinquenta vezes menor. Este mesmo trabalho mostrou que a contribuição para a formação de dioxinas e furanos é maior quando o precursor é

adicionado na corrente gasosa que passa pela cinza, que quando ele é misturado diretamente com a cinza volante.

É importante ressaltar que a cinza volante desempenha um papel fundamental na formação de dioxinas e furanos, pois é a adsorção dos precursores pelos sítios de adsorção presentes que proporciona a reação de um precursor com outro. Aqui verifica-se apenas uma das possibilidades de condensação de precursores, ou seja, aquela que envolve apenas o 2,4,6 triclorofenol. Mesmo para essa molécula, existem várias possibilidades de ataque nucleofílico que levam à formação de dioxinas, principalmente, e furanos.

Mas outro estudo já citado, o de Ghorishi e Altwicker (1996), mostra que, segundo seus experimentos, a razão de concentração PCDF/PCDD é sempre maior que 1. Eles estudaram a formação de dioxinas e furanos quando o 1,2 diclorobenzeno, ou o 2,4 diclorofenol, misturado a 10% em heptano é queimado com ar em um tubo de quartzo e os gases de combustão quentes passam através de um leito de areia mantido a temperatura entre 390°C e 430°C, onde acontecem as reações de condensação. Já foi mencionado que o grau de destruição do 2,4 diclorofenol é de 99,999% e do 1,2 diclorobenzeno de 95,662%, mas que apesar disso, a formação de PCDD e PCDF quando o diclorofenol é queimado é substancialmente maior. Esse dado pode parecer conflitante, mas é possível através do que já foi aqui apresentado esclarecer a dubiedade. Primeiramente deve-se observar que os autores trabalharam com uma temperatura no leito de areia bem maior que 300°C. A melhor condição para formação de PCDD fica entre 300°C e 325°C, enquanto que temperaturas maiores favorecem mais a formação de PCDF. Em segundo lugar os autores argumentam que uma maior destruição de diclorofenol leva também à uma maior formação de produtos de combustão incompleta. Ora, sendo assim, há também uma maior formação de fuligem, ou seja, formação de macro moléculas de carbono. Logo, apesar deles terem procurado estudar a formação de PCDD e PCDF pela ação de condensação de precursores, é bem provável que tenha existido também a formação de PCDD e PCDF por "de novo synthesis" também.

Num outro experimento feito em laboratório em que foi estudada a condensação de precursores (Weber e Hagenmaier, 1999a), os pesquisadores procuraram possibilitar a formação de PCDD e PCDF apenas pela via da condensação de precursores. Amostras de monoclorofenol ou diclorofenol foram colocadas numa ampola de quartzo juntamente com oxigênio. A ampola era então aquecida e mantida em temperatura constante, de 300°C a 600°C, por 10 minutos; depois era aberta e a análise de dioxinas e furanos era procedida. Nota-se que não há nenhum meio catalítico ou sítios ativos como cinzas e areia no interior da ampola. Os dados analítico de Weber e Hagenmaier (1998) são apresentados graficamente nas Figuras 4.9 e 4.10.

Pelos dados das Figuras 4.9 e 4.10, verifica-se que realmente a formação de PCDF tem um máximo de formação em temperaturas superiores ao máximo de formação de PCDD. Verifica-se também que pelo processo de condensação de precursores a formação de PCDD é favorecida. Outro dado importante que pode ser retirado dos gráficos é que a razão PCDF/PCDD é menor que 1 para a condensação de monoclorofenol até a temperatura aproximada de 450°C e muito menor que 1 para a condensação de diclorofenol, pelo menos até próximo dos 400°C, a partir de onde a razão continua menor que 1, mas não muito. Hel et al., 2000, reportaram que a condensação de triclorofenol levou quase somente à formação de PCDD, com a incidência de PCDF 50 vezes menor.

Por esses últimos dados, não fica difícil evidenciar que quanto maior o grau de cloração do fenol, maior a dificuldade de se formar moléculas de dioxinas. Daí fica também um tanto evidente que a formação de furano pelo processo de condensação passa por uma etapa de formação de bifenila poli clorada, ou fenoxifenol policlorado. No caso da bifenila, os dois anéis aromáticos estão muito próximos um do outro e os átomos de cloro são bastante volumosos e eletronegativos, repelindo e afastando um anel do outro. O aumento da

Formação de PCDD/PCDF por Condensação de Diclorofenol

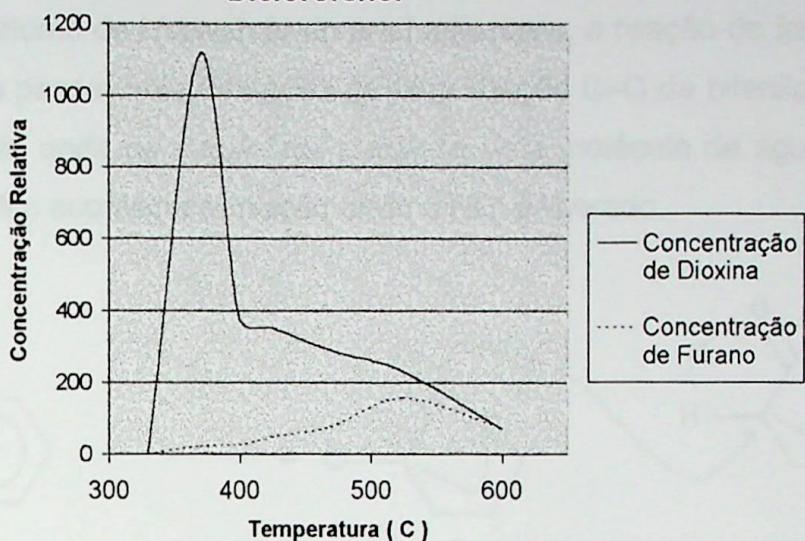


Figura 4.9 - Condensação de Diclorofenol

Fonte: Weber e Hagenmaier (1998)

Formação de PCDD/PCDF Por Condensação de Monoclorofenol

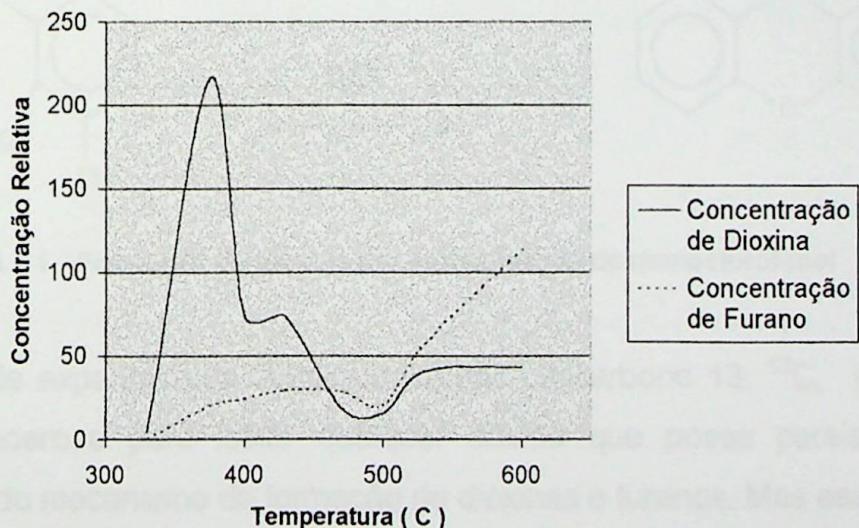


Figura 4.10 - Condensação de Monoclorofenol

Fonte: Weber e Hagenmaier (1998)

temperatura favorece as colisões e fornece energia para que as moléculas tenham maiores probabilidades de estarem próximas e por tempo suficiente para que o ataque nucleofílico aconteça. O mecanismo da Figura 4.11 descreve a formação de dioxina monoclorada pela condensação de clorofenol

enquanto a Figura 4.12 mostra a formação de furano pelo mesmo mecanismo. Para evitar a facilidade termodinâmica que existe quando acontece o ataque nucleofílico do cloro sobre o proton fenólico em relação ao ataque do oxigênio fenólico sobre o átomo de hidrogênio do anel adjacente, a reação de formação do furano deveria passar pela formação de uma ligação C–C de bifenila, como mostrado a seguir, onde na etapa final perde-se uma molécula de água, mas poder-se-ia também acontecer a reação onde o HCl é liberado.

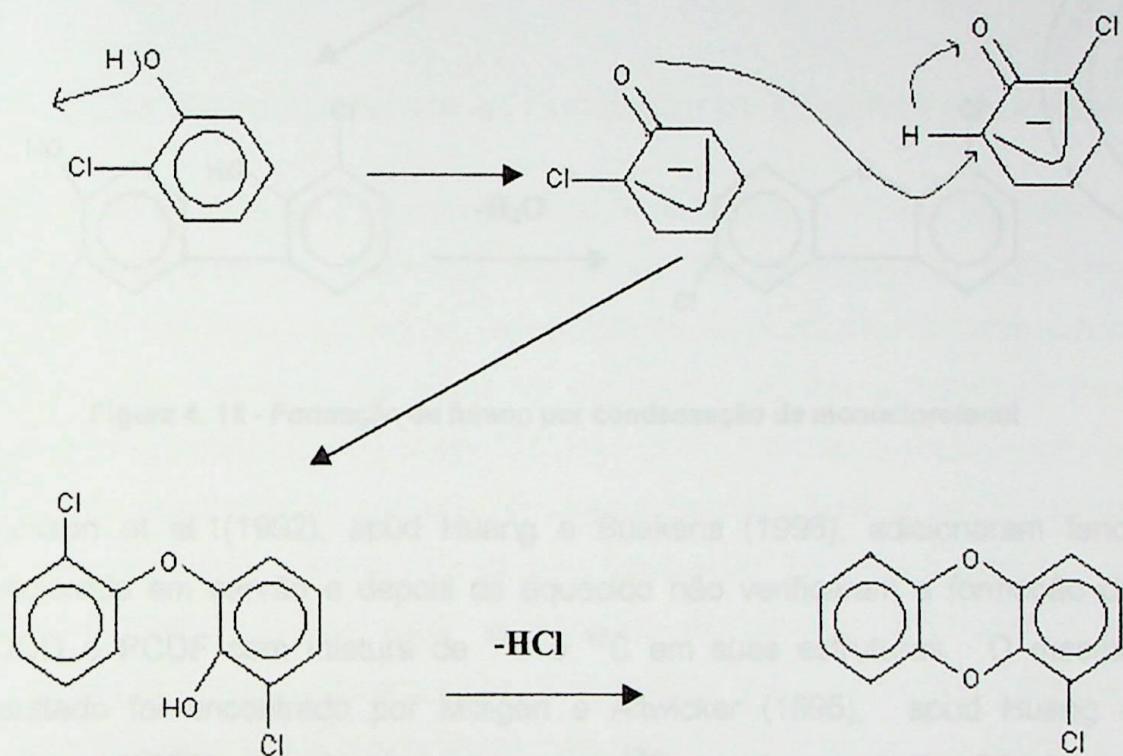


Figura 4.11 - Formação de dioxina por condensação de monoclorofenol

A realização de experimentos utilizando isótopo de carbono 13, ^{13}C , é uma ferramenta poderosa para isolar qualquer dúvida que possa persistir no entendimento do mecanismo de formação de dioxinas e furanos. Mas esse não é um procedimento facilmente realizável até mesmo pelos laboratórios bem equipados, além de ter um custo muito elevado. Por isso existem poucos relatos a respeito dessa investigação, envolvendo o uso do ^{13}C . Apesar disso, com os poucos publicados nos últimos anos pode-se esclarecer justamente a dúvida que aqui está em debate, qual seja, a formação de PCDD e PCDF acontece por “de novo synthesis” ou por condensação de precursores?

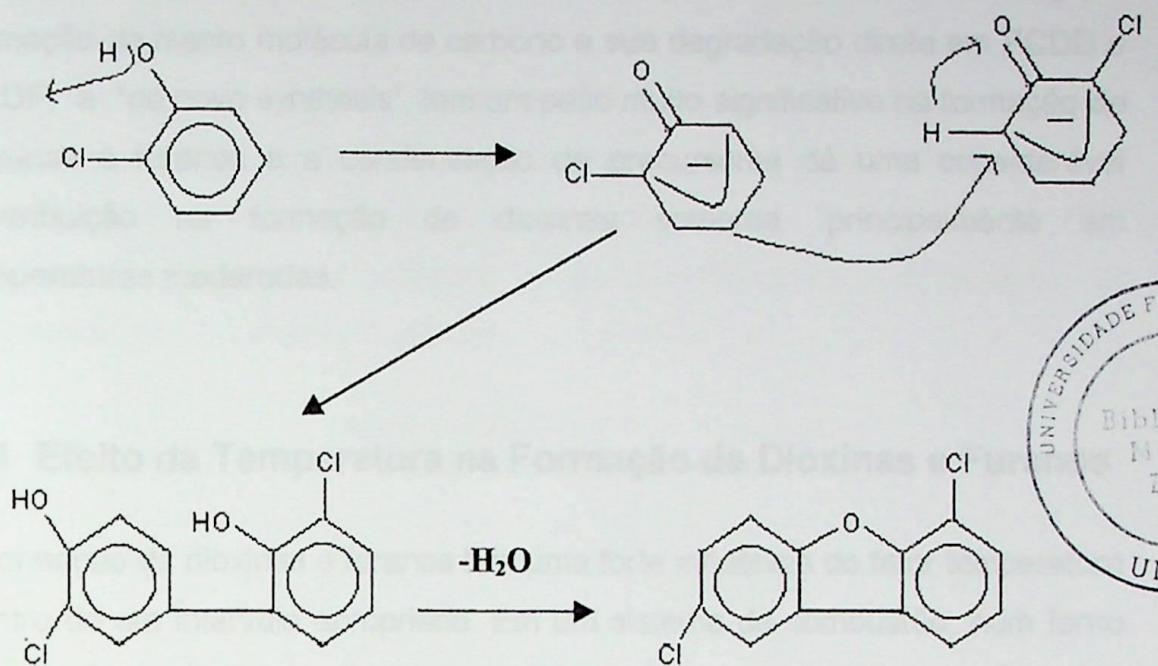


Figura 4. 12 - Formação de furano por condensação de monoclorofenol

Dickson et al. (1992), apud Huang e Buekens (1996), adicionaram fenol policlorado em carvão e depois de aquecido não verificaram a formação de PCDD e PCDF com mistura de ^{12}C e ^{13}C em suas estruturas. O mesmo resultado foi encontrado por Milligan e Altwicker (1995), apud Huang e Buekens (1996), quando eles misturaram ^{13}C em cinza volante. Stieglitz e Zwick (1997) promoveram experimento semelhante, mas usando ^{12}C e ^{13}C puros, ou nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1. Quando utilizados puros, as amostras de carvão aquecidas formaram PCDD e PCDF na razão de 1:12. Nas reações envolvendo mistura de ^{12}C e ^{13}C , se a condensação de precursores é um caminho real, devem mostrar PCDD e PCDF cujos anéis também tenham uma mistura de ^{12}C e ^{13}C na mesma proporção combinatória. Não foi o que encontraram. Foi detectada a presença de PCDD sempre em proporção bem menor que a esperada e PCDF variando de 0,9% a 1,9%, quando esperada uma proporção, definida teoricamente, entre 44% e 50%.

Com esse resultado, mais o que foi discutido acima, pode-se concluir que a condensação de precursores não participaativamente das emissões de PCDF.

Provavelmente também as emissões de PCDD tem uma contribuição menor dada pela condensação de precursores, mas que não é desprezível. Logo, a formação da macro molécula de carbono e sua degradação direta em PCDD e PCDF, a “de novo synthesis”, tem um peso muito significativo na formação de dioxinas e furanos e a condensação de precursores dá uma considerável contribuição na formação de dioxinas somente, principalmente em temperaturas moderadas.

4.4 Efeito da Temperatura na Formação de Dioxinas e Furanos

A formação de dioxinas e furanos tem uma forte influência do fator temperatura dentro de um intervalo apropriado. Em um sistema de combustão, num forno rotativo de produção de clínquer, especialmente, as condições de temperatura e o tempo de residência dos gases em seu interior são intensamente severas, levando à completa destruição de PCDD e PCDF. A literatura mostra que não é na zona de combustão que as moléculas de dioxinas e furanos são formadas, mas sim nas zonas posteriores à zona de combustão. Também é mostrado na literatura vários estudos sobre a formação de dioxinas e furanos e as temperaturas em que elas ocorreram. É certo dizer que a formação de dioxinas e furanos acontece em temperaturas acima de 200°C e abaixo de 600°C. Em temperaturas mais baixas que 200°C, a dispersão de cloro e oxigênio pelos interstícios da macro molécula de carbono ocorre, até com certa facilidade, mas a quebra e decomposição das macro moléculas de carbono não é tão pronunciada; em altas temperaturas, acima de 600°C, a decomposição da macro molécula em CO e CO₂ é bastante pronunciada, dificultando a formação de PCDD e PCDF. Mesmo que anéis aromáticos sejam formados, em temperaturas elevadas, mesmo acima de 400°C, a oxidação desses anéis é muito grande, principalmente num ambiente rico em oxigênio.

Muitos autores concluem que a formação de dioxinas é mais pronunciada em temperaturas mais baixas que aquelas verificadas para o furano (Fiedler, 1998; Iino et al., (1999); Takasuga et al., 2000). Na Figura 4.13, obtida a partir de dados experimentais de Chang e Huang (2000) pode-se ver isso, ainda que aquele estudo trate somente da condensação de precursores fenólicos. Padrão semelhante é encontrado quando se estuda a concentração de PCDD e PCDF em cinzas retiradas de ciclones e de precipitadores eletrostáticos de incineradores de resíduos municipais.

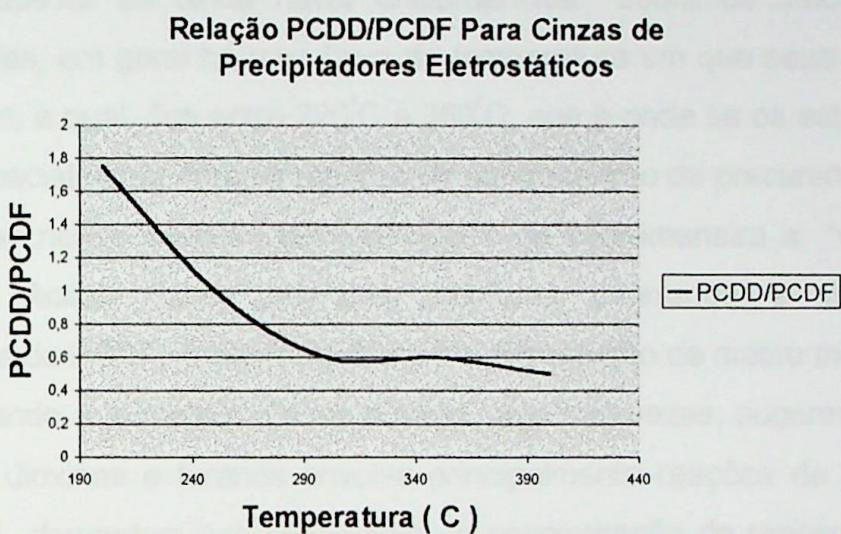


Figura 4. 13 - Influência da Temperatura na relação dioxinas/furanos

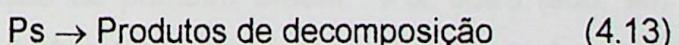
Chang e Huang (2000) mostraram que os tamanhos das partículas de cinzas volantes diminui a medida que os gases de combustão avançam pelo sistema, isto é, combustor, ciclones e precipitador. Nesse percurso a temperatura decai consideravelmente ao mesmo tempo em que acontece o processo de degradação das partículas de carbono formadas. Durante a degradação, essas partículas, além de se consumirem formando CO, CO₂, anéis aromáticos, dioxinas e furanos, têm sua quantidade específica de sítios ativos aumentada, bem como o alargamento e aumento de profusão dos interstícios dentro dela, facilitando a penetração de oxigênio, cloro, agentes catalíticos e a formação de complexos, os quais, pela degradação/decomposição irá formar ainda mais produtos que aqueles verificados em partículas maiores.

Percebe-se até aqui que a temperatura tem uma íntima influência na formação das moléculas de PCDD e PCDF. Há também a convicção de que a presença de cinzas volantes, com ou sem estruturas de carbono, participa do processo, fornecendo sítios ativos onde as moléculas precursoras se alojam para que as reações de condensação ocorram, neste caso somente PCDD será formado, ou fornecendo diretamente PCDD e PCDF pela degradação das estruturas de carbono presentes. Vários autores citados aqui neste trabalho apontam intervalos de temperatura mínima e máxima onde acontecem com maior intensidade, apesar de ainda haver discordâncias sobre os mecanismos envolvidos. Mas, em geral há uma faixa de temperatura em que seus estudos se concentram, a qual fica entre 220°C e 360°C, que é onde se os estudos de formação, especialmente para as reações de condensação de precursores, têm tido lugar. Mas nesse intervalo também ocorre de sobremaneira a "de novo synthesis". Acima desse intervalo, continua ocorrendo a formação principalmente de PCDF, justamente porque a degradação de macro moléculas de carbono tende a aumentar. Esses autores, algumas vezes, sugerem que a formação de dioxinas e furanos envolve principalmente reações de primeira ordem, isso é, dependem exclusivamente da concentração de reagentes, em potência unitária, e da constante de equilíbrio em que a reação de formação ocorre, a qual é dependente diretamente da temperatura.

No caso específico das reações de condensação de precursores, alguns fatores contribuem para a cinética de reação. A adsorção e desorção de moléculas de precursores, cloro e oxigênio pelos sítios ativos é um deles. Em temperaturas baixas, de 100 a 200°C, os sítios ativos das cinzas volantes ou os interstícios da macro molécula de carbono estão tomados por átomos de oxigênio, impedindo que as moléculas precursoras, bem maiores, ocupem aqueles espaços. Com a elevação da temperatura, as moléculas precursoras, clorobenzenos e clorofenóis, passam a concorrer maisativamente pelos sítios ativos, é quando as reações passam a ocorrer com maior intensidade, passando por um máximo de concentração entre 300 e 330 °C, e decaindo a partir de então. Acima de 350°C a decomposição e as reações de descloração parecem ter uma grande influência especialmente na concentração de PCDD.

A formação de PCDF ocorre com maior intensidade pela formação de bifenilas policloradas e a seguir a formação de uma ligação C–O–C. Pelo grande tamanho dos anéis de fenila policlorados adjacentes e sua repulsão mútua, temperaturas maiores que 350°C intensificam os movimentos vibratórios e o acontecimento da reação.

Numa reação heterogênea, aquela que envolve outra fase além da fase gasosa, o que no caso da formação de dioxinas e furanos são muitas vezes cinzas volantes ou superfícies metálicas, as quais servem como meios catalisantes, há algumas etapas que precedem ou concorrem com a reação de formação propriamente dita. Pode-se enumerar a adsorção da molécula por dois sítios ativados adjacentes da cinza volante, formando complexos ativados, e a reação entre estes complexos. Esse mecanismo de adsorção, formação de complexos ativados e reação entre eles é chamado de Reação de Langmuir-Hinshelwood e é enumerado pelas reações 4.11 a 4.14. Uma outra possibilidade é a reação de uma molécula em fase gasosa, não adsorvida, com esta outra molécula adsorvida e que forma um complexo ativado. Esse mecanismo que envolve apenas uma molécula adsorvida é chamado Reação de Eley-Riedel. Geralmente, o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é mais comum para a maioria das reações heterogêneas (Laidler, 1987; Boudart e Dejga-Mariadassiu, 1984; apud Huang e Buekens, 2000). Pode-se então propor as seguintes reações como mecanismo global de formação de PCDD a partir de moléculas precursoras P:



Cada uma dessas etapas possui uma constante de reação k , as quais serão numeradas de 1 a 4 na mesma ordem em que aparecem as reações. Podemos colocar todas essas reações em uma única equação matemática como se segue:

$$\frac{d[Ps]}{dt} = k_1[P][s] - k_2[Ps] - k_3[Ps] - 2k_4[Ps]^2 \quad (4.15)$$

A diferencial $d[Ps]/dt$ pode ser igualada a zero, pois num regime constante essa variação infinitesimal será nula. Assim sendo, podemos rearranjar e resolver para $[Ps]$:

$$2k_4[Ps]^2 + (k_2 + k_3)[Ps] - k_1[P][s] = 0 \quad (4.16)$$

$$[Ps] = \frac{\sqrt{(k_2 + k_3)^2 + 8k_1k_4[P][s]} - (k_2 + k_3)}{4k_4} \quad (4.17)$$

Reescrevendo a etapa 4.14, $PCDD = k_4[Ps][Ps]$, tem-se:

$$PCDD = \frac{\left(\sqrt{(k_2 + k_3)^2 + 8k_1k_4[P][s]} - (k_2 + k_3) \right)^2}{16k_4} \quad (4.18)$$

Nessa expressão, as constantes k_i são função da temperatura, e podem ser obtidas por dados experimentais, as concentrações de precursores $[P]$ e de sítios catalíticos $[s]$ podem ser calculadas com precisão. Daí podemos analisar essa equação e concluir que para concentrações elevadas de precursores, as constantes k_2 e k_3 podem ser ignoradas. Dessa forma a equação torna-se de primeiro grau, mostrando porque muitas vezes a formação de dioxinas e furanos tem como base uma reação de primeira ordem. Por outro lado, em temperaturas maiores, as etapas 4.12 e 4.13 mostram maior peso no balanço global, isso é, elas tendem mais aos produtos, tornando-se então inconveniente desprezar esses termos. Quando a concentração de precursores também é pequena, $[P]$ tende a zero, como é o caso de incineradores de resíduos, k_2 e k_3 não devem ser desprezados. Isso faz a equação de formação de PCDD em um mecanismo heterogêneo ser de segunda ordem. Huang and Buekens (2000) trabalharam usando clorofenóis como precursores. Eles observaram que entre

150 e 250°C. a reação de formação de PCDD em presença de cinza volante é de primeira ordem, acima de 250°C. a performance da mesma reação adquire contornos de uma reação de segunda ordem. A temperatura variou de 150 a 550°C. Isso mostra que o comportamento da reação é mais complexo que o que tem sido observado em muitos estudos. Verifica-se, portanto, que a temperatura tem um papel fundamental na formação de PCDD.

4.5 Decomposição e Descloração de Dioxinas e Furanos

Segundo Addink et al. (1995) a reação de formação de PCDD e PCDF é de primeira ordem e, sendo tais moléculas instáveis na presença de cinzas volantes e na temperatura em que ocorreram os experimentos, 300°C, há uma constante formação e degradação das moléculas em estudo. Pelos dados apresentados por eles, as moléculas com maiores quantidades de cloro são as menos prováveis de serem encontradas em quantidades apreciáveis para detecção. Isso vai de encontro ao senso comum, já que o átomo de cloro sendo grande e muito eletronegativo tende a encontrar dificuldades ao se ligar à moléculas de dioxinas e furanos já bastante cloradas. Por isso as moléculas com quatro, cinco ou seis moléculas são as mais encontradas, justamente as que tem maior índice de toxicidade equivalente. Moléculas com 7 ou 8 átomos de cloro também são detectados, mas há uma maior tendência a existir a descloração nelas (Collina et al., 1995). Entretanto, esses dois tipos, tanto para furanos como para dioxinas, possuem uma taxa de formação na presença de cinzas volantes, maiores que os outros congêneres, conforme mostra a Tabela 4.1. Os dados de Addink et al. (1995) foram feitos por ajuste de curva com base em dados experimentais colhidos em laboratório e considerando a reação de formação de PCDD e PCDF como sendo de primeira ordem. Mas eles próprios concordam que isso só é verdade para reações rápidas, pois a medida que a reação em cinza volante continua, a degradação das moléculas formadas torna-se importante, deixando o balanço global de ser de primeira ordem.

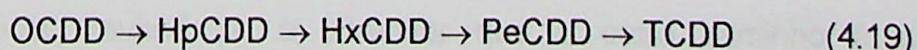
Tabela 4. 1 - Razão de formação de PCDD e PCDF

Congênere	Razão de Formação $\times 10^{-3}(\text{min}^{-1})$
T ₄ CDD	17 ± 3
P ₅ CDD	13 ± 2
Hx ₆ CDD*	12 ± 3
Hp ₇ CDD	37 ± 7
OCDD	30 ± 10
T ₄ CDF	16 ± 2
P ₅ CDF	16 ± 2
Hx ₆ CDF	14 ± 3
Hp ₇ CDF	24 ± 6
OCDF	14 ± 7

Fonte: Addink et al. (1995)

Há evidências de que a molécula de dioxinas e furanos não resiste sob temperaturas superiores a aproximadamente 500°C. Talvez um ambiente com temperaturas menores, por volta de 400 °C, já sejam impróprios para a permanência delas. Colina et al. (1995) fizeram um estudo com octaclorodibenzenofurano e octaclorodibenzenodioxina, OCDF/OCDD, em ambientes cuja temperatura variava de 200 a 350°C. Por este estudo eles sugeriram que o mecanismo de destruição das moléculas de OCDF/OCDD segue dois caminhos: a descloração da molécula para moléculas com menos cloro, seguindo etapas intermediárias e a decomposição da molécula. Os dados obtidos por eles estão compilados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Para a descloração as etapas detectadas foram, para dioxinas e furanos respectivamente:



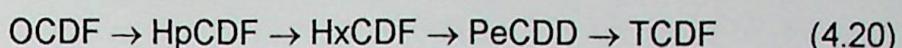


Tabela 4. 2 - Relação CR/CoR para o OCDF em várias temperaturas

Temperatura →	200 °C	228 °C	250 °C	300 °C
Tempo(min) ↓				
0	1,0	1,0	1,0	1,0
15		0,108	0,067	0,0119
30	0,518	0,066	0,039	0,0041
60	0,340	0,063	0,033	
90	0,173			

Fonte:Colina et al.(1995).

As quantidades de dioxinas e furanos com menos que 4 átomos de cloro foram muito pequenas para serem detectadas no estudo. A variação da concentração de OCDD e OCDF depende somente da concentração deste reagente, levando-se a concluir que trata-se de uma reação de primeira ordem, cuja equação que descreve a decomposição pode ser dada por:

$$\frac{C_{Cl}}{C_R^0} = \alpha [1 - \exp(-k_{Cl} \cdot t)] \quad (4.21)$$

onde: C_{Cl} é a concentração dos produtos da cloração, C_R^0 é a concentração inicial, k_{Cl} a constante da reação de cloração e t o tempo.

Tabela 4. 3 - Relação CR/CoR para o OCDF e Compostos Intermediários a 200 °C

Composto →	OCDF	HxCDF	HxCDF	PeCDF	TCDF
Tempo ↓					
0	1,0	0,0051	0,0	0,0	0,0
30	0,518	0,0543	0,0023	0,00016	0,00010
60	0,340	0,1160	0,0112	0,00204	0,00078
90	0,173	0,0527	0,0055	0,00039	0,00006

Fonte: Colina et al.(1995).

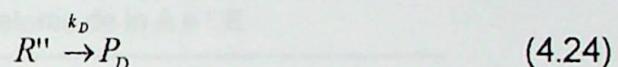
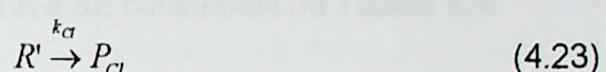
A soma das concentrações dos produtos da descloração não é igual à concentração inicial, levando-se a acreditar que o outro caminho é a decomposição das moléculas de dioxinas e furanos. Esta reação também é de

primeira ordem:

$$\frac{C_D}{C_R^0} = \beta[1 - \exp(-k_D \cdot t)] \quad (4.22)$$

onde: C_D é a concentração dos produtos da decomposição e k_D a constante da reação de decomposição.

Então, se há dois caminhos para a transformação das moléculas de OCDD e OCDF, pode-se escrever os como sendo:



Onde R' e R'' são as frações dos reagentes que seguem os caminhos da descloração e da decomposição, respectivamente, e $R = R' + R''$ em qualquer tempo t ; P_{Cl} é produto de descloração e P_D produto de decomposição. Para reações de primeira ordem, os parâmetros α e β são, respectivamente, $C_{R'}^0/C_R^0$ e $C_{R''}^0/C_R^0$. Assim, pode-se escrever uma equação global que descreva a destruição de OCDD e OCDF:

$$\frac{C_R}{C_R^0} = \frac{C_{R'}^0}{C_R^0} \cdot \exp(-k_{Cl} \cdot t) + \frac{C_{R''}^0}{C_R^0} \cdot \exp(-k_D \cdot t) \quad (4.25)$$

As constantes de equilíbrio k_{Cl} e k_D podem ser obtidas da Equação de Arrhenius. O senso comum e a intuição química sugerem que em temperaturas maiores uma reação química irá ocorrer em maior velocidade. Quantitativamente, essa relação entre taxa de reação e temperatura é determinada pela Equação de Arrhenius. Em uma temperatura maior, a probabilidade de que duas moléculas se colidam é também maior. Essa maior taxa de colisões resulta em maior energia cinética, a qual tem um efeito na energia de ativação da reação. Energia de ativação é a quantidade de energia

necessária para assegurar que a reação aconteça. As seguintes Equações 4.26 e 4.27 calculam o efeito da temperatura na taxa de reação usando a Equação de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{R \cdot T}} \quad (4.26)$$

ou

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (4.27)$$

onde A é o fator de Arrhenius, ΔE é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura. Segundo Collina et al. (1995), foram encontrados os seguintes valores de $\ln A$ e ΔE constantes na Tabela 4.4:

Tabela 4. 4 - Valores de $\ln A$ e ΔE

	$\ln A$	ΔE
Decomposição	7.419 ± 3.796	39.50 ± 16.23
Cloração	8.889 ± 5.160	54.52 ± 22.05

Fonte:Colina et al.(1995)

A Figura 4.14 mostra o perfil da destruição de OCDF obtida da Equação 4.23. Estes mesmos dados estão tabelados na Tabela 4.5. A Figura 4.15 mostra o ajuste de dados dos valores experimentais da Tabela 4.3 criada também com dados de Collina et al.,1995, onde destaca-se a variação das concentrações dos compostos intermediários. Para melhor visualização, extraiu-se os dados relativos ao OCDF e obteve-se o a Figura 4.16.

Tabela 4. 5 - Valores Calculados de CR'/CoR , CR''/CoR , kD e kCl Para o OCDF

	CR'/C_R^0	CR''/C_R^0	k_D	k_{Cl}
Temperatura				
200	0,4311	0,5689	0,0471	0,0099
228	0,0716	0,9284	0,2059	0,0067
250	0,0732	0,9268	0,2377	0,0421
300	0,0210	0,9790	0,3162	0,0788

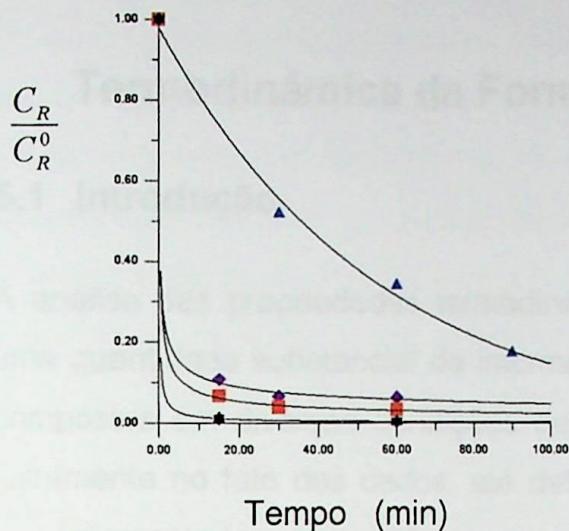


Figura 4. 1 - Perfil da Destrução de OCDF de Acordo com a Eq. 4.23 e os Dados Experimentais (\blacktriangle - 200°C; \bullet - 228°C; \blacksquare - 250°C; \square - 270°C; \triangle - 300°C)

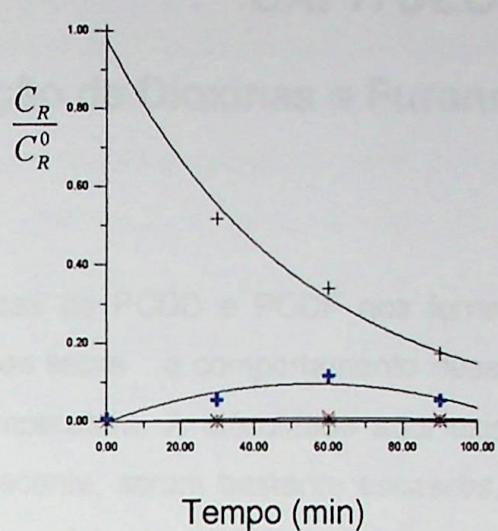


Figura 4. 2-Perfil da Destrução de OCDF e da Formação e Destrução dos Compostos Intermediários (+ - OCDF; \blacktriangle - HpCDF; \times - HpCDF; — - HxCDF; $*$ - PeCDF; . - TCDF)

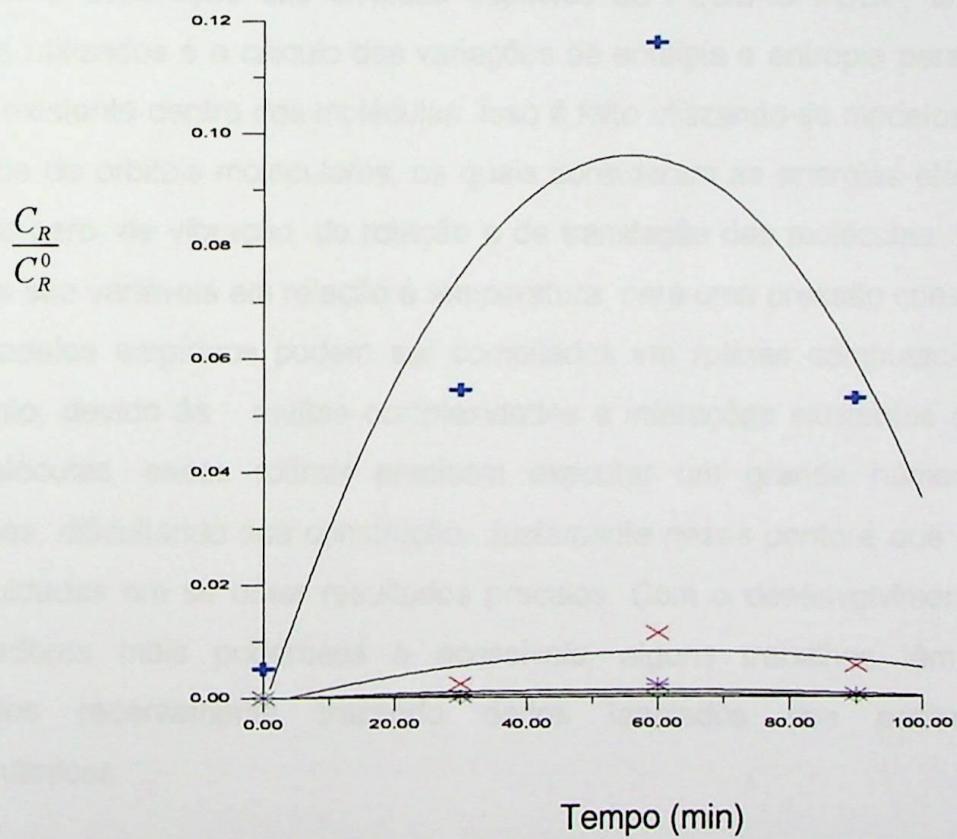


Figura 4. 3 -Perfil Formação e Destrução dos Compostos Intermediários (\blacktriangle - OCDF; \times - HpCDF; — - HxCDF; $*$ - PeCDF; . - TCDF)

CAPÍTULO 5

Termodinâmica da Formação de Dioxinas e Furanos

5.1 Introdução

A análise das propriedades termodinâmicas de PCDD e PCDF nos fornece uma quantidade substancial de informações sobre o comportamento desses compostos em diversas condições de temperatura. A dificuldade aqui existe justamente no fato dos dados, até data recente, serem bastante escassos, o que felizmente tem se modificado nos últimos dois anos. Muitos pesquisadores têm trabalhado com o objetivo de encontrar dados cada vez mais precisos a respeito das propriedades termodinâmicas das moléculas de dioxinas e furanos, bem como das moléculas precursoras, clorobenzenos e clorofenóis. Devido às dificuldades de se produzir de maneira específica e também de promover a separação das diversas espécies de PCDD e PCDF, um dos métodos utilizados é o cálculo das variações de entalpia e entropia para cada ligação existente dentro das moléculas. Isso é feito utilizando-se modelos semi empíricos de orbitais moleculares, os quais consideram as energias elétricas, de ponto zero, de vibração, de rotação e de translação das moléculas. Essas energias são variáveis em relação à temperatura, para uma pressão constante, e os modelos empíricos podem ser compilados em rotinas computacionais. Entretanto, devido às muitas complexidades e interações existentes dentro das moléculas, essas rotinas precisam executar um grande número de interações, dificultando sua construção. Justamente nesse ponto é que existe as dificuldades em se obter resultados precisos. Com o desenvolvimento de computadores mais poderosos e acessíveis, alguns trabalhos têm sido publicados recentemente trazendo dados tabelados dos parâmetros termodinâmicos.

5.2 Modelo Matemático

Uma quantidade apreciável de informações a respeito da formação e destruição de dioxinas e furanos pode ser obtida através de aproximações

teóricas, baseadas nos modelos empíricos, utilizando métodos computacionais. Foi o que fizeram Yazawa et al. (1999). O trabalho deles foi teórico, baseado em formulações termodinâmicas, mas pode-se retirar muitas informações novas a respeito do equilíbrio de dioxinas e furanos, principalmente porque recentemente foram tabulados dados confiáveis a respeito de vários congêneres de dioxinas e furanos. Os cálculos termodinâmicos exigiram dados que eles obtiveram de outros experimentos, literatura e banco de dados. Neste trabalho foi usado um sistema quaternário composto por carbono, oxigênio, hidrogênio e cloro, C-O-H-Cl, sempre em fase gasosa, ou seja, heterogênea sem a atividade de estruturas catalíticas ou substrato sólido. Foi considerado o equilíbrio químico existente entre os diversos produtos formados, entre eles as moléculas precursoras, dioxinas e furanos. Eles montaram a seguinte tabela termodinâmica:

Tabela 5. 1 - Parâmetros termodinâmicos para algumas dioxinas e furanos

Composto	TEQ	H J/mol	S J/mol.K	A	B	C	D
TCDD	1	-345140	478,064	215,892	355,999	-67,006	-116,651
PeCDD	0,5	-190000	550,100	243,560	336,203	-68,912	-112,653
HxCDD	0,1	-218939	578,173	268,839	312,861	-65,708	-105,792
HpCDD	0,01	-245000	607,100	288,009	299,214	-70,601	-103,159
OCDD	0,001	-411540	572,078	302,525	282,366	-72,941	-97,132
TCDF	0,1	-50000	489,700	204,984	344,25	-66,005	-113,833
PeCDF ^{..}	0,5	-75000	524,100	227,320	325,638	-66,771	-109,052
P _e CDF ^{..}	0,05	-75000	524,200	227,340	325,61	-66,767	-109,046
HxCDF	0,1	-103971	558,093	253,896	299,673	-64,172	-100,729
HpCDF	0,01	-130013	586,868	271,924	288,478	-68,209	-99,507
OCDF	0,001	-160000	603,700	294,326	269,748	-68,978	-94,677
T ₃ CPh		-165400	389,6	183,24	83,67	-65,31	-16,40
D ₂ CPh		-146200	375,8	174,17	94,94	-66,75	-18,45
T ₃ CBz		16300	372,9	171,82	81,20	-63,33	-16,045

Fonte: Yazawa, A; Nakazawa, S.; e Menad, N., (1999)

$$C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^2 \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot 10^{-6}$$

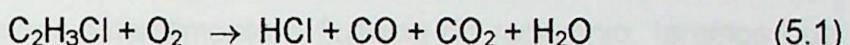
No caso dos isômeros com 6 moléculas de cloro, os dados termodinâmicos são resultantes da soma individual de cada um dos congêneres (3 para dioxinas e 4 para furanos), já que os valores TEQ são iguais.

^{..} Os isômeros com 5 moléculas de cloro do furano que são 3 possuem TEQs diferentes, por isso seus dados termodinâmicos são tratados em separado, apesar de semelhantes.

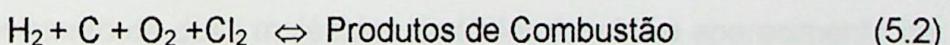
Com esses dados tabulados e o uso de recursos computacionais pode-se estimar as concentrações de equilíbrio de dioxinas e furanos para diversas variáveis, tais como a temperatura, quantidade de oxigênio, de hidrogênio, de

água e de cloro. Os experimentos feitos consistem na análise do equilíbrio entre O₂, HCl, CO e C₂H₃Cl, formando o sistema quaternário proposto, assim como ocorreria numa hipotética queima de C₂H₃Cl e O₂. O sistema foi estudado usando-se o programa HSC Chemistry Version 3 (Yazawa et al., 1999). Este programa é alimentado com os dados termodinâmicos dos compostos de interesse e fornece as condições no equilíbrio de acordo com as condições de temperatura e pressão.

No caso do cloreto de vinila, que é usado como referência nesse sistema quaternário, tem-se a seguinte equação global de combustão:



Mas num processo real de combustão passa-se por uma quantidade muito grande de outras espécies químicas, muitas vezes mais complexas que as espécies iniciais. Também, nas condições de equilíbrio químico, não serão apenas essas 5 espécies as encontradas. Para não ir muito além do sistema quaternário estudado, pode-se sugerir a seguinte hipótese para a reação de equilíbrio:



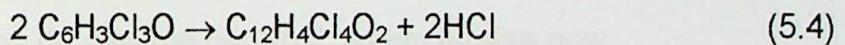
O sistema quaternário em estudo portanto será o conjunto ao lado esquerdo da reação, os reagente: C-O-H-Cl. Os resultados apresentados por eles somente puderam ser obtidos com os dados termodinâmicos tabulados, isso é, os valores de ΔH e ΔS nas temperaturas de equilíbrio; dados estes que precisam dos parâmetros termodinâmicos até então não disponíveis. Este problema foi contornado utilizando alguns poucos dados experimentais existentes e o uso de programas computacionais especializados na solução desse tipo de problema termodinâmico. Com isso, torna-se possível obter os parâmetros termodinâmicos necessários para se avaliar ΔH e ΔS nas temperaturas de interesse. Para isso, torna-se imperativo obter a capacidade calorífica à pressão constante, C_p, das espécies em estudo, bem como os valores de ΔH_f e

ΔS_f , entalpia e entropia de formação, respectivamente. A reação 5.2 poderia ser expressa matematicamente pela sua constante k de equilíbrio químico tal como se segue:

$$k = \frac{[\text{Produtos de combustão}]}{[\text{Reagentes}]} \quad (5.3)$$

As concentrações de produtos e de reagentes são bem difíceis de serem mensuradas no equilíbrio, havendo outras maneiras mais precisas de se obter o valor da constante de equilíbrio. Sabe-se que toda reação química, quando atinge o equilíbrio termodinâmico possui uma variação nula da Energia Livre de Gibbs. Mas para melhor entendimento e fluência do raciocínio, teremos que apresentar um desenvolvimento de raciocínio termodinâmico afim de relembrar conceitos de equilíbrio e cinética química.

Tomando como referência uma reação de formação de TCDD pela seguinte reação de condensação de triclorofenol:



Há o desaparecimento de duas moléculas de triclorofenol e o aparecimento de TCDD e HCl, de maneira que os números estequiométricos possam ser escritos respectivamente:

$$v_1 = -2 \quad v_2 = 1 \quad v_3 = 2 \quad (5.5)$$

Para uma dada quantidade inicial n de moles numa mistura reativa (reagentes e produtos), haverá acréscimo na quantidade de produtos e decréscimo na quantidade de reagentes, sendo que essa a variação ocorre com o tempo e é infinitesimal para um tempo t que tende a zero. Todos os componentes da mistura reativa terão uma variabilidade que será constante entre eles, da seguinte forma:

$$\frac{\partial n_1}{v_1} = \frac{\partial n_2}{v_2} = \frac{\partial n_3}{v_3} \quad (5.6)$$

Essa variação infinitesimal é o que chama-se de avanço infinitesimal da reação em direção a um dos lados dela, ou simplesmente coordenada da reação ε . Logo, pode-se completar o raciocínio escrevendo:

$$\frac{\partial n_1}{v_1} = \frac{\partial n_2}{v_2} = \frac{\partial n_3}{v_3} = \partial \varepsilon \quad (5.7)$$

Mais genericamente, reescreve-se a equação 5.7 na forma de índice, após rearranjo:

$$\partial n_i = v_i \cdot \partial \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.8)$$

Por definição a Energia Livre de Gibbs pode ser apresentada na forma diferencial a seguir (Smith e Van Ness, 1987). A apresentação matemática dessa equação levaria a um outro parênteses a ser aberto, o qual não será aqui discutido pois foge do assunto principal. Assim tem-se que:

$$\partial G = -S \cdot \partial T + V \cdot \partial P + \sum_i \mu_i \partial n_i \quad (5.9)$$

Ou

$$\partial G = -S \cdot \partial T + V \cdot \partial P + \sum_i (v_i \mu_i) \partial \varepsilon \quad (5.10)$$

Desde que a Energia Livre de Gibbs é uma função de estado, ou seja, ∂G é uma equação diferencial exata, o lado direito da equação também deverá ser uma diferencial exata em T e P constantes. Portanto, a equação diferencial da energia livre de Gibbs após rearranjo será reduzida à seguinte forma:

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \sum_i (v_i \mu_i) \quad (5.11)$$

Onde μ_i é o potencial químico do componente i da mistura reacional escrita na forma:

$$\mu_i = G_i^0 + R.T \cdot \ln a_i \quad (5.12)$$

em que a_i é a atividade do componente i , que é proporcional à sua fração molar y_i na mistura e a pressão P do sistema.

$$a_i = y_i \cdot P \quad (5.13)$$

No equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs é nula, como dito acima, portanto, a equação diferencial fica:

$$\sum_i (v_i \mu_i) = 0 \quad (5.14)$$

Onde pode-se substituir o valor do potencial químico μ_i e rearranjar:

$$\sum_i v_i (G_i^0 + R.T \cdot \ln a_i) = 0 \rightarrow \sum_i v_i \cdot G_i^0 + R.T \cdot \sum_i v_i \cdot \ln a_i = 0 \quad (5.15)$$

O somatório da segunda parcela dessa equação pode ser reescrita substituindo-se o valor de a_i e aplicando-se a propriedade de multiplicação de logarítmicos na forma:

$$\sum_i v_i \ln(y_i \cdot P) = \ln \prod_i (y_i \cdot P)^{v_i} \quad (5.16)$$

A energia livre de Gibbs padrão, G_i^0 é estabelecida para uma temperatura padrão, normalmente 298K, e a pressão de 1 bar. G é uma variável em relação a temperatura, na forma $G = G(T)$. O somatório $\sum v_i \cdot G_i^0$ é a variação da energia livre padrão de Gibbs dentro da mistura reacional para a temperatura padrão, ou seja, ΔG^0 . Assim, a equação será escrita como se segue.

$$\ln \prod (y_i \cdot P)^{v_i} = \frac{-\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (5.17)$$

O lado esquerdo da Equação 5.17 é propriamente a relação 5.3 apresentada na forma matemática, podendo então ser substituído por k, a constante de equilíbrio, que é também uma variável dependente da temperatura. Entretanto, na forma como a Equação 5.17 está apresentada, ela pode levar a equívocos em se tratando da sua variabilidade com relação a temperatura, pois ΔG^0 é válido para uma temperatura padrão T_0 . Assim, para uma temperatura padrão T_0 (298 K), tem-se:

$$\ln \prod (y_i \cdot P)^{v_i} = \frac{-\Delta G^0}{R \cdot T_0} \quad (5.18)$$

Mas para aplicações práticas torna-se melhor fazer a equação válida para qualquer temperatura, ou simplesmente:

$$\ln \prod (y_i \cdot P)^{v_i} = \frac{-\Delta G}{R \cdot T} \quad (5.19)$$

Para exemplificar o uso da Equação 5.19, no caso do triclorofenol que condensa formando TCDD (Eq. 5.4). Inicialmente tem-se duas partes dele, formando em seguida o equivalente a um mol de dioxina TCDD e dois moles de HCl, para uma reação completa. Considerando que em cada intervalo infinitesimal de tempo t tenha-se um avanço ϵ na reação. O avanço ϵ tende a unidade quando t tende ao infinito, qual seja, a condição de equilíbrio. A Tabela 5.2 mostra de forma matemática esse raciocínio.

Com base nos dados da Tabela 5.2, a Equação 5.19 fica escrita da maneira descrita na Equação 5.20.

Tabela 5.2 - Avanço de composição de equilíbrio para a reação

Componente	Antes	Depois	Fração y_i
$C_6H_3Cl_3O$	2	$2 - 2\epsilon$	$\frac{2 - 2\epsilon}{2 + \epsilon}$
$C_{12}H_4Cl_4O_2$	-	ϵ	$\frac{\epsilon}{2 + \epsilon}$
HCl	-	$2 \cdot \epsilon$	$\frac{2\epsilon}{2 + \epsilon}$
Total	-	$2 + \epsilon$	

$$\frac{\left(\frac{\epsilon}{2+\epsilon}\right) \cdot \left(\frac{2\epsilon}{2+\epsilon}\right)^2}{\left(\frac{2-2\epsilon}{2+\epsilon}\right)} = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (5.20)$$

Ou simplesmente:

$$k = e^{\frac{-\Delta G}{R \cdot T}} \quad (5.21)$$

Com a Equação 5.20 pode-se calcular o avanço ϵ da reação até a condição de equilíbrio, desde que o valor de ΔG seja obtido, o que será facilmente conseguido através dos parâmetros termodinâmicos. Com o valor de ϵ pode-se calcular a concentração de equilíbrio do componente da mistura em estudo e com os valores de ΔG , fazer uma análise do quanto a reação é possível de acontecer, dentro das condições em que o sistema se encontra.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5.22)$$

onde

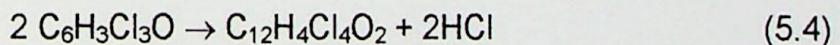
$$\Delta H = H_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (5.23)$$

$$\Delta S = S_f^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5.24)$$

em que H_f^0 e S_f^0 , são a entalpia e a entropia de formação na temperatura T_0 de referência, respectivamente. C_p é a capacidade calorífica do componente dada por uma função de temperatura e de parâmetros termodinâmicos A,B,C,D. Esta função pode adquirir várias formas, de acordo com o modelo utilizado para encontrar tais parâmetros. No caso dos parâmetros apresentados na Tabela 5.1, a equação de C_p toma a forma

$$C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^{-2} \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot 10^{-6} \quad (5.25)$$

Agora, de posse dessas equações e dados tabelados, pode-se obter alguns resultados preliminares. Retomando a Reação 5.4:



para uma temperatura de 900°C, ou 1173 K, temos para o TCDD, as propriedades termodinâmicas (compilado da suíte Mathcad 8.0, programa utilizado para realização dos cálculos; dados retirados da Tabela 5.1):

$T_r := 1173$	$H_f := -345140$	$S_f := 478.064$	$R := 8.314$
$A := 215.892$	$B := 355.999$	$C := -67.006$	$D := -116.651$

$$\Delta H := H_f + \int_{298}^{T_r} A + B \cdot T \cdot (10^{-3}) + C \cdot T^{-2} \cdot (10^5) + D \cdot T^2 \cdot (10^{-6}) dT \quad \Delta H = 1.115 \cdot 10^4$$

$$\Delta S := S_f + \int_{298}^{T_r} \frac{[A + B \cdot T \cdot (10^{-3}) + C \cdot T^{-2} \cdot 10^5 + D \cdot T^2 \cdot (10^{-6})]}{T} dT \quad \Delta S = 1.01 \cdot 10^3$$

$$\Delta G := \Delta H - T_r \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -1.174 \cdot 10^6$$

O valor de ΔG calculado refere-se somente ao TCDD; o ΔG da Equação 5.20 é a variação da energia livre de Gibbs de todos os componentes da mistura. A Tabela 5.3 mostra os dados termodinâmicos para alguns outros compostos, com os quais podemos calcular o ΔG para outros componentes. Veja que a equação de C_p possui outra forma. Para o triclorofenol e para o HCl, nas mesmas condições de temperatura tem-se, respectivamente:

$$\begin{array}{ll} \text{Tr} := 1173 & \text{Hf} := -165400 \\ \text{A} := 183.24 & \text{B} := 83.67 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{Sf} := 389.6 & \text{R} := 8.314 \\ \text{C} := -65.31 & \text{D} := -16.40 \end{array}$$

$$\Delta H := Hf + \int_{298}^{\text{Tr}} \left[A + B \cdot T \cdot (10^{-3}) + C \cdot T^{-2} \cdot (10^{-5}) + D \cdot T^2 \cdot (10^{-6}) \right] dT \quad \Delta H = 4.01 \cdot 10^4$$

$$\Delta S := Sf + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{\left[A + B \cdot T \cdot (10^{-3}) + C \cdot T^{-2} \cdot 10^{-5} + D \cdot T^2 \cdot (10^{-6}) \right]}{T} dT \quad \Delta S = 703.337$$

$$\Delta G := \Delta H - Tr \cdot \Delta S \quad \Delta G = -7.849 \cdot 10^5 \quad \text{Para o TCPPh}$$

e

$$\begin{array}{ll} \text{Tr} := 1173 & \text{Hf} := -92048 \\ \text{A} := 30.309 & \text{B} := -0.761 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{Sf} := 186.816 & \text{R} := 8.314 \\ \text{C} := 1.326 & \text{D} := 4.335 \end{array}$$

$$\Delta H := Hf + \int_{298}^{\text{Tr}} \left[A + B \cdot T \cdot (10^{-2}) + C \cdot T^2 \cdot (10^{-5}) + D \cdot T^3 \cdot (10^{-9}) \right] dT \quad \Delta H = -6.137 \cdot 10^4$$

$$\Delta S := Sf + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{\left[A + B \cdot T \cdot (10^{-2}) + C \cdot T^2 \cdot 10^{-5} + D \cdot T^3 \cdot (10^{-9}) \right]}{T} dT \quad \Delta S = 232.515$$

$$\Delta G := \Delta H - Tr \cdot \Delta S \quad \Delta G = -3.341 \cdot 10^5 \quad \text{Para o HCl}$$



Tabela 5. 3 - Parâmetros termodinâmicos para diversas moléculas

	H _f J/mol	S _f J/mol K	A	Bx10 ²	Cx10 ⁵	Dx10 ⁹
CO ₂	-393522	213,677	22,242	5,977	-3,499	7,464
CO	-110541	197,527	28,142	0,167	0,537	-2,220
C	-715003	157,988	11,184	1,095	-	-
Cl ₂	0	222,965	28,541	2,389	-2,137	6,473
HCl	-92048	186,816	30,309	-0,761	1,326	4,335
H ₂	0	130,583	29,087	-0,191	0,400	-0,870
O ₂	0	205,016	25,460	1,519	-0,175	1,311
N ₂	0	191,502	28,882	-0,157	0,808	-2,871
H ₂ O	-241835	188,698	32,217	0,192	1,055	-3,592

Fonte: Sandler, S. (1989, 2^a. ED)

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

A variação total da energia livre de Gibbs da reação será:

$$\Delta G = -2 \times (-7,841 \times 10^5) + 2 \times (-3,341 \times 10^5) + (-1,174 \times 10^6) = -274000 \text{ j/mol}$$

ou $-2,74 \times 10^5 \text{ j/mol}$

Sendo a variação da energia de Gibbs nessa reação negativa, conclui-se que ela é factível de ocorrer naquelas condições. Depende entretanto de saber o tempo necessário para que ela aconteça e a energia de ativação que ela precisa.

5.3 Resultados

O Anexo II fornece uma tabela bem mais completa e detalhada para diversos congêneres de dioxinas e furanos, além de moléculas precursoras (Saito e Fuwa, 2000). Seus dados serão utilizados mais tarde para calcular a variação da energia livre de Gibbs para diversas possibilidades de formação de PCDD e PCDF, a partir de precursores. A memória de cálculo está apresentada no Anexo III.

5.4 Discussão dos Resultados

Os cálculos para a Energia Livre de Gibbs foram feitos para o intervalo entre 600 K e 1200 K que é justamente o intervalo de temperatura que se verifica na torre de ciclones de uma planta de produção de cimento. As empresas que co-processam resíduos industriais nessas unidades, na maioria das vezes optam por introduzir o resíduo na caixa de fumaça, isso é, no espaço existente entre a entrada do forno e a saída do último e mais baixo ciclone da torre. Nesse ponto, os gases estão com temperatura maior que 900°C. No alto da torre, na entrada do primeiro ciclone, esses gases saem a aproximadamente 330°C; o calor é trocado com a matéria-prima que entra em contra corrente.

Os resultados dos cálculos mostram que para uma hipotética reação entre carbono amorfo, hidrogênio, cloro e oxigênio gasosos formando tetra cloro dioxina ou furano, há poucas ou nenhuma possibilidade da reação ocorrer, dentro da faixa de temperatura proposta e para pressão da ordem de uma atmosfera.

Resultados da mesma ordem de magnitude ocorrem quando o hidrogênio e o cloro são substituídos por cloreto de hidrogênio, permanecendo o carbono amorfo. A formação de dioxinas e furanos a partir de carbono amorfo não é uma reação termodinamicamente viável, tendo poucas probabilidades de ocorrer nas condições propostas. Como foi discutido na sessão anterior, a presença de carbono macro molecular é altamente favorecedora da formação de PCDD e PCDF, mas esse não é o caso do carbono amorfo. Infelizmente, é praticamente impossível determinar as propriedades termodinâmicas da macro molécula de carbono, já que sua formação é absolutamente aleatória no que se refere às suas ligações, intertícios e disposições dos planos moleculares. Essas evidências constam na Tabela 5.4.

Para a condensação de precursores, os resultados tornam-se mais promissores em se tratando da formação de dioxinas e furanos. Os resultados constantes no Anexo II foram tabulados e colocados nas Tabelas 5.4 e 5.5 seguintes. Sempre que possível, foi usado o 2,3,7,8 TCDD e 2,3,7,8 TCDF

para representar dioxinas e furanos, respectivamente. Para outros congêneres, o comportamento e tendência são semelhantes.

Tabela 5. 4 - Formação de dioxinas e furanos entre 600 K e 1200 K partindo de moléculas simples

Reagentes	Produto	Prognóstico de Formação
C + H ₂ + Cl ₂ + O ₂	Dioxina	Negativo
C + HCl + O ₂	Dioxina	Negativo
C + H ₂ + Cl ₂ + O ₂	Furano	Negativo
C + HCl + O ₂	Furano	Negativo

Tabela 5. 5 - Formação de dioxina por condensação de clorobenzenos entre 600 K e 1200 K

Precursor	Produto	Prognóstico
Benzeno + Cl ₂	Dioxina	Positivo até 1190 K
Benzeno + HCl	Dioxina	Positivo até 1180 K
Clorobenzeno + HCl	Dioxina	Positivo até 1070 K
Diclorobenzeno	Dioxina	Positivo até 1020 K
Triclorobenzeno	Dioxina	Positivo até 900 K

A condensação de precursores é limitada pela quantidade de cloro que existe na estrutura aromática. Quanto maior essa quantidade, maior será a possibilidade de um átomo de cloro interagir com a estrutura vizinha, repelindo-a por eletronegatividade. Isso pode ser notado quando o precursor utilizado no caso do diclorobenzeno é o 1,4-diclorobenzeno, formando 1,4,6,9 TCDD. Nesse caso, a temperatura máxima em que a reação é termodinamicamente possível cai cerca de 10 K, quando comparado com o 1,2-diclorobenzeno formando 2,3,7,8 TCDD, respectivamente.

Apesar de já conter uma ligação C–O na estrutura aromática, o fenol não é um formador de dioxina mais eficiente que os clorobenzenos. Isso pode ser notado pelos resultados obtidos e mostrados na Tabela 5.6, onde os prognósticos para a formação de dioxina sempre estão limitados a temperaturas menores que os clorobenzenos. No Anexo III vê-se que os valores do módulo de ΔG são

menores para as reações que têm fenóis e clorofenóis quando comparadas com aquelas onde há benzeno e clorobenzenos, indicando que as reações com eles são mais prováveis. A mesma conclusão é obtida para a formação de furanos por condensação de clorobenzenos e fenóis, mostradas respectivamente pelas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5. 6 - Formação de dioxina por condensação de fenóis entre 600 e 1200 K

Precursor	Produto	Prognóstico de Formação
Fenol + Cl ₂	Dioxina	Positivo até 1040 K
Fenol + HCl	Dioxina	Positivo até 940 K
Clorofenol + HCl	Dioxina	Positivo até 960 K
Diclorofenol	Dioxina	Positivo até 820 K
Triclorofenol	Dioxina	Negativo

Tabela 5. 7 - Formação de furano por condensação de clorobenzenos entre 600 e 1200 K

Precursor	Produto	Prognóstico de Formação
Benzeno + Cl ₂	Furano	Positivo até 1180 K
Benzeno + HCl	Furano	Positivo até 1050 K
Clorobenzeno + HCl	Furano	Positivo até 1080 K
Diclorobenzeno	Furano	Positivo até 990 K
Triclorobenzeno	Furano	Positivo até 840 K

Tabela 5. 8 - Formação de dioxina por condensação de fenóis entre 600 e 1200 K

Precursor	Produto	Prognóstico de Formação
Fenol + Cl ₂	Furano	Positivo até 930 K
Fenol + HCl	Furano	Positivo até 920 K
Clorofenol + HCl	Furano	Positivo até 930 K
Diclorofenol	Furano	Positivo até 750 K
Triclorofenol	Furano	Negativo

Assim, como observado para a condensação de clorobenzenos na formação de dioxinas, também para a formação de furanos esses precursores são

termodinamicamente mais eficientes que os clorofenóis, isto é, a reação é termodinamicamente mais provável. Esse comportamento muito provavelmente é causado pela eletronegatividade do oxigênio fenólico que atrai para si a nuvem eletrônica do anel aromático, interferindo na ressonância dele. O cloro também possui essa característica e esse efeito é potencializado quando estão juntos na mesma estrutura.

As Tabelas 5.7 e 5.8 também mostram que a formação pela condensação de moléculas precursoras de furanos é menos provável que a formação de dioxinas. Muitas análises feitas em campo e em laboratórios por diversos autores já citados nesse trabalho apontam que em massa a produção de furanos é sempre maior que a de dioxinas. Esse presente estudo vem comprovar a hipótese levantada no Capítulo 4 de que a condensação de precursores tem pouca influência na produção de PCDD e PCDF em processos de combustão.

Este presente trabalho também procurou investigar o processo de cloração e descloração das moléculas de PCDD e PCDF. Também calculando a energia livre de Gibbs para cada passo de cloração, desde os monoclorados até o octa clorados, cujo os resultados estão no Anexo III. Verifica-se que as moléculas de dioxinas e furanos tendem a ganhar átomos de cloro, mas o inverso é pouco provável de ocorrer. Assim, conclui-se que a formação de PCDD e PCDF acontece por cloração sucessiva. Numa corrente gasosa num sistema de combustão, essa cloração irá parar quando a temperatura baixar a um nível tal que a energia de ativação não seja atingida.

Calculou-se também a variação da energia livre de Gibbs para as reações de combustão de dioxinas e furanos. Os resultados também estão no Anexo III. Em qualquer temperatura dentro do intervalo proposto o resultado mostrou uma forte tendência à combustão desses compostos. A ordem de grandeza da energia livre de Gibbs foi de 10 a 100 vezes maior que o processo de cloração ou formação de dioxinas e furanos por condensação.

5.5 Tempo de Residência e Eficiência de Destrução

A taxa de formação dos produtos de combustão é proporcional a taxa de desaparecimento dos reagentes, sendo k a constante de proporcionalidade. Chamando de C_a a concentração de um reagente a num tempo t qualquer, podemos escrever matematicamente a reação como sendo:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k C_a \quad (5.26)$$

Em que k pode também ser expresso pela equação de Arrhenius (Eq. 5.26), onde A é um fator pré exponencial conhecido como Fator de Arrhenius, e E a energia de ativação.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (4.26)$$

Substituindo k na Equação 5.25 e resolvendo para o tempo t tem-se, tomando como condição de contorno que no tempo $t = 0$, $C_a = C_{a0}$, onde C_{a0} é a concentração inicial do reagente temos:

$$t = \exp \left\{ \ln \left[-\frac{1}{A} \cdot \left(\ln \frac{C_a}{C_{a0}} \right) \right] + \frac{E}{R \cdot T} \right\} \quad (5.27)$$

De posse dessa equação, podemos calcular o tempo mínimo necessário para destruir uma quantidade conhecida de dioxina ou furano que entra no processo de combustão, bem como de outros materiais presentes no combustível, resíduo ou matéria-prima, desde que tenhamos os valores de A e E para eles. Este cálculo levaria a saber o tempo mínimo necessário para destruir moléculas precursoras e organoclorados que possam produzir dioxinas e furanos, o que permitiria prever e quantificar a formação desses poluentes. Pode-se também calcular a capacidade de destruição de dioxinas e furanos em fases posteriores do sistema, considerando que tenha havido a formação em

etapa precedente. A concentração C_a pode ser obtida avaliando-se o avanço da reação ε , isso é, a quantidade específica consumida de um reagente e a quantidade formada de produto para a progressão da reação até o ponto de equilíbrio, onde se sabe que além do produto, há uma quantidade residual do reagente. Isso pode ser feito valendo-se da Equação 5.19, para o quê, será necessário calcular o ΔG para a condição, ou cada condição, em estudo. Os valores de A e E podem ter uma boa aproximação quando se tem disponível o valor de ΔG calculado para uma série de temperaturas.

Para a reação de combustão do TCDD tem-se a seguinte equação

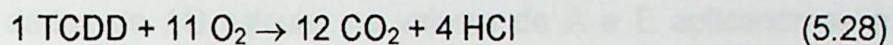


Tabela 5. 9 - Avanço de reação e composição de equilíbrio para a Reação 5.28

Componente	Antes	Depois	Fração y_i
TCDD	1	$1 - \varepsilon$	$\frac{1-\varepsilon}{12+4\varepsilon}$
O ₂	11	$11(1-\varepsilon)$	$\frac{11(1-\varepsilon)}{12+4\varepsilon}$
CO ₂		$12 \cdot \varepsilon$	$\frac{12\varepsilon}{12+4\varepsilon}$
HCl	-	$4 \cdot \varepsilon$	$\frac{4\varepsilon}{12+4\varepsilon}$
Total	-	$12 + 4\varepsilon$	

Que pela Equação 5.19 seria escrita, em termos de avanço de reação, como:

$$\frac{\left[\frac{4 \cdot \varepsilon}{(12+4 \cdot \varepsilon)} \right]^4 \left[\frac{12 \cdot \varepsilon}{(12+4 \cdot \varepsilon)} \right]^{12}}{\left(\frac{1-\varepsilon}{12+4 \cdot \varepsilon} \right) \cdot \left[\frac{11 \cdot (1-\varepsilon)}{12+4 \cdot \varepsilon} \right]^{11}} := \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (5.29)$$

Resolvendo a Equação 5.29, utilizando o programa Mathematica 2.2 e os resultados obtidos por outro programa, o MathCad 8.0, para calcular ΔG e k , encontra-se valores próximos de 1 para o avanço da reação em toda a faixa de temperatura proposta, isso é, entre 600 e 1200 K. Dado ao elevado valor da energia livre de Gibbs, o valor da constante de equilíbrio é muito elevado e, por isso, conclui-se que a reação realmente tende fortemente para os produtos, elevando de sobremaneira o avanço da reação.

Dos resultados constantes na Tabela 5.1, tem-se uma média para o avanço de reação de 0,993 (neste caso é conveniente fazer a média aritmética pois os resultados não demonstram uma correlação clara com a temperatura). Pode-se também com os dados de ΔG calcular os valores de A e E aplicando-se a Equação 5.19 linearizada. Assim tem-se:

Tabela 5.10 - Resultados para o Avanço da Reação □ Para a Reação 5.28

Temperatura K	ΔG	ϵ
600	$-5,302 \cdot 10^6$	1
650	$-5,329 \cdot 10^6$	1
700	$-5,356 \cdot 10^6$	1
750	$-5,382 \cdot 10^6$	1
800	$-5,408 \cdot 10^6$	1
850	$-5,434 \cdot 10^6$	1
900	$-5,460 \cdot 10^6$	1
950	$-5,485 \cdot 10^6$	0,962
1000	$-5,511 \cdot 10^6$	0,977
1050	$-5,536 \cdot 10^6$	0,998
1100	$-5,561 \cdot 10^6$	0,974
1150	$-5,587 \cdot 10^6$	0,999
1200	$-5,612 \cdot 10^6$	0,999

Fator de Arhenius $A = 8,13 \times 10^{27}$ l/s e Energia de Ativação $E = 5 \times 10^6$ J/g.mol

Fazendo $C_a = 1 - 0,993$ e $C_{ao} = 1$ e aplicando na Equação 5.27, tem-se que o tempo necessário para que a reação de combustão do TCDD ocorra tende a zero, para a faixa de temperatura proposta. Olhando superficialmente para esses resultados, poder-se-ia concluir que, nessas condições, a destruição de TCDD é certa e que, em vista disso, pode-se usar resíduos organoclorados na atividade de co-processamento. Mas deve-se ficar atento também para o fato de que a formação dessa mesma molécula é termodinamicamente possível nessas mesmas condições. Ou seja, há um equilíbrio entre formação e

destruição. Note-se, também, que quantidades da ordem de nano gramas (10^{-9} g) de dioxina por metro cúbico de gases de combustão (o limite estabelecido pela EPA é de 0,1 ng/Nm³) são valores muito pequenos diante das concentrações de produtos de combustão incompleta, cujos limites de emissões são da ordem de mg/Nm³, ou seja, 10^6 vezes maior.

CAPÍTULO 6

Formação de Dioxinas e Furanos Em Fornos De Produção De Clínquer

6.1 Introdução

Nas últimas décadas, a sociedade vem sofrendo um constante amadurecimento da consciência a respeito das questões ambientais. A crise energética decorrente das crises do petróleo no início da década de 1970, fizeram com que grande parte dos países da Europa e América do Norte passassem a buscar em maior escala combustíveis alternativos mais baratos para suprir as demandas energéticas de seus processos industriais. Isso tudo também teve consequências no Brasil, onde buscou-se minimizar a escassez de combustíveis derivados de petróleo e os efeitos da crise energética.

Os fornos de cimento passaram a empregar carvão mineral e vegetal de origem nacional em seus fornos e, em menor escala, a queima de resíduos de madeira e cascas vegetais como fonte suplementar de energia. Entretanto, mesmo após a regularização da política do petróleo, tais atividades ainda persistiram porque se mostraram economicamente viáveis com a prática do uso. É verdade que muitas empresas produtoras de cimento retornaram ao uso de combustíveis derivados de petróleo, mais por uma comodidade de operação que por fatores econômicos.

Nos anos 80, os impactos ambientais causados por formas inadequadas de disposição de grandes volumes de resíduos gerados despertou a atenção da sociedade quanto ao gerenciamento desses materiais. Assim, buscou-se regras para o seu manuseio, transporte, tratamento e armazenamento. Criou-se desde então o conceito de passivo ambiental, isso é, os produtores de resíduos passaram a ter conhecimento que cada tonelada de resíduo gerado, disposto ou não, traria no futuro consequências e responsabilidades pelas

quais a empresa dona dos resíduos teria que responder.

Consciente da periculosidade desses materiais à saúde e ao meio ambiente, a sociedade passou a exigir ações, por parte do governos e órgãos ambientais, que buscassem coibir a disposição inadequada de resíduos. Isso se refletiu na criação de leis e intensa fiscalização dos governos e entidades ambientais. Pressionados, os geradores de resíduos encontraram no tratamento térmico uma opção a ser adotada para resíduos que ofereciam potenciais perigosos à saúde e ao meio ambiente. À primeira vista, a incineração foi estudada para o tratamento de resíduos, mas devido ao seu alto custo de implantação e operação, a alternativa do tratamento térmico em fornos de cimento já existentes mostrou-se mais economicamente viável. Assim, o co-processamento em fornos de cimento tem desde então possibilitado a destruição térmica de resíduos, destacando-se como uma forma de disposição adequada e, ao mesmo tempo, satisfazendo a busca de fonte de energia à baixo custo. Entretanto, tal técnica não pode ser aplicada indiscriminadamente a todos os tipos de resíduos. Os estudos e informações disponíveis a respeito dos impactos de tal técnica sobre a saúde pública e o ao meio ambiente ainda são insuficientes. Todavia, todos são unâimes em afirmar que o co-processamento realizado em fornos de clínquer, sob condições adequadas de operação, é hoje um dos melhores métodos de disposição de resíduos perigosos. O presente trabalho tem a pretensão de jogar um pouco mais de luz sobre o assunto.

Os fornos rotativos de produção de clínquer são particularmente indicados para a destruição térmica de resíduos, mesmo os perigosos, porque possuem algumas características próprias deles:

- Longo tempo de residência no interior do forno rotativo, onde os gases de combustão permanecem por um período de 3 a 6 segundos sob temperaturas elevadas;
- Grande estabilidade térmica do sistema;
- Temperaturas no interior do forno variando de 1000°C a 1450°C, suficiente

- para destruir produtos orgânicos aromáticos em frações de segundos;
- Ambiente altamente alcalino, dada a presença intensa de cal originada da calcinação do calcário, o que facilmente será combinado com gases de combustão, neutralizando-os;
 - Dispositivos de troca de calor após o forno que aumentam o tempo de residência dos gases no interior do sistema;
 - Dispositivos de controle de emissões atmosféricas.

O uso adequado dos recursos e características que o sistema oferece, irá pois permitir que o co-processamento de resíduos transcorra dentro das necessidades de segurança e bem estar para a comunidade e o meio ambiente.

Em geral a utilização dos fornos de cimento para a destruição de resíduos é efetuada com um mínimo de adaptações na unidade cimenteira, as quais consistem usualmente na instalação de reservatórios e condutas apropriados para armazenar e transportar os resíduos, sistemas de injeção para queima do resíduo e unidades de medição e controle dos níveis de poluição nos gases de escape. Os resíduos têm de chegar à instalação com uma composição conhecida e com uma uniformidade em composição e granulometria especificada. Portanto, além das modificações efetuadas no interior da unidade cimenteira, deve ser acrescentada a necessidade de instalações, normalmente externas, de recepção, filtragem, análise e acondicionamento do resíduo.

6.2 Introdução De Resíduos No Forno

As características que um resíduo possui é fator determinante de como será procedido o seu co-processamento no forno rotativo. Resíduos líquidos e com elevado poder calorífico tendem a ser introduzidos para a combustão juntamente com o combustível convencional utilizado no processo. O calor gerado contribuirá para a demanda energética do processo. Entre esses resíduos estão os óleos, solventes e as graxas, desde que estejam com pouca contaminação com outros componentes inertes. Resíduos sólidos granulados,

desde que também tenham elevado poder calorífico também podem ser introduzidos junto a chama; é o caso de aparas de pneus, que em algumas unidades mundo afora são granulados e injetados no forno como participante da matriz de combustível. Entretanto não é um processo fácil e barato a cominuição de borrachas pneumáticas; sendo preferível por muitas empresas a introdução do pneu inteiro, mas pela extremidade de entrada da matéria-prima no forno. A medida que o pneu se desloca para o interior do forno, ele vai sendo queimado e liberando energia. A introdução do resíduo juntamente com a matéria-prima pode ser outra alternativa, mas envolve mais riscos. O material volátil presente nela provavelmente irá se evaporar antes de ser calcinado ou queimado, podendo ser lançado dessa forma na atmosfera pela chaminé.

O uso generalizado do forno de via seca no Brasil favorece a introdução de resíduos também numa posição chamada de "caixa de fumaça" que é a junção entre o forno rotativo e a base da torre de ciclones. Ali os gases já saem muito aquecidos, da ordem de 900°C, o que facilita um imediato início da queima de uma larga quantidade de espécies de resíduo. Os resíduos sólidos, de difícil combustão podem causar uma intensa formação de material carbônico redutor, que em contato com o clínquer prejudicaria suas qualidades. Sendo esse tipo de resíduo introduzido nesse ponto, ele já estaria completamente queimado ao atingir a zona de clinquerização dentro do forno. Os gases de combustão incompleta oriundos do resíduo tem toda a torre de ciclone para completar a combustão, além da existência de grande turbulência e tempo de residência grande, assim como é no forno. Gases ácidos são imediatamente neutralizados, dado o ambiente altamente alcalino da torre de ciclones e da zona de calcinação no forno. Os gases ao deixarem a torre de ciclones estão a uma temperatura de 250°C a 300°C, e passam a seguir pelo sistema de controle de emissões, composto por filtro de mangas e a seguir por um precipitador eletrostático. Algumas unidades possuem ainda uma torre de resfriamento dos gases que é lavado com um chuveiro d'água, o que ajuda ainda mais a resfriar a temperatura dos gases e diminuir a "janela" de temperatura onde dioxinas e furanos se formam.

6.3 Formação de Dioxinas e Furanos no Interior do Forno Rotativo

As temperaturas necessárias para as reações de clinquerização, ou seja, combinação dos óxidos de cálcio, silício, ferro e alumínio, atingem 1450°C no interior do forno rotativo. As temperatura de chama ficam na faixa de 1600°C a 1900°C. O ambiente no interior do forno é amplamente oxidativo, já que a quantidade de ar excede em muito a demanda estequiométrica necessária para a combustão. Sob essas condições, a destruição de dioxinas e furanos acontece em frações de segundos. Considerando que o tempo de residência no interior do forno é da ordem de 3 a 6 segundos, dependendo do volume de ar deslocado, do diâmetro do forno e do seu comprimento, a destruição de qualquer espécie de composto orgânico, clorobenzenos, clorofenóis, bifenilas, dioxinas e furanos, presente no combustível ou formada nos primeiros instantes da combustão, é dada como certa. Portanto, o forno rotativo de produção de clínquer não constitui, a primeira vista, potencial de risco para a formação de dioxinas e furanos, quando considerado isoladamente. Deve-se considerar também a posição em que o resíduo a ser co-processado é introduzido nesse forno. Quando esse resíduo, por algum motivo técnico e operacional, é introduzido além da zona da chama, conhecida como zona de queima, e onde a temperatura é menor, podem existir condições para a formação de macro moléculas de carbono e de moléculas precursoras que levarão adiante a formação de dioxinas e furanos.

6.4 Formação de Dioxinas e Furanos Além do Forno Rotativo

6.4.1 Torre de Ciclones

A torre de ciclones é um conjunto de ciclones dispostos um sobre outro que promovem a troca de calor entre os gases quentes que deixam o forno e a farinha crua que entra para ser processada formando o clínquer. Esses gases deixam o forno numa temperatura que pode variar de 900°C a 1000°C. No processo de troca de calor com a farinha, esses gases têm sua temperatura

baixada para 250°C a 300°C. A introdução do resíduo é feita em muitas indústrias na região existente entre o forno e a base da torre de ciclones, conhecida como "caixa de fumaça". É desejável que esse resíduo seja introduzido de forma pulverizada, de forma que maximize o potencial de combustão desse resíduo e que isso ocorra no menor tempo possível.

A introdução de resíduos combustíveis na caixa de fumaça é conveniente para a operação do sistema, pois minimiza as variabilidades que poderiam existir de um combustível para outro. A operação de um forno rotativo usado na produção de clínquer envolve um conjunto muito grande de operações e de parâmetros a serem observados. Pequenas variações em alguns desses parâmetros, como a temperatura, por exemplo, podem trazer consequências desastrosas para todo o sistema. Devido à quantidade elevada de matéria-prima existente no interior do forno, este tem uma inércia térmica superior ao de muitas outras instalações industriais a alta temperatura. Nos fornos de cimento as variações de temperatura são lentas e mais facilmente controláveis. Esta característica é vantajosa quando se queimam substâncias com composição e poder calorífico variável como são os resíduos. O co-processamento é um serviço que a empresa que produz clínquer e/ou cimento oferece à várias outras empresas e o material a ser co-processado terá variabilidade também, o que causaria interferências constantes dos operadores do sistema afim de manter o ponto de equilíbrio. Seria muito interessante que o suprimento de resíduos a serem co-processados fossem oferecidos em quantidades grandes e constantes, além de possuírem características continuadas. Infelizmente isso dificilmente ocorre e é normal que ora tenha resíduo a ser co-processado, ora não. Dada a essa característica do negócio, as indústrias preferem co-processa-lo num ponto do sistema onde não haja riscos para a operação nem para o meio ambiente.

Pelo que foi discutido no Capítulo 5, pode-se concluir que a faixa de temperatura existente na base da torre de ciclones permite, termodinamicamente, a destruição das moléculas de dioxinas e furanos mais rapidamente que a sua formação por condensação de precursores. Mas foi

visto no Capítulo 4 que o outro caminho para a formação desses compostos, a "de novo synthesis", tem uma contribuição maior na formação desses compostos, e esse caminho não foi objeto desse estudo termodinâmico por falta ainda de dados sobre ele. A quantidade de dioxinas e furanos que pode ser emitida é muito pequena, segundo as concentrações que as normas autorizam, o que leva a uma quantidade também pequena para a concentração de precursores que seria necessária para a formação de dioxinas e furanos. Tudo isso torna temeroso o co-processamento de resíduos perigosos contendo cloro diretamente na torre de ciclones. Apesar de haver ali temperatura e turbulência elevadas, essa temperatura está em queda rápida devido à troca de calor com a matéria-prima fria.

Mesmo já tendo passado pelo forno, onde alimentou a combustão de grande quantidade de combustível convencional, os gases que passam pela torre de ciclones possui ainda grande quantidade de oxigênio, afim de garantir oxigênio livre nos gases da chaminé e a não presença de monóxido de carbono no precipitador eletrostático. Altwicker (1996) já havia observado que um ambiente oxidante inibe a formação de PCDD e PCDF, e Yazawa, et al. (1999) mostraram termodinamicamente que concentrações de oxigênio elevadas, isso é, uma relação $O_2/C_{carbono}$ acima de 1, anula a formação de dioxinas e furanos. Nas condições em que o forno opera, essa relação é atingida com facilidade. Temperaturas mais elevadas, associadas a tempos de residência de alguns segundos sob essas temperaturas garantem a destruição das moléculas precursoras. Desde que sejam promovidas boas condições de combustão afim de evitar a formação de partículas de carbono e de precursores, co-combustão de resíduos na chama do forno rotativo, e não na torre de ciclones, mostra ser uma melhor opção. Assim, ao chegar na torre de ciclones, além do rápido resfriamento para fazer os gases passar mais rapidamente pela "janela de temperatura", haverá mais tempo para destruição da menor quantidade de precursores que possa ter se formado e de mais tempo para sua destruição, bem como da degradação de fuligem.

6.4.2 Dutos e Filtros de Mangas

Após deixar a torre de ciclones, os gases de combustão são conduzidos por dutos até os filtros de mangas e para o eletrofilo. É normal acontecer a deposição de material particulado nas paredes desses dutos, formando uma crosta cuja composição contém partes da farinha crua e das cinzas volantes, isso é, minerais e produtos de combustão incompleta, quando ocorrer. Juntamente com a temperatura dos gases, que por ali passam, podem existir condições excelentes para a formação de dioxinas e furanos por "de novo synthesis", uma vez que essa reação acontece justamente naquela janela de temperatura de 250°C a 350°C, temperatura essa que os gases de combustão que por ali passam possui. Como agravante, existe o fato de que os álcalis existentes nas matérias-primas formam ciclos voláteis no interior do sistema, vaporizando nas regiões mais quentes e condensando nas regiões mais frias. Esses ciclos elevam em muito a concentração de sódio, potássio e cloro nessas regiões até existir um equilíbrio que os incorpore em definitivo ao clínquer. Essa alta concentração na região posterior à torre de ciclones pode contribuir para o fornecimento de cloro, ainda que o inorgânico, para a formação de dioxinas e furanos.

6.4.3 Precipitador Eletrostático

A temperatura dos gases e do material particulado ao chegar no precipitador eletrostático é suficientemente baixa, de 140°C a 170°C, para que as reações de formação de dioxinas e furanos não ocorram. Portanto, não há a preocupação de que partículas de carbono ali presentes e moléculas precursoras promovam a formação desses compostos. Entretanto, sendo ele um eficiente dispositivo para a captura desses materiais particulados, ele serve indiretamente para a diminuição da quantidade de PCDF e PCDD formada em outras partes do processo, se isso ocorrer. As moléculas de dioxinas e furanos são muitas vezes encontradas impregnando as partículas de cinzas volantes e a captura dessas partículas controla as emissões das mesmas.

6.5 Emissões de Dioxinas e Furanos Por Fábricas de Cimento

As emissões de dioxinas e furanos é uma preocupação de agências ambientais por todo o mundo. Diversos países vêm desenvolvendo pesquisas e elaborando estatísticas que mostram o nível de emissões a partir de diversas fontes, desde as de pequeno porte até incineradores dedicados e indústrias que utilizam combustíveis derivados de resíduos perigosos.

As Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 mostram os níveis de dioxina e furanos medidos em diversas fontes. Todos os valores são expressos em *g TEQ / ano*. Os valores totais incluem outras fontes menos significantes.

Tabela 6. 1 - Emissões de dioxinas e furanos nos EUA (Ar)

Processo	PCDD + PCDF [g.TEQ/ano]
Incineração de resíduos municipais	1100
Queima de lixo em residências	1125
Queima de lixos em aterros	1050
Incineração de resíduos hospitalares	461
Fundição	293
Queimadas em florestas	208
Madeira, carvão e veículos	198
Fornos de cimento	171
Sinterização	25
Incineração de lama de esgoto	15
Fabricação de vinila	11

Fonte: USEPA draft dioxin inventory, (2000).

Nos anos de 1980, principalmente nos EUA e Reino Unido, considerava-se que as cimenteiras que co-processavam resíduos perigosos emitiam mais dioxinas que as cimenteiras que queimavam unicamente combustíveis tradicionais. Tal fato deve-se em parte ao fraco controle das condições de queima iniciais dos resíduos que por vezes era efetuada por adição direta destes à matéria-prima na parte fria do forno. Ainda recentemente, em 1998, um relatório provisório sobre o inventário das fontes de dioxinas e furanos nos EUA considerava que fornos de cimenteiras onde eram feitos co-processamento de resíduos perigosos tinham fatores médios de emissão de dioxinas e furanos de 24,34 ng TEQ, por quilograma de clínquer produzido, enquanto que cimenteiras sem co-incineração emitiam somente valores de 0,29 ng TEQ, por quilograma de

Tabela 6. 2 - Emissões de dioxina e furanos no Reino Unido

Processo	1995 g TEQ/ano		Limite Futuro	Qualidade
	min	max		
Combustão de resíduos municipais	460	580	15	H/M
Combustão de resíduos químicos	18	88	5	H/M
Combustão de carvão (indústria)	5	67	67	H/M
Sinterização	29	54	47	M/L
Ferro e aço	3	41	14	M/L
Metais não ferrosos	5	35	10	M/L
Queima domiciliar de carvão	20	34	34	L/L
Queima domiciliar de madeira	2	18	18	L/L
Incêndios	0.4	12	12	L/L
Fornos de cimento	0.2	11	11	H/M
Queima de lixo	3.4	10	10	L/L
Combustão de lama de esgoto	0.7	6	0.9	H/H
Combustão de gás em aterros	1.6	5.5	5.5	M/L
Combustão de madeira (Indústria)	1.4	2.9	2.9	M/L
Combustão de resíduos de óleo	0.8	2.4	2.4	M/L
Fornos de cal	0.04	2.2	2.2	H/M
Produção de coque		2	2	H/M
Combustão de pneus		1.7	1.7	H/H
Produção de pesticida	0.1	0.3	0.3	L/M
Produção de cerâmica	0.02	0.06	0.06	H/M
Químicas halogenadas		0.02	0.02	L/M
Fabricação de vidro	0.005	0.01	0.01	H/M
Regeneração do carbono		0.006	0.006	H/M
Total:	560	1100	350	

Fonte: Drouben, P.E.T. (1997).

Os valores são nomeados em uma avaliação para estimativa de qualidade. A primeira avaliação para qualidade de dados relaciona a produção do REINO UNIDO e o segundo aos dados de emissões: H = Alto, M = Médio e L = Baixo.

Tabela 6. 3 - Emissões de dioxinas e furanos em Flanders (Ar)

Processo	1995	1997	Variação	Extensão
	g/ano	g/ano	Fato-E	
Incineração de resíduos municipais	187	9.2	0	0
Metais não ferrosos	107	67.3	2	1
Incineração de resíduos hospitalares	95	0.48	1	1
Sinterização	53.2	118 [*]	2	0
Fornos de cal	33.4	-	2	0
Incineração de resíduos industriais	20.9	17.5	1	1
Fornos de cimento	20.8	-	2	0
Fogos acidentais	2.56	-	2	2
Fábricas de coque	2.31	-	1	0
Trafego de veículos	1.71	1.1	1	0
Incineração de lama	0.75	2.35	1	1
Produção de cloro e VMC	0.05	0.025	1	0
Incineração de bio-gás	0.012	-	2	1
Total:	662	274	-	-

Fontes: VITO, Material dossier dioxins, 1995. Mira-T. (1999).

Fato-E: é a variação em décadas das medidas disponíveis em processos semelhantes

Extensão: 0 = medidas precisamente conhecidas;

1 = não completamente conhecido, completado com estimativas;

2 = nenhum dado preciso, estimado;

[*] Inclui todo setor ferro/aço.

clinquer produzido (USEPA, 1997). É bem verdade que a maior parte dos fornos dos EUA ainda operam o sistema de via úmida e não estão sujeitos às normas para fornos e caldeiras industriais mais restritivas, implantadas desde 1992 pela USEPA.

Tabela 6. 4 - Emissão global de dioxinas e furanos

Processo	Fator de emissão (Soma) µg/kg	Produção Mton/ano	Emissão total (Soma) kg/ano	Obs
Incineração de resíduos	13	87	1130	-
Fornos de cimento + resíduos perigosos	2.6	260	680	-
Combustão de biomassa	0.04	8700	350	-
Produção de metais ferrosos	0.5	700	350	-
Fornos de cimento sem resíduos	0.2	1600	320	-
Incineração de resíduos médicos	22	4	84	[*]
Fundição (Cobre)	39	2	78	
Queima de combustíveis com chumbo	2800	3800	11	[**]
Queima de combustíveis sem chumbo	320	3800	1	[**]
Total PCDD/F kg/yr	-	-	3000	-
I-TEQ PCDD/F kg/yr	-	-	50	-

Fonte: Dioxin and Furan Inventories, UNEP (May 1999)

[*] Fator de emissão e dados de produção, apenas para o EUA;

[**] Unidades de fator de emissão = pg/kg, unidades de produção = km/yr

Os vários dados tabelados mostram que unidades de produção de cimento não estão entre os maiores emissores de dioxinas e furanos, mas não deixam de ser unidades potencialmente formadoras desses compostos. A Tabela 6.4 mostra claramente que os fornos de produção de clínquer que queimam resíduos perigosos emitem uma quantidade a mais de dioxinas e furanos da ordem de dez vezes.

Schreiber et al. (1995) fizeram um estudo de formação de dioxinas e furanos em um forno de produção de clínquer com processo de via úmida equipado com precipitador eletrostático. O forno usa resíduos líquidos e sólidos para completar sua matriz energética, cuja base é o carvão mineral. Os resultados

por eles obtidos constam na Tabela 6.5.

Os dados demonstram parte do que foi apresentado no presente trabalho. A presença de carbono na forma de partículas faz aumentar consideravelmente a formação de dioxinas e furanos. Pode-se ver isso pela forte elevação da concentração de dioxinas e furanos no material particulado, CKD (cement kiln dust ou poeira do forno de cimento). Como esse material é normalmente coletado no precipitador eletrostático e retorna ao processo, o aumento das emissões nos gases foi pequeno, comparado com uma operação normal. A adição de água faz diminuir a temperatura e a formação de dioxinas e furanos totais, mas aumentou a concentração na forma de toxicidade equivalente. A adição de enxofre mostra-se bastante eficiente para a redução de dioxinas e furanos nos gases, mas eleva as emissões de SO_x segundo os próprios autores. Mas há que lembrar que a presença de enxofre é necessária como um dos parâmetros da produção de clínquer e é normal sua adição à matéria-prima. A adição de enxofre na matéria-prima pode ser contrabalançada pela adição de álcalis, Na₂CO₃. A retirada de CKD do sistema reduz as emissões de dioxinas e furanos, mas gera outro passivo ambiental que é a disposição deste particulado, portanto é inviável.

Tabela 6. 5 - Concentração de dioxinas e furanos num teste da Continental Cement

Condição	TEQ ng/Nm ³	CKD (TEQ-ppt)	Lama (TEQ-ppt)	PCDD/F Total (ng/Nm ³)
Carvão + Resíduos	0.301	0.52	0.72	20.8
Carvão+Resíduos	0.319	34.61	0.41	12.3
Adição de carvão ativo				
Carvão + Resíduos	0.407	0.77	0.65	15.5
Resfriamento com água				
Carvão + Resíduos	0.265	6.9	1.18	11.4
Resfriamento com água				
Sem recirculação de CKD				
Carvão + Resíduos	0.119	1.46	0.62	5.8
Adição de enxofre na Matéria-prima				

CKD é cement kiln dust, ou poeira do forno

Ppt – partes por trilhão

Lama – concentração de dioxinas na matéria-prima

CAPÍTULO 7

Conclusões

7.1 Conclusões

O estudo termodinâmico da formação de dioxinas e furanos mostra que as reações de condensação de clorobenzenos e de clorofenóis são termodinamicamente possíveis, dentro da faixa de temperatura em que uma torre de ciclones utilizadas para troca de calor numa indústria de cimento opera, qual seja, de 600 K a 1200 K (327°C a 927°C). Os dados obtidos nos cálculos termodinâmicos mostram que há a tendência da não formação por condensação nas temperaturas mais elevadas, e é justamente na corrente de gases com temperaturas superiores a 1000 K que os resíduos objetos do co-processamento são introduzidos na base da torre de ciclones para serem co-processados. Desde que haja a devida micronização destes resíduos, de maneira a possibilitar seu rápido aquecimento, bem como a mistura eficiente com a atmosfera oxidante ali existente, ou seja, condições boas de combustão, serão menores as possibilidades de formação de produtos de combustão incompleta. Isto também contribui para a minimizar a formação de fuligem, portadora de macro moléculas de carbono, bem como para impedir que haja condições para que ocorram as reações de condensação, caso tenham existido nos primeiros momentos da operação a formação de moléculas, as quais poderão gerar precursores para as reações de condensação e PCDD/PCDF diretamente pela degradação dessas macromoléculas. A melhor micronização também contribui para a destruição de precursores, dioxinas e furanos caso o resíduo já possua esses componentes.

Para minimizar as condições de formação de PCDD e PCDF, a ausência de cloro no combustível e no resíduo, bem como nas matérias-primas utilizadas no processo de produção é condição suficiente. Quando existe material contendo cloro ele pode servir como doador para as reações de cloração de dioxinas e

furanos menos clorada. Entretanto, o ambiente em que se insere esta operação de co-processamento é muito alcalino devido a presença intensiva de cal, o qual reage prontamente com HCl, a forma química com que o cloro inorgânico se apresenta nesse ambiente, sendo neutralizado por ele. Isso pode tornar a formação de dioxinas e furanos menor num processo de produção de clínquer, permitindo que as emissões desses compostos fiquem enquadradas dentro dos limites estabelecidos por normas existentes em outros países.

A introdução de resíduos a serem co-processados na base da torre de ciclones pode parecer conveniente para a indústria que opera o forno, mas apresenta alguns inconvenientes. Mesmo existindo ali condições favoráveis de destruição de compostos orgânicos aromáticos, dioxinas e furanos, há também lá a possibilidade da formação de novas moléculas aromáticas e de fuligem, levando a formação de PCDD e PCDF. A introdução de resíduos junto à chama principal do forno parece ser uma opção melhor, pois há uma maior temperatura e por um tempo mais longo, dando tempo à destruição de possíveis precursores.

7.2 Propostas Para Trabalhos Futuros

Este trabalho pode ter continuidade a partir do cálculo preciso dos valores do Fator de Arrhenius e da energia de ativação para diversas reações de formação de dioxinas e furanos, bem como das reações de decomposição. Com base nesses dados, pode-se criar uma rotina de procedimentos que vise obter a previsibilidade da formação e da quantidade dessa formação de dioxinas e furanos, tendo como dados de entrada outros parâmetros como temperatura e concentrações de cloro, oxigênio, fuligem e moléculas precursoras na corrente dos gases de combustão. Essa rotina poderá permitir um melhor acompanhamento do processo de incineração de resíduos, não só pelas indústrias de cimento, mas também por aquelas que incineram produtos organoclorados ou contenedores de cloro, além dos incineradores de resíduos urbanos.

Verificar a possibilidade de formação de PCDD e PCDF pela criação de um modelo matemático que inclua as diversas variáveis de reações. Existem já disponíveis no mercado pacotes de softwares para modelamento de equilíbrio químico e termodinâmico que podem servir de ferramentas poderosas para esse fim.

Finalmente, há que se fazer um levantamento prático das emissões de dioxinas e furanos em indústrias de cimento e outras que incineram resíduos. A análise de dioxinas e furanos não é trivial nem barata, mas num trabalho de pesquisa, onde exista a disponibilidade de laboratórios equipados com cromatógrafos e espectrofotômetros de massa de alta resolução, além de patrocínio de terceiros interessados, esse trabalho pode tornar-se menos oneroso e gerar dados que podem inclusive alterar a legislação existente, ou endoçá-las com dados concretos.



Referência Bibliográficas

Addink, R., Govers, H. e Olie, K. – Kinetics Of Formations of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash – Chemosphere, vol. 31, n 6, pp. 3549-3552, 1995

Altwicker, E. – Formation of PCDD/F inmunicipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies – Journal of Hazardous Material, vol. 47, pp. 137-161, 1996

Araújo, S. e Silva, R. J. – Dioxin and Furan Formation and Destruction in Rotary Kiln Used in Waste Co-Processing - 8th Brasilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – Porto Alegre, Brasil, 2000

Bechtler, R; Stieglitz, L.; Roth, W.; Zwick, G.Will, R.; Hedwig, K. – Influence of Elemental Sulfur on The De-Novo-Synthesis of Organochlorine Compounds From Residual Carbons on Fly Ash – Chemosphere, Vol. 37, n º 9-12, pp. 2261-2278, 1998.

Behrooz, S. e Altwicker, E. – Rapid Formation Of Polychlorinared Dioxin/Furan During The Heterogeneous Combustion Of 1,2-Dichlorobenzene And 2,4-Dichlorophenol Chemosphere, vol. 32, n º 1, pp.133-144, 1996

Buekens, A.; Cornelis, E.; Huang, H.; Dewettinck, T – Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes - Chemosphere, vol. 40, nos., pp 1021-1024, 2000

Buekens, A.; Stieglitz, L.; Huang, H.; Cornelis, E.; - Formation of Dioxin In Industrial Combustors and Pyrometallurgical Plants – Environmental Engineering Science vol. 15, n. 1, pp. 29-36, 1998

Cains, W; Eduljee, G - Prediction Of PCDD And PCDF Emission From Municipal Solid Waste Incinerators - Chemosphere, vol. 34 n º 1, pp. 51-99, 1997.

Chang, M. B.; Huang, T. F. – The effects of temperature and oxygen Content on PCDD/PCDFs formation in MSW fly ash - Chemosphere, vol. 40 n º , pp. 159-164, 2000

Collina, E.; Lasagni, M.; Pitea, D.; Stieglitz, L.; Keil, B.; 1995 - Degradation of Octachlorodibenzeno-p-dioxin Spiked on Fly Ash: Kinetics and Mechanism – Enviromental Science Technology, 1995, 29, 577-585.

Douben, P.E.T. (1997) PCDD/F emissions to atmosphere in the UK and future trends. Chemosphere 34 1181-1189.

Duarte, V. C., - Estudo da Transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento Utilizando o Método de Elementos Finitos – EFEI , 1999.

EPA - Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Dioxins And

Furans -454/R-97-003 – Office of Air Quality Planning And Standards USEPA, May-1997

Faria, H. – Benefícios Econômicos da Gestão Ambiental- Dissertação de Mestrado – EFEI, 2000

Fiedler, H. – Sources of PCDD/PCDF and Impact on the environment – Chemosphere, vol. 32, n. 1, pp.55-64, 1996

Fiedler, H.- Thermal Formation of PCDD/PCDF: A survey – Environmental Engineering Science, vol.15, n. 1, 1998

Gullett, B.; & Seeker, R.; 1997 – EPA – Dioxin and Furan Formformation, Control And Monitoring, ICCR Meeting.

Gullett, B.; & Raughnathan, K. – Observations on the effect of process parameters on Dioxin/Furan formation in MSW and coal systems– Chemosphere, vol. 34, nos. 5-7, pp 1027-1032, 1997.

Hell, K., Altwicker, E., Stieglitz, L; Addink, R.; - Comparation of 2,4,6-trichlorophenol conversion to PCDD/PCDF on MSWI-fly ash and a model fly ash - Chemosphere, vol. 40, nos -, pp 995-1001, 2000

Huang, H.; Buekens, A. – Chemical kinetic modeling of PCDD formation from chlorophenol catalised by incinerator fly ash - Chemosphere, vol. 41, nos -, pp 943-951, 2000

Huang, H.; Buekens, A. – De novo synthesis of PCDD and PCDF: proposal of a mechanist scheme – The science of the total environmental, n. 193, pp. 121-141, 1996

Huang, H.; Buekens, A. – On the Mechanisms of Dioxin Formation in C combustion Processes - Chemosphere, vol. 31, n 9 -, pp 4099-4117, 1995

Husinger, H.; Kreisz, S. Vogg, H.; - Formation of Chlorinated Aromatic Compounds in raw gas of waste incinerator plants - Chemosphere, Vol 34, N ° 5-7, pp 1033-1043, 1997

Ismo, H.; Kari, T.; Juhani, R. – Formation of Chlorinated Compounds Catalyzed by Copper and Iron – Chemosphere, Vol 34, N ° 12, pp 2649-2662, 1997

Kanters, J. & Louw, R. – Thermal and Catalyzed Halogenation in Combustionreactions - Chemosphere, Vol 32, N ° 1, pp 89-97, 1996

Kreith, F. - Handbook of Solid Waste Management – Ed. McGraw Hill – 1994

Kyle Steenland, Laurie Piacitelli, James Deddens, Marilyn Fingerhut, Lih Ing Chang - Cancer, Heart Disease, and Diabetes in Workers Exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin - Journal of the National Cancer Institute, Vol. 91, No. 9, 779-786, May 5, 1999

Landi, M. T. et Ali. - 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin Plasma Levels in Seveso 20 Years After the Accident – Environmental Health Perspectives –Vol. 106, N. 5, May, 1998.

Lenoir, D.; Wehrmeier; Schramm; Kaune; Zimmermann; Taylor; Sidhu; - Thermal formation of PCDD/PCDF: Investigations on relevant pathway – Environmental Engineering Science – Vol 15, n. 1, 1998

Maganha, M.; et. al. – O Co-Processamento como Auternativa de destruição de Resíduos – Anais do 4º Congresso Brasileiro de Cimento – No. 1996, Vol. 2 – pp. 431-446

Mohr, K.; Nonn, Ch.; Jager, J. – Behaviour Of PCDD/PCDF Under Pyrolysis Conditions - Chemosphere Vol. 34, n º 5-7, pp. 1053-1064

Mohr, K.; Nonn, Ch.; Kolenda, J. Gass, H.; Menke, D.; Jager, J. – Innovations In Continuous measuring Methods For The Determination Of PCDD/PCDF In Stack Gas In Incinerator And Thermal Processes - Chemosphere, Vol. 37, n º 9-12, pp. 2409-2424, 1998.

Ogawa, Hiroshi et. Ali. – Dioxin Reduction By Sulfur Component Addition - Chemosphere, Vol. 32, n º 1, pp. 151-157, 1996.

Oliveira Filho, Dr. – Sociedade Brasileira de Dermatologia
jayme.tez@saudetotal.com.br

Bertazzi, P. A.; Zocchetti, C.; Guercilena, S.; Consonni, D.; Tironi, A.; Landi, M. T.; and Pesatori, A. C. - Dioxin Update from Seveso – Epidemiology n. 8, pp. 646-652, 1997

Richardson, M.– EPA 1995 – Recycling or Disposal of Hazardous Waste Combustion in Cement Kiln – Na Introducion to Policy and Legal Inssues Associated With Burning Hazardous Waste in Cement Kiln.

Ritter, E. R.; Bozzelli, J. W. – Pathway to Chlorinated DD and Dioxinas e furanos from partial oxidation of chlorinated aromatics by OH radicals: thermodinâmico and kinetic insights – Combustion Science and technology, vol. 101, pp. 153-169, 1994

Saito, N.; & Fuwa, A. - Prediction for thermodinamic function of dioxins for gas phase using semi-empirical molecular orbital method with PM3 Hamiltonian - Chemosphere, vol. 40, nos -, pp 131-145, 2000

Silva, R. J. – Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland – Tese de Doutorado – FEM, UNICAMP, 1994

Silva, R.J; , Rossi, L; e Nebra, S – Uso de Energia e Controle de Poluentes – Revista Brasil Mineral n º 136, 46-52, 1995

Schreiber, R. J.; P.E., Evers, J.; Winders, W. – Dioxin Emissions And Cement Kiln Operations – Organohalogen Compounds, vol. 23, 1995.

Stieglitz, L. – Selected topics on the de novo synthesis os PCDD/PCDF on fly ash – Environmental Engineering Science- vol.15, n. 1, 1998

Stieglitz, L.; Bautz, H.; Roth, W.; Zwick, G. – Investigation of Precursors Reaction in De-Novo-Ssyntesis of PCDD/PCDF on Fly Ash – Chemosphere, Vol. 34 n. 5-7, pp 1083-1090, 1997

Tolentino, M. e Rocha Filho, R. C.; A Química No Efeito Estufa – Química Nova na Escola n º 8, Novembro 1998

Ueno, Hiroyuki; Iwasaki, Yoshiharu; Tatsuichi, Sukehisa; Soufuku, Masataka; 1997 – Destruction of Chlorofluorocarbons in Cement Kiln Journal of Air and Waste Management Association – 47:1220-1223.

Wang, H.; & Frenkflash, M. – A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatic Formation in Laminar Premixed Acetylene And Ethylene Flames – Combustion And Flames, vol. 110, pp. 173-221, 1997.

Weber, R.; Hagenmaier, H. – Mechanism of the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin and Dibenzofurans frm Chlorophenols in gas Phase Reaction – Chemosphere vol. 38, n. 3, pp. 529-549, 1999a.

Weber, R.; Hagenmaier, H. – PCDD/PCDF Formation In Fluidized Bed Incinerator – Chemosphere vol. 38, n. 11, pp. 2643-2654, 1999b.

Wirts, M.; Lorenz, W.; Bahadir, M. – Does co-combustion of PVC and other plastics lead to enhanced formation of PCDD/PCDF? - Chemosphere, vol. 37 n º 8, pp. 1489-1500, 1998

Yazawa, A.; Nakazawa, S. Menad, N. – Thermodynamic evaluation on the formation of dioxins and furans in combustion gas - Chemosphere, vol. 39, n 14, pp. 2419-2432, 1999

Referências Adicionais

Grant, Garry - PPC Industries Longview, Tx. USA info@ppcesp.com

Paddock, Todd; 1989 – Dioxins and Furans: The Health Hazards – Academy os Natural Sciences – July, 1989 <http://www.acnatsci.org/erd/ea/diox32.html>

Richardson, Mark A. - Recycling or Disposal of Hazardous Waste Combustion in Cement Kilns – American Lung Association

Santi, M^a. Auxiliadora – O Emprego de Resíduos Como Combustíveis Complementares na Produção de Cimento, Na Perspectiva da Energia, da Sociedade e do Meio Ambiente – Dissertação de Mestrado; Unicamp, Faculdade de Engenharia Mecânica, 1997

Perry, R. & Green, D _ Perry's Chemical Engineering Handbook – 6th Edition, McGraw Hill, 1984

Smith, J. M., & Van Ness, H. C. – Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics – 4th Edition, McGraw Hill, 1987

Sandler, S. I. – Chemical And Engineering Thermodinamics – 2nd Edition, JohnWiley & Sons, Inc. 1989

Sherev, R.N. – Indústria de Processos Químicos – 4^ª ED, Ed. Guanabara Dois – 1980.

Anexo I

Legislação

- **Resolução CONAMA n º. 264/1999**
- **Deliberação Normativa COPAM n º. 11/1986**
- **Deliberação Normativa COPAM n º. 01/1992**
- **Deliberação Normativa COPAM n º. 26/1998**



.MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA

RESOLUÇÃO N° 264, DE 26 DE AGOSTO DE 1999.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990, alterado pelo Decreto nº 2.120, de 13 de janeiro de 1997, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando a necessidade de serem definidos procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento, resolve:

Capítulo I

Das Disposições Gerais

Art. 1º Esta Resolução aplica-se ao licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos, excetuando-se os resíduos: domiciliares brutos, os resíduos de serviços de saúde, os radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins.

Art. 2º O co-processamento de resíduos deverá atender aos critérios técnicos fixados nesta Resolução, complementados, sempre que necessário, pelos Órgãos Ambientais competentes, de modo a atender as peculiaridades regionais e locais.

Art. 3º As solicitações de licença para o co-processamento de resíduos em fábricas de cimento já instaladas somente serão analisadas se essas estiverem devidamente licenciadas e ambientalmente regularizadas.

Art. 4º A quantidade de resíduo gerado e/ou estocado, deverá ser suficiente para justificar sua utilização como substituto parcial de matéria prima e/ou de combustível, no sistema forno de produção de clínquer, após a realização e aprovação do Teste de Queima.

Art. 5º O co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer deverá ser feito de modo a garantir a manutenção da qualidade ambiental, evitar danos e riscos à saúde e atender aos padrões de emissão fixados nesta Resolução.

Art. 6º O produto final (cimento) resultante da utilização de resíduos no co-processamento em fornos de clínquer, não deverá agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

Art. 7º Os clínqueres e cimentos importados deverão obedecer ao disposto no *caput* do art. 5º e no inciso VIII do art. 15, desta Resolução.

Capítulo II

Dos Procedimentos

Seção I

Dos Critérios Básicos para a Utilização de Resíduos

Art. 8º São considerados, para fins de co-processamento em fornos de produção de clínquer, resíduos passíveis de serem utilizados como substituto de matéria prima e ou de combustível, desde que as condições do processo assegurem o atendimento às exigências técnicas e aos parâmetros fixados na presente Resolução, comprovados a partir dos resultados práticos do plano do Teste de Queima proposto.

§ 1º O resíduo pode ser utilizado como substituto matéria-prima desde que apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer, incluindo neste caso os materiais mineralizadores e/ou fundentes.

§ 2º O resíduo pode ser utilizado como substituto de combustível, para fins de reaproveitamento de energia, desde que o ganho de energia seja comprovado.

Seção II

Do Licenciamento Ambiental

Art. 9º As Licenças Prévia, de Instalação e de Operação para o co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer serão requeridas previamente aos Órgãos Ambientais competentes, obedecendo os critérios e procedimentos fixados na legislação vigente.

§ 1º Para as fontes novas, poderão ser emitidas Licenças Prévias, de Instalação e Licença de Operação que englobem conjuntamente as atividades de produção de cimento e o co-processamento de resíduos nos fornos de produção de clínquer.

§ 2º Para as fontes existentes, já licenciadas para a produção de cimento, o licenciamento ambiental específico para o co-processamento somente será concedido quando a unidade industrial, onde se localizar o forno de clínquer, tiver executado todas as medidas de controle previstas na sua Licença de Operação.

§ 3º O processo de licenciamento será tecnicamente fundamentado com base nos estudos a seguir relacionados, que serão apresentados pelo interessado:

- I - Estudo de Viabilidade de Queima – EVQ;
- II - Plano de Teste em Branco;
- III - Relatório de Teste Branco;
- IV - Plano de Teste de Queima – PTQ;
- V - Relatório de Teste de Queima; e
- VI - Análise de Risco.

Seção III

Do Estudo de Viabilidade de Queima - EVQ

Art. 10. O EVQ será apresentado ao Órgão Ambiental devendo conter, no mínimo, as seguintes informações:

- I - dados referentes à fábrica de cimento (nome, endereço, situação com relação ao licenciamento ambiental);
- II - objetivo da utilização do(s) resíduo(s); e
- III - dados do(s) resíduo(s);

a) descrição sucinta do processo gerador do resíduo e fluxograma simplificado com a indicação do ponto de geração do mesmo;

b) caracterização quali-quantitativa dos resíduos contendo:

1. estado físico do(s) resíduo(s);

2. quantidade gerada e estocada;

3. poder calorífico inferior;

4. viscosidade, no caso de líquidos;

5. composição provável do(s) resíduo(s);

6. teor de metais pesados, cloro total, cloretos e enxofre;

7. teor de cinzas e umidade;

8. classificação do(s) resíduo(s), conforme a Norma ABNT – NBR 10.004;

e

9. descrição do sistema de armazenamento de resíduo(s);

IV - descrição do processo/equipamentos, incluindo:

a) descrição do processo de produção inerente ao forno e fluxograma do processo produtivo com indicação dos pontos de alimentação (matéria-prima e combustível), bem como perfil de temperaturas;

b) características e especificações dos equipamentos utilizados na produção de clínquer;

c) lay-out dos equipamentos;

d) descrição do sistema proposto de alimentação de resíduos;

e) forno selecionado para a queima de resíduos;

f) tempo de residência para gases e sólidos, com memória de cálculo;

g) características e especificações dos equipamentos que serão modificados ou adicionados em relação aos inicialmente existentes; e

h) desenho esquemático incluindo modificações, com indicação dos pontos de amostragem e parâmetros a serem monitorados.

V – em relação à matéria-prima:

a) relação das matérias-primas empregadas na produção do clínquer e suas características físico-químicas;

b) descrição dos sistemas de alimentação e homogeneização da matéria-prima;

c) taxa de alimentação (t/h); e

d) descrição do processo de realimentação/descarte do particulado retido nos equipamentos de controle da poluição atmosférica.

VI – em relação ao combustível:

a) caracterização dos combustíveis (tipo, poder calorífico inferior e teor de enxofre) e consumo (t/h); e

b) descrição dos sistemas de alimentação de combustíveis, bem como indicação da proporção dos combustíveis nos queimadores primário e secundário.

VII – em relação aos equipamentos de controle de poluição -ECP:

a) descrição dos ECPs para efluentes gasosos;

- b) descrição do sistema de monitoramento das emissões gasosas; e
- c) descrição dos procedimentos de amostragem e monitoramento, incluindo freqüência e listagem de todos os parâmetros monitorados.

VIII - outras informações que forem consideradas necessárias.

Seção IV

Do Teste em Branco

Art. 11. Após a aprovação do Estudo de Viabilidade de Queima - EVQ, o Órgão Ambiental analisará o Plano de Teste em Branco e aprovará a realização do Teste em Branco visando avaliar o desempenho ambiental da fábrica de cimento sem o co-processamento de resíduos.

Art. 12. Previamente à realização do Teste em Branco, a empresa interessada apresentará para aprovação do Órgão Ambiental, o Plano de Teste em Branco, contemplando os requisitos mínimos para execução do teste, abrangendo os seguintes itens:

I - período previsto para a realização do Teste em Branco, com o acompanhamento por parte dos técnicos do Órgão Ambiental;

II - descrição e eficiência dos equipamentos de controle de poluição atmosférica;

III - descrição do plano de automonitoramento do processo: contemplando dentre outros a localização dos pontos de amostragem, parâmetros amostrados nestes pontos, periodicidade das amostragens;

IV - metodologias de coleta de amostra e de análise a serem empregadas, com os respectivos limites de detecção. as coletas devem ser feitas em triplicata, sendo o tempo mínimo de coleta para material particulado de duas horas;

V - capacidade de operação da unidade durante o teste: a planta deve operar na capacidade prevista para o co-processamento, a qual deve ser mantida enquanto durar o Teste em Branco e, posteriormente, os de queima do resíduo, com uma variação aceitável de até dez por cento;

VI - parâmetros operacionais que serão monitorados no processo: inclui taxas de alimentação (de combustível, de matérias-primas e de material particulado recirculado), equipamentos de controle operacional, com os respectivos limites de detecção (monitores contínuos de pressão e temperatura do sistema forno e temperatura na entrada dos equipamentos de controle de poluição atmosférica, emissões de CO e O₂);

VII - avaliação das emissões atmosféricas para os seguintes parâmetros: material particulado, SO_x, NO_x, HCl/Cl₂, HF e elementos e substâncias inorgânicas listadas nos arts. 28, 29 e 30 desta Resolução; e

VIII - análise quali-quantitativa dos elementos e substâncias inorgânicas presentes no pó retido no equipamento de controle de poluição.

Art. 13. Após a realização do Teste em Branco, a empresa apresentará ao Órgão Ambiental o relatório conclusivo do teste, contemplando a verificação dos itens previstos no Plano de Teste em Branco.

Parágrafo único. A aprovação do Teste em Branco significa que a instalação atende às exigências do Órgão Ambiental, estando, apta a apresentar um Plano de Teste de Queima - PTQ. não estando a empresa autorizada a queimar resíduos e nem mesmo a submeter-se a Testes de Queima.

Art. 14. Caso a instalação não atenda às exigências previstas no Teste em Branco, fica proibida a queima de qualquer resíduo.

Seção V

Do Plano do Teste de Queima - PTQ

Art. 15. Devem constar no conteúdo do Plano:

I - o objetivo do teste;

II - fluxogramas do processo produtivo, com indicação dos pontos de alimentação, descrição e capacidade dos sistemas de alimentação (matéria-prima, combustível e resíduo), bem como o perfil de temperaturas do sistema;

III - descrição dos equipamentos do sistema forno:

- a) nomes dos fabricantes;
- b) tipos e descrição dos componentes do sistema; e
- c) capacidade máxima de projeto e capacidade nominal;

IV - descrição de cada corrente de alimentação:

- a) matérias-primas:
 - 1. relação das matérias-primas;
 - 2. características físico-químicas;
 - 3. composições básicas, constando teores de matéria orgânica e cinzas; e
 - 4. taxas de alimentação
- b) resíduo:
 - 1. origem, quantidade gerada e estocada;
 - 2. poder calorífico inferior, composição provável, composição elementar e identificação e quantificação das substâncias eventualmente presentes, avaliadas com base no processo gerador do resíduo e que constem das listagens quatro e cinco e seis da NBR-10004 da ABNT;
 - 3. taxa de alimentação pretendida;
 - 4. teores de metais;
 - 5. teores de cloro total/cloreto;
 - 6. teores de fluoretos, enxofre, cinzas e umidade;
 - 7. seleção dos "Principais Compostos Orgânicos Perigosos - PCOPs"; e
 - 8. descrição dos procedimentos de mistura de resíduos anteriores à queima.
- c) combustíveis:
 - 1. tipo;
 - 2. Poder Calorífico Inferior – PCI;
 - 3. teores de enxofre, cinzas e umidade; e
 - 4. consumo (massa/tempo).

V - condições operacionais propostas para o Teste de Queima, incluindo tempo de residência para gases e sólidos, com memórias de cálculo;

- a) para o caso da alimentação de resíduos em ponto que não seja a extremidade de temperatura mais elevada do forno rotativo, deverá ser demonstrado que haverá condições adequadas e suficientes de tempo de residência, temperatura e concentração de O₂, no percurso dos gases, a partir do ponto de alimentação

do resíduo, para garantir o nível de eficiência de destruição do(s) PCOP(s) definido(s);

b) para a alimentação de resíduos em regime de batelada (em latões, bombonas, pacotes, ou sem cominuição prévia de quantidades maiores – como, possivelmente, no caso de pneus), o volume de cada batelada e a freqüência de suas alimentações deverão ser estabelecidos de modo a garantir que a rápida volatilização dos compostos introduzidos no sistema não promova reduções das concentrações de O₂, abaixo das quais seja comprometida a eficiência do processo de destruição térmica destes compostos.

VI - descrição do sistema de controle de emissões atmosféricas, de seus equipamentos e de suas condições operacionais;

VII - descrição do destino final dos resíduos gerados no sistema de controle de emissões atmosféricas: no caso de existirem etapas de tratamento deste sistema que gerem efluentes líquidos, descrever seus equipamentos e operações, seus parâmetros e condições operacionais e sua proposta de monitoramento para sistemas de tratamento destes efluentes. O mesmo se aplica para os efluentes líquidos gerados em operações de limpeza de pisos e equipamentos, bem como as águas pluviais contaminadas;

VIII - descrição do sistema de análise e controle de qualidade do clínquer, sob o ponto de vista ambiental;

IX - descrição e desenhos esquemáticos de localização de todos os pontos de medição e coleta de amostras para monitoramento da unidade e dos sistemas de controle de emissões e descrição dos sistemas de gerenciamento destes dados;

X - lista de parâmetros a serem monitorados na operação do sistema forno, em todas as etapas do co-processamento, relacionando equipamentos utilizados no monitoramento;

XI - lista de parâmetros a serem monitorados em todas as etapas do processo, incluindo, entre outros, metodologias e equipamentos de coleta e análises, seus limites de detecção, freqüências de coletas de dados de amostragem e de medições para: combustíveis, matérias-primas, resíduo e correntes de reciclo e de descarte (material particulado, resíduos sólidos gerados, efluentes gasosos e efluentes líquidos);

XII - descrição do sistema de intertravamento, das condições em que ocorrem a interrupção e a retomada da alimentação dos resíduos;

XIII - estimativa dos níveis de emissão resultantes da adoção da taxa de alimentação pretendida, com base no balanço de massa, contemplando os dados de entrada (matéria-prima, combustível, resíduo e reciclos.) e de saída (clínquer, gases da exaustão, material particulado retido no ECP e particulado nos gases emitidos para atmosfera.);

XIV - cronograma do teste de queima;

XV - identificação dos técnicos envolvidos no teste, incluindo responsabilidades e qualificações, sendo que todos os documentos apresentados deverão ser devidamente assinados por profissional habilitado, indicando o número do registro no Conselho de Classe Profissional.

Art. 16. Após a aprovação do PTQ o interessado fixará a data para o Teste de Queima, em comum acordo com o Órgão Ambiental, que acompanhará todas as operações do teste, bem como o controle e inspeção para a liberação dos lotes de resíduos e o transporte destes lotes .

Art. 17. Os resíduos não poderão ter sua composição e suas concentrações de contaminantes alteradas, seja por acréscimo ou substituição de resíduo e / ou

contaminante, quando for o caso, novos EVQ e PTQ, relativos à nova condição, deverão ser elaborados.

Art. 18. Poderá ser prevista a realização de um "pré-teste de queima", que deverá ser aprovado pelo Órgão Ambiental, a fim de que sejam feitos os ajustes necessários referentes às condições de alimentação dos resíduos a serem testados.

Art. 19. Ao término do período solicitado para o pré-teste, o Órgão Ambiental deverá ser comunicado quanto a eventuais alterações no Plano de Teste de Queima.

Seção VI

Do Teste de Queima

Art. 20. No início do Teste de Queima deverá ser testado o sistema de intertravamento para interromper automaticamente a alimentação de resíduos.

Art. 21. Durante o Teste de Queima, a instalação deverá operar nas mesmas condições operacionais verificadas durante o Teste em Branco, conforme o inciso V do art. 12.

Art. 22. Deverão ser amostrados no efluente gasoso, os mesmos poluentes avaliados no Teste em Branco, além dos Principais Compostos Orgânicos Perigosos-PCOPs -.

Art. 23. As coletas deverão ser realizadas em triplicadas. O tempo mínimo de coleta para o material particulado de duas horas, e os limites de emissão para efluentes gasosos, de acordo com os arts. 28, 29 e 30 desta Resolução.

Art. 24. São condições prévias para o Teste de Queima:

I - ter o Plano de Teste de Queima aprovado pelo Órgão Ambiental competente;

II - o Teste de Queima não deverá apresentar risco significativo de qualquer natureza à saúde pública e ao meio ambiente;

III - ter instalados, calibrados e em condição de funcionamento, pelo menos, os seguintes monitores contínuos e seus registradores: CO, O₂, temperatura e pressão do sistema forno, taxa de alimentação do resíduo e parâmetros operacionais dos ECPs;

IV - ter instalado e em condição de funcionamento um sistema de intertravamento para interromper automaticamente a alimentação de resíduos, nos seguintes casos:

a) emissão dos poluentes monitorados continuamente, acima dos limites previstos nesta Resolução;

b) queda da temperatura normal de operação;

c) pressão positiva no forno;

d) falta de energia elétrica ou queda brusca de tensão;

e) queda do teor de O₂ no sistema;

f) mau funcionamento dos monitores e registradores de temperatura, O₂, CO ou THC e interrupção do funcionamento do ECP; ou

g) temperatura da entrada do precipitador eletrostático superior a duzentos graus celsius.

V - ter instalado e em funcionamento um sistema de alimentação do resíduo, em condições de segurança e operacionalidade.

Seção VII

Dos Critérios para Seleção dos Principais Compostos Orgânicos Perigosos" - PCOPs

Art. 25. A seleção dos PCOPs deverá ser baseada no grau de dificuldade de destruição de constituintes orgânicos do resíduo, sua toxicidade e concentração no resíduo.

Art. 26. A Eficiência de Destrução e Remoção-EDR dos PCOPs, deverá ser de no mínimo, noventa e nove, noventa e nove por cento.

Art. 27. Para confirmação do EDR, a taxa de alimentação do(s) PCOP(s) selecionado(s) deverá ser compatível com os limites de detecção dos métodos de amostragem e análises das emissões atmosféricas.

Seção VIII

Dos Limites de Emissão

Art. 28. O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deverá observar os limites máximos de emissão atmosférica, fixados na Tabela 01, respeitando o seguinte:

I - as emissões máximas dos fornos de clínquer destinados ao co-processamento, tanto no Teste em Branco quanto no Teste de Queima, não deverão ultrapassar os Limites Máximos de Emissão constantes da Tabela 01.

II - O limite de 100 ppmv poderá ser exercido desde que os valores medidos de THC não excedam a 20 ppmv, em termos de média horária e que não seja ultrapassado o limite superior de CO de 500 ppmv, corrigido a sete por cento de O₂ (base seca), em qualquer instante; e

III – O limite de CO para o intertravamento da alimentação de resíduo, será fixado a partir dos Testes de Queima estabelecidos com base nas médias horárias e corrigidas continuamente a sete por cento de O₂ (gás base seca).

Tabela 01 - Limites Máximos de Emissão

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCL	1,8kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppmv , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn +Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

* As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder a 100 ppmv em termo de média horária.

Art. 29. Os limites de emissão dos poluentes poderão ser mais restritivos, a critério do Órgão Ambiental local, em função dos seguintes fatores:

I - capacidade de dispersão atmosférica dos poluentes, considerando as variações climáticas e de relevo locais; ou

II - a intensidade de ocupação industrial e os valores de qualidade de ar da região .

Art. 30. Os limites de emissão para os parâmetros SOx e NOx deverão ser fixados pelos Órgãos Ambientais competentes considerando as peculiaridades regionais.

Seção IX

Do Monitoramento Ambiental

Art. 31. Os relatórios de auto-monitoramento serão encaminhados ao Órgão Ambiental competente de acordo com a freqüência solicitada.

Art. 32. A taxa de alimentação do resíduo, definida no Teste de Queima, deve ser controlada através de avaliação sistemática do monitoramento das emissões provenientes dos fornos de produção de clínquer que utilizam resíduos, bem como da qualidade ambiental na área de influência do empreendimento.

Art. 33. Deverão ser monitorados de forma contínua os seguintes parâmetros: pressão interna, temperatura dos gases do sistema forno e na entrada do precipitador eletrostático, vazão de alimentação do resíduo, material particulado (através de opacímetro), O₂, CO, NOx e / ou THC quando necessário.

Art. 34. Deverão ser monitoradas, de forma não contínua, os seguintes parâmetros: SOx, PCOPs, HCl/Cl₂, HF, elementos e substâncias inorgânicas listados nos arts. 28, 29 e 30 desta Resolução.

Art. 35. O monitoramento de quaisquer outros poluentes com potencial de emissão poderá ser exigido, a critério do Órgão Ambiental competente.

Art. 36. O controle das características dos resíduos deverá ser feito através de amostragem não contínua, fundamentado na análise dos seguintes parâmetros: PCOPs, elementos e substâncias inorgânicas, enxofre, flúor, série nitrogenada e cloro.

Art. 37. O monitoramento dos efluentes líquidos deverá obedecer os parâmetros fixados na legislação pertinente.

Art. 38. O monitoramento ambiental da área de entorno deverá ser definido caso a caso, com base na avaliação de riscos à saúde humana, ao meio ambiente e os decorrentes de emissões não acidentais.

Seção X

Das Unidades de Mistura e pré-condicionamento de resíduos

Art. 39. As Unidades de Mistura e Pré-condicionamento de Resíduos são passíveis de licenciamento pelo Órgão Ambiental competente e, para tanto, deverão apresentar as seguintes informações:

I - nome (razão social), endereço e localização da instalação;

II - descrição dos principais produtos ou serviços prestados;

III - planta, em escala, mostrando a localização das áreas de recepção, laboratórios, estocagem, manuseio e/ou disposição de resíduos, bem como os locais destinados a futuras áreas de manuseio, estocagem e disposição;

IV - descrição dos procedimentos de recepção, amostragem e análises, estocagem, manuseio e disposição de resíduos gerados;

V - caracterização e classificação dos resíduos recebidos, quantificação de cada resíduo e uma descrição geral dos procedimentos para cada um;

VI - laudos de análises químicas e físicas de cada resíduo e cópia do plano de análise, os quais deverão estar devidamente assinados por técnico responsável;

VII - descrição dos procedimentos e equipamentos de segurança;

VIII - plano de contingência;

IX - descrição dos procedimentos, estruturas ou equipamentos a serem usados na unidade para prevenir:

- a) riscos em operações de descarregamento;
- b) vazamentos das áreas de manuseio de resíduos perigosos para áreas adjacentes ou para meio ambiente;
- c) riscos de enchentes;
- d) efeitos ocasionados pelas falhas nos equipamentos e interrupção de fornecimento de energia elétrica;
- e) exposição indevida de pessoas aos resíduos sólidos; e
- f) liberação de gases para o ambiente.

X - descrição das medidas para prevenção de ignição acidental ou reações de resíduos inflamáveis, reativos ou incompatíveis;

XI - descrição do transporte interno de resíduos, inclusive com indicação em planta das vias de tráfego interno;

XII - plano de encerramento das atividades e, se aplicável, de pós-encerramento; e

XIII - projetos dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos, se aplicável.

Art. 40. O responsável pela unidade deverá registrar toda anormalidade envolvendo derramamento ou vazamento de resíduos, bem como fornecer, a critério do Órgão Ambiental competente, estudo para avaliação de eventuais danos ocorridos ao meio ambiente.

Art. 41. O recebimento de resíduos deverá ser documentado, através de registros que serão disponibilizados para o Órgão Ambiental competente.

Seção XI

Do Plano de Treinamento de Pessoal

Art. 42. O pessoal envolvido com a operação das unidades de mistura, pré-condicionamento e co-processamento de resíduos deverá receber periodicamente treinamento específico com relação ao processo, manuseio e utilização de resíduos, bem como sobre procedimentos para situações emergenciais e anormais durante o processo.

Seção XII

Dos Procedimento para Controle de Recebimento de Resíduos

Art. 43. Os resíduos a serem recebidos pela unidade de mistura e/ou pela instalação responsável por sua utilização deverão ser previamente analisados para determinação de suas propriedades físico-químicas e registro das seguintes informações:

I - a origem e a caracterização do resíduo;

II - métodos de amostragem e análise utilizados, com respectivos limites de detecção, de acordo com as normas vigentes;

III - os parâmetros analisados em cada resíduo; e

IV - incompatibilidade com outros resíduos.

Art. 44. As análises deverão ser repetidas, sempre que necessário, para assegurar a confiabilidade da caracterização do resíduo.

Seção XIII

Do Armazenamento de Resíduos e da Análise de Risco

Art. 45. Os resíduos deverão ser armazenados de acordo com os dispositivos legais vigentes.

Art. 46. O transporte de resíduos ou de mistura de resíduos para as unidades de co-processamento, deverá ser realizado de acordo com os dispositivos legais vigentes.

Art. 47. O Estudo de Análise de Risco integrará o processo de Licenciamento Ambiental e será realizado pelo empreendedor de acordo com os procedimentos e normas estabelecidas pelo Órgão Ambiental competente, contemplando avaliação dos riscos decorrentes tanto de emissões acidentais como de emissões não acidentais.

Seção XIV

Das Disposições Finais

Art. 48. Para os fins do disposto nesta Resolução, são adotadas as definições do Anexo I.

Art. 49. A presente Resolução deverá ser revisada num prazo máximo de três anos, contados a partir da sua publicação.

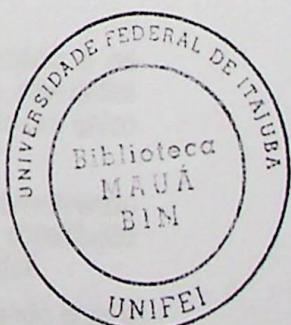
Art. 50. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

JOSÉ SARNEY FILHO

Presidente do Conselho

JOSÉ CARLOS CARVALHO

Secretário Executivo



Anexo I - DEFINIÇÕES

Clínquer: Componente básico do cimento, constituído principalmente de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico.

Combustível primário: Combustível alimentado pelo maçarico/queimador principal do forno na zona de combustão primária, sendo comumente utilizado carvão, óleo ou gás.

Combustível secundário: Combustível alimentado na zona de combustão secundária, podendo ser utilizado, além dos combustíveis primários, outros alternativos, como: casca de arroz e serragem, entre outros.

Co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer: Técnica de utilização de resíduos sólidos industriais a partir do processamento desses como substituto parcial de matéria-prima e / ou de combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento.

Equipamento de Controle de Poluição–ECP: Equipamentos destinados a controlar as emissões atmosféricas resultantes das operações industriais.

Estudo de Viabilidade de Queima–EQV: estudo teórico que visa avaliar a compatibilidade do resíduo a ser co-processado com as características operacionais do processo e os impactos ambientais decorrentes desta prática.

Farinha: Produto intermediário para a produção de clínquer, composto basicamente de carbonato de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro, obtidos a partir de matérias primas tais como, calcário, argila e outras.

Forno rotativo de produção de clínquer: Cilindro rotativo, inclinado e revestido internamente de material refratário, com chama interna, utilizado para converter basicamente compostos de cálcio, sílica, alumínio e ferro, proporcionalmente misturados, num produto final denominado clínquer.

Monitoramento Ambiental: Avaliação constante das emissões provenientes dos fornos de produção de clínquer que co-processam resíduos, bem como da qualidade ambiental na área de influência do empreendimento.

Plano do Teste de Queima–PTQ: Plano que contempla dados, cálculos e procedimentos relacionados com as operações de co-processamento propostas para o resíduo.

Pré-aquecedor: Região do sistema forno constituída por um conjunto de ciclones, onde a farinha é alimentada, sendo pré-aquecida e parcialmente calcinada pelo fluxo de gases quentes provenientes do forno rotativo, em contra corrente.

Pré-calcinador: Dispositivo secundário de queima onde ocorre uma pré-calcinação da matéria-prima.

Principais compostos orgânicos perigosos-PCOPs: Substâncias orgânicas perigosas de difícil destruição térmica.

Resíduos: Aqueles que se apresentem nos estados sólido, semi-sólido e os líquidos não passíveis de tratamento convencional, resultantes de atividades humanas. Fica também estabelecido que o termo resíduo compreende um único tipo de resíduo ou mistura de vários, para fins de co-processamento.

Sistema forno: Sistema composto por um conjunto de equipamentos envolvendo as etapas de aquecimento, calcinação e produção final de clínquer, constituído basicamente de forno rotativo, pré-aquecedor, pré-calcinador e resfriador.

Teste de Queima: Conjunto de medições realizadas na unidade operando com a alimentação de resíduos, para avaliar a compatibilidade das condições operacionais da instalação de produção de clínquer com o atendimento aos

limites de emissões definidos na presente Resolução e com as exigências técnicas fixadas pelo Órgão Ambiental.

Teste em Branco: Conjunto de medições realizadas no forno em funcionamento normal, operando sem a alimentação de resíduos, para avaliação das condições operacionais da Unidade de produção de clínquer e do atendimento às exigências técnicas fixadas pelo Órgão Ambiental.

Unidades de Mistura e pré-condicionamento de resíduos: Unidades onde se realiza o preparo e/ou mistura de resíduos diversos, resultando num produto com determinadas características, para serem utilizados no co-processamento.

Zona de combustão primária: Região do forno rotativo onde ocorre a queima do combustível primário, de forma a proporcionar a temperatura do material em clinquerização, na ordem de 1400°C-1500°C.

Zona de combustão secundária: Região do sistema forno onde ocorre a queima do combustível secundário, na faixa de temperatura da ordem de 850°C a 1200°C, objetivando a pré-calcinação.

Zona de Queima: Local do forno onde ocorrem as reações de clinquerização.

Deliberação Normativa Copam nº 11, de 16 de dezembro de 1986

Estabelece normas e padrões para emissões de poluentes na atmosfera e dá outras providências.

(Publicação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 10/01/1987)

A Comissão de Política Ambiental - COPAM, no uso das atribuições que lhe confere o Art. 5º, item 1, da Lei nº 7.772, de 08 de setembro de 1980, considerando a necessidade de reformular e complementar as normas e padrões para lançamentos de poluentes na atmosfera, resolve:

Art. 1º - Fica proibida a emissão de fumaça por parte de fontes de poluição estacionárias, com densidade colorimétrica superior ao padrão nº 1 da escala de Ringelmann, ou equivalente, salvo por:

I - um único período de 15 minutos por dia, para operação de aquecimento da fornalha;

II - um período de 3 minutos, consecutivos ou não, em qualquer período de 1 (uma) hora.

Parágrafo Único - Quando do aquecimento da fornalha, o período referido no Inciso II deste Artigo, já está incluído no período de 15 (quinze) minutos referido no Inciso I.

Art. 2º - Nenhum motor a óleo diesel poderá operar emitindo pelo cano de descarga, fumaça com densidade colorimétrica superior ao padrão nº 2 da escala de Ringelmann, ou equivalente, por mais de 5 (cinco) segundos consecutivos, exceto para partida a frio.

Art. 3º - O lançamento de efluentes provenientes da queima de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos deverá ser realizado através da chaminé.

Art. 4º - O armazenamento, manuseio e transporte de material fragmentado ou particulado deverá ser feito em silos adequadamente vedados, ou em outro sistema de controle de poluição do ar de eficiência igual ou superior, de modo a impedir o arraste, pela ação dos ventos, do respectivo material.

Art. 5º - Em áreas cujo uso preponderante for residencial ou comercial, ficará a critério da COPAM especificar o tipo de combustível a ser utilizado por novos equipamentos ou dispositivos de combustão.

Art. 6º - As substâncias odoríferas resultantes das fontes abaixo relacionadas, deverão ser incineradas em pós-queimadores, operando a uma temperatura mínima de 750°C (setecentos e cinquenta graus Celsius), em tempo de residência mínima de 0,5 (cinco décimos) segundos, ou por outro sistema de controle de poluentes, de eficiência igual ou superior:

- I. torrefação e resfriamento de café, amendoim, castanha de caju, cevada, e outros;
- II. autoclaves e digestores utilizados em aproveitamento de matéria-prima;
- III. estufas de secagem ou cura para peças pintadas, envernizadas ou litografadas;
- IV - oxidação de asfalto;
- V. defumação de carnes ou similares;
- VI. fontes de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas;
- VII. regeneração de borracha.

§ 1º. Quando as fontes enumeradas nos incisos deste artigo se localizarem em áreas cujo uso preponderante for residencial ou comercial, o pós-queimador deverá utilizar gás como combustível auxiliar. Em outras áreas, ficará a critério da COPAM a definição do combustível.

§ 2º - Para efeito de fiscalização, o pós-queimador deverá estar provido de indicador de temperatura na câmara de combustão em local de fácil visualização.

Art. 7º - As emissões provenientes de incineradores de resíduos sépticos e cirúrgicos hospitalares deverão ser oxidadas em pós-queimador que utilize combustível gasoso, operando a uma temperatura mínima de 850°C (oitocentos e cinquenta graus Celsius) e em tempo de residência mínima de 0,8 (oito décimos) segundos, ou por outro sistema de controle de poluentes de eficiência igual ou superior.

Parágrafo Único. Para fins de fiscalização, o pós-queimador a que se refere este Artigo deverá conter marcador de temperatura na câmara de combustão, em local de fácil visualização.

Art. 8º - As operações de cobertura de superfícies realizadas por aspersão, tais como pintura ou aplicação de verniz a revólver, deverão realizar-se em compartimento próprio, provido de sistema de ventilação local exaustora e de equipamento eficiente para a retenção de material particulado.

Art. 9º - As fontes de poluição constantes do Anexo I a esta Deliberação Normativa, deverão observar os padrões de emissão ali especificados, ficando proibida a emissão de poluentes em quantidades superiores.

§ 1º - Cabe às fontes de poluição demonstrar àCOPAM que suas emissões se encontram dentro dos limites constantes do Anexo I.

§ 2º - As fontes de poluição deverão dotar suas chaminés de todos os requisitos necessários àcondução de uma amostragem.

§ 3º - Os sistemas de controle da poluição do ar deverão estar providos de instrumentos que permitam a avaliação de sua eficiência, instalados em locais de fácil acesso para fins de fiscalização.

§ 4º - Os testes de amostragem deverão ser realizados com as unidades nas suas máximas produções.

Art. 10 - As fontes de poluição para as quais não foram estabelecidos padrões de emissão, deverão observar padrões recomendados ou aceitos internacionalmente.

Art. 11 - A COPAM poderá exigir que as fontes de que trata o art. 10, utilizem sistemas de controle de poluição baseados na melhor tecnologia prática disponível.

Parágrafo Único - A adoção de tecnologia preconizada neste Artigo, será feita após análise e aprovação pela COPAM, de projeto do sistema de controle e plano de monitoramento apresentado por responsável pela fonte de poluição, que especificará as medidas a serem adotadas e a redução almejada para a emissão.

Art. 12 - Esta Deliberação Normativa entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 13 - Revogam-se as disposições em contrário, especialmente a Deliberação Normativa nº 02, de 26 de maio de 1981.

Belo Horizonte, 16 de dezembro de 1986

Walfredo Silvino dos Mares Guia Neto

Presidente da COPAM

DELIBERAÇÃO NORMATIVA Nº 011/86 DE 16 DE DEZEMBRO DE 1986
QUADRO 1 - PADRÕES DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Atividade Industrial	Fontes de Poluição	Poluente	Padrão	Observações
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA				
- Alto forno	Gases de alto forno casa de corrida e manuseio de matéria-prima	MP MP MP	100 mg/Nm ³ 100 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
- Sinterização	chaminés de máquina de sinterização e descarga do sinter	MP MP	100 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
- Aciaria LD e Elétrica	conversor a oxigênio (aciaria LD) forno elétrico a arco ou de indução	MP MP MP MP	50 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4) 50 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	valor especificado para cada ciclo completo de produção de aço.
FÁBRICA DE CAL	forno de calcinação	MP MP	150 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade, exceto nas fontes de combustão	
FÁBRICA DE CIMENTO(1)	forno de calcinação resfriador de clinquer moinho outras fontes	MP MP MP MP MP MP	0,30 kg/t de farinha crua 0,15 kg/t de farinha crua 0,15 Kg/t de farinha crua 0,10 kg/t de farinha crua 0,10 kg/t de farinha crua 0,05 kg/t de farinha crua 0,20 kg/t de farinha crua 0,10 KG/t de farinha crua	Instalações existentes até 10/março/81 (3) Instalações existentes após 10/março/81 (3) Instalações existentes até 10/março/81 (3) Instalações existentes após 10/março/81 (3) Instalações existentes até 10/março/81 (3) Instalações existentes após 10/março/81 (3) Instalações existentes até 10/março/81 (3) Instalações existentes após 10/março/81 (3)
USINA DE ASFALTO A QUENTE	secador rotativo	MP MP	90 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
FÁBRICA DE VIDRO(2)	forno de fundição manuseio de matérias-primas	MP MP MP MP	100 mg/Nm ³ 50 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4) 100 mg/Nm ³ emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	Instalações existentes até 1986 Instalações novas a partir de 1987
FÁBRICA DE ÁCIDO SULFÚRICO	torre de absorção	SO ₂ névoa ácida névoa ácida	2,0 Kg/t de H ₂ SO ₄ 100% produzido 0,075 Kg/t de H ₂ SO ₄ 100% produzido emissões visíveis inferiores a 10%	

			de opacidade	
FÁBRICA DE FERTILIZANTES - termofosfatado	forno elétrico de fusão, dosador de matéria-prima, secador de termofosfato, moinho de termofosfato.	MP	100 mg/Nm ³	
	forno elétrico de fusão	flúor	0,30 Kg/t de fosfato	
REFINARIA DE PETRÓLEO FCC	caldeira de CO da unidade FCC de craqueamento catalítico	MP SO _x	75 mg/Nm ³ 1800 mg/Nm ³	FCC - Fluid Catalytic Cracking
DIVERSAS	Caldeiras <ul style="list-style-type: none">• Óleos• Lenha• Biomassa• Recuperação (fábrica de celulose)• Fornos a combustível líquido• Não listadas	MP SO ₂ MP MP MP MP SO ₂	100 mg/Nm ³ 500 mg/Nm ³ 200 mg/Nm ³ 600 mg/Nm ³ 200 mg/Nm ³ 1000 mg/Nm ³ 850 mg/Nm ³ 150 mg/Nm ³ 2500 mg/Nm ³	caldeiras que utilizam como combustível bagaço de cana, resíduos de beneficiamento de cereais, aglomerados de madeira e outros resíduos de matéria orgânica permitidos

OBS.: MP - Material Particulado CO - Monóxido de Carbono SO₂ - Dióxido de Enxofre Sox - Óxido de Enxofre

(1) A taxa de alimentação do forno, exceto o combustível, deverá ser determinada durante cada período de amostragem, por métodos apropriados, e expressa em t/h (base seca).

(2) O teor de oxigênio deverá ser igual a 8% para forno de combustão ou óleo e 10% para forno de combustão com aquecimento elétrico.

(3) Decreto nº 21228, de 10 de março de 1981.

(4) Correspondente ao padrão nº 2 da Escala Ringelmann.

(5) Padrão expresso em peso de poluente por poder calorífico superior do óleo combustível.

(6) Entende-se por "Potência Nominal Total" a soma das potências nominais individuais de todos os fornos e caldeiras a óleo do empreendimento.

Deliberação Normativa nº 01, de 24 de fevereiro de 1992.

(Publicação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 26/02/1992)

(República - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 12/03/1992)

O Concelho Estadual de Política Ambiental - COPAM, no uso das atribuições que lhe confere o artigo 5º, item da lei nº 7.772, de 08 de setembro de 1980, considerando a necessidade de reformular as normas e padrões para lançamentos de poluentes na atmosfera,

RESOLVE.-

Art. 1º - O Anexo I da Deliberação Normativa 011/86, passa a vigorar com a redação apresentada no Quadro I dessa Deliberação.

Art. 2º - Esta Deliberação Normativa: entra em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Belo Horizonte, 24 de fevereiro de 1992.

Octávio Elísio Alves de Brito

SECRETÁRIO DE ESTADO DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE

Deliberação Normativa nº 001/92
QUADRO 1 - PADRÕES DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Atividade Industrial	Fontes de Poluição	Poluente	Padrão	Observações
INDÚSTRIA SIDERÚRGICA				
- Alto forno	Gases de alto forno	MP	100 mg/Nm ³	
	casa de corrida e manuseio de matéria-prima	MP	100 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
- Sinterização	chaminés de máquina de sinterização e descarga do sinter	MP	100 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
- Aciaria LD e Elétrica	conversor a oxigênio (aciaria LD)	MP	50 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	valor especificado para cada ciclo completo de produção de aço.
	forno elétrico a arco ou de indução	MP	50 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
FÁBRICA DE CAL	forno de calcinação	MP	150 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade, exceto nas fontes de combustão	
FÁBRICA CIMENTO(1)	DE forno de calcinação	MP	0,30 kg/t de farinha crua	Instalações existentes até 10/março/81 (3)
		MP	0,15 kg/t de farinha crua	Instalações existentes após 10/março/81 (3)
	refriador de clinquer	MP	0,15 Kg/t de farinha crua	Instalações existentes até 10/março/81 (3)
		MP	0,10 kg/t de farinha crua	Instalações existentes após 10/março/81 (3)
	moinho	MP	0,10 kg/t de farinha crua	Instalações existentes até 10/março/81 (3)
		MP	0,05 kg/t de farinha crua	Instalações existentes após 10/março/81 (3)
	outras fontes	MP	0,20 kg/t de farinha crua	Instalações existentes até 10/março/81 (3)
		MP	0,10 KG/t de farinha crua	Instalações existentes após 10/março/81 (3)
USINA DE ASFALTO A QUENTE	secador rotativo	MP	90 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
FÁBRICA VIDRO(2)	DE forno de fundição	MP	100 mg/Nm ³	Instalações existentes até 1986
		MP	50 mg/Nm ³	Instalações novas a partir de 1987
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
	manuseio de matérias-primas	MP	100 mg/Nm ³	
		MP	emissões visíveis inferiores a 20% de opacidade (4)	
FÁBRICA DE ÁCIDO SULFÚRICO	torre de absorção	SO ₂	2,0 Kg/t de H ₂ SO ₄ 100% produzido	
		névoa ácida	0,075 Kg/t de H ₂ SO ₄ 100% produzido	
		névoa ácida	emissões visíveis inferiores a 10%	

				de opacidade	
FÁBRICA DE FERTILIZANTES - termofosfatado	DE	forno elétrico de fusão, dosador de matéria-prima, secador de termofosfato, moinho de termofosfato.	MP	100 mg/Nm ³	
		forno elétrico de fusão	flúor	0,30 Kg/t de fosfato	
FÁBRICA CELULOSE	DE	caldeiras de recuperação	MP	200 mg/Nm ³	
			SO ₂	1000 mg/Nm ³	
REFINARIA PETRÓLEO FCC	DE	caldeira de CO da unidade FCC	MP	75 mg/Nm ³	
			SO _X	1800 mg/Nm ³	FCC - Fluid Catalytic Cracking
DIVERSAS		caldeiras e fornos a óleo (5)	SO ₂	5000 gSO ₂ /10 ⁶ kcal 2000 gSO ₂ /10 ⁶ kcal 2750 g SO ₂ /10 ⁶ kcal	Instalações com Potência Nominal Total ≤ 70 MW (6) Instalações Novas com Potência Nominal Total > 70 MW (6) Instalações Existentes com Potência Nominal Total > 70 MW (6)
		caldeiras a óleo caldeiras a lenha caldeiras a biomassa fontes não listadas	MP	100 mg/Nm ³	
			MP	200 mg/Nm ³	
			MP	600 mg/Nm ³	
			MP	150 mg/Nm ³	
			SO ₂	2500 mg/Nm ³	caldeiras que utilizam como combustível bagaço de cana, resíduos de beneficiamento de cereais, aglomerados de madeira e outros resíduos de matéria orgânica permitidos.

OBS.: MP - Material Particulado CO - Monóxido de Carbono SO₂ - Dióxido de Enxofre Sox - Óxido de Enxofre

(1) A taxa de alimentação do forno, exceto o combustível, deverá ser determinada durante cada período de amostragem, por métodos apropriados, e expressa em t/h (base seca).

(2) O teor de oxigênio deverá ser igual a 8% para forno de combustão ou óleo e 10% para forno de combustão com aquecimento elétrico.

(3) Decreto nº 21228, de 10 de março de 1981.

(4) Correspondente ao padrão nº 2 da Escala Ringelmann.

(5) Padrão expresso em peso de poluente por poder calorífico superior do óleo combustível.

(6) Entende-se por "Potência Nominal Total" a soma das potências nominais individuais de todos os fornos e caldeiras a óleo do empreendimento.

Deliberação Normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998.

Dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer

(Publicação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 08/07/98)

(Retificação - Diário do Executivo - "Minas Gerais" - 24/09/98 - 06/10/98)

O Conselho Estadual de Política Ambiental-COPAM, no uso das suas atribuições que lhe confere o art. 5º, inciso I da Lei nº 7.772, de 8 de setembro de 1980, o art. 3º da Lei nº 12.585, de 17 de julho de 1997, o art. 40 do Decreto nº 39.424, de 5 de fevereiro de 1998, e considerando a necessidade de normatizar os procedimentos referentes ao licenciamento ambiental de co-processamento de resíduos sólidos, líquidos ou semisólidos, de Classe I e Classe II, de acordo com a norma NBR 10004, em fornos de clínquer no Estado de Minas Gerais,

D E L I B E R A:

Art. 1º - Para os efeitos desta Deliberação Normativa, considera-se co-processamento a utilização de resíduos para recuperação e/ou economia de energia e/ou substituição de matérias-primas.

Art. 2º - A utilização de forno de clínquer para co-processamento de resíduos dependerá das Licenças Prévia e de Instalação do COPAM.

§ 1º - O co-processamento de cada resíduo em fornos de clínquer dependerá de Licença de Operação do COPAM.

§ 2º - As licenças a que se refere este artigo somente serão concedidas quando a unidade industrial onde se localizar o forno de clínquer dispuser de Licença de Operação do COPAM para a atividade cimenteira e tiver executado todas as medidas nos prazos previstos no Plano de Controle Ambiental - PCA.

Art. 3º - Para atividade de co-processamento, o forno de clínquer deverá atender às seguintes condições gerais:

I - monitoramento contínuo, com registrador para O₂, CO, temperatura e taxa de alimentação de resíduos no estado líquido e sólido;

II - adoção, no processo de co-processamento, de mecanismos que interrompam automaticamente a alimentação de resíduos, quando ocorrer:

- a) queda da temperatura de operação normal de trabalho;
- b) ausência de chama no queimador;
- c) queda de teor de O₂ no sistema;
- d) mau funcionamento dos monitores de CO, O₂ e temperatura;
- e) valores de CO entre 1.000 e 3.000 ppm por mais de 10 minutos

corridos;

- f) valores de CO superiores a 6.000 ppm, em qualquer instante;
- g) inexistência de depressão no forno;
- h) falta de energia elétrica ou queda brusca de tensão.

III - monitoramento do processo de modo a permitir a verificação da eficiência do sistema de controle de poluentes.

Art. 4º - Não será permitido o co-processamento de resíduos radioativos, farmacêuticos, hospitalares, PVC, PCB's (bifenil policlorados e similares), pesticidas e explosivos.

Art. 5º - Os resíduos a serem co-processados deverão apresentar Poder Calorífico Inferior-PCI mínimo de 2.800 kcal/kg.

Parágrafo único - Os resíduos que não apresentarem o PCI mínimo referido neste artigo poderão ser co-processados se caracterizarem substituição de matéria prima e/ou utilização como mineralizador.

Art. 6º - Para o licenciamento do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer, o interessado deverá apresentar a caracterização de cada resíduo segundo a Norma ABNT 10004, realizada em laboratório de reconhecida capacidade e idoneidade, que deverá responsabilizar-se pela amostragem e caracterização.

Art. 7º - Para a obtenção da Licença de Operação para o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer, deverá ser apresentado Plano de Controle Ambiental-PCA contendo, no mínimo:

I - estudo de dispersão atmosférica contemplando os principais componentes dos resíduos e comparando-os aos padrões de qualidade do ar previstos , como referência, na Tabela 5 do Anexo I desta Deliberação Normativa;

II - cálculo do tempo de residência dos gases e resíduos exclusivamente no forno;

III - programa de auto-monitoramento;

IV - taxa de alimentação de resíduo;

V - metodologia de co-processamento utilizada;

VI - condições normais de operação do forno de clínquer;

VII - as seguintes considerações gerais:

a) A alimentação de resíduos no forno de clínquer será feita somente se atendidas as condições do inciso VI deste artigo;

- b) O armazenamento de resíduos deverá obedecer à legislação vigente;
- c) A freqüência de análises e registros será apresentada no Plano de Co-processamento, dentro do PCA;
- d) O co-processador deverá manter um registro por, no mínimo, 3(três) anos, com os seguintes dados de operação:
 - 1 - data de recebimento;
 - 2 - característica do resíduo;
 - 3 - data do co-processamento;
 - 4- origem do resíduo;
 - 5 - quantidade recebida e co-processada;
 - 6 - temperatura de operação do forno;
 - 7 - alimentação de farinha crua;
 - 8 - performance do eletrofiltro;
 - 9 - monitoramento dos efluentes atmosféricos;
 - 10 - análises de controle e qualidade do clínquer.
- e) O co-processador deverá elaborar manual de procedimentos, operação, segurança e emergência;
- f) A taxa máxima de alimentação dos resíduos será definida por um balanço de massa que respeite os limites de emissão.

Art. 8º - A produtora de clínquer deverá comprovar o atendimento às exigências do órgão ambiental através da realização de um teste em branco.

Parágrafo único - Após a aprovação o interessado deverá realizar um teste de queima experimental dos resíduos a serem co-processados, quando deverão ser avaliadas as condições operacionais do forno e atendimento aos padrões de emissão fixados.

Art. 9º - Para o co-processamento são fixados os seguintes teores máximos nos resíduos na entrada do forno:

I - cádmio (Cd) + mercúrio (Hg) + tálio (Tl) até 100 mg/kg, sendo Hg ≤ 10 mg/kg;

II - arsênio (As) + cobalto (CO) + níquel (Ni) + selênio (Se) + telúrio (Te) até 1.500 mg/kg;

III - antimônio (Sb) + cromo (Cr) + estanho (Sn) + chumbo (Pb) + vanádio (V) até 5.800 mg/kg, sendo Pb ≤ 3.000 mg/kg.

Art. 10 - A operação de co-processamento de resíduos em fornos de clínquer dependerá da Licença de Transporte do resíduo no Estado de Minas Gerais, atendendo a NBR-13221.

Art. 11 - Para a operação de "blending" (preparação de resíduos pré-tratados e/ou combinados) será exigido o licenciamento específico.

Art. 12 - O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deverá observar os padrões de emissão de efluentes atmosféricos previstos nas Tabelas 1 a 4 do Anexo I desta Deliberação Normativa.

Art. 13 - Esta Deliberação Normativa entra em vigor na data de sua publicação, revogando as disposições em contrário.

José Carlos Carvalho

Presidente do COPAM

Anexo I

(a que se refere a Deliberação Normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998)

Tabela 1

Padrões de Emissão

Parâmetro	Concentrações
HCl	1,8Kg/h ou 99% de remoção de HCl para resíduos que contenham mais de 0,5% de Cloreto
HF	5mg/Nm ³
CO	100 ppm, corrigido a 11% de O ₂ , exceto para um intervalo inferior a 10 minutos, desde que não seja ultrapassado o limite superior de 500 ppm, corrigido a 11% de O ₂ , em qualquer período de 1 hora;
Sox - medido como SO ₂	280mg/Nm ³ corrigido a 11% de O ₂
Nox - medido como NO ₂	560mg/Nm ³ corrigido a 11% de O ₂
Material Particulado Total	70mg/Nm ³ , corrigido a 11% de O ₂ . Para áreas não saturadas em material particulado e localizadas em regiões não urbanizadas, este padrão pode ser no máximo de 180 mg/Nm ³ , a 11% de O ₂ , a critério do Órgão de Controle Ambiental

Tabela 2

Padrões de emissão para material particulado inorgânico

Parâmetros	Concentrações
Classe 1 - Cádmio, Mercúrio, Tálio	0,28 mg/Nm ³ para fluxo de massa igual ou maior a 1g/h. Para fluxos menores o padrão não se aplica.
Classe 2 - Arsênio, Cobalto, Níquel, Selênio, Telúrio	1,4 mg/Nm ³ para fluxo de massa igual ou maior a 5g/h. Para fluxos menores o padrão não se aplica.
Classe 3 - Antimônio, Chumbo, Cromo, Cianetos, Fluoretos, Cobre, Manganês, Platina, Paládio, Ródio, Vanádio, Estanho	7 mg/Nm ³ para fluxo de massa igual ou maior a 25g/h. Para fluxos menores o padrão não se aplica.
Classe 1 + Classe 2 + Classe 3	1,4 mg/Nm ³ . O somatório Classe 1 deve ser inferior a 0,28 mg/Nm ³
Classe 1+ Classe 3	7mg/Nm ³ .O somatório classe 1 deve ser inferior a 0,28 mg/Nm ³
Classe 2 + Classe 3	7 mg/Nm ³ . O somatório classe 2 deve ser inferior a 1,4mg/Nm ³

Tabela 3

Padrões de emissão para substâncias inorgânicas em gases ou vapores

Parâmetro	Padrão de emissão
Classe 1 - Fosfina, Clorocianato, fosgênio	1 mg/Nm ³ , para fluxo de massa igual ou maior a 10 g/h.
Classe 2 - Ácido Cianídrico, Bromo e seus compostos indicados como Ácido Bromídrico, Ácido Sulfúrico (fluxo de massa de 50 g/h), Cloro	5 mg/Nm ³ para fluxo de massa igual ou maior a 50 g/h
Classse 3 - Compostos inorgânicos de Cloro, indicados como HCl	30 mg/Nm ³ , para fluxo de massa de 2000 g/h
Classe 4 - Amoníaco	250 mg/Nm ³ , para fluxo de massa de 2000 g/h
Classe 5 - NOx e Sox	500 mg/Nm ³ , para fluxo de massa de 5000 g/h

Tabela 4

Padrões de emissão para substâncias orgânicas *

Classe de substância orgânica	Padrões de emissão
Classe I	20 mg/Nm ³ , para fluxo de massa maior ou igual a 100 g/h
Classe II	100 mg/Nm ³ , para fluxo de massa maior ou igual a 2000 g/h
Classe III	150 mg/Nm ³ , para fluxo de massa maior ou igual a 3000 g/h

*Para a classificação, ver Anexo II desta Deliberação Normativa

Tabela 5

Referência para estudos de dispersão de padrões de qualidade do ar

Parâmetro	Padrão de qualidade
Partículas totais em suspensão	Concentração média geométrica anual de 0,08 mg/m ³ de ar. Concentração média de 24 horas de 0,24 mg/m ³ de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez no ano.
Dióxidos de enxofre	Concentração média aritmética anual de 0,08 mg/m ³ de ar. Concentração média de 24(vinte e quatro) horas de 0,365 mg/m ³ , que não deve ser excedida mais de uma vez por ano
Dióxidos de nitrogênio	Concentração média aritmética anual de 0,10 mg/m ³ de ar. Concentração média de 1(uma) hora de 0,32 mg/m ³ de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.
Chumbo e seus compostos orgânicos	0,002mg/m ³
Cádmio e compostos inorgânicos de Cádmio	0,00004mg/m ³
Cloro	0,1 mg/m ³
Flúor, seus compostos como F ⁻	0,1 mg/m ³
HCl	0,2mg/m ³

Anexo II

(a que se refere a Deliberação Normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998)

Classificação de Substâncias Orgânicas

Substância	Classe
1.1.1 - Tricloroetano	II
1.1.2.2 - Tetracloroetano	I
1.1.2 - Tricloroetano	I
1.1 - Dicloroetano	II
1.1 - Dicloroetileno	I
1.2 - Diclorobenzeno	I
1.2 - Dicloroetano	I
1.2 - Dicloroetileno	III
1.4 - Diclorobenzeno	II
1.4 - Dioxano	I
2.2 - Iminodietanol	II
2.4 - Xilenol	II
2.6 - Dimetilheptano-4-on	II
2 - Butanona	III
2 - Butoxietanol	II
2 - Cloro-1,3-butadieno	II
2 - Cloropreno	cf: 2-Cloro-1,3-butadieno
2 - Cloropropano	II
2 - Etóxietanol	II
2 - Furialdeido	I
2 - Metóxietanol	II

2 - Propenal		I
4 - Hidróxi-4-metil-2-pantanona		III
4 - Metil-2-pantanona		III
4 - Metil-m-fenilenediiso-cianato		I
Acetaldeído		I
Acetona		III
Ácido acético		II
Ácido acético butil éster	cf: Butil acetato	
Ácido acético etil éster	cf: Etil acetato	
Ácido acético metil éster	cf: Metil acetato	
Ácido acético vinil éster	cf: Vinil acetato	
Ácido Acrílico		I
Ácido Acrílico Etil Éster	cf: Etil acrilato	
Ácido Acrílico Metil Éster	cf: Metil acrilato	
Ácido cloroacético		I
Ácido fórmico		I
Ácido fórmico metil éster	cf: metil	
Ácido Propiônico		II
Acroleina	cf: 2-Propenal	
Alcóol Alquil		III
Alcóol diacetona	cf: 4-Hidróxi-4-metil-2-pantanona	
Alcool Furfurílico		II
Aldeido butírico		II
Anidrido maléico		I
Anilina		I

Bifenil		I
Butil acetato		III
Butilglicol	2-Butóxietanol	
Cilcohexanona		II
Cloreto de benzil	cf: Clorotolueno	
Cloreto de etila	cf: Cloroetanol cloroetano	
Cloreto de metil	cf: Clorometano	
Cloroacetaldeido		I
Clorobenzeno		II
Cloroetano		III
Clorofórmio	cf: Triclorometano	
Clorometano		I
Clorotolueno		I
Compostos alquil chumbo		I
Cresol		I
Cumeno	cf: Isopropilbenzeno	
Di-(2-etylhexil)-ftalato		II
Dibutileter		III
Dicloreto de metileno	cf: Diclorometano	
Diclorodifluorometano		III
Diclorofenol		I
Diclorometano		III
Dietanolamina	cf: 2,2-Iminodietanol	
Dietil éter		III
Dietilamina		I

Difenil	cf: Bifenil	
Diisopropil éter		III
Diisopropilcetona	cf: 2,6-Dimetilheptano 4-on	
Dimetil éter		III
Dimetilamina		I
Diocitilftalato	cf: Di-(2-etilhexil)-ftalato	
Dissulfeto de carbono		II
Éster acético	cf: Etil acetato	
Estireno		II
Etanol	cf: Alcool alquil	
Éter	cf: Dietil éter	
Etil acetato		III
Etilacrilato		I
Etilamina		I
Etilbenzeno		II
Etilglicol	cf: 2-Etóxietanol	
Etilmetilcetona	cf: 2-Butanona	
Fenol		I
Formaldeido		I
Formiato de metila		II
Furfural, Furfurol	cf: Furialdeido	
Glicol	cf: Glicol etileno	
Glicol Etileno		III
Glicol Etileno etil éter	cf: Etóxietanol	

Glicol Etileno metil éter	cf: 2-Metóxietanol	
Hidrocarbonetos olefínicos (exceto 1,3-Butadieno)		III
Hidrocarbonetos parafínicos (exceto metano)		III
Isobutilmetilcetona	cf: 4-Metil-2-pantanona	
Isopropenilbenzeno		II
Isopropilbenzeno		II
Mercaptanas	cf: Tioalcool	
Metanol	cf: Alcool alquil	
Metil acetato		II
Metil acrilato		I
Metil benzoato		III
Metil glicol	cf: 2-Metóxietanol	
Metil isobutil cetona	cf: 4-Metil-2-pantanona	
Metil metacrilato	cf: Metilmetacrilato	
Metil metacrilato		II
Metilamina		I
Metilciclohexano		II
Metilclorofórmio	cf: 1,1,1-Tricloroetano	
Metiletilcetona	cf: 2-Butanona	
N,N-Dimetil formamida		II
N-Metilpirrolidona		III
Naftalina		II
Nitrobenzeno		I

Nitrocresol		I
Nitrofenol		I
Nitrotolueno		I
o-Toluidina		I
Partículas respiráveis de madeira		I
Percloroetileno	cf: Tetracloroetileno	
Pinenos		III
Piridina		I
Propionaldeido		II
Sulfeto de carbono	cf: Dissulfeto de carbono	
Tetracloreto de carbono	cf: Tetraclorometano	
Tetracloroetileno		II
Tetraclorometano		I
Tetrahidrofurano		II
Tioalcool		I
Tioéter		I
Tolueno		II
Toluilene-2.4-diisocianato	cf: 4-Metil-m-fenilenediisocianato	
Tricloroetileno		II
Triclorofenol		I
Triclorofluorometano		III
Triclorometano		I
Trietilamina		I
Trimetilbenzeno		II
Vinil acetato		II

Anexo II

Xilenóis (exceto 2,4-Xilenol)		I
Xilenos		II

Anexo II

**Tabelas de Parâmetros Termodinâmicos Para Dioxinas,
Furanos e Moléculas Precursoras**

Tabela 1**Parâmetros Termodinâmicos Para PCDD**

Substância	Posição dos Substituintes	S (298)	$\Delta H(298)$	$C_p \text{ (J/mol K)} = A + 10^3 B \cdot T + 10^{-5} C \cdot T^2 + 10^{-8} D \cdot T^3$			
		(J/K mol)	(kJ/mol)	A	B	C	D
DD	-	376.4	-40.2	248.84	199.53	-134.06	-39.196
MCDD	1	401.0	-61.0	258.29	187.90	-132.59	-37.069
	2	401.2	-67.1	258.27	187.91	-132.51	-37.070
DCDD	1,2	413.9	-83.6	267.56	176.41	-131.04	-34.969
	1,3	428.8	-87.0	275.97	176.34	-131.07	-34.955
	1,4	410.4	-81.1	292.55	155.90	-130.48	-30.821
	1,6	421.6	-81.7	276.07	176.27	-131.23	-34.941
	1,7	428.2	-87.7	276.05	176.27	-131.17	-34.942
	1,8	428.6	-87.6	276.04	176.28	-131.17	-34.942
	1,9	421.6	-81.5	276.08	176.25	-131.24	-34.938
	2,3	421.7	-89.1	275.82	176.45	-131.14	-34.977
	2,7	424.0	-93.3	300.89	155.87	-130.51	-30.813
	2,8	422.8	-93.7	276.04	176.27	-131.12	-34.941
Tri-CDD	1,2,3	440.2	-105.4	285.10	164.95	-129.59	-32.876
	1,2,4	440.8	-103.3	285.26	164.83	-129.60	-32.853
	1,2,6	440.1	-104.1	285.36	164.76	-129.71	-32.838
	1,2,7	440.7	-110.1	285.36	164.75	-129.71	-32.836
	1,2,8	441.0	-110.0	285.34	164.77	-129.66	-32.839
	1,2,9	440.2	-103.9	285.34	164.77	-129.66	-32.839
	1,3,6	455.3	-107.4	293.76	164.70	-129.71	-32.824
	1,3,7	456.0	-113.4	293.74	164.70	-129.66	-32.826
	1,3,8	456.0	-113.4	293.74	164.70	-129.65	-32.826
	1,3,9	454.8	-107.3	293.77	164.68	-129.71	-32.822
	1,4,6	440.6	-101.7	285.51	164.65	-129.71	-32.816
	1,4,7	442.2	-107.8	285.47	164.68	-129.65	-32.820
	2,3,6	454.8	-115.5	293.62	164.80	-129.78	-32.846
	2,3,7	454.8	-115.5	293.59	164.82	-129.73	-32.848
TCDD	1,2,3,4	446.6	-121.5	294.36	153.46	-128.03	-30.778
	1,2,3,6	466.5	-125.7	302.88	153.31	-128.24	-30.747
	1,2,3,7	467.0	-131.6	302.87	153.32	-128.19	-30.748
	1,2,3,8	467.3	-131.6	302.87	153.31	-128.18	-30.747
	1,2,3,9	466.2	-125.5	302.90	153.30	-128.24	-30.744
	1,2,4,6	466.2	-123.5	303.04	153.20	-128.26	-30.725
	1,2,4,7	467.5	-129.5	303.02	153.21	-128.21	-30.726
	1,2,4,8	467.8	-129.5	303.04	153.20	-128.21	-30.723
	1,2,4,9	466.4	-123.4	303.04	153.19	-128.25	-30.724
	1,2,6,7	461.0	-126.3	302.98	153.24	-128.34	-30.732
	1,2,6,8	467.6	-129.6	303.07	153.17	-128.19	-30.718
	1,2,6,9	453.3	-124.0	294.79	153.14	-128.19	-30.713
	1,2,7,8	453.4	-124.0	294.80	153.14	-128.18	-30.712
	1,2,7,9	467.2	-129.5	303.06	153.17	-128.20	-30.718
	1,2,8,9	461.3	-126.1	302.98	153.24	-128.34	-30.732
	1,3,6,8	476.8	-132.9	311.47	153.11	-128.19	-30.705
	1,3,6,9	467.9	-127.3	303.20	153.08	-128.19	-30.700
	1,3,7,8	476.4	-132.8	311.46	153.11	-128.20	-30.705
	1,3,7,9	477.9	-132.4	311.48	153.10	-128.20	-30.704
	1,4,6,9	441.7	-121.6	294.92	153.05	-128.19	-30.695
	1,4,7,8	462.2	-129.6	303.06	153.18	-128.27	-30.721
	2,3,7,8	455.3	-137.2	302.87	153.32	-128.20	-30.748
Penta-CDD	1,2,3,4,6	477.8	-141.5	312.15	141.82	-126.69	-28.648
	1,2,3,4,7	479.0	-147.6	312.12	141.84	-126.64	-28.651
	1,2,3,6,7	478.5	-147.8	312.19	141.79	-126.74	-28.642
	1,2,3,6,8	493.7	-151.1	320.59	141.73	-126.72	-28.628
	1,2,3,6,9	479.1	-145.4	312.33	141.69	-126.73	-28.620
	1,2,3,7,8	493.1	-153.2	320.45	141.83	-126.80	-28.649
	1,2,3,7,9	493.2	-151.0	320.59	141.72	-126.73	-28.626
	1,2,4,8,9	478.4	-147.6	312.20	141.78	-126.73	-28.638
	1,2,4,6,7	478.6	-145.6	312.35	141.67	-126.75	-28.617

Tabela 1 (Continuação)**Parâmetros Termodinâmicos Para PCDD**

Substância	Posição dos Substituintes	S (298) (J/K mol)	$\Delta H(298)$ (kJ/mol)	C_p (J/mol K) = A + 10^3 B.T + 10^{-5} C.T $^{-2}$ + 10^{-6} D.T 2	A	B	C	D
	1,2,4,6,8	478.8	-148.8	312.43	141.61	-126.60	-28.605	
	1,2,4,6,9	464.1	-143.2	304.15	141.58	-126.60	-28.600	
	1,2,4,7,8	494.9	-151.1	320.62	141.71	-126.80	-28.625	
	1,2,4,7,9	478.7	-148.8	312.43	141.61	-126.61	-28.605	
	1,2,4,8,9	464.3	-145.5	304.03	141.68	-126.60	-28.618	
Hexa - CDD	1,2,3,4,6,7	475.4	-163.5	313.13	130.30	-125.05	-265.42	
	1,2,3,4,6,8	489.8	-166.8	321.53	130.24	-125.05	-265.29	
	1,2,3,4,6,9	469.5	-161.2	313.27	130.20	-125.06	-265.22	
	1,2,3,4,7,8	484.1	-169.1	321.39	130.35	-125.12	-265.50	
	1,2,3,6,7,8	499.0	-169.1	329.76	130.31	-125.25	-265.43	
	1,2,3,6,7,9	489.5	-166.9	321.57	130.22	-125.15	-265.24	
	1,2,3,6,8,9	489.4	-166.9	321.57	130.22	-125.15	-265.24	
	1,2,3,7,8,9	489.5	-166.9	321.58	130.20	-125.15	-265.22	
	1,2,4,6,7,9	483.2	-164.7	321.74	130.09	-125.18	-264.99	
	1,2,4,6,8,9	483.4	-164.7	321.73	130.10	-125.15	-265.01	
Hepta - CDD	1,2,3,4,6,7,8	500.5	-184.8	330.69	118.83	-123.58	-244.44	
	1,2,3,4,6,7,9	500.0	-182.6	330.84	118.72	-123.62	-244.24	
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9	499.4	-200.5	339.97	107.32	-122.07	-223.43	



Tabela 2**Parâmetros Termodinâmicos Para PCDF**

Substância	Posição dos Substituintes	S (298) (J/K mol)	ΔH(298) (kJ/mol)	C _p (J/mol K) = A + 10 ⁻³ B.T + 10 ⁻⁶ C.T ⁻² + 10 ⁻⁶ D.T ²	A	B	C	D
DF	-	378.7	106.1	238.39	194.43	-128.66	-38.119	
MCDF	1	398.1	81.7	247.62	183.02	-127.15	-36.041	
	2	397.9	78.5	247.85	182.79	-127.15	-35.988	
	3	396.3	78.4	247.85	182.78	-127.19	-35.986	
	4	398.6	84.9	247.60	183.03	-127.06	-36.042	
DCDF	1,2	411.5	59.2	256.86	171.55	-125.62	-33.946	
	1,3	411.5	59.2	265.28	171.46	-125.67	-33.927	
	1,4	412.9	61.1	256.74	171.68	-125.49	-33.977	
	1,6	410.6	60.8	256.76	171.66	-125.55	-33.973	
	1,7	410.2	54.2	257.03	171.40	-125.67	-33.915	
	1,8	425.2	54.4	265.34	171.42	-125.76	-33.918	
	1,9	400.1	65.2	256.84	171.60	-126.01	-33.961	
	2,3	409.4	55.9	257.14	171.27	-125.68	-33.883	
	2,4	412.2	58.3	256.97	171.45	-125.43	-33.925	
	2,6	425.3	57.7	265.35	171.40	-125.67	-33.913	
	2,7	424.6	51.2	265.62	171.14	-125.79	-33.856	
	2,8	405.9	51.3	257.28	171.17	-125.62	-33.861	
	3,4	410.3	61.6	256.85	171.54	-125.57	-33.943	
	3,6	410.9	57.6	257.02	171.40	-125.56	-33.913	
	3,7	418.2	51.0	265.60	171.15	-125.80	-33.858	
	4,6	405.8	64.3	256.76	171.66	-125.45	-33.971	
Tri-CDF	1,2,3	436.9	36.6	274.41	160.07	-124.19	-31.848	
	1,2,4	439.0	39.0	274.26	160.24	-124.02	-31.887	
	1,2,6	436.4	38.2	274.34	160.18	-124.19	-31.875	
	1,2,7	436.9	31.6	274.61	159.92	-124.28	-31.816	
	1,2,8	437.2	31.9	274.60	159.93	-124.26	-31.819	
	1,2,9	431.7	42.4	274.51	160.04	-124.71	-31.846	
	1,3,4	438.6	38.6	274.25	160.24	-124.04	-31.887	
	1,3,6	437.4	34.4	274.45	160.08	-124.09	-31.854	
	1,3,7	437.4	27.9	274.73	159.82	-124.19	-31.796	
	1,3,8	437.6	28.1	274.71	159.84	-124.14	-31.799	
	1,3,9	432.5	38.8	274.53	160.03	-124.55	-31.842	
	1,4,6	425.0	40.6	265.91	160.31	-123.90	-31.904	
	1,4,7	425.0	34.0	266.18	160.05	-124.01	-31.847	
	1,4,8	439.2	34.2	274.48	160.06	-124.11	-31.850	
	1,4,9	420.0	44.9	266.00	160.23	-124.37	-31.889	
	1,6,7	437.0	37.6	274.35	160.16	-124.20	-31.371	
	1,6,8	437.9	34.4	274.46	160.08	-124.06	-31.854	
	1,7,8	436.0	31.9	274.65	159.89	-124.30	-31.811	
	2,3,4	423.5	39.4	266.11	160.05	-123.97	-31.842	
	2,3,6	436.5	35.3	274.65	159.88	-124.20	-31.807	
	2,3,7	435.8	28.8	274.90	159.63	-124.31	-31.752	
	2,3,8	437.1	29.0	274.89	159.65	-124.27	-31.755	
	2,4,6	438.4	37.9	274.47	160.06	-123.97	-31.848	
	2,4,7	438.7	31.3	274.75	159.80	-124.07	-31.790	
	2,4,8	438.8	31.4	274.73	159.82	-124.05	-31.795	
	2,6,7	436.8	34.6	274.62	159.91	-124.19	-31.812	
	3,4,6	437.7	41.2	274.36	160.14	-124.10	-31.866	
	3,4,7	437.8	34.5	274.63	159.89	-124.19	-31.809	

Tabela 2 (Continuação)

Parâmetros Termodinâmicos Para PCDF

Substância	Posição dos Substituintes	S (298) (J/K mol)	ΔH(298) (kJ/mol)	$C_p \text{ (J/mol K)} = A + 10^{-3}B.T + 10^{-5}C.T^2 + 10^{-6}D.T^2$			
		A	B	C	D		
TCDF	1,2,3,4	450.5	20.3	283.36	148.87	-122.46	-29.811
	1,2,3,6	448.6	16.1	283.60	148.68	-122.61	-29.773
	1,2,3,7	448.5	9.6	283.87	148.42	-122.71	-29.715
	1,2,3,8	449.2	9.8	283.86	148.44	-122.66	-29.718
	1,2,3,9	449.3	9.8	283.87	148.42	-122.65	-29.715
	1,2,4,6	450.2	18.7	283.44	148.85	-122.44	-29.813
	1,2,4,7	450.6	12.1	283.72	148.59	-122.55	-29.753
	1,2,4,8	436.1	12.3	275.33	148.61	-122.37	-29.759
	1,2,4,9	445.3	22.9	283.62	148.71	-122.98	-29.782
	1,2,6,7	448.7	15.2	283.62	148.67	-122.69	-29.770
	1,2,6,8	449.8	12.1	283.72	148.59	-122.54	-29.755
	1,2,6,9	445.3	22.4	283.67	148.67	-123.08	-29.774
	1,2,7,8	448.4	9.6	283.91	148.40	-122.76	-29.711
	1,2,7,9	458.8	16.3	292.20	148.46	-123.22	-29.727
	1,2,8,9	437.7	20.0	283.84	148.49	-123.25	-29.733
	1,3,4,6	450.2	18.3	283.43	143.85	-122.46	-29.812
	1,3,4,7	450.2	11.7	283.70	148.60	-122.56	-29.755
	1,3,4,8	464.6	11.9	292.01	148.61	-122.66	-29.758
	1,3,4,9	445.4	22.5	283.51	148.79	-122.92	-29.800
	1,3,6,7	449.8	11.5	283.73	148.58	-122.57	-29.751
	1,3,6,8	449.9	8.4	283.84	148.49	-122.45	-29.732
	1,3,6,9	446.5	18.8	283.69	148.65	-122.91	-29.770
	1,3,7,8	462.5	5.8	292.34	148.31	-122.82	-29.691
	1,3,7,9	453.6	12.6	292.22	148.44	-123.07	-29.724
	1,4,6,7	436.5	17.7	275.19	148.80	-122.41	-29.801
	1,4,6,8	436.5	14.5	275.29	148.72	-122.28	-29.785
	1,4,6,9	428.0	25.0	275.16	148.86	-122.74	-29.818
	1,4,7,8	435.2	11.9	275.47	148.54	-122.52	-29.743
	1,6,7,8	449.2	15.6	283.61	143.67	-122.59	-29.770
	2,3,4,6	449.8	19.2	283.63	148.65	-122.51	-29.764
	2,3,4,7	449.9	12.5	283.89	148.40	-122.60	-29.708
	2,3,4,8	450.0	12.7	283.88	143.41	-122.59	-29.711
	2,3,6,7	448.9	12.4	283.92	148.38	-122.69	-29.704
	2,3,6,8	464.3	9.3	292.35	148.29	-122.71	-29.687
	2,3,7,8	456.8	6.7	292.51	148.13	-122.93	-29.649
	2,4,6,7	464.7	15.0	292.03	148.54	-122.61	-29.743
	2,4,6,8	444.9	11.9	283.85	148.48	-122.35	-29.729
	3,4,6,7	458.7	18.2	291.94	148.65	-122.73	-29.764
Penta-CDF	1,2,3,4,6	461.8	0.2	292.55	137.47	-120.38	-27.734
	1,2,3,4,7	462.0	-6.5	292.81	137.22	-120.99	-27.677
	1,2,3,4,8	461.9	-6.2	292.81	137.22	-120.95	-27.679
	1,2,3,4,9	456.8	4.3	292.72	137.33	-121.41	-27.706
	1,2,3,6,7	461.0	-6.7	292.89	137.16	-121.10	-27.667
	1,2,3,6,8	460.8	-9.7	292.98	137.10	-120.98	-27.652
	1,2,3,6,9	457.1	0.5	292.92	137.18	-121.50	-27.673
	1,2,3,7,8	459.2	-12.3	293.17	136.90	-121.21	-27.608
	1,2,3,7,9	470.0	-5.6	301.45	136.97	-121.66	-27.627
	1,2,3,8,9	469.8	-1.9	301.44	136.97	-121.81	-27.623
	1,2,4,6,7	461.5	-4.1	292.72	137.34	-120.97	-27.708
	1,2,4,6,8	461.5	-7.1	292.83	137.26	-120.34	-27.692
	1,2,4,6,9	458.6	3.1	292.78	137.33	-121.34	-27.710
	1,2,4,7,8	460.3	-9.8	293.02	137.07	-121.07	-27.649
	1,2,4,7,9	471.6	-3.0	301.32	137.12	-121.52	-27.662
	1,2,4,8,9	470.8	0.6	301.28	137.15	-121.67	-27.667
	1,2,6,7,8	460.7	-6.6	292.88	137.18	-121.03	-27.669
	1,2,6,7,9	470.8	0.2	301.18	137.23	-121.62	-27.684
	1,3,4,6,7	461.5	-4.5	292.71	137.34	-120.98	-27.707
	1,3,4,6,8	461.3	-7.6	292.82	137.26	-120.85	-27.691
	1,3,4,6,9	459.0	2.8	292.68	137.41	-121.29	-27.727
	1,3,4,7,8	460.1	-10.3	293.01	137.07	-121.08	-27.648

Tabela 2 (Continuação)

Parâmetros Termodinâmicos Para PCDF

Substância	Posição dos Substituintes	S (298) (J/K mol)	$\Delta H(298)$ (kJ/mol)	$C_p \text{ (J/mol K)} = A + 10^{-3}B.T + 10^{-6}C.T^{-2} + 10^{-6}D.T^2$			
				A	B	C	D.
	1,3,4,7,9	471.9	-3.4	301.21	137.20	-121.46	-27.680
	1,3,6,7,8	460.8	-10.3	292.99	137.08	-120.99	-27.649
	1,4,6,7,8	447.5	-4.2	284.46	137.30	-120.83	-27.699
	2,3,4,6,7	461.3	-3.6	292.92	137.13	-121.02	-27.657
	2,3,4,6,8	461.6	-6.7	293.02	136.40	-120.89	-27.643
	2,3,4,7,8	475.4	-9.4	293.01	137.06	-120.89	-27.643
Hexa-CDF	1,2,3,4,6,7	472.7	-22.5	301.83	125.96	-119.41	-25.628
	1,2,3,4,6,8	472.5	-25.6	301.99	125.84	-119.33	-25.604
	1,2,3,4,6,9	469.9	-15.3	301.95	125.91	-119.83	-25.624
	1,2,,3,4,7,8	471.3	-28.3	302.18	125.65	-119.56	-25.561
	1,2,3,4,7,9	432.8	-21.4	310.48	125.70	-120.00	-25.576
	1,2,3,4,8,9	482.1	-17.8	310.46	125.71	-120.15	-25.579
	1,2,3,6,7,8	471.6	-28.4	302.21	125.63	-119.56	-25.557
	1,2,3,6,7,9	482.3	-21.5	310.51	125.68	-120.10	-25.573
	1,2,3,7,8,9	474.9	-23.7	310.77	125.43	-120.30	-25.516
	1,2,4,6,7,8	472.3	-25.7	301.99	125.84	-119.39	-25.606
	1,2,4,6,7,9	483.7	-18.9	310.31	125.87	-119.90	-25.617
	1,2,4,6,3,9	477.6	-18.5	310.39	125.81	-119.95	-25.603
	1,2,4,7,8,9	482.2	-21.1	310.56	125.63	-120.11	-25.563
	1,3,4,6,7,8	472.2	-26.2	301.99	125.83	-119.40	-25.603
	1,3,4,6,7,9	478.4	-19.2	310.20	125.97	-119.85	-25.637
	2,3,4,6,7,8	466.6	-25.3	302.17	125.64	-119.46	-25.558
Hcpa-CDF	1,2,3,4,6,7,8	483.3	-44.1	311.11	114.45	-117.85	-23.524
	1,2,3,4,6,7,9	495.0	-37.2	319.43	114.49	-118.35	-23.538
	1,2,3,4,6,8,9	494.6	-36.8	319.51	114.42	-118.41	-23.522
	1,2,3,4,7,8,9	493.3	-39.5	319.68	114.24	-118.57	-23.483
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9	500.0	-55.1	328.64	103.02	-116.86	-21.441

Tabela 3

Parâmetros Termodinâmicos Para PCB

Substância	Posição dos Substituinte	S (298) (J/K mol)	$\Delta H(298)$ (kJ/mol)	C_p (J/mol K) = A + $10^{-3}B \cdot T + 10^{-6}C \cdot T^{-2} + 10^{-8}D \cdot T^2$	A	B	C	D.
Bifenila	-	345.4	198.6	213.97	215.92	-127.81	-42.053	
MCB	2	374.9	180.1	228.02	200.40	-127.17	-39.097	
	3	385.1	170.5	229.96	202.29	-126.84	-39.499	
	4	377.6	170.2	231.82	204.23	-126.58	-39.911	
DCB	2,2'	394.9	158.8	245.88	188.66	-125.84	-36.943	
	2,3'	400.9	152.2	245.95	188.64	-125.86	-36.942	
	2,4'	400.2	151.9	245.96	188.63	-126.01	-36.941	
	3,3'	406.1	142.8	249.80	192.44	-125.21	-37.751	
	3,4'	411.5	142.5	249.72	192.50	-125.28	-37.762	
	4,4'	399.2	142.2	249.66	192.54	-125.32	-37.769	
	2,3	401.0	157.4	238.82	196.47	-126.21	-38.431	
	2,4	401.4	153.4	245.91	188.63	-125.30	-36.936	
	2,5	401.1	153.3	245.89	188.66	-125.99	-36.944	
	2,6	395.0	159.7	245.85	188.68	-125.85	-36.946	
	3,4	401.2	149.3	245.45	189.07	-125.96	-37.035	
	3,5	407.7	143.7	249.68	192.53	-125.09	-37.770	
Tri-CB	2,3,2'	426.2	135.7	263.66	177.02	-124.63	-34.812	
	2,3,3'	425.6	129.3	263.68	177.04	-124.63	-34.820	
	2,3,4'	425.9	129.4	263.76	176.94	-124.84	-34.796	
	2,4,2'	426.4	131.7	263.76	176.94	-124.61	-34.796	
	2,4,3'	426.7	125.8	263.76	176.93	-124.50	-34.794	
	2,4,4'	426.1	125.5	263.81	176.89	-124.63	-34.785	
	2,4,6'	421.0	131.6	263.81	176.88	-124.65	-34.784	
	2,5,2'	412.7	131.6	255.44	176.95	-124.45	-34.797	
	2,5,3'	413.6	125.7	255.45	176.93	-124.34	-34.792	
	2,5,4'	413.2	124.9	255.48	176.95	-124.56	-34.800	
	2,6,2'	411.7	138.3	255.45	176.93	-124.50	-34.794	
	2,6,3'	426.5	132.0	263.79	176.91	-124.54	-34.789	
	3,4,2'	426.2	129.0	263.64	177.03	-124.70	-34.828	
	3,4,3'	438.1	119.8	267.42	180.93	-123.96	-35.648	
	3,4,4'	424.0	119.4	259.03	180.98	-123.87	-35.657	
	3,5,2'	426.9	125.5	263.74	176.99	-124.43	-34.309	
	3,5,3'	439.8	116.3	267.59	180.79	-123.80	-35.621	
	3,5,4'	434.2	115.9	267.54	180.83	-123.87	-35.626	
	2,3,4	412.0	134.6	255.20	177.14	-124.63	-34.839	
	2,3,5	429.0	131.0	263.53	177.12	-124.39	-34.833	
	2,3,6	414.7	137.0	256.29	176.27	-124.26	-34.658	
	2,4,5	426.2	130.9	263.56	177.11	-124.71	-34.833	
	2,4,6	421.9	133.5	263.66	177.01	-124.42	-34.810	
	3,4,5	418.8	124.8	258.82	181.15	-123.71	-35.695	
TCB	2,3,2',3'	417.5	112.8	264.83	165.33	-123.01	-32.668	
	2,3,2',4'	451.6	108.8	281.43	165.35	-123.34	-32.675	
	2,3,2',S'	438.0	108.8	273.17	165.34	-123.20	-32.675	
	2,3,2',6'	422.4	115.3	264.84	165.35	-123.12	-32.675	
	2,3,3',4'	451.0	106.3	281.39	165.45	-123.45	-32.701	
	2,3,3',5'	451.7	102.8	281.50	165.36	-123.23	-32.681	
	2,4,2',4'	443.9	104.8	281.24	165.49	-123.23	-32.698	
	2,4,2',S'	438.1	104.8	273.28	165.25	-123.17	-32.655	
	2,4,2',6'	437.4	111.3	273.30	165.23	-123.23	-32.652	
	2,4,3',4'	451.3	102.3	273.30	165.23	-123.23	-32.652	
	2,4,3',S'	451.9	98.8	281.57	165.31	-123.21	-32.671	
	2,5,2',S'	424.1	104.7	264.94	165.27	-123.00	-32.659	
	2,5,2',6'	423.0	111.3	264.95	165.26	-123.09	-32.658	
	2,5,3',4'	438.3	102.3	273.15	165.39	-123.25	-32.688	
	2,5,3',S'	438.3	98.8	273.25	165.31	-123.04	-32.671	
	2,6,2',6'	410.2	118.0	264.97	165.25	-123.18	-32.655	
	2,6,3',4'	452.5	108.9	281.46	165.35	-123.33	-32.676	

Tabela 3 (Continuação)

Parâmetros Termodinâmicos Para PCB

Substância	Posição dos Substituinte	S (298)	ΔH(298)	C _p (J/mol K) = A + 10 ⁻³ B.T + 10 ⁻⁶ C.T ⁻² + 10 ⁻⁴ D.T ²				
		(J/K mol)	(kJ/mol)	A	B	C	D	
	2,6,3',5'	432.4	105.4	273.25	165.26	-122.98	-32.657	
	3,4,3',4'	444.4	96.9	276.76	169.39	-122.57	-33.539	
	3,4,3',5'	451.3	93.5	276.91	169.27	-122.41	-33.514	
	3,5,3',5'	440.1	90.1	277.05	169.16	-122.24	-33.419	
	2,3,4,2'	437.4	113.0	272.99	165.48	-123.24	-32.703	
	2,3,4,3'	436.9	106.7	272.99	165.51	-123.25	-32.711	
	2,3,4,4'	449.5	106.8	281.36	165.44	-123.57	-32.694	
	2,3,5,2'	437.8	109.4	273.03	165.41	-123.11	-32.689	
	2,3,5,3'	438.0	103.2	273.09	165.43	-123.09	-32.695	
	2,3,5,4'	433.4	102.8	273.14	165.39	-123.22	-32.637	
	2,3,6,2'	437.8	115.7	273.14	165.36	-123.24	-32.679	
	2,3,6,3'	437.7	109.4	273.12	165.37	-123.22	-32.680	
	2,3,6,4'	438.6	109.1	273.22	165.29	-123.24	-32.664	
	2,4,5,2'	437.4	109.3	273.05	165.43	-123.18	-32.693	
	2,4,5,3'	437.6	103.1	273.07	165.45	-123.16	-32.701	
	2,4,5,4'	437.7	102.7	273.10	165.43	-123.27	-32.696	
	2,4,6,2'	437.8	112.1	273.21	165.31	-123.11	-32.667	
	2,4,6,3'	452.5	106.0	281.54	165.28	-123.14	-32.662	
	2,4,6,4'	446.8	105.6	281.60	165.23	-123.25	-32.651	
	3,4,5,2'	437.3	106.7	272.94	165.56	-123.18	-32.724	
	3,4,5,3'	450.9	97.6	276.72	169.42	-122.42	-33.545	
	3,4,5,4'(*)	445.1	97.1	276.65	169.47	-122.48	-32.554	
	2,3,4,5	439.6	112.0	272.70	165.74	-123.10	-32.759	
	2,3,4,6	438.9	114.9	272.89	165.55	-123.06	-32.717	
	2,3,5,6	433.4	114.9	272.89	165.55	-123.05	-32.717	
Penta-CB	2,3,4,2',3'	462.4	90.2	290.74	153.86	-121.98	-30.576	
	2,3,4,2',4'	462.3	86.2	290.85	153.77	-121.94	-30.558	
	2,3,4,2',5'	448.7	86.2	282.52	153.78	-121.30	-30.560	
	2,3,4,2',6'	448.0	92.6	282.55	153.76	-121.87	-30.557	
	2,3,4,3',4'(*)	462.1	83.8	290.75	153.89	-122.04	-30.585	
	2,3,4,3',5'	462.4	30.4	290.83	153.81	-121.85	-30.570	
	2,3,5,2',3'	443.3	86.7	282.50	153.80	-121.71	-30.564	
	2,3,5,2',4'	463.0	82.7	290.93	153.71	-121.82	-30.545	
	2,3,5,2',5'	448.7	82.7	282.58	153.74	-121.67	-30.551	
	2,3,5,2',6'	447.7	89.1	282.61	153.71	-121.74	-30.547	
	2,3,5,3',5'	462.9	76.9	290.93	153.74	-121.69	-30.554	
	2,3,6,2',4'	463.2	88.8	290.98	153.67	-121.95	-30.538	
	2,3,6,2',5'	434.6	88.8	274.34	153.68	-121.67	-30.440	
	2,3,6,3',4'	463.9	86.5	290.86	153.76	-121.92	-30.557	
	2,4,5,2',4'	462.4	82.6	290.90	153.74	-121.89	-30.552	
	2,4,5,2',5'	448.5	82.6	282.58	153.74	-121.75	-30.553	
	2,4,5,3',4'	443.0	86.6	282.50	153.81	-121.77	-30.566	
	2,4,5,3',4'(*)	462.7	80.2	290.81	153.85	-121.95	-30.578	
	2,4,5,3',5'	463.4	77.2	290.89	153.74	-121.68	-30.552	
	2,4,6,2',3'	448.2	89.3	282.63	153.69	-121.71	-30.543	
	2,4,6,2',4'	462.8	85.3	291.06	153.61	-121.83	-30.525	
	2,4,6,2',5'	448.8	85.3	282.71	153.63	-121.63	-30.530	
	2,4,6,2',6'	442.0	91.9	282.75	153.60	-121.79	-30.524	
	2,4,6,3',4'	478.1	83.0	299.24	153.71	-121.93	-30.545	
	2,4,6,3',5'	457.9	79.6	291.03	153.62	-121.59	-30.527	
	3,4,5,2',3'	462.3	84.1	290.70	153.93	-121.94	-30.595	
	3,4,5,2',4'(*)	462.5	30.1	290.78	153.87	-121.91	-30.582	
	2,4,5,2',6'	457.2	36.6	290.69	153.91	-121.97	-30.538	
	3,4,5,3',4'(*)	462.0	74.8	236.05	157.88	-121.04	-30.565	
	3,4,6,2',3'	448.0	86.6	282.50	153.30	-121.77	-30.565	
	2,3,4,5,2'	448.9	90.9	282.26	153.99	-121.70	-30.603	
	2,3,4,5,3'	448.9	84.7	282.27	154.01	-121.70	-30.610	
	2,3,4,5,4'(*)	449.2	84.3	232.33	153.96	-121.81	-30.600	
	2,3,4,6,2'	448.8	93.7	232.42	153.36	-121.73	-30.577	

Tabela 3 (Continuação)

Parâmetros Termodinâmicos Para PCB

Substância	Posição dos Substituinte	S (298) (J/K mol)	ΔH(298) (kJ/mol)	C _p (J/mol K) = A + 10 ³ B.T + 10 ⁻⁵ C.T ⁻² + 10 ⁻⁶ D.T ²	A	B	C	D
	2,3,4,6,3'	463.4	87.6	290.75	153.84	-121.75	-30.573	
	2,3,4,6,4'	463.7	87.2	290.83	153.78	-121.87	-30.560	
	2,3,5,6,2'	448.5	93.7	282.44	153.85	-121.75	-30.575	
	2,3,5,6,3'	463.6	87.6	290.76	153.84	-121.76	-30.571	
	2,3,5,6,4'	458.3	87.2	290.81	153.30	-121.87	-30.563	
	2,3,4,5,6	460.0	75.4	291.57	142.45	-120.24	-28.495	
Hexa-CB	2,3,4,2',3',4'	467.8	67.7	300.65	141.81	-120.49	-28.355	
	2,3,4,2',3',5'	473.3	64.3	300.17	142.24	-120.46	-28.450	
	2,3,4,2',3',6'	473.7	70.3	300.23	142.19	-120.60	-28.441	
	2,3,4,2',4',6'	473.2	66.8	300.30	142.13	-120.47	-28.428	
	2,3,4,3',4',5'(*)	473.0	61.7	300.06	142.36	-120.54	-28.479	
	2,3,5,2',3',5'	469.5	60.8	300.50	141.96	-120.10	-28.391	
	2,3,5,2',3',6'	459.0	66.9	291.96	142.15	-120.33	-28.433	
	2,3,5,2',4',5'	473.0	60.7	300.23	142.20	-120.39	-28.442	
	2,3,5,2',4',6'	473.2	63.4	300.39	142.07	-120.33	-28.415	
	2,3,5,3',4',5'	473.5	58.3	300.15	142.29	-120.39	-23.464	
	2,3,6,2',3',4'	473.8	70.3	300.22	142.20	-120.59	-23.442	
	2,3,6,2',3',6'	448.8	73.1	283.33	142.26	-118.60	-28.438	
	2,3,6,3',4',5'	474.5	64.4	300.19	142.22	-120.42	-28.447	
	2,4,5,2',3',4'	472.9	64.1	300.15	142.25	-120.52	-28.453	
	2,4,5,2',3',5'	473.0	60.7	300.25	142.19	-120.39	-28.440	
	2,4,5,2',3',6'	458.9	66.7	291.97	142.16	-120.40	-28.434	
	2,4,5,2',4',5'	472.9	64.1	300.15	142.25	-120.52	-28.453	
	2,4,5,2',4',6'	472.9	63.2	300.38	142.08	-120.41	-28.418	
	2,4,5,3',4',5'(*)	473.3	58.1	300.10	142.34	-120.46	-28.475	
	2,4,6,2',3',6'	459.0	69.5	292.13	142.02	-120.36	-28.406	
	2,4,6,2',4',6'	461.4	66.0	300.52	141.97	-120.39	-28.394	
	2,4,6,3',4',5'	463.4	60.9	300.26	142.17	-120.30	-28.435	
	3,4,5,3',4',5'(*)	461.5	52.9	295.36	146.36	-119.53	-29.330	
	2,3,4,5,2',3'	459.2	68.2	291.68	142.38	-120.31	-28.479	
	2,3,4,5,2',4'	473.7	64.3	300.11	142.29	-120.41	-28.460	
	2,3,4,5,2',5'	459.6	64.3	291.76	142.31	-120.28	-28.464	
	2,3,4,5,2',6'	458.7	70.6	291.79	142.29	-120.35	-28.460	
	2,3,4,5,3',4'(*)	473.9	62.0	300.02	142.39	-120.49	-28.485	
	2,3,4,5,3',5'	473.7	58.6	300.09	142.32	-120.30	-28.471	
	2,3,4,6,2',3'	458.6	71.0	291.84	142.25	-120.36	-28.452	
	2,3,4,6,2',4'	473.6	67.0	300.27	142.16	-120.45	-28.434	
	2,3,4,6,2',5'	459.4	67.0	291.94	142.17	-120.31	-28.437	
	2,3,4,6,2',6'	458.4	73.5	291.97	142.15	-120.41	-28.433	
	2,3,4,6,3',5'	474.2	61.3	300.22	142.19	-120.21	-28.439	
	2,3,5,6,2',3'	458.6	71.0	291.84	142.25	-120.36	-28.452	
	2,3,5,6,2',4'	473.5	67.0	300.26	142.16	-120.46	-28.435	
	2,3,5,6,2',5'	459.0	67.1	291.93	142.18	-120.33	-28.438	
	2,3,5,6,2',6'	452.2	73.6	291.97	142.15	-120.42	-28.432	
	2,3,5,6,3',5'	468.2	61.4	300.23	142.18	-120.23	-28.438	
	2,3,4,5,6,2'	460.0	75.4	291.57	142.45	-120.24	-28.494	
	2,3,4,5,6,3'	474.7	69.3	299.90	142.44	-120.26	-28.490	
	2,3,4,5,6,4'	469.4	68.9	299.97	142.38	-120.37	-28.479	
Hepta-CB	2,3,4,5,2',3',4'(*)	484.0	45.9	309.34	130.82	-119.05	-26.365	
	2,3,4,5,2',3',5'(*)	483.8	42.5	309.44	130.75	-118.93	-26.350	
	2,3,4,5,2',3',6'	483.7	44.9	309.56	130.65	-118.97	-26.332	
	2,3,4,5,2',4',5'(*)	483.7	42.3	309.42	130.77	-119.00	-26.355	
	2,3,4,5,2',4',6'	483.7	44.9	309.55	130.66	-118.96	-26.332	
	2,3,4,5,3',4',5'	484.2	40.0	309.33	130.86	-118.99	-26.378	
	2,3,4,6,2',3',4'	483.8	48.5	309.51	130.69	-119.09	-26.338	
	2,3,4,6,2',3',5'	483.5	45.1	309.59	130.62	-118.97	-26.325	
	2,3,4,6,2',3',6'	469.4	51.2	301.34	130.57	-118.98	-26.315	
	2,3,4,6,2',4',5'	483.4	44.9	309.58	130.64	-119.03	-26.329	

Tabela 3 (Continuação)**Parâmetros Termodinâmicos Para PCB**

Substância	Posição dos Substituintes	S (298) (J/K mol)	ΔH(298) (kJ/mol)	C _p (J/mol K) = A + 10 ³ B.T + 10 ⁻⁵ C.T ⁻² + 10 ⁻⁶ D.T ²			
				A	B	C	D
	2,3,4,6,2',4',6'	483.5	47.7	309.76	130.49	-119.00	-26.299
	2,3,4,6,3',4',5'	484.7	42.7	309.48	130.71	-118.91	-26.342
	2,3,5,6,2',3',4'	483.6	48.6	309.51	130.69	-119.10	-26.338
	2,3,5,6,2',3',5'	483.2	45.2	309.60	130.62	-118.98	-26.325
	2,3,5,6,2',3'6'	469.0	51.3	301.34	130.57	-119.00	-26.315
	2,3,5,6,2',4',5'	483.2	45.0	309.57	130.65	-119.05	-26.330
	2,3,5,6,2',4',6'	477.4	47.8	309.75	130.50	-119.02	-23.300
	2,3,5,6,3',4',5'	478.7	42.8	309.48	130.71	-118.93	-26.343
	2,3,4,5,6,2',3'	469.8	52.8	300.99	130.84	-118.85	-26.370
	2,3,4,5,6,2',4'	484.7	48.8	309.41	130.76	-118.95	-26.352
	2,3,4,5,6,2',5'	470.3	48.8	301.07	130.78	-118.82	-26.358
	2,3,4,5,6,2',6'	463.6	55.3	301.11	130.75	-118.92	-26.351
	2,3,4,5,6,3',4'	500.0	46.6	317.62	130.84	-119.06	-26.369
	2,3,4,5,6,3',5'	479.4	43.2	309.36	130.79	-118.72	-26.359
Octa-CB	2,3,4,5,6,2',3',4'	494.7	30.4	318.66	119.28	-117.59	-24.255
	2,3,4,5,6,2',3',6'	480.2	33.1	310.49	119.17	-117.50	-24.232
	2,3,4,5,6,2',4',5'	494.2	26.8	318.73	119.23	-117.55	-24.246
	2,3,4,5,6,2',4',6'	488.5	29.5	318.90	119.10	-117.52	-24.217
	2,3,4,5,6,3',4',5'	489.3	24.6	318.63	119.30	-117.43	-24.260
	2,3,4,5,6,3',5',6'	494.3	27.0	318.74	119.22	-117.48	-24.242
	2,3,4,5,2',3',4',5'	488.6	24.1	318.53	119.38	-117.47	-24.273
	2,3,4,5,2',3',4',6'	494.1	26.7	318.76	119.20	-117.57	-24.240
	2,3,4,5,2',3',5',6'	493.8	26.8	318.79	119.18	-117.59	-24.236
	2,3,4,6,2',3',4',6'	496.5	29.5	318.91	118.95	-116.42	-24.170
	2,3,5,6,2',3',4',6'	493.5	29.6	318.96	119.05	-117.64	-24.209
	2,3,5,6,2',3',5',6'	481.5	29.7	318.93	119.07	-117.65	-24.213
Nano-CB	2,3,4,5,6,2',3',4',5'	504.8	8.7	327.94	107.78	-116.09	-22.154
	2,3,4,5,6,2',3',4',6'	504.4	11.4	328.10	107.65	-116.14	-22.127
	2,3,4,5,6,2',3',5',6'	498.3	11.5	328.12	107.63	-116.16	-22.124
Deca-CB	2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'	503.4	-6.7	337.25	96.24	-114.66	-20.043

Note: (*) indica Substância Co-PCB.

Tabela 4

Parâmetros Termodinâmicos Para PCBz

Substância	Posição dos Substituinte	S (298) (J/K mol)	$\Delta H(298)$ (kJ/mol)	C_p (J/mol K) = A + $10^{-3}B \cdot T + 10^{-5}C \cdot T^{-2} + 10^{-6}D \cdot T^2$	A	B	C	D
Benzeno	-	270.7	97.9	118.27	116.31	-67.23	2.477	
Cloro-Benzeno	1	315.9	69.5	136.17	104.56	-66.03	-20.323	
Dicloro-	1,2	345.7	46.3	153.93	92.95	-64.84	-18.197	
	1,3	346.1	42.4	154.03	92.86	-64.75	-18.179	
	1,4	325.4	42.0	145.75	92.83	-64.69	-18.173	
Trícloro-	1,2,3	359.0	23.6	163.30	81.38	-63.46	-16.081	
	1,2,4	366.1	19.8	163.43	81.27	-63.41	-16.059	
	1,3,5	372.9	16.3	171.82	81.20	-63.33	-16.045	
Tetra-cloro-	1,2,3,4	373.0	1.3	172.63	69.82	-62.03	-13.969	
	1,2,3,5	388.0	-2.1	181.04	69.75	-62.05	-13.953	
	1,2,4,5	381.6	-2.1	181.06	69.74	-62.13	-13.952	
Penta-cloro-	1,2,3,4,5	400.1	-20.4	190.24	58.31	-60.65	-11.865	
Hexa-cloro-	1,2,3,4,5,6	397.4	-38.5	199.37	46.92	-59.16	-9.784	

Tabela 5

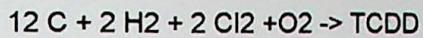
Parâmetros Termodinâmicos Para PCPh

Substância	Posição dos Substituinte	S (298) (J/K mol)	$\Delta H(298)$ (kJ/mol)	C_p (J/mol K) = A + $10^{-3}B \cdot T + 10^{-5}C \cdot T^{-2} + 10^{-6}D \cdot T^2$	A	B	C	D
Fenol	-	315.7	-91.0	138.60	118.25	-69.46	-22.71	
Cloro-Fenol	o	345.8	-113.3	156.47	106.54	-68.19	-20.57	
	m	345.8	-119.0	156.46	106.54	-68.16	-20.57	
	p	345.9	-119.2	156.41	106.59	-68.20	-20.58	
	o'	345.7	-118.2	156.02	106.93	-68.25	-20.65	
	m'	344.8	-119.4	156.40	106.58	-68.16	-20.58	
Dicloro-	2,3	360.2	-136.7	165.85	94.96	-66.79	-18.45	
	2,4	376.0	-140.3	174.23	94.92	-66.82	-18.45	
	2,5	360.4	-140.9	165.92	94.90	-66.75	-18.44	
	2,6	359.8	-139.5	165.54	95.24	-66.78	-18.51	
	3,4	375.5	-142.0	174.07	95.04	-66.89	-18.47	
	3,5	375.8	-146.2	174.17	94.94	-66.75	-18.45	
	3,6	359.4	-145.4	165.51	95.25	-66.81	-18.51	
	4,5	375.5	-142.4	174.02	95.08	-66.88	-18.48	
	4,6	375.0	-145.1	173.75	95.32	-66.87	-18.53	
	5,6	359.1	-141.5	165.34	95.39	-66.82	-18.54	
Tricloro-	2,3,4	388.6	-159.3	183.44	83.47	-65.45	-16.35	
	2,3,5	388.5	-163.4	183.54	83.37	-65.39	-16.33	
	2,3,6	373.9	-162.4	174.89	83.68	-65.36	-16.40	
	2,4,5	388.3	-163.0	183.49	83.43	-65.41	-16.34	
	2,4,6	339.6	-165.4	183.24	83.67	-65.31	-16.40	
	2,5,6	374.0	-162.4	174.85	83.72	-65.34	-16.41	
	3,4,5	388.0	-164.7	183.30	83.56	-65.39	-16.37	
	3,4,6	387.3	-167.4	183.08	83.79	-65.46	-16.42	
	3,5,6	387.6	-167.7	133.08	83.77	-65.43	-16.42	
	4,5,6	387.6	-163.9	182.92	83.91	-65.48	-16.45	
Tetra-cloro-	2,3,4,5	400.8	-181.7	192.66	72.01	-63.93	-14.26	
	2,3,4,6	401.4	-134.1	192.43	72.23	-63.92	-14.31	
	2,3,5,6	400.7	-184.6	192.43	72.22	-63.93	-14.30	
	2,4,5,6	401.5	-184.1	192.37	72.28	-63.90	-14.32	
	3,4,5,6	399.9	-186.0	192.20	72.41	-63.97	-14.34	
Penta-cloro-	2,3,4,5,6	413.4	-202.6	201.51	60.87	-62.41	-12.23	

Anexo III

Memória de Cálculos Matemáticos

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares:



$$\text{Tr} := 600,650..1200$$

$$R := 8.314$$

$$\text{SfCarbono} := 157.988 \quad \text{HfCarbono} := -715003 \quad A := 11.184 \quad B := 1.095 \quad C := 0 \quad D := 0$$

$$\Delta H_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) := \text{HfCarbono} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

$$\Delta S_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) := \text{SfCarbono} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{Carbono}}(\text{Tr}))$$

$$\text{SfH}_2 := 130.583 \quad \text{HfH}_2 := 0 \quad A := 29.087 \quad B := -0.191 \quad C := -0.400 \quad D := -0.870$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}(\text{Tr}) := \text{HfH}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 dT$$

$$\Delta S_{\text{H}_2}(\text{Tr}) := \text{SfH}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{H}_2}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{H}_2}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{H}_2}(\text{Tr}))$$

$$\text{SfCl}_2 := 222.965 \quad \text{HfCl}_2 := 0 \quad A := 28.541 \quad B := 2.389 \quad C := -2.137 \quad D := 6.473$$

$$\Delta H_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) := \text{HfCl}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 dT$$

$$\Delta S_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) := \text{SfCl}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}))$$

$$SfO_2 := 205.016 \quad HfO_2 := 0 \quad A := 25.460 \quad B := 1.519 \quad C := -0.175 \quad D := 1.311$$

$$\Delta HO_2(Tr) := HfO_2 + \int_{298}^{Tr} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 dT$$

$$\Delta SO_2(Tr) := SfO_2 + \int_{298}^{Tr} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta GO_2(Tr) := (\Delta HO_2(Tr) - Tr \cdot \Delta SO_2(Tr))$$

$$SfTCDD := 455.3 \quad HfTCDD := -137200 \quad A := 302.87 \quad B := 153.32 \quad C := -128.20 \quad D := -30.748$$

$$\Delta HTCDD(Tr) := HfTCDD + \int_{298}^{Tr} A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3 dT$$

$$\Delta STCDD(Tr) := SfTCDD + \int_{298}^{Tr} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta GTCDD(Tr) := (\Delta HTCDD(Tr) - Tr \cdot \Delta STCDD(Tr))$$

$$\Delta GTot(Tr) := -12 \cdot \Delta GCarbono(Tr) - 2 \cdot \Delta GH2(Tr) - 2 \cdot \Delta GCl2(Tr) - 1 \cdot \Delta GO2(Tr) + \Delta GTCDD(Tr)$$

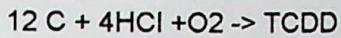
Tr =

600
650
700
750
800
850
900
950
1·10 ³
1.05·10 ³
1.1·10 ³
1.15·10 ³
1.2·10 ³

ΔGTot(Tr) =

9.853·10 ⁶
9.97·10 ⁶
1.009·10 ⁷
1.02·10 ⁷
1.032·10 ⁷
1.044·10 ⁷
1.055·10 ⁷
1.067·10 ⁷
1.079·10 ⁷
1.091·10 ⁷
1.102·10 ⁷
1.114·10 ⁷
1.126·10 ⁷

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e HCl



$$Sf\text{HCl} := 186.816 \quad Hf\text{HCl} := -92048 \quad A := 30.309 \quad B := -0.761 \quad C := 1.326 \quad D := 4.335$$

$$\Delta H\text{HCl(Tr)} := Hf\text{HCl} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3) dT$$

$$\Delta S\text{HCl(Tr)} := Sf\text{HCl} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{HCl(Tr)} := (\Delta H\text{HCl(Tr)} - \text{Tr} \cdot \Delta S\text{HCl(Tr)})$$

$$\Delta G\text{Total(Tr)} := -12 \cdot \Delta G\text{Carbono(Tr)} - 4 \cdot \Delta G\text{HCl(Tr)} - 1 \cdot \Delta G\text{O}_2(\text{Tr}) + \Delta G\text{TCDD(Tr)}$$

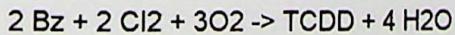
$$\text{Tr} =$$

600
650
700
750
800
850
900
950
1 \cdot 10^3
1.05 \cdot 10^3
1.1 \cdot 10^3
1.15 \cdot 10^3
1.2 \cdot 10^3

$$\Delta G\text{Total(Tr)} =$$

1.024 \cdot 10^7
1.036 \cdot 10^7
1.048 \cdot 10^7
1.06 \cdot 10^7
1.072 \cdot 10^7
1.084 \cdot 10^7
1.096 \cdot 10^7
1.108 \cdot 10^7
1.12 \cdot 10^7
1.131 \cdot 10^7
1.143 \cdot 10^7
1.155 \cdot 10^7
1.167 \cdot 10^7

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e de benzeno



$$Sf\text{Bz} := 270.7 \quad Hf\text{Bz} := 97900 \quad A := 118.27 \quad B := 116.31 \quad C := -67.23 \quad D := -22.477$$

$$\Delta H\text{Bz(Tr)} := Hf\text{Bz} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3) dT$$

$$\Delta S\text{Bz(Tr)} := Sf\text{Bz} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{Bz(Tr)} := (\Delta H\text{Bz(Tr)} - \text{Tr} \cdot \Delta S\text{Bz(Tr)})$$

$$SfH_2O := 188.698 \quad HfH_2O := -241835 \quad A := 32.217 \quad B := 0.192 \quad C := 1.055 \quad D := -3.592$$

$$\Delta HH_2O(Tr) := HfH_2O + \int_{298}^{Tr} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 dT$$

$$\Delta SH_2O(Tr) := SfH_2O + \int_{298}^{Tr} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta GH_2O(Tr) := (\Delta HH_2O(Tr) - Tr \cdot \Delta SH_2O(Tr))$$

$$\Delta GT_{Total}(Tr) := -2 \cdot \Delta GBz(Tr) - 2 \cdot \Delta GCl2(Tr) - 3 \cdot \Delta GO2(Tr) + \Delta GTcdd(Tr) + 4 \cdot \Delta GH_2O(Tr)$$

$$Tr =$$

600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200

$$\Delta GT_{Total}(Tr) =$$

-9.709 \cdot 10^5
-9.173 \cdot 10^5
-8.585 \cdot 10^5
-7.943 \cdot 10^5
-7.249 \cdot 10^5
-6.502 \cdot 10^5
-5.702 \cdot 10^5
-4.849 \cdot 10^5
-3.942 \cdot 10^5
-2.983 \cdot 10^5
-1.971 \cdot 10^5
-9.05 \cdot 10^4
2.138 \cdot 10^4

$$k(Tr) := e^{\frac{-\Delta GT_{Total}(Tr)}{R \cdot Tr}}$$

$$k(Tr) =$$

3.38 \cdot 10^{84}
5.256 \cdot 10^{73}
1.156 \cdot 10^{64}
2.115 \cdot 10^{55}
2.16 \cdot 10^{47}
9.083 \cdot 10^{39}
1.242 \cdot 10^{33}
4.58 \cdot 10^{26}
3.924 \cdot 10^{20}
6.924 \cdot 10^{14}
2.279 \cdot 10^9
1.29 \cdot 10^4
0.117

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e de benzeno



$$\text{SfTCDF} := 456.8 \quad \text{HfTCDF} := 6700 \quad A := 292.51 \quad B := 148.13 \quad C := -122.93 \quad D := -29.649$$

$$\Delta \text{HTCDF}(\text{Tr}) := \text{HfTCDF} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

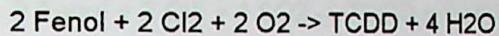
$$\Delta \text{STCDF}(\text{Tr}) := \text{SfTCDF} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta \text{GTCDF}(\text{Tr}) := (\Delta \text{HTCDF}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta \text{STCDF}(\text{Tr}))$$

$$\Delta \text{GTotal}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta \text{GBz}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta \text{GCl}_2(\text{Tr}) - 2.5 \cdot \Delta \text{GO}_2(\text{Tr}) + \Delta \text{GTCDF}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta \text{GH}_2\text{O}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta \text{GTotal}(\text{Tr}) =$
600	$-8.898 \cdot 10^5$
650	$-8.416 \cdot 10^5$
700	$-7.881 \cdot 10^5$
750	$-7.293 \cdot 10^5$
800	$-6.652 \cdot 10^5$
850	$-5.959 \cdot 10^5$
900	$-5.213 \cdot 10^5$
950	$-4.414 \cdot 10^5$
1000	$-3.562 \cdot 10^5$
1050	$-2.657 \cdot 10^5$
1100	$-1.7 \cdot 10^5$
1150	$-6.888 \cdot 10^4$
1200	$3.751 \cdot 10^4$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e de fenol



$$S_f\text{Fenol} := 315.7 \quad H_f\text{Fenol} := -91000 \quad A := 138.6 \quad B := 118.25 \quad C := -69.46 \quad D := -22.71$$

$$\Delta H\text{Fenol}(T_r) := H_f\text{Fenol} + \int_{298}^{T_r} (A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3) dT$$

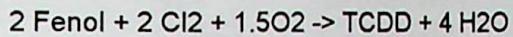
$$\Delta S\text{Fenol}(T_r) := S_f\text{Fenol} + \int_{298}^{T_r} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{Fenol}(T_r) := (\Delta H\text{Fenol}(T_r) - T_r \cdot \Delta S\text{Fenol}(T_r))$$

$$\Delta G\text{Total}(T_r) := -2 \cdot \Delta G\text{Fenol}(T_r) - 2 \cdot \Delta G\text{Cl}_2(T_r) - 2 \cdot \Delta G\text{O}_2(T_r) + \Delta G\text{CDD}(T_r) + 4 \cdot \Delta G\text{H}_2\text{O}(T_r)$$

Tr =	$\Delta G\text{Total}(T_r) =$
600	$-6.592 \cdot 10^5$
650	$-6.105 \cdot 10^5$
700	$-5.563 \cdot 10^5$
750	$-4.967 \cdot 10^5$
800	$-4.317 \cdot 10^5$
850	$-3.614 \cdot 10^5$
900	$-2.856 \cdot 10^5$
950	$-2.044 \cdot 10^5$
1000	$-1.178 \cdot 10^5$
1050	$-2.585 \cdot 10^4$
1100	$7.155 \cdot 10^4$
1150	$1.744 \cdot 10^5$
1200	$2.826 \cdot 10^5$

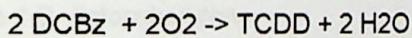
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e de fenol



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{Fenol}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) - 1.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-5.781 \cdot 10^5$
650	$-5.347 \cdot 10^5$
700	$-4.859 \cdot 10^5$
750	$-4.317 \cdot 10^5$
800	$-3.721 \cdot 10^5$
850	$-3.071 \cdot 10^5$
900	$-2.367 \cdot 10^5$
950	$-1.61 \cdot 10^5$
1000	$-7.982 \cdot 10^4$
1050	$6.714 \cdot 10^3$
1100	$9.865 \cdot 10^4$
1150	$1.96 \cdot 10^5$
1200	$2.987 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e de 1,2-diclorobenzeno



$$Sf_{\text{DCBz}} := 345.7 \quad Hf_{\text{DCBz}} := 46300 \quad A := 153.93 \quad B := 92.95 \quad C := -64.84 \quad D := -18.197$$

$$\Delta H_{\text{DCBz}}(\text{Tr}) := Hf_{\text{DCBz}} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3) dT$$

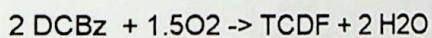
$$\Delta S_{\text{DCBz}}(\text{Tr}) := Sf_{\text{DCBz}} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{DCBz}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{DCBz}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{DCBz}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta GD_{\text{CBz}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta GO_2(\text{Tr}) + \Delta GT_{\text{CDD}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta GH_2O(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-4.747 \cdot 10^5$
650	$-4.335 \cdot 10^5$
700	$-3.88 \cdot 10^5$
750	$-3.382 \cdot 10^5$
800	$-2.842 \cdot 10^5$
850	$-2.259 \cdot 10^5$
900	$-1.633 \cdot 10^5$
950	$-9.652 \cdot 10^4$
1000	$-2.546 \cdot 10^4$
1050	$4.986 \cdot 10^4$
1100	$1.294 \cdot 10^5$
1150	$2.133 \cdot 10^5$
1200	$3.014 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e de 1,2-diclorobenzeno

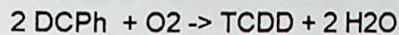


$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta GD_{\text{CBz}}(\text{Tr}) - 1.5 \cdot \Delta GO_2(\text{Tr}) + \Delta GT_{\text{CDF}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta GH_2O(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-3.936 \cdot 10^5$
650	$-3.577 \cdot 10^5$
700	$-3.175 \cdot 10^5$
750	$-2.731 \cdot 10^5$
800	$-2.245 \cdot 10^5$
850	$-1.716 \cdot 10^5$
900	$-1.145 \cdot 10^5$
950	$-5.307 \cdot 10^4$
1000	$1.255 \cdot 10^4$
1050	$8.242 \cdot 10^4$
1100	$1.565 \cdot 10^5$
1150	$2.349 \cdot 10^5$
1200	$3.175 \cdot 10^5$



Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e de 3,4-diclorofenol



$$SfDCPh := 375.5 \quad HfDCPh := -142000 \quad A := 174.07 \quad B := 95.04 \quad C := -66.89 \quad D := -18.47$$

$$\Delta H_{DCPh}(T_r) := H_{DCPh} + \int_{298}^{T_r} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

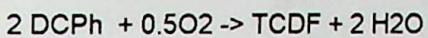
$$\Delta S_{DCPh}(T_r) := S_{DCPh} + \int_{298}^{T_r} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{DCPh}(T_r) := (\Delta H_{DCPh}(T_r) - T_r \cdot \Delta S_{DCPh}(T_r))$$

$$\Delta G_{Total}(T_r) := -2 \cdot \Delta G_{DCPh}(T_r) - 1 \cdot \Delta G_{O_2}(T_r) + \Delta G_{TCDD}(T_r) + 2 \cdot \Delta G_{H_2O}(T_r)$$

Tr =	$\Delta G_{Total}(T_r) =$
600	$-1.824 \cdot 10^5$
650	$-1.474 \cdot 10^5$
700	$-1.081 \cdot 10^5$
750	$-6.435 \cdot 10^4$
800	$-1.624 \cdot 10^4$
850	$3.624 \cdot 10^4$
900	$9.308 \cdot 10^4$
950	$1.543 \cdot 10^5$
1000	$2.199 \cdot 10^5$
1050	$2.898 \cdot 10^5$
1100	$3.641 \cdot 10^5$
1150	$4.428 \cdot 10^5$
1200	$5.258 \cdot 10^5$

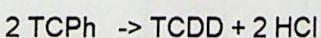
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares de 3,4-diclorofenol



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{DCPh}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.013 \cdot 10^5$
650	$-7.166 \cdot 10^4$
700	$-3.766 \cdot 10^4$
750	708.459
800	$4.344 \cdot 10^4$
850	$9.052 \cdot 10^4$
900	$1.42 \cdot 10^5$
950	$1.977 \cdot 10^5$
1000	$2.579 \cdot 10^5$
1050	$3.224 \cdot 10^5$
1100	$3.912 \cdot 10^5$
1150	$4.644 \cdot 10^5$
1200	$5.419 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares de 2,4,6-triclorofenol



$$Sf_{\text{TCPH}} := 389.6 \quad Hf_{\text{TCPH}} := -165400 \quad A := 183.24 \quad B := 83.67 \quad C := -65.31 \quad D := -16.40$$

$$\Delta H_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) := Hf_{\text{TCPH}} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

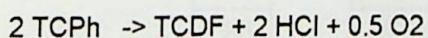
$$\Delta S_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) := Sf_{\text{TCPH}} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{TCPH}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$4.945 \cdot 10^4$
650	$7.193 \cdot 10^4$
700	$9.82 \cdot 10^4$
750	$1.283 \cdot 10^5$
800	$1.621 \cdot 10^5$
850	$1.997 \cdot 10^5$
900	$2.411 \cdot 10^5$
950	$2.863 \cdot 10^5$
1000	$3.352 \cdot 10^5$
1050	$3.879 \cdot 10^5$
1100	$4.443 \cdot 10^5$
1150	$5.044 \cdot 10^5$
1200	$5.683 \cdot 10^5$

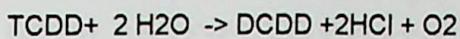
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e de 2,4,6-triclorofenol



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{TCPH}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$1.305 \cdot 10^5$
650	$1.477 \cdot 10^5$
700	$1.686 \cdot 10^5$
750	$1.933 \cdot 10^5$
800	$2.218 \cdot 10^5$
850	$2.54 \cdot 10^5$
900	$2.9 \cdot 10^5$
950	$3.297 \cdot 10^5$
1000	$3.732 \cdot 10^5$
1050	$4.204 \cdot 10^5$
1100	$4.714 \cdot 10^5$
1150	$5.26 \cdot 10^5$
1200	$5.844 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de DCDD a partir de moléculas de TCDD



$$Sf_{\text{DCDD}} := 424.0 \quad Hf_{\text{DCDD}} := -93300 \quad A := 300.89 \quad B := 155.87 \quad C := -130.51 \quad D := -30.813$$

$$\Delta H_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) := Hf_{\text{DCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

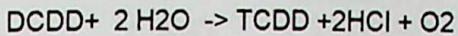
$$\Delta S_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) := Sf_{\text{DCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{DCDD}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$2.391 \cdot 10^5$
650	$2.298 \cdot 10^5$
700	$2.204 \cdot 10^5$
750	$2.109 \cdot 10^5$
800	$2.013 \cdot 10^5$
850	$1.916 \cdot 10^5$
900	$1.819 \cdot 10^5$
950	$1.72 \cdot 10^5$
1000	$1.621 \cdot 10^5$
1050	$1.52 \cdot 10^5$
1100	$1.419 \cdot 10^5$
1150	$1.316 \cdot 10^5$
1200	$1.212 \cdot 10^5$

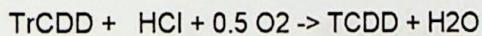
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas de DTDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-2.391 \cdot 10^5$
650	$-2.298 \cdot 10^5$
700	$-2.204 \cdot 10^5$
750	$-2.109 \cdot 10^5$
800	$-2.013 \cdot 10^5$
850	$-1.916 \cdot 10^5$
900	$-1.819 \cdot 10^5$
950	$-1.72 \cdot 10^5$
1000	$-1.621 \cdot 10^5$
1050	$-1.52 \cdot 10^5$
1100	$-1.419 \cdot 10^5$
1150	$-1.316 \cdot 10^5$
1200	$-1.212 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TrCDD a partir de moléculas de DCDD



$$S_f \text{TrCDD} := 454.8 \quad H_f \text{TrCDD} := -115500 \quad A := 293.59 \quad B := 164.82 \quad C := -129.73 \quad D := -32.848$$

$$\Delta H_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) := H_f \text{TrCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

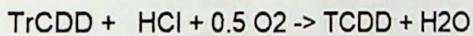
$$\Delta S_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) := S_f \text{TrCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{DCD}}(\text{Tr}) - 1 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TrCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.283 \cdot 10^5$
650	$-1.243 \cdot 10^5$
700	$-1.202 \cdot 10^5$
750	$-1.16 \cdot 10^5$
800	$-1.118 \cdot 10^5$
850	$-1.075 \cdot 10^5$
900	$-1.032 \cdot 10^5$
950	$-9.887 \cdot 10^4$
1000	$-9.446 \cdot 10^4$
1050	$-9 \cdot 10^4$
1100	$-8.549 \cdot 10^4$
1150	$-8.094 \cdot 10^4$
1200	$-7.633 \cdot 10^4$

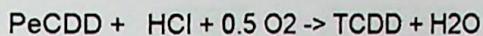
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas de TrCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) - 1 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.107 \cdot 10^5$
650	$-1.055 \cdot 10^5$
700	$-1.002 \cdot 10^5$
750	$-9.487 \cdot 10^4$
800	$-8.95 \cdot 10^4$
850	$-8.409 \cdot 10^4$
900	$-7.864 \cdot 10^4$
950	$-7.314 \cdot 10^4$
1000	$-6.76 \cdot 10^4$
1050	$-6.2 \cdot 10^4$
1100	$-5.636 \cdot 10^4$
1150	$-5.066 \cdot 10^4$
1200	$-4.491 \cdot 10^4$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de PeCDD a partir de moléculas de TCDD



$$Sf\text{PeCDD} := 493.1 \quad Hf\text{PeCDD} := -153200 \quad A := 320.45 \quad B := 141.83 \quad C := -126.80 \quad D := -28.649$$

$$\Delta H\text{PeCDD(Tr)} := Hf\text{PeCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

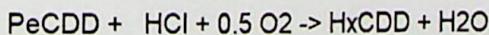
$$\Delta S\text{PeCDD(Tr)} := Sf\text{TrCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{PeCDD(Tr)} := (\Delta H\text{PeCDD(Tr)} - \text{Tr} \cdot \Delta S\text{PeCDD(Tr)})$$

$$\Delta G\text{Total(Tr)} := -1 \cdot \Delta G\text{TCDD(Tr)} - 1 \cdot \Delta G\text{HCl(Tr)} - 0.5 \cdot \Delta G\text{O}_2(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G\text{H}_2\text{O(Tr)} + \Delta G\text{PeCDD(Tr)}$$

Tr =	$\Delta G\text{Total(Tr)} =$
600	$-1.054 \cdot 10^5$
650	$-1.004 \cdot 10^5$
700	$-9.542 \cdot 10^4$
750	$-9.042 \cdot 10^4$
800	$-8.539 \cdot 10^4$
850	$-8.036 \cdot 10^4$
900	$-7.53 \cdot 10^4$
950	$-7.022 \cdot 10^4$
1000	$-6.512 \cdot 10^4$
1050	$-5.999 \cdot 10^4$
1100	$-5.483 \cdot 10^4$
1150	$-4.964 \cdot 10^4$
1200	$-4.44 \cdot 10^4$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de HxCDD a partir de moléculas de PeCDC



$$Sf\text{HxCDD} := 499.0 \quad Hf\text{HxCDD} := -169100 \quad A := 329.76 \quad B := 130.31 \quad C := -125.25 \quad D := -265.43$$

$$\Delta H\text{HxCDD(Tr)} := Hf\text{HxCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

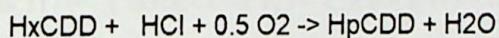
$$\Delta S\text{HxCDD(Tr)} := Sf\text{HxCDD} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{HxCDD(Tr)} := (\Delta H\text{HxCDD(Tr)} - \text{Tr} \cdot \Delta S\text{HxCDD(Tr)})$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{PeCDD}}(\text{Tr}) - 1 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{HxCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.268 \cdot 10^5$
650	$-1.219 \cdot 10^5$
700	$-1.167 \cdot 10^5$
750	$-1.109 \cdot 10^5$
800	$-1.047 \cdot 10^5$
850	$-9.79 \cdot 10^4$
900	$-9.059 \cdot 10^4$
950	$-8.27 \cdot 10^4$
1000	$-7.419 \cdot 10^4$
1050	$-6.504 \cdot 10^4$
1100	$-5.521 \cdot 10^4$
1150	$-4.467 \cdot 10^4$
1200	$-3.339 \cdot 10^4$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de HpCDD a partir de moléculas de HxCDD



$$Sf_{\text{HpCDD}} := 500.5 \quad Hf_{\text{HpCDD}} := -184800 \quad A := 330.69 \quad B := 118.83 \quad C := -123.58 \quad D := -244.44$$

$$\Delta HH_{\text{pCDD}}(\text{Tr}) := Hf_{\text{HpCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

$$\Delta SH_{\text{pCDD}}(\text{Tr}) := Sf_{\text{HpCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta GH_{\text{pCDD}}(\text{Tr}) := (\Delta HH_{\text{pCDD}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta SH_{\text{pCDD}}(\text{Tr}))$$

$$Sf_{\text{OCDD}} := 499.4 \quad Hf_{\text{OCDD}} := -200500 \quad A := 339.97 \quad B := 107.32 \quad C := -122.07 \quad D := -223.43$$

$$\Delta HO_{\text{CDD}}(\text{Tr}) := Hf_{\text{OCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT$$

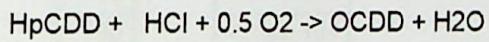
$$\Delta SO_{\text{CDD}}(\text{Tr}) := Sf_{\text{OCDD}} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta GO_{\text{CDD}}(\text{Tr}) := (\Delta HO_{\text{CDD}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta SO_{\text{CDD}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{HxCDD}}(\text{Tr}) - 1 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{HpCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.047 \cdot 10^5$
650	$-9.933 \cdot 10^4$
700	$-9.392 \cdot 10^4$
750	$-8.848 \cdot 10^4$
800	$-8.301 \cdot 10^4$
850	$-7.75 \cdot 10^4$
900	$-7.197 \cdot 10^4$
950	$-6.641 \cdot 10^4$
1000	$-6.083 \cdot 10^4$
1050	$-5.523 \cdot 10^4$
1100	$-4.96 \cdot 10^4$
1150	$-4.396 \cdot 10^4$
1200	$-3.83 \cdot 10^4$

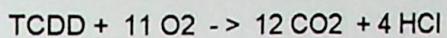
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de OCDD a partir de moléculas de HpCDI



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{HpCDD}}(\text{Tr}) - 1 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{OCDD}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.041 \cdot 10^5$
650	$-9.893 \cdot 10^4$
700	$-9.374 \cdot 10^4$
750	$-8.854 \cdot 10^4$
800	$-8.333 \cdot 10^4$
850	$-7.812 \cdot 10^4$
900	$-7.291 \cdot 10^4$
950	$-6.769 \cdot 10^4$
1000	$-6.247 \cdot 10^4$
1050	$-5.726 \cdot 10^4$
1100	$-5.204 \cdot 10^4$
1150	$-4.682 \cdot 10^4$
1200	$-4.159 \cdot 10^4$

Reação de combustão da TCDD



$$Sf\text{CO}_2 := 213.677 \quad Hf\text{CO}_2 := -393522 \quad A := 22.242 \quad B := 5.977 \quad C := -3.499 \quad D := 7.464$$

$$\Delta H\text{CO}_2(\text{Tr}) := Hf\text{CO}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 dT$$

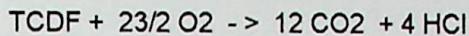
$$\Delta S\text{CO}_2(\text{Tr}) := Sf\text{CO}_2 + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3)}{T} dT$$

$$\Delta G\text{CO}_2(\text{Tr}) := (\Delta H\text{CO}_2(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S\text{CO}_2(\text{Tr}))$$

$$\Delta G\text{Total}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G\text{TCDD}(\text{Tr}) - 11 \cdot \Delta G\text{O}_2(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G\text{HCl}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G\text{CO}_2(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G\text{Total}(\text{Tr}) =$
600	$-5.302 \cdot 10^6$
650	$-5.329 \cdot 10^6$
700	$-5.356 \cdot 10^6$
750	$-5.382 \cdot 10^6$
800	$-5.408 \cdot 10^6$
850	$-5.434 \cdot 10^6$
900	$-5.46 \cdot 10^6$
950	$-5.485 \cdot 10^6$
1000	$-5.511 \cdot 10^6$
1050	$-5.536 \cdot 10^6$
1100	$-5.561 \cdot 10^6$
1150	$-5.587 \cdot 10^6$
1200	$-5.612 \cdot 10^6$

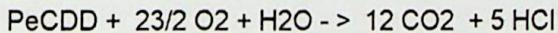
Reação de combustão do TCDF



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) - 11.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-5.384 \cdot 10^6$
650	$-5.405 \cdot 10^6$
700	$-5.426 \cdot 10^6$
750	$-5.447 \cdot 10^6$
800	$-5.468 \cdot 10^6$
850	$-5.488 \cdot 10^6$
900	$-5.509 \cdot 10^6$
950	$-5.529 \cdot 10^6$
1000	$-5.549 \cdot 10^6$
1050	$-5.569 \cdot 10^6$
1100	$-5.589 \cdot 10^6$
1150	$-5.608 \cdot 10^6$
1200	$-5.628 \cdot 10^6$

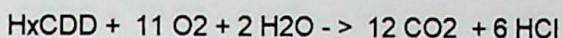
Reação de combustão do PeCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{PeCDD}}(\text{Tr}) - 11.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 5 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-5.07 \cdot 10^6$
650	$-5.091 \cdot 10^6$
700	$-5.111 \cdot 10^6$
750	$-5.13 \cdot 10^6$
800	$-5.15 \cdot 10^6$
850	$-5.169 \cdot 10^6$
900	$-5.187 \cdot 10^6$
950	$-5.206 \cdot 10^6$
1000	$-5.224 \cdot 10^6$
1050	$-5.242 \cdot 10^6$
1100	$-5.26 \cdot 10^6$
1150	$-5.278 \cdot 10^6$
1200	$-5.296 \cdot 10^6$

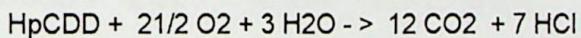
Reação de combustão do HxCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{HxCDD}}(\text{Tr}) - 11 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 6 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-4.944 \cdot 10^6$
650	$-4.969 \cdot 10^6$
700	$-4.994 \cdot 10^6$
750	$-5.019 \cdot 10^6$
800	$-5.045 \cdot 10^6$
850	$-5.071 \cdot 10^6$
900	$-5.097 \cdot 10^6$
950	$-5.123 \cdot 10^6$
1000	$-5.15 \cdot 10^6$
1050	$-5.177 \cdot 10^6$
1100	$-5.205 \cdot 10^6$
1150	$-5.233 \cdot 10^6$
1200	$-5.262 \cdot 10^6$

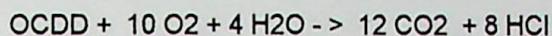
Reação de combustão do HpCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{HpCDD}}(\text{Tr}) - 10.5 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr}) - 3 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 7 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-4.839 \cdot 10^6$
650	$-4.869 \cdot 10^6$
700	$-4.9 \cdot 10^6$
750	$-4.931 \cdot 10^6$
800	$-4.962 \cdot 10^6$
850	$-4.993 \cdot 10^6$
900	$-5.025 \cdot 10^6$
950	$-5.057 \cdot 10^6$
1000	$-5.089 \cdot 10^6$
1050	$-5.122 \cdot 10^6$
1100	$-5.155 \cdot 10^6$
1150	$-5.189 \cdot 10^6$
1200	$-5.224 \cdot 10^6$

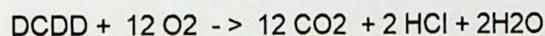
Reação de combustão do OCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{OCDD}}(\text{Tr}) - 10 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 8 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-4.735 \cdot 10^6$
650	$-4.771 \cdot 10^6$
700	$-4.806 \cdot 10^6$
750	$-4.842 \cdot 10^6$
800	$-4.879 \cdot 10^6$
850	$-4.915 \cdot 10^6$
900	$-4.952 \cdot 10^6$
950	$-4.989 \cdot 10^6$
1000	$-5.027 \cdot 10^6$
1050	$-5.065 \cdot 10^6$
1100	$-5.103 \cdot 10^6$
1150	$-5.143 \cdot 10^6$
1200	$-5.182 \cdot 10^6$

Reação de combustão do DCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{DCDD}}(\text{Tr}) - 12 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-5.542 \cdot 10^6$
650	$-5.559 \cdot 10^6$
700	$-5.576 \cdot 10^6$
750	$-5.593 \cdot 10^6$
800	$-5.609 \cdot 10^6$
850	$-5.626 \cdot 10^6$
900	$-5.642 \cdot 10^6$
950	$-5.657 \cdot 10^6$
1000	$-5.673 \cdot 10^6$
1050	$-5.688 \cdot 10^6$
1100	$-5.703 \cdot 10^6$
1150	$-5.718 \cdot 10^6$
1200	$-5.733 \cdot 10^6$

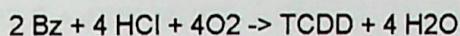
Reação de combustão do TrCDD



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -1 \cdot \Delta G_{\text{TrCDD}}(\text{Tr}) - 11.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + 1 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr}) + 3 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + 12 \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-5.413 \cdot 10^6$
650	$-5.435 \cdot 10^6$
700	$-5.456 \cdot 10^6$
750	$-5.477 \cdot 10^6$
800	$-5.498 \cdot 10^6$
850	$-5.518 \cdot 10^6$
900	$-5.538 \cdot 10^6$
950	$-5.559 \cdot 10^6$
1000	$-5.579 \cdot 10^6$
1050	$-5.598 \cdot 10^6$
1100	$-5.618 \cdot 10^6$
1150	$-5.637 \cdot 10^6$
1200	$-5.656 \cdot 10^6$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares:
HCl e de benzeno



$$\text{SfBz} := 270.7 \quad \text{HfBz} := 97900 \quad A := 118.27 \quad B := 116.31 \quad C := -67.23 \quad D := -22.477$$

$$\Delta G_{\text{Bz}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{Bz}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{Bz}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{Bz}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) + 6 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

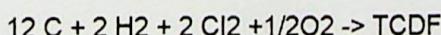
$\text{Tr} =$	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$	$G(\text{Tr}) =$	$G(\text{Tr}) := \frac{-\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr})}{R \cdot \text{Tr}}$
600	-1.008·10 ⁶	202.005	
650	-9.472·10 ⁵	175.277	
700	-8.814·10 ⁵	151.451	
750	-8.103·10 ⁵	129.944	
800	-7.338·10 ⁵	110.32	
850	-6.519·10 ⁵	92.244	
900	-5.646·10 ⁵	75.457	
950	-4.72·10 ⁵	59.754	
1000	-3.739·10 ⁵	44.971	
1050	-2.704·10 ⁵	30.975	
1100	-1.615·10 ⁵	17.657	
1150	-4.712·10 ⁴	4.928	
1200	7.27·10 ⁴	-7.287	

$$k(\text{Tr}) := \exp(G(\text{Tr}))$$

$$k(\text{Tr}) =$$

5.365·10 ⁸⁷
1.324·10 ⁷⁶
5.949·10 ⁶⁵
2.718·10 ⁵⁶
8.155·10 ⁴⁷
1.151·10 ⁴⁰
5.898·10 ³²
8.931·10 ²⁵
3.393·10 ¹⁹
2.832·10 ¹³
4.659·10 ⁷
138.106
6.844·10 ⁻⁴

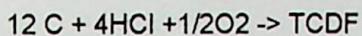
Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares:



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -12 \cdot \Delta G_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{H}_2}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{Cl}_2}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr})$$

$\text{Tr} =$	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	9.934·10 ⁶
650	1.005·10 ⁷
700	1.016·10 ⁷
750	1.027·10 ⁷
800	1.038·10 ⁷
850	1.049·10 ⁷
900	1.06·10 ⁷
950	1.072·10 ⁷
1·10 ³	1.083·10 ⁷
1.05·10 ³	1.094·10 ⁷
1.1·10 ³	1.105·10 ⁷
1.15·10 ³	1.116·10 ⁷
1.2·10 ³	1.127·10 ⁷

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e HCl



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -12 \cdot \Delta G_{\text{Carbono}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr})$$

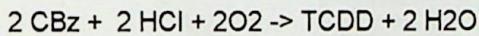
Tr =

600
650
700
750
800
850
900
950
1·10 ³
1.05·10 ³
1.1·10 ³
1.15·10 ³
1.2·10 ³

$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$

1.033·10 ⁷
1.044·10 ⁷
1.055·10 ⁷
1.067·10 ⁷
1.078·10 ⁷
1.089·10 ⁷
1.101·10 ⁷
1.112·10 ⁷
1.123·10 ⁷
1.135·10 ⁷
1.146·10 ⁷
1.158·10 ⁷
1.169·10 ⁷

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de HCl e de clorobenzene



$$\text{SfCBz} := 315.9 \quad \text{HfCBz} := 69500 \quad A := 136.17 \quad B := 104.56 \quad C := -66.03 \quad D := -20.323$$

$$\Delta H_{\text{CBz}}(\text{Tr}) := \text{HfCBz} + \int_{298}^{\text{Tr}} (A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

$$\Delta S_{\text{CBz}}(\text{Tr}) := \text{SfCBz} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{(A + B \cdot T \cdot 10^{-2} + C \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2)}{T} dT$$

$$\Delta G_{\text{CBz}}(\text{Tr}) := (\Delta H_{\text{CBz}}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta S_{\text{CBz}}(\text{Tr}))$$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{CBz}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 3 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

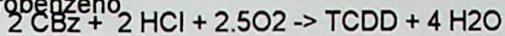
Tr =

600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200

$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$

-7.268·10 ⁵
-6.752·10 ⁵
-6.188·10 ⁵
-5.576·10 ⁵
-4.916·10 ⁵
-4.208·10 ⁵
-3.451·10 ⁵
-2.646·10 ⁵
-1.793·10 ⁵
-8.921·10 ⁴
5.762·10 ³
1.056·10 ⁵
2.103·10 ⁵

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de HCl e de clorobenzeno



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{CBz}}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 2.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

$\text{Tr} =$

600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200

$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$

$-6.457 \cdot 10^5$
$-5.994 \cdot 10^5$
$-5.484 \cdot 10^5$
$-4.925 \cdot 10^5$
$-4.319 \cdot 10^5$
$-3.665 \cdot 10^5$
$-2.962 \cdot 10^5$
$-2.212 \cdot 10^5$
$-1.413 \cdot 10^5$
$-5.665 \cdot 10^4$
$3.286 \cdot 10^4$
$1.272 \cdot 10^5$
$2.264 \cdot 10^5$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{Fenol}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) + 6 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

$\text{Tr} =$

600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200

$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$

$-5.693 \cdot 10^5$
$-5.022 \cdot 10^5$
$-4.295 \cdot 10^5$
$-3.513 \cdot 10^5$
$-2.674 \cdot 10^5$
$-1.779 \cdot 10^5$
$-8.286 \cdot 10^4$
$1.781 \cdot 10^4$
$1.241 \cdot 10^5$
$2.36 \cdot 10^5$
$3.535 \cdot 10^5$
$4.767 \cdot 10^5$
$6.055 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementar e de clorofenol



$$\text{SfCPh} := 345.9 \quad \text{HfCPh} := -119200 \quad \text{A} := 156.41 \quad \text{B} := 106.59 \quad \text{C} := -68.20 \quad \text{D} := -20.58$$

$$\Delta \text{HCPh}(\text{Tr}) := \text{HfCPh} + \int_{298}^{\text{Tr}} \left(\text{A} + \text{B} \cdot \text{T} \cdot 10^{-2} + \text{C} \cdot 10^{-5} \cdot \text{T}^{-2} + \text{D} \cdot 10^{-6} \cdot \text{T}^2 \right) d\text{T}$$

$$\Delta \text{SCPh}(\text{Tr}) := \text{SfCPh} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{\left(\text{A} + \text{B} \cdot \text{T} \cdot 10^{-2} + \text{C} \cdot 10^{-5} \cdot \text{T}^{-2} + \text{D} \cdot 10^{-6} \cdot \text{T}^2 \right)}{\text{T}} d\text{T}$$

$$\Delta \text{GCPH}(\text{Tr}) := (\Delta \text{HCPh}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta \text{SCPh}(\text{Tr}))$$

$$\text{SfTCBz} := 366.1 \quad \text{HfTCBz} := 19800 \quad \text{A} := 163.43 \quad \text{B} := 81.27 \quad \text{C} := -63.41 \quad \text{D} := -16.059$$

$$\Delta \text{HTCBz}(\text{Tr}) := \text{HfTCBz} + \int_{298}^{\text{Tr}} \left(\text{A} + \text{B} \cdot \text{T} \cdot 10^{-2} + \text{C} \cdot 10^{-5} \cdot \text{T}^{-2} + \text{D} \cdot 10^{-6} \cdot \text{T}^2 \right) d\text{T}$$

$$\Delta \text{STCBz}(\text{Tr}) := \text{SfTCBz} + \int_{298}^{\text{Tr}} \frac{\left(\text{A} + \text{B} \cdot \text{T} \cdot 10^{-2} + \text{C} \cdot 10^{-5} \cdot \text{T}^{-2} + \text{D} \cdot 10^{-6} \cdot \text{T}^2 \right)}{\text{T}} d\text{T}$$

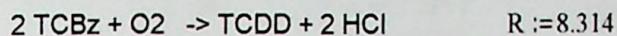
$$\Delta \text{GTCBz}(\text{Tr}) := (\Delta \text{HTCBz}(\text{Tr}) - \text{Tr} \cdot \Delta \text{STCBz}(\text{Tr}))$$

$$\Delta \text{GTotal}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta \text{GCPH}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta \text{GO}_2(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta \text{GHCl}(\text{Tr}) + \Delta \text{GTCDD}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta \text{GH}_2\text{O}(\text{Tr})$$

$$\text{Tr} = \quad \Delta \text{GTotal}(\text{Tr}) =$$

600	$-4.335 \cdot 10^5$
650	$-3.881 \cdot 10^5$
700	$-3.379 \cdot 10^5$
750	$-2.827 \cdot 10^5$
800	$-2.226 \cdot 10^5$
850	$-1.576 \cdot 10^5$
900	$-8.767 \cdot 10^4$
950	$-1.28 \cdot 10^4$
1000	$6.7 \cdot 10^4$
1050	$1.517 \cdot 10^5$
1100	$2.414 \cdot 10^5$
1150	$3.36 \cdot 10^5$
1200	$4.356 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDD a partir de moléculas elementares e de 2,4,6-triclorobenzeno



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{TCBz}}(\text{Tr}) - \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDD}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-2.293 \cdot 10^5$
650	$-2 \cdot 10^5$
700	$-1.67 \cdot 10^5$
750	$-1.304 \cdot 10^5$
800	$-9.012 \cdot 10^4$
850	$-4.619 \cdot 10^4$
900	$1.391 \cdot 10^3$
950	$5.261 \cdot 10^4$
1000	$1.075 \cdot 10^5$
1050	$1.66 \cdot 10^5$
1100	$2.281 \cdot 10^5$
1150	$2.939 \cdot 10^5$
1200	$3.632 \cdot 10^5$

Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a Formação de TCDF a partir de moléculas elementares e de 2,4,6-triclorobenzeno



$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{TCBz}}(\text{Tr}) - 0.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-1.482 \cdot 10^5$
650	$-1.242 \cdot 10^5$
700	$-9.661 \cdot 10^4$
750	$-6.535 \cdot 10^4$
800	$-3.044 \cdot 10^4$
850	$8.094 \cdot 10^3$
900	$5.026 \cdot 10^4$
950	$9.606 \cdot 10^4$
1000	$1.455 \cdot 10^5$
1050	$1.985 \cdot 10^5$
1100	$2.552 \cdot 10^5$
1150	$3.155 \cdot 10^5$
1200	$3.794 \cdot 10^5$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{Fenol}}(\text{Tr}) - 4 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) - 3.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 6 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-4.882 \cdot 10^5$
650	$-4.265 \cdot 10^5$
700	$-3.591 \cdot 10^5$
750	$-2.862 \cdot 10^5$
800	$-2.077 \cdot 10^5$
850	$-1.236 \cdot 10^5$
900	$-3.398 \cdot 10^4$
950	$6.126 \cdot 10^4$
1000	$1.621 \cdot 10^5$
1050	$2.686 \cdot 10^5$
1100	$3.806 \cdot 10^5$
1150	$4.983 \cdot 10^5$
1200	$6.216 \cdot 10^5$

$$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) := -2 \cdot \Delta G_{\text{CPh}}(\text{Tr}) - 1.5 \cdot \Delta G_{\text{O}_2}(\text{Tr}) - 2 \cdot \Delta G_{\text{HCl}}(\text{Tr}) + \Delta G_{\text{TCDF}}(\text{Tr}) + 4 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tr})$$

Tr =	$\Delta G_{\text{Total}}(\text{Tr}) =$
600	$-3.524 \cdot 10^5$
650	$-3.124 \cdot 10^5$
700	$-2.675 \cdot 10^5$
750	$-2.177 \cdot 10^5$
800	$-1.63 \cdot 10^5$
850	$-1.033 \cdot 10^5$
900	$-3.88 \cdot 10^4$
950	$3.065 \cdot 10^4$
1000	$1.05 \cdot 10^5$
1050	$1.843 \cdot 10^5$
1100	$2.685 \cdot 10^5$
1150	$3.577 \cdot 10^5$
1200	$4.517 \cdot 10^5$