

Conversão de Resíduos em Energia

4-8 de julho 2011 – Salvador, BA

III Escola de Combustão

1	CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	6
2	CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS.....	9
2.1	INTRODUÇÃO.....	9
2.2	ANÁLISE ELEMENTAR.....	9
2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	10
2.4	DENSIDADE E MASSA ESPECÍFICA.....	13
2.5	ANÁLISE IMEDIATA.....	13
2.6	PODER CALORÍFICO.....	14
2.7	ANÁLISE DE CLORO.....	16
2.8	CONSTITUINTES INORGÂNICOS.....	16
2.8.1	Elementos-traço.....	17
2.8.2	Fusibilidade das Cinzas.....	17
2.9	POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES.....	19
2.10	REATIVIDADE.....	20
2.11	REFERÊNCIAS.....	21
3	CAPÍTULO III: COMBUSTÃO DE BIOMASSA SÓLIDA.....	24
3.1	PROCESSOS FUNDAMENTAIS.....	24
3.2	COMBUSTÃO DE SÓLIDOS.....	28
3.3	MODELOS PARA COMBUSTÃO DE SÓLIDOS.....	30
3.3.1	Secagem.....	30
3.3.2	Volatilização.....	31
3.3.3	Combustão do Carvão.....	32
3.4	COMBUSTÃO EM LEITOS FIXOS.....	34
3.4.1	Fogões a Lenha.....	34
3.4.2	Caldeiras.....	35
3.5	COMBUSTÃO EM SUSPENSÃO.....	36
3.6	FORMAÇÃO DE POLUENTES NA COMBUSTÃO.....	38
3.6.1	Gases de combustão.....	38
3.6.2	Compostos de nitrogênio.....	38
3.6.3	Compostos halogenados.....	39
3.6.4	Compostos de enxofre.....	40
3.6.5	BTEX.....	40
3.6.6	HPA.....	41
3.6.7	PCDD/PCDF.....	42
3.6.8	Material particulado e metais.....	44

3.6.9	Legislação pertinente – limites de emissão	45
3.7	REFERÊNCIAS.....	46
4	CAPÍTULO IV: GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE.....	48
4.1	GASEIFICADORES: CONCEITOS BÁSICOS.....	48
4.1.1	CLASSIFICAÇÃO E TIPOS DE GASEIFICADORES	49
4.1.2	Gaseificadores contracorrente	49
4.1.3	Gaseificadores concorrentes	50
4.1.4	Gaseificadores de fluxo cruzado.....	51
4.1.5	Gaseificadores de leito fluidizado	52
4.1.6	Gaseificadores de carvão mineral.....	54
4.1.7	A Gaseificação de Carvão Mineral.....	55
4.1.8	Classificação e tipos de Gaseificadores a carvão mineral	57
4.1.9	Gaseificadores de leito móvel.....	57
4.1.10	Gaseificadores de leito arrastado	59
4.1.11	Gaseificadores de leito fluidizado	60
4.1.12	Projetos Comerciais e de Pesquisa Desenvolvidos na Gaseificação de Carvão Mineral 65	
4.2	TEORIA DA GASEIFICAÇÃO.....	67
4.2.1	Reações de Gaseificação.....	67
4.2.2	Cinética da Gaseificação.....	68
4.3	GASEIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA	70
4.3.1	Plasmas.	70
4.3.2	Gaseificação assistida por plasma	72
4.3.3	Limpeza e tratamento de gases por plasma	73
4.4	APLICAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO	74
4.4.1	Conversão de Motores para Uso com Gás Pobre	74
4.4.2	Fabricantes de Pequenas Unidades de Gaseificação para Aquecimento e Geração de Vapor no Mundo	76
4.4.3	Fabricantes de Pequenas Unidades de Gaseificação para Geração de Energia Elétrica no Mundo.....	76
4.4.4	Sistema Combinado com Gaseificador Integrado e Sistema com turbina a gás e vapor 77	
4.5	PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	78
4.5.1	O Processo de pirólise:	79
4.5.2	Produção de líquidos e suas características	82

4.5.3	Aplicações.....	91
4.5.4	Classificação dos reatores de pirólise.....	92
4.5.5	Aplicação destas tecnologias:.....	93
4.5.6	Impactos de diferentes combinações de tecnologia de conversão floresta/energia. 96	
4.6	REFERÊNCIAS:	96
5	CAPÍTULO V - SISTEMAS DE COMBUSTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA 99	
5.1	PROCEDIMENTOS DE COMBUSTÃO.....	99
5.1.1	Combustível derivado de resíduo (CDR)	100
5.1.2	Combustão in-natura ("mass burning")	102
5.2	GERADORES DE VAPOR PARA RESÍDUOS SÓLIDOS	102
5.2.1	Tipos de Caldeiras	102
5.3	SISTEMAS DE COMBUSTÃO PARA RESÍDUOS SÓLIDOS	110
5.3.1	Combustão em leito fixo.....	111
5.3.2	Combustão em leito fluidizado.....	113
5.4	CÁLCULO TÉRMICO E FLUIDOMECÂNICO DE CALDEIRAS	118
5.4.1	Radiação em fornalhas e chamas.....	118
5.4.2	Dimensionamento térmico e fluidomecânico de caldeiras	124
5.5	TRANSFERENCIA DE CALOR EM CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO	134
5.6	REFERENCIAS:	135
6	CAPÍTULO VI - INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS INDÚSTRIAS COM GERAÇÃO DE ENERGIA 137	
6.1	O PROCESSO DE INCINERAÇÃO TÉRMICA	137
6.2	A TECNOLOGIA DE INCINERAÇÃO	137
6.3	EFICIÊNCIA DE DESTRUIÇÃO DOS RESÍDUOS E EMISSÕES GASOSAS DE INCINERADORES	
6.4	MONITORAMENTO DO DESEMPENHO E DA OPERAÇÃO DE INCINERADORES	143
6.5	CINÉTICA QUÍMICA DA INCINERAÇÃO.....	146
6.6	AERODINÂMICA DE CÂMARAS DE COMBUSTÃO.....	146
6.6.1	Mistura e Reação Química.....	149
6.6.2	A Distribuição do tempo de Residência	149
6.7	INCINERAÇÃO COM RECUPERAÇÃO DE ENERGIA	152
6.8	INCINERAÇÃO DE EFLUENTES GASOSOS CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	157
6.8.1	Oxidação térmica de COVs	157
6.8.2	Oxidação catalítica de COVs.....	158
6.8.3	Sistemas para oxidação térmica de VOCs	160

6.9	REFERENCIAS.....	162
7	CAPÍTULO VII – ATERRO ENERGÉTICO.....	165
7.1	INTRODUÇÃO.....	165
7.2	COMPOSIÇÃO DO LIXO URBANO.....	165
7.3	ATERROS SANITÁRIOS.....	165
7.4	BIOGÁS DE ATERRO.....	166
7.4.1	Formação do biogás no aterro.....	167
7.5	CAPTAÇÃO E CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOGÁS DE ATERRO.....	169
7.6	PROJETOS DE APROVEITAMENTO DE BIOGÁS DE ATERRO.....	173
7.6.1	Estimativas teóricas da produção de biogás de aterro.....	173
7.7	PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO EM UM ATERRO SANITÁRIO EXISTENTE: ESTUDO DE CASO.....	176
7.8	REFERENCIAS.....	180
8	CAPÍTULO VIII – CONTROLE DE EMISSÕES.....	182
8.1	CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES PARA O AR, PARA A ÁGUA E SOLO.....	182
8.2	CONTROLE DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO.....	182
8.2.1	Lavadores de Gases.....	183
8.2.2	Filtros de Manga.....	188
8.2.3	Precipitadores eletrostáticos.....	192
8.3	CONTROLE DE GASES ÁCIDOS.....	195
8.3.1	Lavadores secos.....	195
8.3.2	Remoção de HCl em emissões gasosas.....	197
8.3.3	Remoção simultânea de HCl e SO ₂ em emissões gasosas.....	197
8.4	CONTROLE DE DIOXINAS.....	197
8.5	REDUÇÃO SELETIVA DE NO _x	199
8.5.1	Redução Seletiva não catalítica (SNCR).....	199
8.5.2	Redução catalítica seletiva.....	203
8.6	PROCESSOS DE CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DURANTE A COMBUSTÃO.....	205
8.6.1	Recirculação dos gases.....	205
8.6.2	Combustão estagiada.....	205
8.7	DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS.....	205
8.7.1	Escória e cinzas.....	205
8.7.2	Efluentes líquidos.....	206
8.8	REFERÊNCIAS.....	206

1 CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Manoel Fernandes Martins Nogueira, mfmn@ufpa.br

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica.

Ao longo das últimas décadas a abordagem para a proteção ambiental junto com o objectivo de maximizar a prevenção e recuperação de resíduos sólidos urbanos têm cada vez mais moldado a nossa política de gestão de resíduos. Cada vez mais se busca reduzir a emissão de resíduos e se possível, de alguma maneira, reutiliza-los e com isso obter dividendos econômicos e ambientais.

A transformação de resíduos em energia (ReE) (Waste-to-Energy - WTE) é um termo usado para descrever sua conversão em calor e eletricidade. Os resíduos sólidos urbanos (RSU) (Municipal Solid Waste – MSW) são formados basicamente por lixo residencial e comercial, responsáveis pela maior fonte de resíduos dos países industrializados. Recentemente, no entanto, a definição de resíduo tem sido expandida para incluir resíduos industriais, tais como: resíduos de madeira, lodo de tratamento de efluentes, resíduos alimentares (alimentos, óleos, ossos), pneus, combustíveis contaminados, resíduos agrícolas, solventes, polpa de papel e plásticos. Os resíduos não perigosos podem ser reciclados, aproveitados como fonte de energia ou dispostos em aterros sanitários.

O descarte de resíduos sólidos em aterros sanitários pode ocasionar vários problemas ambientais: ao solo e à sua microbiologia natural; bem como às águas subterrâneas, pois por meio de infiltração, diversos componentes dos resíduos atingem lençóis freáticos e aquíferos.

O aproveitamento dos resíduos sólidos como fonte de alternativa de energia proporciona um destino mais nobre a esses resíduos, com vantagens econômicas. O conhecimento da origem, da quantidade e das características dos diferentes tipos de resíduos sólidos tem fundamental importância no gerenciamento, na classificação e na sua destinação, especialmente quando se deseja utilizá-los como fonte alternativa de energia.

A disposição de resíduos sólidos urbanos tem se tornado um problema crescente para as administrações municipais. A técnica usual de disposição de resíduos urbanos nas grandes cidades do Brasil é o aterro sanitário, normalmente sem aproveitamento do gás combustível gerado. Resíduos sólidos urbanos compreendem o material descartado por residências, comércio e serviços, além de algumas pequenas indústrias, os quais são coletados pela prefeitura local. Alguns fatores têm dificultado a continuidade da disposição em aterros. Com o crescimento dos grandes centros urbanos, a ocupação residencial e comercial tem se aproximado das áreas que normalmente poderiam vir a ser utilizadas para aterros, elevando o custo de terrenos disponíveis e tornando a contaminação ambiental provocada por aterros mal operados e a degradação das áreas circunvizinhas problemas mais visíveis aos olhos da população.

Algumas técnicas têm sido estudadas e testadas como alternativa aos aterros de resíduos sólidos urbanos. A produção de composto orgânico tem sido aplicada em geral a pequenos municípios, porém a emissão de odores e a necessidade de área não tem incentivado a aplicação destes processos em grandes centros metropolitanos. A alternativa incineração térmica tem merecido destaque como uma técnica que parece ser adequada para a disposição de resíduos sólidos, já que:

- Reduz o volume dos resíduos a aproximadamente 10% do volume original, prolongando a vida de aterros existentes e diminuindo a necessidade de áreas municipais;
- Destrói organismos patogênicos, reduzindo o potencial de doenças;
- Elimina a fonte de alimentação e a hospedagem de vetores de doenças, tais como ratos, aves e outros animais típicos de aterros e lixões;
- Eliminam odores comuns a aterros;
- Destrói uma variedade de produtos tóxicos descartados pela população no lixo doméstico e comercial, prevenindo a contaminação ambiental e do lençol freático;
- O aproveitamento eventual do conteúdo energético do lixo municipal, através da geração e venda de energia elétrica, contribui para o equilíbrio econômico do gerenciamento e disposição dos resíduos sólidos municipais, um problema crescente, em volume e necessidade financeira, dos municípios.

A geração de energia elétrica acoplada à incineração de resíduos sólidos urbanos traz vantagens do ponto de vista energético e econômico. O objetivo principal é a disposição do lixo. A produção e venda de energia elétrica como subproduto colabora, no entanto, para a diminuição do custo da incineração e disposição do lixo. A geração de energia elétrica é feita através do aproveitamento de calor dos produtos de combustão da incineração do lixo, gerando vapor de água, normalmente em torno de 60~90 bar, 440~500 °C, que é expandido num turbo gerador a vapor. Esta técnica é largamente utilizada em países da Europa e nos Estados Unidos, sendo que em algumas plantas é gerado vapor e água quente para calefação. A Fig. 1-1 mostra a utilização da incineração com recuperação de energia em alguns países da Europa.

A caracterização do lixo municipal de uma cidade típica do Brasil e outra da Europa são apresentadas na Tab.1-1. Os valores da tabela podem apresentar variações da ordem de 15%. É interessante notar as diferenças de características dos resíduos sólidos municipais de localidades com climas e desenvolvimento econômico e social diferentes. Dados e informações de uma localidade não são necessariamente utilizáveis em outro país ou cidade. A caracterização correta do resíduo é um passo fundamental e necessário para o sucesso de uma planta de incineração com geração de energia elétrica. Mesmo assim, deve-se prever que as características variam ao longo do tempo, ainda dentro da vida útil da planta. É fato constatado que modificações nos hábitos de consumo das populações modificam as características do resíduo sólido urbano com um aumento gradativo do conteúdo energético devido ao aumento de consumo de embalagens descartáveis, plásticos e papéis.

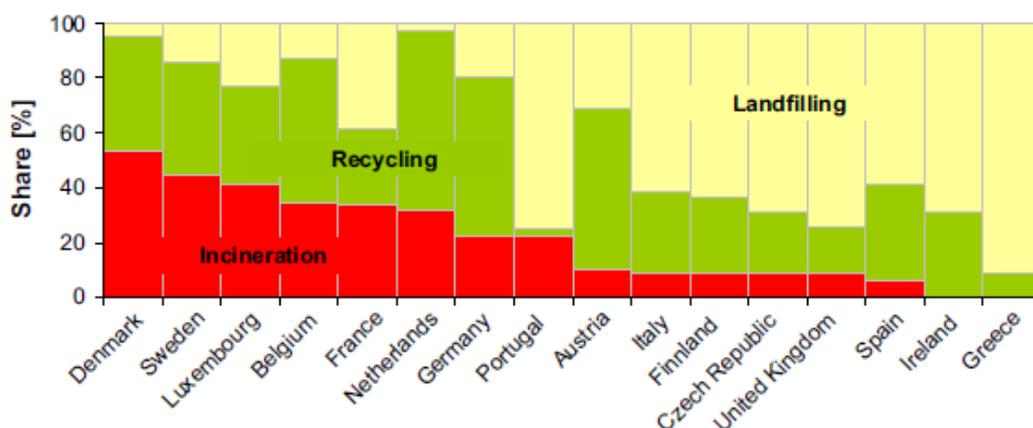


Figura 1-1: Destinação de resíduos domiciliares em países da Europa. (Stelíhk, 2009).

Tabela 1-1: Caracterização média do Lixo Municipal (Montejo et. al, 2011 e Machado, Ferraz e Bizzo, 2007)

Característica	Brasil	Europa
Papel e papelão(%)	15	20
Plásticos (%)	13	16
Tecidos e outros(%)	6	5
Matéria orgânica(%)	56	45
Inorgânicos(%)	3	6
Metais(%)	4	4
Vidros(%)	3	4
Umidade média(%)	61	46,6
PCS (MJ/kg)	9,7	10,15
PCI (MJ/kg)	5,4	8,3

A atividade industrial gera grande quantidade de resíduos de natureza perigosa, oriundos principalmente dos setores químico, petroquímico e farmacêutico. Nas indústrias de processo químico, resíduos líquidos e pastosos provêm principalmente de operações de separação, tais como filtração e destilação. Pastas podem ser formadas em processos de decantação em fundos de vasos e reatores. Sistemas de tratamento de efluentes líquidos produzem comumente uma borra pastosa separáveis por decantação. A operação de lavagem de equipamentos produz geralmente água contaminada com produtos que dificilmente são tratados por processos convencionais. Há ainda resíduos sólidos, tais como embalagens de produtos químicos, produtos fora de especificações ou deteriorados, elementos de filtração descartáveis, etc.

A norma brasileira NBR 10004 classifica como "perigosa" todo produto que apresente risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente, ou que possuam como característica: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade; características estas definidas e detalhadas na norma citada. Não estão incluídos no escopo os materiais radioativos.

A norma lista como perigosos resíduos provenientes de cerca de uma centena de processos e por volta de 500 compostos específicos, os quais conferem periculosidade ao resíduo. Sendo assim, a grande maioria dos resíduos químicos é classificada como perigosos e necessitam tratamento adequado. A disposição de resíduos perigosos em aterros industriais não tem sido aceita pelos órgãos de controle de poluição ambiental e é tendência mundial banir completamente a prática de aterro de resíduos perigosos.

Dentre as diversas formas de tratamento e disposição de resíduos perigosos, a incineração térmica têm-se mostrado uma das mais eficientes e adequadas. A incineração tem por objetivo a destruição do fator ou componente perigoso dos resíduos, através da oxidação completa, transformando resíduos em gases menos tóxicos, tais como dióxido de carbono e vapor d'água, e em resíduos sólidos disponíveis em aterros, tais como cinzas inertes. Outros tipos de efluentes gasosos da incineração, SO_2 , HCl e NO_x , por exemplo, podem ser controlados através de tecnologias adequadas.

Como melhor alternativa à incineração térmica, somente a reciclagem e/ou minimização da produção de resíduos podem ser competitivas, porém não excluem a necessidade de incineração, mesmo que em menor escala. Mesmo que se aprimorem os processos químicos de fabricação, que se selecione ou utilize "tecnologias limpas", ou que se desenvolva e incentive técnicas de reciclagem, sempre haverá algum resíduo, alguma parcela ainda que pequena, cuja melhor forma de disposição é a incineração térmica.

Melhorar a eficiência energética e otimizar o uso de energia são os desafios centrais enfrentados pelos estado-da-arte da incineração de resíduos. Preços de energia, em particular, têm chamado a atenção do público para a necessidade de repensar os nossos métodos de produção de energia e de abastecimento. Dada a oferta limitada de fontes primárias de energia fóssil, a energia global crescente demanda não pode ser cumprida na forma atual, a longo prazo. Em paralelo com intensos esforços para aumentar a eficiência energética e realizar economias de energia, é imperativo fazer uso de todas as fontes de energia disponíveis que ajudam a conservar limitada recursos, são ambientalmente benignos e contribuir para a proteção do clima. Isto também se aplica aos fluxos de alto poder calorífico dos resíduos.

Enquanto o setor de gestão de resíduos já está fazendo contribuições relevantes ao fornecimento de energia, ainda há grande potencial inexplorado para a recuperação de energia. Atual resíduos em energia aplicações abrangem um amplo espectro, tais como:

- Energia elétrica e geração de calor em incineradores de resíduos sólidos municipais,
- Co-incineração de RSU e lamas de depuração em usinas de energia e cimento moinhos,
- Combustão de resíduos de madeira,
- Digestão anaeróbia de resíduos líquidos e resíduos biológicos em unidades de biogás,
- Digestão anaeróbia e à incineração de lodo de esgoto,
- Utilização de gás de aterro
- Gaseificação e Pirólise
- Plasma

Este curso irá abordar somente os processos de combustão, gasificação, pirólise, plasma e aterro sanitário, assim como processos de caracterização energética dos resíduos, das emissões e técnicas para trazer as emissões aos níveis de segurança ambiental e humana.

2 CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Humberto Jorge José, humberto@enq.ufsc.br ;

Jonathan A. Bork, j.bork@ymail.com

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Campus Universitário Trindade, Florianópolis, SC, CEP 88040-900

2.1 INTRODUÇÃO

A nova Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010). Destaca-se, dentre as várias definições, aquela que trata do aproveitamento energético desses resíduos:

Capítulo II, Art. 3º - Para os efeitos desta Lei, entende-se por:

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; reciclagem; disposição em aterro sanitário; fonte de energia.

A Norma ABNT NBR 10004:2004 (ABNT, 2004) estabelece os critérios de classificação e os códigos para a identificação dos resíduos sólidos de acordo com suas características. Classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente.

Para os efeitos dessa Norma, os resíduos são classificados em:

- **Resíduos Classe I – Perigosos**

Inflamabilidade, Corrosividade, Reatividade, Toxicidade e Patogenicidade

- **b) Resíduos Classe II – Não perigosos**

Resíduos Classe II A – Não inertes: Podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água

Resíduos classe II B – Inertes

Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa segundo a ABNT NBR 10007:2004 (ABNT, 2004) e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G, da norma.

Para a utilização de resíduos como fonte alternativa de energia, o conhecimento de suas propriedades e características químicas é essencial, de modo a permitir o projeto do sistema de combustão, bem como de todos os processos necessários para a limpeza dos gases de exaustão e destinação final dos resíduos sólidos. A seguir, serão detalhadas as análises de caracterização de resíduos, visando-se o seu aproveitamento como fonte alternativa de energia.

2.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar de um resíduo sólido é um parâmetro importante para o balanço de massa e de energia nos processos de conversão termoquímica. Inclui a determinação dos teores de C, H, N, S e O.

As diretrizes para análise elementar de amostras de carvão mineral estão descritas na norma ASTM D 3176- 89 (ASTM, 1989) e mais especificamente para a determinação instrumental é usada a norma ASTM D 5373-02 (ASTM, 2002). Para madeira e derivados e resíduos sólidos urbanos (RSU), as diretrizes estão descritas na norma ASTM E 870 – 82 (ASTM, 1982).

Os equipamentos de análise elementar determinam as concentrações de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre contidos em materiais orgânicos homogêneos. A massa nominal da amostra utilizada para a determinação da composição elementar é de (2-10) miligramas, sendo a análise destrutiva.

Há três fases durante um ciclo de análise:

- purga: a amostra contida em uma cápsula, de estanho ou gel, é colocada em um autoamostrador, isolado de qualquer contaminação de gases atmosféricos;

- combustão: durante a fase de combustão, a amostra é inserida automaticamente em um forno a 1100 °C, e oxigênio é injetado para a combustão rápida e completa. Os produtos da combustão passam por um forno secundário (pós-combustão a 850 °C) para uma oxidação complementar, redução e remoção de partículas;
- análise. Na fase de análise, os gases de combustão passam do forno, através de uma válvula de separação aquecida, para o detector de infravermelho para análise de H₂O. Depois que a umidade é removida em coluna contendo perclorato de magnésio, os gases de combustão passam através do detector de CO₂ (infravermelho) para a medição de carbono e do detector de SO₂ (infravermelho) para a medição de enxofre. Do detector de CO₂ os gases de combustão passam por tubos contendo hidróxido de sódio e perclorato de magnésio para remoção do CO₂ e H₂O, após o qual o nitrogênio é medido por um detector de condutividade térmica (NO_x é determinado como nitrogênio total).

Para determinação do oxigênio, a amostra é pirolisada num forno a 1300 °C, e o oxigênio liberado reage em um ambiente rico em carbono (*Graphite pad, Carbon Black*) para formar CO. O CO removido é convertido a CO₂ em um reator a 600 °C, o qual é determinado por um detector de infravermelho, calculando o resultado como oxigênio.

O resultado final é apresentado como porcentagem da massa ou em partes por milhão, conforme determinado pelo operador. Os resultados podem ser calculados numa base definida pelo usuário, incluindo base seca (LECO, 2010).

2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica experimental na qual a variação da massa de uma amostra é medida como função da temperatura ou do tempo. A amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento constante (medida dinâmica) ou mantida a temperatura constante (medida isotérmica), mas também pode ser submetida a uma programação de temperatura (Gabbott, 2008).

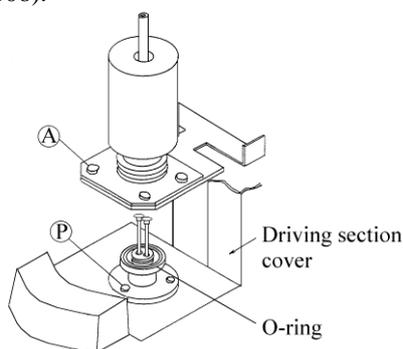


Figura 2-1. Esquema de um analisador termogravimétrico – detectores, forno e sistema de fechamento e vedação (SHIMADZU, 2000)

A escolha do programa de temperatura dependerá do tipo de informação desejada sobre a amostra. Além disso, a atmosfera usada no experimento de TGA exerce importante papel, e pode ser reativa, oxidante ou inerte. Também pode ser feita mudança de atmosfera durante o experimento (Gabbott, 2008).

Em geral, os resultados das medidas de TGA são apresentados como uma curva TGA, na qual massa (ou porcentagem relativa à perda de massa) é plotada contra a temperatura e/ou tempo. Uma forma alternativa de apresentação é usar os dados de termogravimetria diferencial (ou DTG) para avaliar e melhor visualizar as curvas TGA. Desta forma, é possível obter informações sobre temperatura e velocidade máxima de perda de massa.

A caracterização de resíduos sólidos por meio da análise termogravimétrica permite identificar qualitativamente a composição de misturas complexas de resíduos sólidos e assim avaliar seu potencial como fonte de energia, tal como apresentado por Heikkinen *et al.* (2004). Por meio da determinação da estabilidade térmica em atmosfera inerte (pirólise) dos constituintes básicos dos resíduos, como celulose, hemicelulose, lignina, plásticos comumente usados, como polietileno, polipropileno, PVC, e de outro tipo de materiais como gorduras, ou amido, é possível obter a informação básica para identificar a presença desses numa ampla gama de resíduos sólidos.

Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante

A Fig. 2-2 mostra a análise térmica de uma amostra em atmosfera oxidante (ar) direcionando a análise para a comparação entre os dados de TGA e o sinal de DTA (Tab. 2-1).

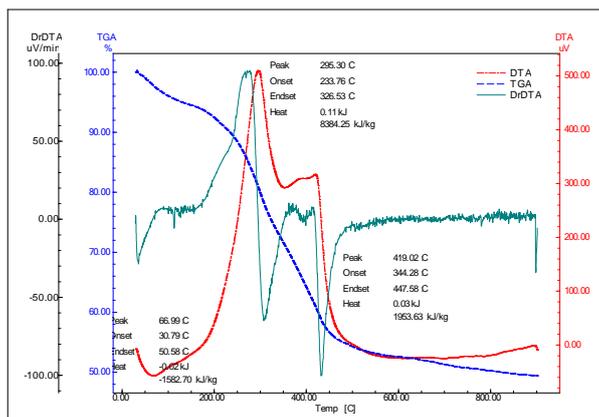


Figura 2-2. Análise térmica típica de uma amostra de lodo – TGA versus DTA em ar

Tabela 2-1. Análise dos picos

Pico 1	Pico 2	Pico 3
T = 67°C	T = 295°C	T = 419°C
Endotérmico	Exotérmico	Exotérmico
$\Delta H = 1,58 \text{ MJ.kg}^{-1}$	$\Delta H = - 8,38 \text{ MJ.kg}^{-1}$	$\Delta H = - 1,95 \text{ MJ.kg}^{-1}$
Perda de massa: 4,17%	Perda de massa: 16,12%	Perda de massa: 10,87%
Atribuição: perda de umidade	Atribuição: combustão de voláteis leves	Atribuição: combustão de voláteis pesados e carbono fixo

A Fig. 2-3 mostra a análise térmica da amostra em atmosfera oxidante monitorando os sinais de TGA e DTG Tab.2-2).

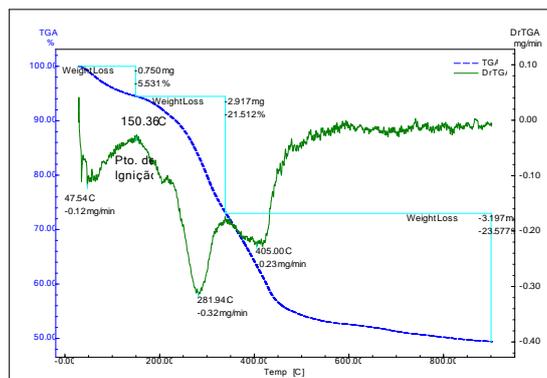


Figura 2-3. Análise térmica típica de uma amostra de lodo – TGA versus DTG em ar sintético

Tabela 2-2. Análise dos picos

Pico 1	Pico 2	Pico 3
T = 47°C	T = 282°C	T = 405°C
Taxa: 0,12 mg.min ⁻¹	Taxa: 0,32 mg.min ⁻¹	Taxa: 0,23 mg.min ⁻¹
Perda de massa: 5,53%	Perda de massa: 21,51%	Perda de massa: 23,58%
Atribuição: Liberação de Umidade	Atribuição: Combustão de Voláteis Leves	Atribuição: Combustão de Voláteis Pesados e Carbono Fixo

Análise termogravimétrica em atmosfera inerte

A Fig. 2.4 mostra a análise térmica da amostra em atmosfera inerte (nitrogênio) direcionando a análise para a comparação entre os dados de TGA e o sinal de DTA (Tab. 2.3).

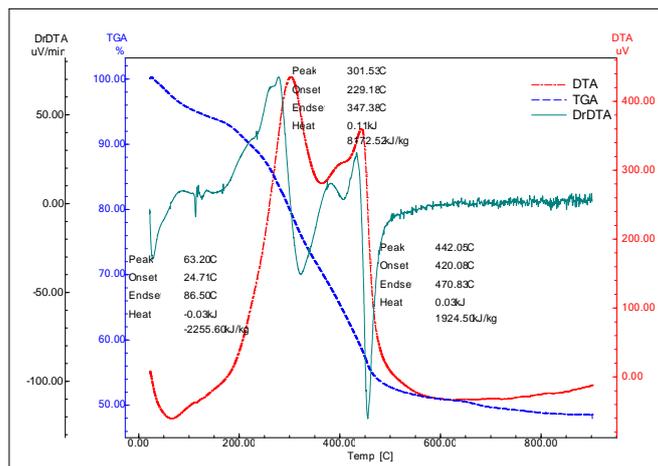


Figura 2-4. Análise térmica típica de amostra de lodo em atmosfera de N2 – TGA versus DTA em nitrogênio

Tabela 2-3. Análise dos picos

Pico 1	Pico 2	Pico 3
T = 63°C	T = 301°C	T = 442°C
Endotérmico	Exotérmico	Exotérmico
$\Delta H = 2,26 \text{ MJ.kg}^{-1}$	$\Delta H = - 8,17 \text{ MJ.kg}^{-1}$	$\Delta H = - 1,92 \text{ MJ.kg}^{-1}$
Perda de massa: 5,05%	Perda de massa: 16,72%	Perda de massa: 5,16%
Atribuição: Liberação de Umidade	Atribuição: Liberação de Voláteis Leves	Atribuição: Liberação de Voláteis Pesados

A Fig. 2-5 mostra a análise térmica da amostra em atmosfera oxidante monitorando os sinais de TGA e DTG (Tab. 2.4).

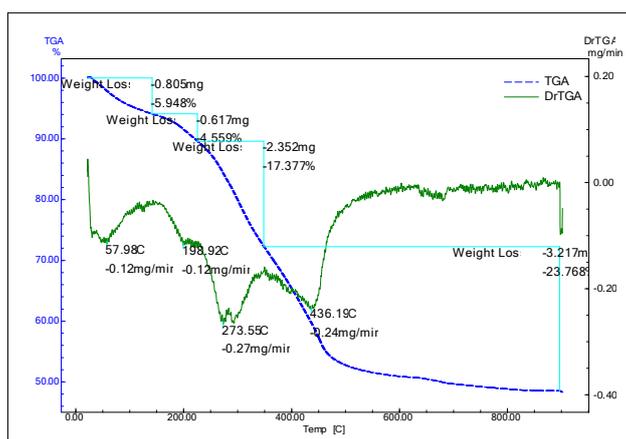


Figura 2-5. Análise térmica típica de amostra de lodo em atmosfera de nitrogênio – TGA versus DTG em nitrogênio

Tabela 2-4. Análise dos picos

Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
T = 58°C	T = 199°C	T = 273,55°C	T = 436°C
Taxa: 0,12 mg.min ⁻¹	Taxa: 0,12 mg.min ⁻¹	Taxa: 0,27 mg.min ⁻¹	Taxa: 0,24 mg.min ⁻¹
Perda de massa: 5,95%	Perda de massa: 4,56%	Perda de massa: 17,38%	Perda de massa: 23,77%
Atribuição: Liberação de Umidade	Atribuição: Liberação de Voláteis Leves	Atribuição: Liberação de Voláteis Médios	Atribuição: Liberação de Voláteis Pesados

2.4 DENSIDADE E MASSA ESPECÍFICA

A massa específica é uma propriedade física definida como o quociente entre a massa e o volume de uma dada substância pura ou mistura (líquida, sólida ou gasosa). A massa específica pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{E 2-1})$$

Sendo:

ρ = massa específica [g.mL⁻¹];
 m = massa da amostra [g];
 V = volume da amostra [mL].

A densidade relativa é definida como a razão da massa específica de uma determinada substância em relação à massa específica da água em uma dada temperatura. A densidade relativa pode ser determinada com uso de picnômetros. A expressão para o cálculo da densidade relativa é a seguinte:

$$d_{\text{rel.}(20^{\circ}\text{C})} = \frac{\rho_{\text{amostra}}}{\rho_{\text{líquido}}} \quad (\text{E 2-2})$$

Sendo:

$d_{\text{rel.}(20^{\circ}\text{C})}$ = Densidade relativa da amostra determinada a 20 °C;
 ρ_{amostra} = Densidade da amostra a 20 °C;
 $\rho_{\text{líquido}}$ = Densidade do líquido de referência a 20 °C.

Um picnômetro é um frasco com um volume precisamente conhecido. É um dos métodos mais usados para a determinação da massa específica. Picnômetros manuais (vidro) são tipicamente usados para determinar a densidade de líquidos pelo enchimento do frasco, sendo sua massa medida. A massa específica é calculada por $\rho = m/V$ e a massa específica pela mesma equação dividindo ambos os lados pela massa específica da água com referência à temperatura (Webb, 2001).

Outro método de picnometria é colocar uma quantidade de sólido seco de massa previamente medida em um picnômetro e preencher o restante do picnômetro com um líquido de densidade conhecida (água ou metanol). A massa do picnômetro cheio somente com o líquido deve ser determinada anteriormente. A densidade da amostra pode ser determinada através da densidade conhecida da água, a massa do picnômetro cheio somente com o líquido, a massa do picnômetro contendo ambos, sólido e líquido, e a massa da amostra (Webb, 2001), conforme Eq. 2-3.

$$d_{\text{rel.}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{m_{\text{líquido}}} \quad (\text{E 2-3})$$

A densidade de sólidos porosos pode ser determinada, de forma mais precisa, utilizando-se um picnômetro a hélio.

2.5 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata consiste na determinação da umidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo (por diferença) por métodos normalizados:

- A umidade total, segundo a norma técnica NBR 8293/83 (ABNT, 1983), é determinada pela diferença do material seco em estufa a 105 °C, durante uma hora, evitando-se a presença de ar;
- A cinza, que é o resíduo inorgânico remanescente, pode ser determinada pela norma ABNT NBR 8289/1983 (ABNT, 1983), que recomenda a combustão da amostra em forno mufla, em atmosfera oxidante, a 815 °C (550 °C para biomassa), até a combustão completa. A massa do resíduo remanescente após a queima é medida e o teor de cinza calculado;
- Matéria volátil é todo o produto, excetuando a umidade, desprendido por um material, como gás, hidrocarbonetos e água de constituição, em proporções variadas. No processo de combustão, o teor de matérias voláteis, junto com parâmetros como cinza, carbono fixo e poder calorífico são importantes na sua eficiência. Materiais com alto teor de voláteis tendem a queimar mais rapidamente que os de baixo teor de voláteis. A metodologia descrita na ABNT NBR 8290/1983 (ABNT, 1983) baseia-se na determinação dos destilados voláteis desprendidos dos combustíveis sólidos durante o aquecimento em forno elétrico (vertical ou horizontal) a 950 °C na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa, temperatura e tempo (7 minutos);
- Carbono fixo representa, basicamente, a concentração de carbono, apesar de conter também outros elementos como enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. É um importante parâmetro utilizado para todos os cálculos

de balanço energético e na caracterização de combustíveis sólidos. Os teores de carbono fixo, expressos em percentuais, são valores calculados. A norma ABNT NBR 8299/1983 (ABNT, 1983) recomenda o cálculo do teor de carbono fixo a partir de teores de cinza, matéria volátil e umidade, conforme a equação:

$$\text{Carbono fixo} = 100 - (\% \text{umidade} + \% \text{cinza} + \% \text{voláteis})$$

Os resultados obtidos da análise podem ser expressos em base seca (b.s.):

$$\%(\text{b. s.}) = \frac{\%(\text{b.u.}) \times 100}{100 - u} \quad (\text{E 2-4})$$

Sendo *u* a umidade da amostra em %.

A análise imediata também pode ser determinada pela norma ASTM E 1131 – 08 (ASTM, 2008), a qual se baseia na análise termogravimétrica da amostra. As condições de operação são previstas em outras normas para determinados materiais.

A Fig. 2-6 mostra o gráfico obtido na análise imediata realizada por termogravimetria para uma amostra de lodo sanitário, com a identificação da perda de massa em cada evento ocorrido. Os patamares se distinguiram com as condições de análise aplicadas. O comportamento da perda de massa ao longo do tempo é apresentado na curva de TGA. A curva DTG mostra os picos de variação de massa.

O primeiro estágio da programação eleva a temperatura da amostra para 50 °C estabilizando-a antes de sua elevação a 110 °C em atmosfera de nitrogênio, temperatura no qual ocorre a perda de toda umidade da amostra (superficial e intrínseca).

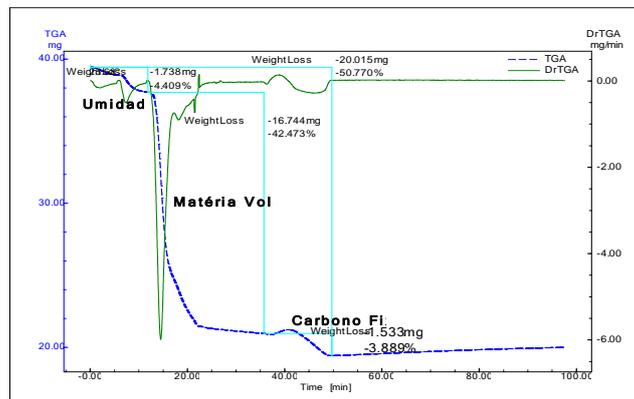


Figura 2-6. Análise imediata típica da amostra lodo de tratamento de efluentes

O terceiro estágio de programação eleva a temperatura do sistema até 950 °C a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 90 °C.min⁻¹, permanecendo a amostra, nessas condições por 7 minutos.

Por fim, resfria-se o forno até a temperatura de 815 °C/550 °C - dependendo do tipo da amostra -, mudando-se a atmosfera para oxidante (ar sintético ou oxigênio).

Determina-se, assim, o teor de carbono fixo, sendo o resíduo da oxidação o teor de cinzas.

A Tab. 2-5 demonstra os valores em base seca, obtidos para uma amostra de lodo de tratamento de efluentes:

Tabela.2-5. Análise imediata típica de lodo sanitário por termogravimetria

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor medido</i>
Umidade [%]	4,41
Matéria Volátil [%, b.s.]	44,43
Cinzas [%, b.s.]	51,50
Carbono Fixo [%, b.s.]	4,07

2.6 PODER CALORÍFICO

Método teórico

Poder calorífico é a quantidade de calor liberada por unidade de massa ou de volume de combustível submetido à combustão completa. O poder calorífico pode ser expresso em kJ.kg⁻¹ ou kJ.m⁻³.

A fórmula de Dulong dá uma estimativa teórica do poder calorífico das substâncias e é dada por (Costa, 1973):

$$\text{PCS} = 34,00.C + 144,00.\left(H - \frac{O}{8}\right) + 10,50.S \quad (\text{E 2-5})$$

$$PCI = PCS - 2,43 \cdot w \quad (E 2-6)$$

$$w = 9 \cdot H + u \quad (E 2-7)$$

Sendo:

PCS = Poder Calorífico Superior [$MJ \cdot kg^{-1}$]

PCI = Poder Calorífico Inferior [$MJ \cdot kg^{-1}$]

C = Fração mássica de carbono na amostra;

H = Fração mássica de hidrogênio na amostra;

O = Fração mássica de oxigênio na amostra;

S = Fração mássica de enxofre na amostra;

u = Fração de umidade;

w = Água de combustão; $2,43 MJ \cdot kg^{-1}$ = Calor latente de vaporização da água a $20^\circ C$.

Método experimental

Para resíduos derivados de madeira e resíduos sólidos urbanos (RSU) utiliza-se a norma a ASTM E 711-87 (ASTM, 2004).

Para a determinação experimental do poder calorífico de combustíveis líquidos e sólidos usam-se bombas calorimétricas (Costa, 1973).

A bomba calorimétrica é um dispositivo constituído de um recipiente fechado, com vedação resistente até pressão de $25 kgf \cdot cm^{-2}$ de oxigênio necessário à combustão. No seu interior contém um cadinho de platina ou quartzo para receber a amostra, em cápsulas de gelatina (líquidos), em pastilhas ou em pó. O mecanismo de ignição é constituído externamente de um borne isolado situado também na tampa e internamente de eletrodos, um ligado ao borne externo e outro ligado à massa do conjunto. Um fio, ligado a eletrodos, passa por dentro da amostra garantindo ignição, dando início à queima da amostra. Além do combustível, deve-se adicionar à bomba 5 mL de água destilada para a absorção dos ácidos formados na combustão.

O conjunto, depois de preparado, é colocado em um recipiente com água provido de agitador e termômetro de precisão, conforme é mostrado na Fig.2.7:

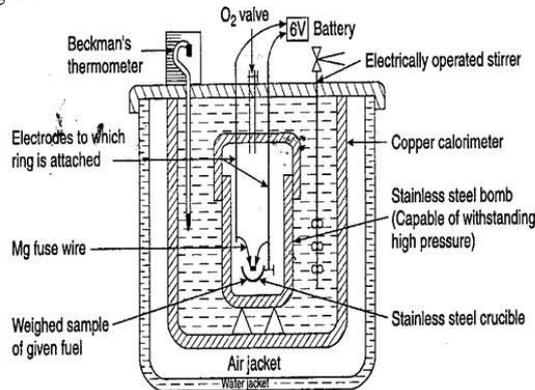


Figura.2-7: Bomba calorimétrica (Transtutors, 2011)

onde A é o equivalente calorimétrico em água do calorímetro, T_i a temperatura inicial, a qual deve ser cerca de $2^\circ C$ inferior à temperatura ambiente, T_f a temperatura final, superior, no máximo, em $3^\circ C$ à temperatura inicial, o poder calorífico ser dado por (Costa, 1973):

$$Q = m_{\text{água}} \cdot C_{\text{água}} \cdot \Delta T + A \cdot \Delta T \quad (E 2-8)$$

Sendo:

Q = Quantidade de calor [MJ];

$m_{\text{água}}$ = Massa de água [kg];

$C_{\text{água}}$ = Capacidade calorífica da água [$MJ \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$];

$\Delta T = T_f - T_i$ ($^\circ C$).

Assim:

$$PCS = \frac{Q}{m_{\text{combustível}}} \quad (E 2-9)$$

$$PCI = PCS - 2,43 \cdot 9 \cdot H \quad (E 2-10)$$

sendo:

- PCS = Poder Calorífico Superior da amostra;
 PCI = Poder Calorífico Inferior da amostra;
 H = Fração mássica de hidrogênio determinada pela análise elementar.
 $2,43 \text{ MJ.kg}^{-1}$ = Calor latente de vaporização da água a 20°C .

A Tab. 2-6 apresenta os resultados da análise elementar, imediata e poder calorífico de uma amostra de lodo de tratamento primário de efluentes:

Tabela 2-6. Análise elementar, imediata e poder calorífico de uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Fonte: Virmond et al., (2011) modificado

<i>Análise Elementar</i>	
C [%, luc ^a]	58,04
H [%, luc]	9,01
N [%, luc]	9,24
S [%, luc]	0,34
O [%, luc]	22,68
Cl [%, luc]	0,18
F [%, luc]	< 0,20
P [%, luc]	1,03
<i>Análise Imediata</i>	
Umidade [%]	15,00
Matéria Volátil [%, luc]	85,29
Carbono Fixo [%, luc]	9,58
Cinzas [%, b.s.]	12,30
<i>Poder Calorífico Inferior</i>	
PCI [MJ.kg^{-1} , b.s.]	25,77
PCI [MJ.kg^{-1}]	22,60

^a - Livre de umidade e cinzas.

2.7 ANÁLISE DE CLORO

A norma ASTM D 4208 (ASTM, 2002) indica o procedimento de análise para a quantificação de cloro. A amostra de combustível é queimada em uma bomba calorimétrica, conforme descrito anteriormente, e o conteúdo de cloro liberado pela combustão é absorvido na água contida no instrumento e o cloro total determinado por titulação potenciométrica com AgNO_3 , ou pelo método de íon seletivo.

2.8 CONSTITUINTES INORGÂNICOS

Alguns resíduos, como os biocombustíveis, apresentam diferenças significantes na concentração dos principais constituintes que formam as cinzas (Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, S, Cl, Al, Fe, Mn) de metais pesados (Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V, Hg) e de N (Oberberger *et al.*, 1997).

O teor de matéria mineral dos resíduos sólidos como biomassa, sua composição química e seu comportamento durante o processo devem ser considerados no projeto e na avaliação de sistemas de combustão. Assumindo-se que as condições de operação sejam mantidas constantes, um aumento do teor de cinzas pode levar à diminuição da eficiência e ao aumento da produção e deposição de escória nas superfícies internas do equipamento (Miles *et al.*, 1996; Jenkins *et al.*, 1998; Vamvuka and Zografos, 2004; Åmand *et al.*, 2006). O aumento da quantidade de escória pode bloquear o sistema de remoção da mesma e resultar em paradas não programadas para manutenção, podendo até mesmo inviabilizar a queima de resíduos em sistemas de combustão convencionais.

Várias técnicas são usadas para se determinar a composição da matéria mineral em resíduos sólidos. A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma delas. Nessa técnica, os elementos são excitados por uma fonte primária de radiação, emitindo comprimentos de onda característicos a cada elemento (determinação qualitativa) sendo essa intensidade proporcional ao seu teor (determinação quantitativa) (Havrilla, 2007). É um método utilizado para determinar, principalmente, os macronutrientes, como Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na. Esses teores variam de acordo com o tipo de resíduo. Algumas biomassas, por exemplo, são ricas em K, Si, Na, Fe.

2.8.1 Elementos-traço

As concentrações elementares da matéria mineral (incluindo metais traço e nutrientes) como Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S, e Zn são determinados após a digestão ácida da amostra. As concentrações dos elementos-traço podem ser determinadas por plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) ou a espectrometria de massas (ICP-MS), ou também podem ser determinados por absorção atômica (AAS). Detalhes da metodologia de quantificação utilizando-se essa técnica analítica, incluindo informação detalhada acerca da calibração instrumental, estão disponíveis na literatura (RICHAUD *et al.*, 1998; RICHAUD *et al.*, 2000; GEORGE *et al.*, 2008), mas os aspectos gerais da metodologia são descritos a seguir.

Para a quantificação dos elementos menos voláteis (exceto As), um método de digestão úmida aberta pode ser empregado. Amostras de 20 mg são transferidas para cápsulas de platina e adicionadas de ácido sulfúrico concentrado, sendo posteriormente aquecidas sobre placas aquecidas a 150 °C por 3 horas, seguindo-se de uma etapa de 12 h de calcinação em mufla a 500 °C para eliminação do material carbonáceo e produção das cinzas. Aquecimento adicional do material (a 200 °C por 45 minutos) em uma mistura de ácido fluorídrico e ácido perclórico é aplicado para solubilização dos elementos-traço. O resíduo sólido final é dissolvido em ácido nítrico antes de seguir para análise.

Para a quantificação de As, particularmente, um método de digestão fechada é geralmente empregado. Dado que esse método é mais brando que o anterior e os elementos associados aos silicatos não são liberados, esses são solubilizados ao invés de totalmente digeridos.

2.8.2 Fusibilidade das Cinzas

A determinação das temperaturas de fusibilidade das cinzas é um parâmetro importante para se definir a forma operação dos conversores termoquímicos e a forma de remoção das mesmas.

A fusibilidade das cinzas é determinada com base nas normas ASTM D1857 (ASTM, 2004), DIN 51 719. Para realização dos ensaios, as cinzas são inicialmente preparadas pela queima da amostra. Para combustíveis com alto teor de álcalis, como biomassa, a queima é realizada a 550 °C ou 600 °C ao invés de 815 °C como é realizado para amostra de carvão. As amostras são preparadas em forma de pirâmide ou cubo e aquecidas em atmosfera de CO₂ a partir de 700 °C até 1500 °C. Por meio de uma janela de controle em uma extremidade do forno de fusão acompanha-se a variação da forma das amostras, a qual é registrada por fotografia ou por filmagem, acompanhada de registro da temperatura. De forma mais precisa, avalia-se em um gráfico a retração da amostra. As temperaturas são determinadas por meio da medida da altura das amostras em intervalos de 20 °C: temperatura inicial de deformação, temperatura de amolecimento, temperatura de hemisfera e temperatura de fluidez (IFK, 2011).

Predizer a ocorrência de sinterização e de formação de depósitos durante a conversão termoquímica de resíduos a partir de suas propriedades e da composição de suas cinzas é muito importante para projetar o conversor e para definir os parâmetros operacionais.

Diversos autores (Vamvuka and Zagafos, 2004; Pronobis, 2005; Llorente and García, 2005; Pronobis, 2006) apresentaram em seus trabalhos correlações que consideram os principais componentes das cinzas para avaliação da influência da combustão de biomassas na formação de depósitos, sinterização e incrustação das cinzas nas superfícies de troca térmica.

Entre essas correlações, B/A_(+P) proposta por Pronobis (2005) considera a influência de vários constituintes das cinzas e pode ser utilizada para biomassas.

$$B/A_{(+P)} = \left[\left(\frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \right) \right] \quad (E 2-11)$$

Esse índice considera a relação (em frações mássicas) entre óxidos básicos e ácidos que constituem as cinzas, e foi introduzido inicialmente para combustíveis fósseis com baixos teores de fósforo. O P₂O₅ foi introduzido posteriormente, apesar de sua influência sobre as propriedades de formação de depósitos de cinzas ainda não ser bem conhecida, mas várias publicações confirmam que o aumento da concentração de P₂O₅ agrava essa tendência (Oberberger *apud* Pronobis, 2006). Quanto maior o valor de B/A_(+P), maior a tendência à incrustação. Nesse índice, porém, não são considerados os elementos enxofre e cloro, ambos facilitadores de álcalis.

A influência do enxofre foi considerada por Zygarlicke *apud* Pronobis (2005).

$$R_{S(+P)} = (B/A_{(+P)})S^d \quad (E 2-12)$$

Onde S^d é o percentual de enxofre no combustível em base seca. Se R_{S(+P)} < 0,6, a tendência à incrustação é baixa; R_{S(+P)} = 0,6-2,0, média; R_{S(+P)} = 2,0-2,6, alta; R_{S(+P)} > 2,6, extremamente alta.

A presença de enxofre, por outro lado, pode ser vantajosa, prevenindo a formação e aderência de resíduos uma vez que KCl pode ser reduzido e formar K₂SO₄, que é menos corrosivo (Khan *et al.*, 2009).

Tradicionalmente, as cinzas derivadas da combustão de resíduos agroindustriais são aplicadas ao solo para reciclagem de nutrientes tais como cálcio, potássio, magnésio e fósforo (Reijnders, 2005). No entanto, essa prática pode resultar em problemas ambientais se realizada indiscriminadamente, sem levar em conta a composição da biomassa e os limites de aplicação, como por exemplo, a lixiviação de metais como o cádmio e o arsênio (Arvidsson and Lundkvist, 2002; Naroslowsky and Obernberger, 1996; Pedersen, 2003).

A Tab. 2-7 apresenta os resultados da caracterização das cinzas de uma amostra de lodo de tratamento primário de efluentes:

Tabela 2-7. Caracterização das cinzas de uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Fonte: Virmond et al., (2011) modificado

<i>Composição das Cinzas</i>	
Fe ₂ O ₃ [% , b.s.]	32,40
CaO [% , b.s.]	17,40
MgO [% , b.s.]	1,30
Na ₂ O [% , b.s.]	1,70
K ₂ O [% , b.s.]	1,70
SiO ₂ [% , b.s.]	4,90
Al ₂ O ₃ [% , b.s.]	1,70
TiO ₂ [% , b.s.]	0,00
P ₂ O ₅ [% , b.s.]	36,30
MnO [% , b.s.]	n.a.
SO ₄ [% , b.s.]	n.a.
<i>Fusibilidade das Cinzas - Correlações</i>	
B/A _(+P)	13,73
R _{S(+P)}	4,13
<i>Temperaturas de Fusibilidade das Cinzas</i>	
Deformação [°C]	750
Amolecimento [°C]	990
Hemisfera [°C]	1010
Fluidez [°C]	1040

A Tab. 2-8 apresenta a análise de elementos traço, micronutrientes e nutrientes secundários em uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes.

Tabela. 2-8. Análise de elementos traço, micronutrientes e nutrientes secundários em uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Fonte: De Sena et al., (2009) modificado

<i>Elementos traço</i>	
Hg [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	< 0,50
Cd [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	< 0,50
Cr [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	6,7
Cu ^a [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	16,2
Ni [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	1,9
Pb [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	1,3
Zn ^a [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	88,2
As [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	0,57
Mo ^a [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	0,50
Co ^a [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	< 0,50
<i>Micronutrientes</i>	
K [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	427
Fe [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	9360
Al [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	1750
P [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	6350
<i>Nutrientes Secundários</i>	
Ca [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	1520
Mg [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	148
S [mg.kg ⁻¹ , b.s.]	3140

^a – Elementos traço biologicamente essenciais em pequenas quantidades.

2.9 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Os Poluentes (ou Compostos) Orgânicos Persistentes (POP) pertencem ao grupo de compostos que provocam grande preocupação mundial, devido a alta toxicidade mesmo em concentrações muito baixas. Como resultado da atividade industrial, esses poluentes são amplamente distribuídos no meio ambiente, e possuem uma combinação particular de propriedades físicas e químicas tais que, uma vez liberados no meio ambiente permanecem por muitos anos após a sua formação. São compostos altamente tóxicos aos organismos vivos, incluindo humanos, e são bioacumulados, afetando a cadeia alimentar.

Muitos resíduos sólidos contêm essas substâncias e durante sua incineração, dependendo das condições do processo (combustão incompleta), podem ser liberadas para a atmosfera.

Entre os principais poluentes orgânicos persistentes listados pela Convenção de Estocolmo de 2011 (Stockholm Convention, 2011) pode-se citar:

- Dibenzo-p-dioxinas policloradas (do inglês PCDDs);
- Dibenzofuranos policlorados (do inglês PCDFs);
- Bifenilas policlorados (do inglês PCB);;
- Toxafenos: inseticidas;
- Pesticidas organoclorados (do inglês OCPs);
- Compostos perfluorados;
- Retardantes de Chama Bromados (do inglês BFRs);
- Parafinas clorada.

HPA (ou PAH, sigla em inglês) são substâncias orgânicas altamente lipofílicas que são originadas de diferentes tipos de combustíveis (carvão, petróleo, gás, madeira, combustíveis fósseis derivados, etc.). Muitos isômeros de HPA são conhecidos por serem carcinogênicos, e benzo[a]pireno e dibenzo[a, h]antraceno são os mais tóxicos, como indicado pelos respectivos fatores de toxicidade equivalente (TEF) de 1,0 e 5,0, respectivamente.

PCB foram sintetizados para aplicações específicas como isolantes não-inflamáveis, líquidos hidrolíticos e plastificantes, e hoje são poluentes encontrados no ambiente. A produção de PCB foi interrompida em todo o mundo no final de 1970, e estima-se que cerca de 0,5 a 1,5 milhões de toneladas produzidas entre 1929 e 1970 ainda permanecem no ambiente.

Tabela 2-9. Resultados da determinação de dioxinas e furanos em amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Fonte: De Sena et al., (2009) modificado

	TEF ^a	Lodo Tratamento Efluentes [ng.kg ⁻¹ , b.s.]
Dibenzo-p-dioxinas policloradas PCDDs		
2,3,7,8-TCDD ^b	1,0	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0	0,6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,8
OCDD	0,0003	2,1
ΣPCDD	-	4,8
Dibenzofuranos policlorados PCDFs		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,3
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	0,5
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	0,7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	1,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	2,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	1,4
OCDF	0,0003	2,1
ΣPCDF	-	11,1
Razão PCDD/PCDF	-	0,43
ΣTEF _{PCDD/PCDF}	100 ^c	1,4

^aTEF para TCDD e seus isômeros mais tóxicos (WHO, 2005; Van den Berg *et al.*, 2006). ^b Isômero mais tóxico. ^c De Sena *et al.* (2009)). ^dTEF (ng.kg⁻¹) limite para deposição em solo (EU, 2001 *apud* De Sena *et al.*, 2009).

PCDD/PCDF é uma designação geral que descreve um grupo de 210 compostos individualmente estruturados, também conhecidos como congêneres. Dibenzo-p-dioxinas Policlorados (PCDD) incluem 75 compostos individuais enquanto dibenzofuranos policlorados (PCDF) abrangem 135 compostos individuais, resultantes de diferentes posições de substituição do átomo de cloro. PCDD e PCDF não são intencionalmente produzidos por seres humanos, mas podem ser liberados para a atmosfera como subprodutos de processos de incineração e combustão quando o carbono, hidrogênio, cloro e oxigênio estão presentes, juntamente com um catalisador.

Para identificação e análise desses compostos em amostras de resíduos sólidos, uma mistura padrão é adicionada às amostras, livres de umidade, e, após processo de extração com solventes em extrator soxhlet ou com ultrassom, o solvente contido no extrato é evaporado em um rotavapor até o volume desejado para posterior análise. Etapas sequenciais de purificação do extrato para remoção de água residual e outros contaminantes (*clean-up*) são aplicadas antes da análise da amostra por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (HRGC-HRMS) ou de outra técnica de análise equivalente.

A Tab. 2-9 apresenta os resultados da determinação de dioxinas e furanos em uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes.

A Tab. 2-10 apresenta os resultados da determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos e bifenilas policloradas em uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes.

Tabela 2-10. Resultados da determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos e bifenilas policloradas em uma amostra de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Fonte: De Sena et al., (2009) modificado

	<i>TEF^a</i>	<i>Limite^g</i> [ng.kg ⁻¹ , b.s.]	<i>Lodo Tratamento Efluentes</i> [ng.kg ⁻¹ , b.s.]
<i>Hidrocarbonetos poliaromáticos HPAs</i>			
Naftaleno	-	-	110,0
Acenaftileno	-	-	84,0
Acenafteno	-	-	< 7,0
Fluoreno	0,001	-	20,0
Fenantreno	0,001	-	84,0
Antraceno	-	-	< 2,0
Fluoranteno	0,001	-	320,0
Pireno ^b	0,001	-	97,0
Criseno	0,01	-	92,0
ΣHPA _{BPM} ^c	-	-	816,0
Benzo[a]antraceno ^b	0,1	-	24,0
Benzo[b]fluoranteno ^b	0,1	-	38,0
Benzo[k]fluoranteno ^b	0,1	-	11,0
Benzo[a]pireno ^{b,d}	1,0	-	2,0
Dibenzo[a,h]antraceno ^{b,d}	5,0	-	< 4,0
Benzo[g,h,i]perileno	0,1	-	12,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno ^b	0,1	-	< 10,0
ΣHPA _{APM} ^c	-	-	101,0
ΣHPA	-	≤ 6000	917,0
ΣTEF _{HPA}	-	-	11,0
<i>Bifenilas policloradas PCBs</i>			
PCB não-orto	-	-	< LQ
PCB 77, 81, 126 ^f , 169	< 0,1	-	< LQ
PCB 105, 114, 118, 123, 156, 167, 189	< 0,005	-	< LQ
ΣPCB	-	≤ 800	< LQ

^a - TEF para dioxinas e similares (Nisbet and La Goy, 1992, *apud* De Sena *et al.* 2009, Van den Berg *et al.*, 2006). ^b - Isômeros carcinogênicos. ^c - HPAs de baixo peso molecular. ^d - Isômeros de HPA com TEF comparável á mais tóxica PCDDs/PCDFs ^e - HPAs de alto peso molecular. ^f - Isômero de PCB com mais alto TEF (WHO, 1993 *apud* De Sena *et al.* 2009). ^g - limite para deposição em solo (EU, 2001 *apud* De Sena *et al.*, 2009). ^h - Limite de quantificação.

2.10 REATIVIDADE

A reatividade de resíduos sólidos é uma propriedade importante para o estudo de diversos processos, tais como pirólise, gaseificação e combustão. Esses processos ocorrem basicamente em dois passos:

- devolatilização do combustível sólido para formar o resíduo carbonoso (char), o que geralmente ocorre em uma faixa de temperatura de 150 °C a 850 °C (carbonização);
- gaseificação do char, com um agente oxidante, como o vapor d'água, dióxido de carbono, oxigênio ou uma mistura desses gases a temperaturas na faixa de 800 °C a 1000 °C.

A reatividade pode ser determinada à pressão atmosférica (através do TGA) ou a altas pressões (através do PTGA). Além das propriedades físico-químicas dos resíduos sólidos, as condições de pirólise, como temperatura máxima, tempo de permanência nessa temperatura, taxa de aquecimento, e vazão do gás de arraste, exercem papel fundamental sobre a reatividade dos mesmos.

Faz-se importante estabelecer as condições experimentais (temperatura, tamanho de partícula, vazão de gás) na determinação da reatividade ou dos parâmetros cinéticos das reações de gaseificação, de forma a se evitar os efeitos difusivos sobre taxa de reação, tendo-se a reação química como etapa controladora do processo.

No tratamento dos dados não há consenso quanto à forma de definir a reatividade. Os valores da reatividade podem ser expressos em termos de massa de carbono, massa inicial ou massa num tempo t , e em termos de grau de conversão. A reatividade pode ser definida com reatividade máxima, R_{\max} , como geralmente ocorre, ou reatividade obtida a 50% de conversão, R_{50} . De forma mais precisa, pode-se, também, avaliar o modelo cinético que melhor descreve o comportamento do material carbonoso durante a gaseificação, determinando-se, a partir daí, os parâmetros cinéticos.

O entendimento dos fatores que afetam a reatividade em processos de gaseificação, a qual é significativamente influenciada pelas condições de pirólise, é essencial para o projeto e operação de gaseificadores de carvão e equipamentos relacionados (Çakal *et al.*, 2007).

A reatividade é definida por:

$$R = -\frac{1}{m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (\text{E 2-13})$$

Sendo:

R = Reatividade [$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$];

m_0 = Massa inicial de carbono na amostra [mg];

m = Massa de carbono no tempo t [mg].

O grau de conversão (X) em relação à massa inicial de carbono na amostra é dado por:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (\text{E 2-14})$$

Sendo:

m_0 = Massa inicial de carbono na amostra [mg];

m = Massa no instante t [mg];

k_0 = Fator de frequência ou fator pré-exponencial [$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]

m_f = Massa final de carbono na amostra após a pirólise ou gaseificação [mg].

A energia de ativação pode ser determinada pela equação de Arrhenius usando a reatividade máxima:

$$R_{\max} = k_0 \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T} \right) \quad (\text{E 2-15})$$

Sendo:

R_{\max} = Reatividade máxima [$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$];

E_a = Energia de ativação [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$];

k_0 = Fator de frequência ou pré-exponencial [min^{-1}].

2.11 REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 8289:1983, "Carvão Mineral – Determinação do teor de cinzas." 12/1983, 4 p.
- ABNT NBR 8290:1983, "Carvão Mineral – Determinação do teor de voláteis." 12/1983, 3 p.
- ABNT NBR 8283:1983, "Carvão Mineral – Determinação do teor de umidade." 12/1983, 3 p.
- ABNT NBR 8299:1983, "Carvão Mineral – Determinação do teor de carbono fixo." 12/1983, 3 p.
- ABNT NBR 10004:2004, "Resíduos sólidos – Classificação. Segunda edição." 31/05/2004, 71 p.
- ABNT NBR 10006:2004, "Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos." Segunda edição 31.05.2004, 3 p.
- ABNT NBR 10007:2004, "Resíduos sólidos – Classificação." Segunda edição, 31/05/2004.

- Åmand, L-E.; Leckner, B.; Eskilsson, D.; Tullin, C., 2006. "Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge." *Fuel* 85. pp. 1313–1322.
- Arvidsson, H.; Lundkvist, H., 2002. "Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands." *For Ecol Manage* 6081. pp. 1–12.
- ASTM D1857. "Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash." Approved 2004 (reapproved 2010).
- ASTM D3176. "Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke." approved 1989 (reapproved 2002).
- ASTM D4208 "Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method." approved 2002 (reapproved 2007).
- ASTM D5373. "Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal ." approved 2008.
- ASTM E711. "Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter." approved 1987 (reapproved 2004).
- ASTM E870. "Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels." approved 1982 (reapproved 2006).
- ASTM E1131. "Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry." approved 2008.
- Bottom, R., 2008. "Thermogravimetric Analysis." In: Gabbott, P. "Principles and Applications of Thermal Analysis." Oxford; Blackwell Publishing; pp. 87 – 118.
- De Sena, R. F.; Tambosi, J.L.; Floriani, S.L.; Virmond, E., Schröder, H. Fr.; Moreira, R.F.P.M.; José, H. J., 2009. "Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry." *Waste Management* (29). pp. 2574–2581.
- George, A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R., 2008. "Development of a miniaturized technique for measuring the leachability of toxic trace elements from coal-biomass co-combustion ash residues." *Energy Fuels* 21(2). pp. 728–734.
- Havrilla, G. J., 1997. "X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: SETTLE, F. Handbook of Instrumental Techniques of Analytical Chemistry." Upper Saddle River: Prentice Hall PTR; p. 459 – 479.
- Heikkinen, H.; Hordijk, J. C.; De Jong, W.; Spliethoff, H. 2004, "Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, pp. 883–900.
- LECO Corporation, 2010. TruSpec Micro Elemental Determinators and Micro Oxygen Add-On Module - Specification Sheet. St. Joseph, USA. 2 p.
- Naroslawsky, M.; Obernberger, I., 1996. "From waste to raw material-the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals." *J Hazard Mater* 50. pp. 157-68.
- Obernberger, I.; Biederman, F.; Widmann, W.; Riedel, R., 1997. . "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions." *Biomass and Energy* 12(3). pp. 211-224.
- Pedersen, A.J., 2003. "Characterization and electro-dialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium." *Biomass Bioenergy* 25. pp. 447-58.
- Pollutions issues, 2011. "Waste to Energy." 21/Junho/2011. <<http://www.pollutionissues.com/Ve-Z/Waste-to-Energy.html>>
- Richaud, R.; Lachas, H., Collot, A.G.; Mannerings, A.G.; Herod, A.A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R., 1998. "Trace mercury concentrations in coals and coal-derived material determined by atomic absorption spectrophotometry." *Fuel* 77. pp. 359-368.
- Richaud, R.; Lachas, H., Healey, A.E.; Reed, G.P.; Haines, J.; Mason, P., Herod, A.A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R., 2000. "Trace element analysis of gasification plant samples by i.c.p.–m.s.: validation by comparison of results from two laboratories." *Fuel* 79. pp.1077-1087.
- Reijnders, L., 2005. "Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review." *Resources, Conservation and Recycling* 43. pp. 313-336.
- Shimadzu, 2000. "Simultaneous measurement of thermogravimetry and differentia thermal analysis DTG-60/60 – Instruction Manual". Kyoto, Japan. 70 p.
- Stokholm Convention, 2011. "What are POPs?" 19/Junho/2011. <<http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/language/en-US/Default.aspx>>
- Transtutors, 2011. "Bomb Calorimeter Construction" 21/Junho/2011. <<http://www.transtutors.com/homework-help/Engineering+Chemistry/Fuels/bomb-calorimeter-construction.aspx>>
- Vamkuva, D.; Zagafos, D., 2004. "Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion." *Fuel* 83. pp. 2051-2057.
- Van den berg, M.; Birnbaum, L.S.; Denison, M.; De Vito, M.; Farland, W.; Feeley, M.; Fiedler, H.; Hakansson, H.; Hanberg, A.; Haws, L.; Rose, M.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tohyama, C.; Tritscher, A.; Tuomisto, J.; Tysklind, M.; Walker, N.; Peterson, R.E. 2006, "Review - The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds", *Toxicological Sciences* 93(2), pp. 223–241.

- Virmond, E.; Schacker, R.; Albrecht, W.; Althoff, C. A.; De Souza, M.; Moreira, R. F. P. M.; José, H. J. 2011. "Organic solid waste originating from the meat processing industry as an alternative energy source." *Energy* 36. pp. 3897-3906.
- WHO - World Health Organization, International Program on Chemical Safety (IPCS), WHO Headquarters, 2005, "Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds", WHO, Geneva, Switzerland.
- Webb, P. A. "Volume and Density Determinations for Particle Technologists." 17/Junho/2011. <http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Volume_and_Density_determinations_for_Particle_Technologists_0.pdf>
- Zygarlicke, C.J., 2005. "Investigating the impacts of cofiring biomass with fossil fuels. In: Pronobis, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations." *Biomass & Bioenergy* 28. pp. 375-383.

3 CAPÍTULO III: COMBUSTÃO DE BIOMASSA SÓLIDA

Manoel Fernandes Martins Nogueira, mfmn@ufpa.br, **COMBUSTÃO**

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Mecânica.

Humberto Jorge José, humberto@eng.ufsc.br, **POLUENTES**

Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Depto. de Eng. Química e Eng. de Alimentos-EQA

3.1 PROCESSOS FUNDAMENTAIS.

Conforme descrito no Capítulo II, as biomassas de origem vegetal de compostas de hemicelulose, celulose, lignina, água e cinzas. Durante o processo de combustão, essas espécies são termicamente separadas de maneira similar como a água, da água salgada, é separada do sal. Água e sal possuem temperaturas de vaporização bastante diferentes, portanto, se a pressão for de 1 atm, a água evaporará próximo a 100 °C deixando no reservatório somente o sal.

A água contida na biomassa possui a menor temperatura de vaporização, se 1 atm ~100 °C. A seguinte é a lignina que inicia a vaporização a 300 °C, seguido da hemicelulose 330 °C, a celulose 380 °C e finalmente a cinza com valores acima de 1000 °C. Porém a taxa de vaporização das espécies acima e seus quantitativos na amostra não são iguais requerendo tempos diferentes para consumir as espécies na amostra. Isso pode ser exemplificado seguindo a Fig. 3-1. Esse gráfico reporta o comportamento de uma amostra de Caroço de Açaí submetido a elevação de temperatura num ambiente inerte, nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/mim. A linha vermelha reporta a perda de massa da amostra em termos percentuais, TGA, (inicialmente 100% e ao final ~28%) e a linha azul é a relação entre a variação de massa da mostra com a sua temperatura em um determinado instante DTG (gradiente da variação da massa com a temperatura).

Inicialmente a amostra está à temperatura ambiente (25 °C). A temperatura do meio (e por convecção a da amostra) foi elevada na taxa definida. Até ~50 °C nada acontece (TGA horizontal) então a taxa de vaporização, DTG, começa a aumentar alcançando o máximo a 100 °C descrevendo o processo de vaporização da água na amostra. Após 100 °C a DTG diminui e a TGA tende à horizontal indicando o fim da vaporização da água e o aumento da temperatura a amostra até acontecer o próximo fenômeno que é o início da vaporização da lignina a ~250 °C. A lignina possui uma baixa taxa de vaporização e logo a amostra chega a ~300 °C iniciando uma intensa vaporização da hemicelulose representado pelo pico DTG. Vale ressaltar que esse pico soma as taxas de vaporização da hemicelulose e lignina, pois ambas estão acontecendo simultaneamente. Esgotando a hemicelulose, o DTG decai até iniciar a vaporização da celulose fazendo

com que a curva DTG volte a aumentar formando o terceiro pico. Com o esgotamento da celulose, somente a lignina continua o processo de vaporização da até o encerramento do processo de vaporização tendo como produto carvão (carbono fixo e cinzas). Atente que a lignina é o primeiro hidrocarboneto a vaporizar e o último a finalizar. Devido ao processo de volatilização (ou ativação), as partículas de biomassa aumentam de dimensões reduzindo a sua massa específica. Borman (1998) informa que carvão de madeira chega a ter índice de porosidade 0,9 (90% de vazios) e que a área interna é da ordem de 1000 m²/g. Um exemplo pode ser visto na Fig. 3-2. Observe o aumento da porosidade decorrente do processo de saída dos voláteis. O carvão nessa condição é denominado carvão ativo e sua micro porosidade também prestam a micro filtrações.

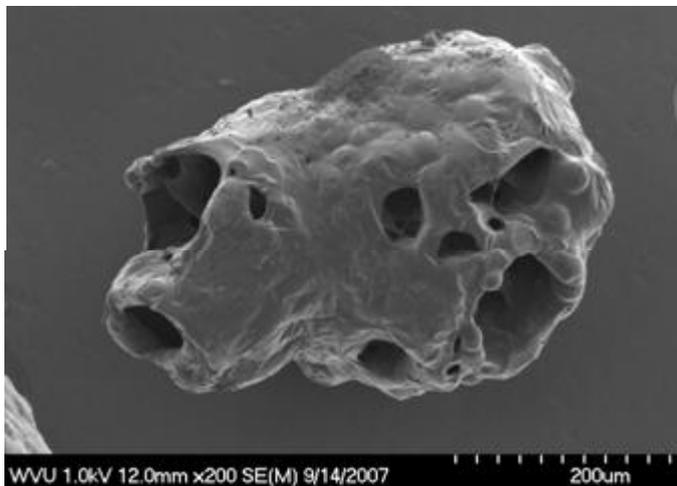


Figura 3-2: Fotografia de microscópico eletrônico mostrando o produto final da etapa de volatilização de uma partícula de biomassa.

Observando a Fig. 3-1, é possível retirar do teste com o TGA os mesmos resultados da análise imediata, ou seja, os teores de umidade, os teores de voláteis e o residual é o teor de carbono fixo mais cinzas. Repetindo esse ensaio, mas trocando o nitrogênio por oxigênio ou ar, é possível reagir os voláteis e o carbono residual tendo como produtos finais somente as cinzas e conseqüentemente reproduzir os resultados da análise imediata. Como os teores finais de voláteis e carbono fixo dependem da taxa de transferência de calor imposta à amostra, os valores finais podem ser algo diferente.

A taxa com que o calor é transferido da superfície para o interior da partícula é determinante para a separação dos processos descritos acima. Para que isso aconteça é necessária a uniformização da temperatura interna da amostra. Quando isso não acontece, como por exemplo, se a amostra tiver grandes dimensões a parte externa pode estar no processo de oxidação do carvão enquanto a parte mais interna está volatilizando e a central está em secagem, ou seja, os processos ocorrem simultaneamente na amostra. Isso foi constatado por Costa (2007) que mediu a avanço das temperaturas num cilindro de 100 mm de altura por 30 mm diâmetro em três seções localizadas a 30, 50, e 70 mm de altura.

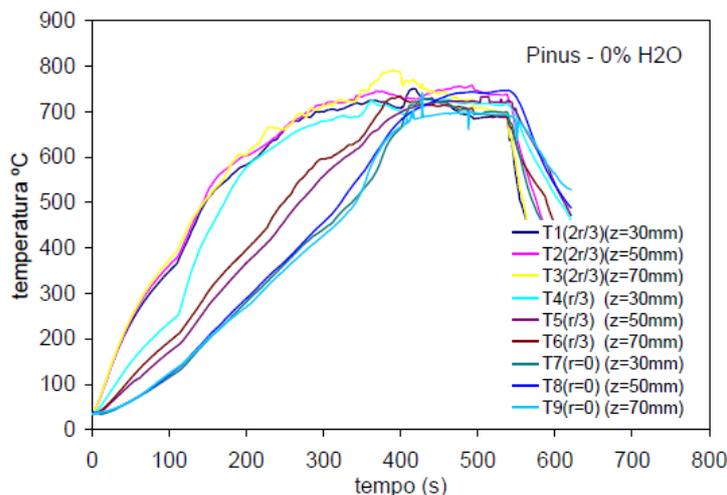


Figura 3-3: Evolução da temperatura dentro de um cilindro de pinho com 0% de umidade. Costa (2007)

Em cada seção havia três termopares, localizados no centro, no primeiro e segundo terços. Os resultados podem ser vistos na Fig. 3-3, onde as três linhas de baixo são no centro, as três de cima no terço externo. Observe que a temperatura externa cresce mais rapidamente que a do centro e levou ~420s para as temperaturas se igualarem. Isso exemplifica o conceito de frente de propagação.

Quanto à dimensão da seção transversal é grande, cada um dos processos gera uma frente de propagação de se desloca da superfície de alta temperatura para a de baixa com uma velocidade finita. Portanto inicia uma frente de secagem, que é seguida por uma frente de pirólise e após por uma frente de carbonização. Costa (2007) obteve os seguintes resultados para o cilindro de pinho, Tab. 3-1. Note que a velocidade de propagação da secagem é sempre mais rápida que a da pirólise que é mais rápida que a de carvoejamento, sendo essas velocidades reduzidas com o aumento da umidade nas mostras.

Tabela 3-1: Valores médios das velocidades de secagem, pirólise e carvoejamento em cilindros de pinho (Pinus Elliot). Costa (2007).

Amostra	Velocidade da frente de secagem (mm/s)	Velocidade da frente de pirólise (mm/s)	Velocidade da frente de carvoejamento (mm/s)
Cilindro – 0% H ₂ O	0,2225	0,0705	0,0218
Cilindro – 25% H ₂ O	0,1558	0,0451	0,0154
Cilindro – 50% H ₂ O	0,0605	0,0209	0,0104

É interessante lembrar que um processo de combustão consiste na liberação de energia na forma de calor oriundo da quebra das ligações químicas das moléculas de combustível e oxidante, devido a colisões moleculares com radicais livres, que se rearranjam em ligações de menor valor energético formando os produtos, ou seja.

Combustível + Oxidante → Produtos

Da definição, dois fatores são cruciais para acontecer combustão: as moléculas dos reagentes têm que sofrer colisão e essa colisão tem que ter energia suficiente para romper as ligações. Algo similar a um jogo de boliche. A bola precisa acertar no pino com força suficiente para derrubá-lo, caso contrário, a bola passa, o pino fica em pé e o objetivo não é alcançado.

No caso da combustão, além de ser necessário aproximar o combustível ao oxidante, é necessária uma determinada proporção entre as populações de seus átomos, ou seja, existe um limite mínimo e máximo de suas concentrações para permitir que além de suas ligações sejam quebradas, a energia liberada seja suficiente para dar sustentabilidade ao processo. A proporção entre combustível e produto é quantificada pela razão de equivalência (Φ) enquanto o limite máximo e mínimo são os limites de flamabilidade do combustível. A definição de razão de equivalência e os limites de flamabilidades de diversos hidrocarbonetos e outros combustíveis podem ser encontrados em Costa (2007) ou Turns (2010).

Vale também ressaltar que no caso de combustão de sólidos, o combustível e o oxidante estão separados e só se encontram no momento das colisões, ou seja, durante a reação química, caracterizando um processo de chama difusa. A chama difusa é controlada simultaneamente por dois fenômenos: difusão do oxidante em direção ao combustível e a velocidade de reação química de combustão. O primeiro fenômeno define a vazão mássica de oxigênio que chega à superfície do combustível sólido enquanto o segundo define a velocidade com que o oxigênio que chega ao combustível é destruído. Matematicamente, esses dois fenômenos podem ser descritos em termos da vazão mássica de oxigênio como:

- Processo de difusão, Lei de Fick:

$$\dot{m}_{O_2} = A \times \rho D_{O_2-N_2} \times \frac{dY_{O_2}}{dx} \quad (E 3-1)$$

- Cinética Química, Equação de Arrhenius:

$$\frac{d\dot{m}_{O_2}}{dt} = k \times (MW_{O_2} \cdot V) \times [O_2]^m \times [Comb]^n \quad (E 3-2)$$

$$\text{onde: } k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_u \cdot T}\right) \quad (E 3-3)$$

sendo \dot{m}_{O_2} a vazão mássica de oxigênio medido na seção transversal da área A . $\rho D_{O_2-N_2}$ é o produto da massa específica do gás pelo coeficiente de difusividade binária (no caso O_2-N_2), gradiente da fração mássica de O_2 na direção x , k é a constante de Arrhenius, MW_{O_2} é a massa molecular de O_2 , V é volume onde a combustão está ocorrendo $[O_2]$ e $[Comb]$ são respectivamente a concentração de oxigênio e combustível (mol/m^3), m e n são coeficientes global de reação dependente do combustível, A é o pré-fator exponencial, E_A a energia de ativação, R_u a constante universal dos gases e T a temperatura do gás. Detalhes sobre as equações acima podem ser obtidas em Costa (2007) ou Turns (2010).

Analisando a Lei de Fick, lembrando que o produto $\rho D_{O_2-N_2}$ é fracamente dependente da temperatura ($\sim T^{0.5}$), a vazão mássica de oxigênio depende do gradiente da concentração de oxigênio com a distância. Num caso específico da combustão de sólidos no ar, essa variação é a concentração de O_2 numa determinada posição afastada e sem influência da chama e a concentração de O_2 na chama. Como a chama difusa em combustão homogênea na fase gasosa acontece onde a razão de equivalência é próxima a 1, isso significa que as concentrações de O_2 nessas duas posições são constantes o que implica que vazão mássica de O_2 por difusão do ar para a chama é constante e muito pouco dependente da temperatura da chama.

Analisando a Equação de Arrhenius, e lembrando que na posição da chama homogênea a razão de equivalência é próxima a 1, as concentrações de combustível e oxigênio são constantes e que todos os outros parâmetros nessa equação são constantes, conclui-se que a destruição de oxigênio na chama é dependente, exponencialmente da temperatura da chama.

Note então que numa combustão com chama difusa, seja ela homogênea ou heterogênea, possui dois processos competindo entre si: difusão e cinética. O que for mais lento controla o processo, como pode ser entendido observando a Fig. 3-4. Na abscissa está o inverso da temperatura de chama enquanto na ordenada está o logaritmo da velocidade de reação. Se a temperatura da chama for alta, zona III, a velocidade de reação é extremamente rápida implicando que os reagentes são destruídos rapidamente assim que cheguem à frente de chama, ficando então o processo controlado pela difusão. Como vazão mássica por difusão é pouco sensível a variação da temperatura da chama, aumentos na sua temperatura não implicam no aumento na taxa de reação. Conclui-se então que se a temperatura da chama for alta, a quantidade de calor liberado depende da vazão mássica imposta pela difusão. Isso significa que uma vez que o fogo da churrasqueira está aceso, a temperatura do churrasco é constante e depende da quantidade de carvão, pois ar não falta.

Na zona I, a temperatura da chama é baixa conseqüentemente a velocidade de reação é baixa e baixa é a liberação de calor. Por isso é difícil acender o carvão para fazer churrasco. Neste caso, a vazão mássica a ser proporcionada pela difusão é alta o suficiente para atender a demanda da cinética (a concentração de O_2 inicial está bastante próximo da frente de chama). A cinética, por ser mais lenta, domina a zona I.

Na zona II, a velocidade de reação é influenciada tanto pela cinética quanto pela difusão do oxigênio.

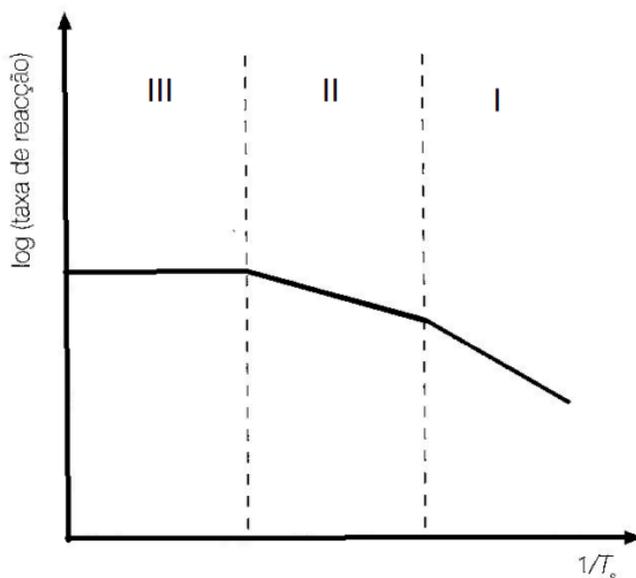


Figura 3-4: Influência da temperatura da chama na destruição dos reagentes.

Finalmente, para garantir o sucesso do processo de combustão é necessário fornecer um excesso de ar além da quantidade de ar necessária estequiometricamente de modo reduzir as ineficiências da distribuição de oxigênio na região de combustão e evitando regiões onde a razão de equivalência esteja fora dos limites de flamabilidade. Porém um grande excesso de ar é indesejável, pois diminui a temperatura de chama, aumenta as perdas de calor, reduz a eficiência térmica do processo e, em certas faixas de Φ , promove a formação de NO_x . A Tab. 3-2 mostra valores recomendados por Molina (1995) para o excesso de ar recomendado (α = razão entre a massa de ar utilizada pela massa de ar estequiométrica).

Tabela 3-2: Valores usuais do coeficiente de excesso de ar. Molina (1995)

Combustível	Tipo de Fornalha ou Queimador	α – excesso de ar
Carvão Pulverizado	Áquatubular completa	1,15-1,20
	Aquatublar parcial fundo seco	1,15-1,40
Carvão Britado Carvão	Fornalha ciclônica	1,10-1,15
	Grelha fixa	1,30-1,60
	Grelha vibratória	1,30-1,60
	Grelha rotativa	1,15-1,50
Madeira	Grelha fixa alimentação por baixo	1,20-1,50
	Grelha	1,20-1,25
Bagaço de Cana	Todas as fornalha	1,25-1,35

3.2 COMBUSTÃO DE SÓLIDOS.

Com os conhecimentos acima é possível entender os processos que uma amostra de biomassa é submetida até ocorrer sua combustão lembrando que inicialmente a amostra é composta por teores de água, voláteis, carbono fixo e cinzas.

Ao ser introduzida numa região de combustão, a biomassa troca calor por convecção e radiação com os gases quentes ao seu redor e se aquece. Quando a temperatura da superfície atinge a temperatura de saturação da água presente no sólido, inicia-se a etapa de secagem. O calor recebido provoca a vaporização da água contida na amostra que aumenta sua pressão e escoar para a superfície livre do sólido, rompendo a biomassa se for necessário (lembre o ruído de madeira quebrando fogueira), fazendo com que o entorno da partícula fique alto concentração de vapor e impedindo que o oxigênio chegue até a superfície da madeira. A velocidade de secagem depende principalmente da taxa de transferência de calor para a biomassa que emite vapor d'água a taxa que é proporcional ao calor trocado entre a frente de secagem e as camadas secas adjacentes. Uma frente de secagem é formada, movendo-se no sentido da superfície externa para o centro da partícula, como representado na Fig. 3-5. Entre a superfície externa e a frente de secagem existe somente sólido seco e entre a frente e o centro somente material úmido. Conforme a frente de secagem vai caminhando para o centro da partícula, a temperatura da região seca vai se elevando.

A região seca, ao sofrer aquecimento contínuo, começa a sofrer decomposição térmica. Durante a pirólise a fração volátil do combustível sólido se decompõem em compostos gasosos de baixo peso molecular (CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 , CO) e vapores de hidrocarbonetos complexos de peso molecular mais elevado, denominados genericamente de alcatrão. Os gases e vapores liberados durante a pirólise também caminham em sentido contrário ao fluxo de calor, de forma semelhante ao vapor d'água de secagem também contribuindo para o retardamento do aquecimento da partícula e formando uma frente de pirólise. Dependendo da dimensão, da umidade e da taxa de aquecimento da partícula sólida, as etapas de secagem e pirólise podem ocorrer simultaneamente ou não. Na Fig. 3-5 é apresentado um caso em que ocorre a sobreposição. Os produtos de pirólise e de secagem, além de resfriarem a partícula, normalmente impedem a entrada do oxigênio, no seu interior. Porém ao cruzarem a superfície livre da biomassa, os produtos de pirólise que contêm combustíveis difundem em direção ao oxigênio até alcançarem a concentração correta e entrarem em ignição. Isso faz com que a combustão dos voláteis, num processo homogêneo, aconteça acima da biomassa como pode ser visto na Fig. 3-6. Esse processo é fortemente dependente do teor de umidade contido na biomassa. Como visto anteriormente, com o aumento do teor de umidade, o PCI diminui. Se a biomassa tiver alto teor de umidade, o calor liberado pela queima dos voláteis não é suficiente para aquecer os reagentes e o fogo apaga (já tentou acender madeira úmida?).

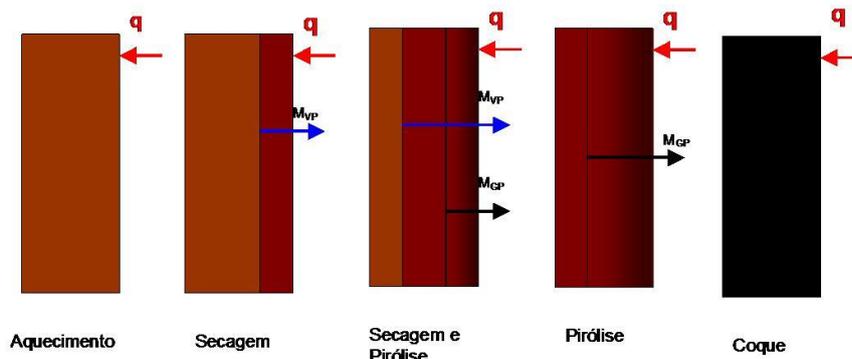


Figura 3-5: Etapas da combustão de uma partícula de biomassa sólida. Ushima (2009)

Note que desde o início da secagem, oxigênio não entra em contato com a superfície livre da biomassa. No processo de secagem ele foi afastado pelo vapor de água e na pirólise pelos voláteis. A Fig. 3-6 mostra que ao final da secagem a

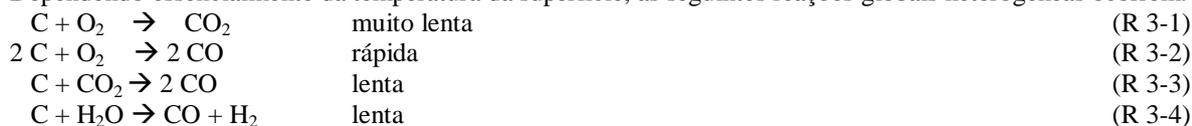
biomassa se torna negra indicando a liberação de voláteis. Com o término da liberação dos voláteis, a chama acima da biomassa se extingue permitindo que o O₂, CO₂ e H₂O entrem em contato, não só com a superfície externa da biomassa, mas também penetrando pelos poros abertos durante a secagem e pirólise e reagindo com as superfícies internas a biomassa dando início a um processo de combustão heterogênea o qual é controlado pelo processo de difusão. Porém agora surge uma nova variável controladora: as cinzas.

As cinzas, conforme já descritas, possuem elementos que podem promover ou dificultar o contato entre os gases reagentes e a superfície. Se as cinzas possuírem altos teores de cálcio e magnésio, elas derretem facilmente criando um isolamento na superfície carbonosa. Se tiver alto teor de potássio, a temperatura de derretimento aumenta podendo evitar seu derretimento e deixando exposta a superfície carbonácea.

O processo de oxidação heterogênea do resíduo carbonoso, etapa mais lenta de todo o processo de combustão de sólidos, é iniciado quando O₂, CO₂ e H₂O chegam às superfícies. O primeiro produz CO₂ e CO, o segundo produz CO e o terceiro produz CO e H₂ conforme as reações abaixo. Com a combustão do material carbonoso, a partícula vai encolhendo e oxidando os metais formando as cinzas, material cinza na Fig. 3-6, que se for queimado em aquiescência mantém a mesma forma da biomassa original, mas a menor perturbação se torna pó.

Figura 3-6: Esquerda: combustão dos voláteis do caroço de açaí acima da biomassa. Direita: combustão de madeira (jatobá) aparecendo madeira, úmida, seca e cinzas. Canto (2010) – EBMA/UFPA

Dependendo essencialmente da temperatura da superfície, as seguintes reações globais heterogêneas ocorrem.



O produto principal na superfície (interna e externa) é o CO, o qual difunde através da camada limite que rodeia a superfície, reagindo com o O₂, que difundem em direção as superfícies, formando CO₂ conforme a seguinte reação homogênea.



O processo da combustão heterogênea carvão-oxigênio segue as seguintes etapas:

1. Imigração dos gases reagentes, O₂, CO₂ e H₂O, do meio gasoso para as superfícies externas e internas do carvão sejam por convecção e/ou difusão.
2. Adsorção das moléculas reagentes na superfície.
3. Reação elementar na superfície.
4. Dessorção dos produtos da superfície.
5. Emigração dos produtos da superfície por convecção e/ou difusão.

De maneira simplificada, se a temperatura da superfície for alta, é possível que o processo ocorra na zona III da Fig. 3-4, ou seja, controlada pela difusão. Assim sendo, a velocidade de adsorção da espécie “i” seria calculada por:

$$\frac{d[i]}{dt} = k(T) \cdot [i] \quad (E 3-4)$$

onde “i” pode ser O₂, CO₂ e H₂O e [i] é a concentração da espécie “i” (mol/m³) na massa gasosa imediatamente vizinha da superfície carbonosa.

Se a temperatura da superfície for baixa, é possível que o processo ocorra na zona I da Fig. 3-4, ou seja, controlada pela cinética. Assim sendo, a velocidade de adsorção da espécie “i” seria calculada por:

$$\frac{d[i]}{dt} = k(T) \quad (E 3-5)$$

3.3 MODELOS PARA COMBUSTÃO DE SÓLIDOS.

3.3.1 Secagem

Por simplicidade, considere uma partícula de pequenas dimensões (~100 µm em diâmetro). Nessas dimensões, a secagem será completada antes que inicie a volatilização. Assim sendo é possível fazer um balanço de energia envolvendo a quantidade necessária para aquecer a partícula até a temperatura de saturação da água e a quantidade de energia para vaporizar a água sendo igual à quantidade de energia que ela irá receber por transferência de calor do meio por convecção e radiação.

$$\frac{d}{dt} (m_{H_2O} \cdot u_{H_2O} + m_{comb,s} \cdot u_{comb,s}) = -\dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv} + q \quad (E 3-6)$$

onde m_{H_2O} , $m_{comb,s}$, u_{H_2O} e $u_{comb,s}$ são respectivamente a massa da água, massa de combustível seco, energia interna da água e energia interna do combustível. \dot{m}_{H_2O} é a massa de água vaporizada que deixa a biomassa, h_{lv} é a entalpia de vaporização e q é a taxa da transferência de calor recebido pela biomassa por radiação e convecção. A expressão a esquerda da igualdade denota a absorção de calor sensível enquanto que a direita denota a passagem de energia pela fronteira da partícula.

A taxa da transferência de calor depende da temperatura do meio gasoso da fornalha que envolve a biomassa (T_∞). Assumindo que a biomassa é um corpo cinza com emissividade igual a ϵ e um fator de forma igual a 1 e σ é a constante de Stefan-Boltzmann. q pode ser calculada pela seguinte expressão.

$$q = \epsilon \cdot \sigma \cdot A_{biomassa} \cdot (T_\infty^4 - T_{biomassa}^4) + \bar{h} \cdot A_{biomassa} \cdot (T_\infty - T_{biomassa}) \quad (E 3-7)$$

Assumindo que $du = C dT$ onde C é o calor específico que seja constante independente da variação de temperatura. Que a temperatura de vaporização seja 100 °C (373 K a 1 atm), então toda a água contida na biomassa, m_{wi} , será evaporada no tempo $t_{secagem}$ (observe que $\dot{m}_{H_2O} \cdot t_{dry} = m_{wi}$).

$$t_{secagem} \sim \frac{(m_{H_2O,0} \cdot C_{H_2O} + m_{comb,s} \cdot C_{comb,s}) \cdot (373 - T_0) + m_{H_2O,0} \cdot h_{fg}}{\epsilon \cdot \sigma \cdot A_{biomassa} \cdot (T_\infty^4 - T_{biomassa}^4) + \bar{h} \cdot A_{biomassa} \cdot (T_\infty - T_{biomassa})} \quad (E 3-8)$$

O coeficiente de convecção na sua superfície é \bar{h} calculado via número de Nusselt para a temperatura média entre T_∞ e $T_{biomassa}$.

$$T_m = \frac{T_\infty + T_{biomassa}}{2} \quad (E 3-9)$$

Note que as equações acima exigem que a partícula seja suficiente pequena para que tenha a temperatura uniforme no seu interior. Isso não acontece em toras ou cavaco de madeira, pois neste caso as frentes de secagem e pirólise acontecerão simultaneamente podendo inclusive acontecer do vapor de água ser redirecionado para o centro da biomassa devido à alta pressão e temperatura no interior da zona de pirólise (externa). Resultados desse efeito podem ser vistos na Fig. 3-7 que mostra resultados de Simmons (1986) para um cubos de pinho de 1 cm de arresta com umidades em base seca de 0, 15 e 200% imerso em um corrente de ar a 1100 K. Note na curva da direita que a amostra com 200% de umidade (b.s.) leva mais de 100 s para ser consumida. As suas emissões no tempo estão na curva da esquerda, que mostra inicialmente a liberação de água. Próximo aos 20 s inicia a liberação de CO e CO₂ apesar da emissão de água estar no máximo. Isso indica que a parte central da amostra está liberando água enquanto as camadas mais externas já concluíram a etapa de pirólise e iniciou a combustão heterogênea. A elaboração do modelo matemático é mais sofisticada extrapolando o escopo deste texto, podendo o leitor obter essas informações de Turns (2010) ou Costa (2007) e Borman (1998) entre outros.

3.3.2 Volatilização

Nesta etapa, também denominada de pirólise, ocorre a decomposição térmica da lignina, hemi-celulose e celulose que a biomassa libera na forma de voláteis. O entorno do sólido fica saturado com esses voláteis quem mantém oxigênio afastado da superfície do sólido. Os gases escoam em direção ao oxigênio, ocorre à mistura, ignição, formação de chama e envio de calor para a biomassa para liberar mais voláteis e auto manter a chama.

A taxa de volatilização da biomassa sólida pode ser representada aproximadamente pela Equação de Arrhenius de primeira ordem, ou seja:

$$\frac{dm_v}{dt} = -m_v \cdot k_{pir} \quad (E\ 3-10)$$

onde

$$k_{pir} = -k_{0,pir} \cdot \exp\left(\frac{-E_{pir}}{R_u \cdot T_{pir}}\right) \quad (E\ 3-11)$$

$$m_v = m_{comb,s} - m_{carvao} - m_{cinza} \quad (E\ 3-12)$$

Finalmente após a integração da equação 10, obtém-se a expressão para quantificar o tempo necessário para a pirólise ser executada.

$$\ln\left[\frac{m_{comb,s} - m_{carvao} - m_{cinza}}{m_{comb,s,0} - m_{carvao} - m_{cinza}}\right] = -k_{pir} \cdot t \quad (E\ 3-13)$$

Note que a taxa de pirólise é independente do tamanho da partícula desde que a distribuição da sua temperatura interna seja uniforme. No caso de pequenas partículas, o período de tempo para elevar a temperatura da partícula da inicial até o início da pirólise e pode ser desprezado quando comparado com o tempo de volatilização. No caso de grandes partículas, isso não é verdadeiro.

A energia de ativação e o fator pré-exponencial são determinados experimentalmente. Existem várias metodologias para obter esses valores sendo uma das mais simples a utilizada por Abud (2010) e descrita a seguir. A velocidade de reação ou taxa de conversão $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ correspondente à decomposição térmica do sólido e é descrita como o produto entre duas funções uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente da conversão, $f(\alpha)$ (Riegel, 2008).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (E\ 3-14)$$

onde α é a fração pirolisada, em cada instante de tempo, para diferentes temperaturas e definida como

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (E\ 3-15)$$

onde W_o é a massa inicial da amostra (mg), W_t é a massa da amostra num tempo t qualquer (mg) e W_f é a massa final da amostra (mg).

De acordo com a relação de Arrhenius, o termo dependente da temperatura, $k(T)$, é dado pela expressão

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{R_u \cdot T}} \quad (E\ 3-16)$$

onde A é o fator de frequência pré-exponencial, E é a energia de ativação e R_u é a constante universal dos gases.

Substituindo 16 em 14, obtêm-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{R_u \cdot T}} \times f(\alpha) \quad (E\ 3-17)$$

Rearranjando os termos, tem-se a equação 18 que indica a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura.

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = A e^{\left[-\frac{E}{R_u \cdot T}\right]} \quad (E\ 3-18)$$

Devido a complexidade da reação de pirólise, a função $f(\alpha)$ será assumida como uma reação que obedece uma cinética de 1º ordem para o tratamento dos dados isotérmicos, ficando a função na forma abaixo:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (E\ 3-19)$$

Substituindo 19 em 18, a equação fica na forma abaixo:

$$\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)} = A \cdot e^{\left[-\frac{E}{R_u \cdot T}\right]} \quad (E\ 3-20)$$

Aplicando-se então o logaritmo neperiano nos dois lados da equação tem-se:

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)} \right] = \ln[A] - \frac{E}{R_u \cdot T} \quad (\text{E 3-21})$$

Utilizando os valores experimentais de α e da/dt , o gráfico em função de $1/T$ dá uma reta cuja inclinação é igual à $-E/R_u$ e o ponto onde a reta toca a ordenada é igual à $\ln(A)$. Um exemplo desse cálculo é mostrado abaixo que culminou com: $E = 2,82E+03 \text{ kJ/kmol}$ e $A = 61,26 \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Figura 3-8: Aplicação da equação 3-21 com os resultados oriundos do teste TGA/DTG da Castanha do Pará. Abud (2010).

3.3.3 Combustão do Carvão

Como descrito anteriormente, ao final do processo de volatilização o carvão residual é muito poroso sendo algo em torno de 90% do seu volume interno ocupado por vazios. Sem a presença de voláteis para isolar a partícula do oxigênio, esse avança além das fronteiras externas, penetrando pelos poros e reagindo com as superfícies internas aos poros. A nova área para reação carbono-oxigênio é bem maior que a superfície externa da partícula original ($\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$) e tem como principal produto CO. O CO migra para as camadas mais externas reagindo homogeneamente com O_2 e produzindo CO_2 . A superfície carbonosa como consequência da reação exotérmica na superfície aumenta sua temperatura em 100-200 °C acima da temperatura do meio envolvente.

Adotando aqui o conceito de reação global de ordem n , a equação 02 pode ser modificada para a forma

$$\frac{dm_c}{dt} = -k_c \cdot A_{\text{biomassa}} \cdot \Phi \cdot \left(\frac{MW_c}{MW_{\text{O}_2}} \right) \cdot [\rho_{\text{O}_2}(s)]^n \quad (\text{E 3-22})$$

onde m_c é massa de carbono superficial consumida, MW é massa molecular, A_{biomassa} é a área superficial reagente (interna+externa), Φ é a razão de equivalência da reação, $\rho_{\text{O}_2}(s)$ é a massa específica do oxigênio na superfície reativa e k_c é a constante de Arrhenius para reação heterogenia quantificado pela concentração de O_2 e tem a unidade de $g/(cm^2 \cdot s \cdot \frac{g}{cm^3})$ ou seja cm/s.

Desprezando as reações 03 e 04 por serem lentas em comparação com a reação 02, será considerada a equação global acima somente para essa reação elementar, portanto $\Phi = 2$.

A dificuldade na utilização da equação acima é o valor de ρ_{O_2} pois é difícil quantificá-lo. Considerando que o processo está em regime permanente, a quantidade de oxigênio consumida na reação superficial tem que ser igual à quantidade de oxigênio que flui do entorno para a superfície reativa. Assumindo o escoamento por difusão como o fenômeno dominante.

$$A_{\text{biomassa}} \cdot k_c \cdot \rho_{\text{O}_2}(s) = A_{\text{biomassa}} \cdot \tilde{h}_D \cdot [\rho_{\text{O}_2}(\infty) - \rho_{\text{O}_2}(s)] \quad (\text{E 3-23})$$

onde a esquerda da igualdade representa o consumo de oxigênio na superfície e a direita o escoamento de oxigênio do meio envolvente para a superfície. \tilde{h}_D é o coeficiente de transferência de massa por difusão. $\rho_{\text{O}_2}(\infty)$ é a massa específica do oxigênio na região não perturbada. Isolando o valor de $\rho_{\text{O}_2}(s)$ nessa expressão obtém:

$$\rho_{\text{O}_2}(s) = \left(\frac{\tilde{h}_D}{k_c + \tilde{h}_D} \right) \cdot (\rho_{\text{O}_2}(\infty)) \quad (\text{E 3-24})$$

Substituindo esse resultado na Eq. 22, obtém

$$\frac{dm_c}{dt} = -\frac{12}{16} \cdot A_{\text{biomassa}} \cdot k_e \cdot \rho_{O_2}(\infty) \quad (\text{E 3-25})$$

onde:

$$k_e = \frac{\tilde{h}_D k_c}{\tilde{h}_D + k_c} \quad (\text{E 3-26})$$

$$k_c = A_{c,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{R_u \cdot T_p}\right) \quad (\text{E 3-27})$$

O coeficiente de transferência de massa por difusão é calculado com a ajuda do número de Sherwood, o qual é definido como $(Sh = \tilde{h}_D \cdot d/D_{AB})$.

Quantificar o Sh pode ser difícil. A seguir são apresentadas situações que facilitam sua determinação. A primeira é considerar uma partícula esférica imersa em ar aquiescente desprezando o efeito da gravidade. Essa consideração da simplicidade ao cálculo sem perda no entendimento dos fenômenos que ocorrem. Neste caso, a equação da conservação de massa se reduz a

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\rho_{O_2}}{dr}\right) = 0 \quad (\text{E 3-28})$$

Integrando duas vezes

$$\rho_{O_2} = \frac{-a_1}{r} + a_2 \quad (\text{E 3-29})$$

As condições de contorno para esse caso são: quando r for muito grande $\rho_{O_2} = \rho_{O_2}(\infty)$.

Na superfície da partícula de diâmetro d , $r=d/2$, assume-se que todo o O_2 é consumido, $\rho_{O_2}(s) = 0$

Então a Eq. 29 se torna.

$$\rho_{O_2} = \rho_{O_2}(\infty) \left(\frac{1-d}{2r}\right) \quad (\text{E 3-30})$$

Diferenciando essa equação duas vezes e aplicando o limite de $r = d/2$, multiplicando ambos os lados da igualdade por $D_{AB} \cdot A_{\text{biomassa}}$, obtém o fluxo de oxigênio na superfície.

$$D_{AB} \cdot A_{\text{biomassa}} \left. \frac{d\rho_{O_2}}{dr} \right|_{r=d/2} = \frac{2 \cdot D_{AB} \cdot A_{\text{biomassa}} \cdot \rho_{O_2}(\infty)}{d} \quad (\text{E 3-31})$$

Dos princípios da transferência de massa, tem-se

$$D_{AB} A_p \left. \frac{d\rho_{O_2}}{dr} \right|_{r=d/2} = \tilde{h}_D A_p (\rho_{O_2}(\infty) - \rho_{O_2}(S)) \quad (\text{E 3-32})$$

$$\text{então } \frac{\tilde{h}_D d}{D_{AB}} = Sh = 2 \quad (\text{E 3-33})$$

Outra maneira de determinar Sh é quando o número de Reynolds da partícula é menor que 1. Neste caso pode-se utilizar a relação de Ranz-Marshall

$$Sh = (2 + 0.6Re_d^{1/2} Sc^{1/3})\varphi \quad (\text{E 3-34})$$

onde Sc é o número de Schmidt (valor típico é 0,73) e φ é um fator de correção para a transferência de massa que leva em consideração o aumento da velocidade de saída dos produtos devido ao aumento da temperatura (valor típico é 0,9).

Definido como calcular Sh, é possível resolver a Eq. 3-22 e obter o tempo necessário para ocorrer à combustão da partícula carbonacia, considerando ela esférica e com, somente reação R-2. Reescrevendo a equação

$$\frac{dm_c}{dt} = -\frac{12}{16} \cdot \pi d^2 \cdot k_e \cdot \rho_{O_2}(\infty) \quad (\text{E 3-35})$$

Para integrar essa equação existem duas opções. A primeira é considerar a partícula em combustão manter o volume constante, diâmetro, e sua massa específica reduz com o avanço da combustão. Neste caso a Eq. 35 pode ser integrada diretamente. A segunda opção é a partícula ter a sua massa específica constante e o diâmetro contrair com o avanço da combustão. Neste caso a substituição $d=(6m/\pi\rho_c)^{1/3}$ é necessária e duas condições se apresentam. A primeira se a combustão acontece sendo controlada pela difusão, ou seja, $k_c \gg \tilde{h}_D$. Neste caso $k_e = \tilde{h}_D$ e então $\tilde{h}_D = \frac{2 \cdot D_{AB}}{d}$

$$\frac{dm_c}{dt} = -2 \pi \left(\frac{6m_c}{\pi\rho_c}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{12}{16}\right) D_{AB} \rho_{O_2}(\infty) \quad (\text{E 3-36})$$

Porém se o processo for controlado pela cinética, ou seja, $\tilde{h}_D \gg k_c$. Neste caso $k_e = k_c$

$$\frac{dm_c}{dt} = -\pi \left(\frac{6m_c}{\pi\rho_c} \right)^{2/3} \left(\frac{12}{16} \right) k_c \rho_{O_2} \quad (E 3-37)$$

Ambas as equações podem ser resolvidas por integração e o tempo para consumir a partícula obtida para os seguintes casos específicos.

Modelo com diâmetro constante e massa específica variável

$$t_c = \frac{\rho_c d_0}{4,5 k_e \rho_{O_2}} \quad (E 3-38)$$

Modelo com diâmetro variável, massa específica constante, controlada pela difusão

$$t_c = \frac{\rho_c d_0^2}{6 D_{AB} \rho_{O_2}} \quad (E 3-39)$$

Modelo com diâmetro, massa específica constante, controlada pela cinética

$$t_c = \frac{\rho_c d_0}{1,5 k_c \rho_{O_2}} \quad (E 3-40)$$

Para o cálculo do coeficiente de difusividade D_{AB} pode ser utilizado o coeficiente de difusibilidade do oxigênio no nitrogênio.

3.4 COMBUSTÃO EM LEITOS FIXOS.

3.4.1 Fogões a Lenha

O exemplo mais simples de combustão com leito fixo é o fogão a lenha residenciais. O combustível é madeira na forma de aparas, cavacos e gravetos que ficam apoiados sobre uma grelha, ver Fig. 3-9. O ar é forçado a entrar na câmara de combustão por convecção natural, devido à depressão causada pela chaminé. Existem dois suprimentos de ar. O que vem sob a grelha é denominado de ar primário e escoo para cima levando consigo os voláteis, misturando e inicia o processo de combustão. Um segundo fluxo de ar escoo sobre a grelha e vai encontrar a região da chama. Este escoamento de ar é denominado de secundário e objetiva fornecer oxigênio para completar a combustão homogênea dos gases. Os gases quentes percorrem escoamento ascendente até encontrar a placa, ocorrendo um jato incidente, obrigando o escoamento a mover-se paralelamente a chapa de ferro fundido num movimento helicoidal a aquecendo e saindo pela chaminé.

Para este caso, preferencialmente madeira dura, (alta massa específica) e previamente seca para umidades menores de 20% com diâmetro de 10-15 cm ou pouco maiores. Madeiras muito úmida irão baixar a temperatura da chama fazendo com que gases orgânicos não sejam queimados e pouco calor seja liberado. Madeira muito seca irá queimar muito rápida elevando a taxa de liberação de calor, aumentando a velocidade do escoamento, tendo um tempo de residência insuficiente, produzindo fuligem e aumentando a temperatura dos gases na chaminé e reduzindo a eficiência do fogão.

A Fig.3-10-esquerda mostra o resultado da simulação das velocidades dos gases sob a placa apresentando as trajetórias. Pode-se observar o efeito de centrifugação do gás causado pela aleta da placa. Esse efeito provoca um aumento da concentração dos gases na parede exterior e criando uma zona de estagnação a montante do jato incidente central. A distribuição de temperatura é mostrada na Fig. 3-10-direita. Aqui é mostrada a distribuição de temperatura causada pela transferência de calor para a placa e o movimento em direção a chaminé.

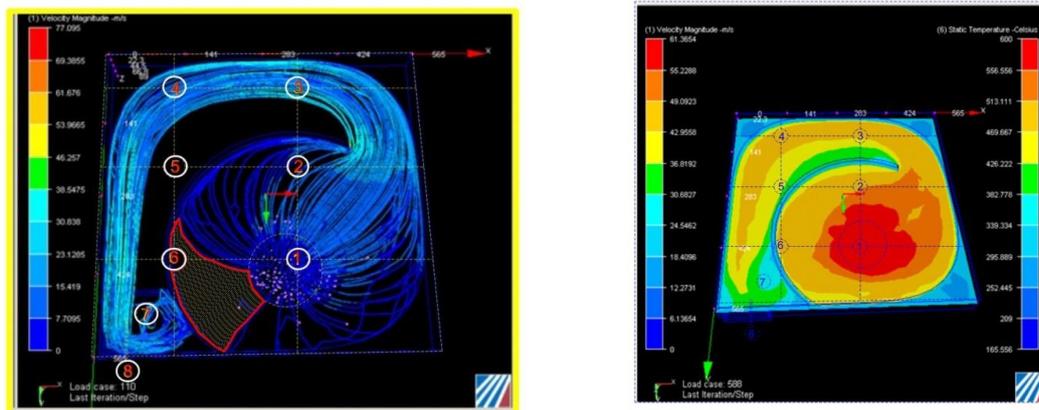


Figura 3-10: Esquerda, linhas de corrente resultante da simulação do escoamento. Direita, distribuição de temperatura. Elarrat 2011 EBMA/UFPA

3.4.2 Caldeiras

Caldeiras e fornalhas podem ser de grelha fixa ou móvel, porém o princípio básico operacional dos fogões também é aplicado aqui. Na Fig. 3-11 mostra esquematicamente uma caldeira com grelha móvel, com o combustível sendo alimentado de maneira contínua por cima e o ar movendo em contra-corrente. Ele é alimentado abaixo da grelha e passando em escoamento ascendente pela grelha e pelo leito. A biomassa é então empilhada sobre a grelha ficando a recém chegada na parte superior e acima dela fica a região de queima dos voláteis. O calor da chama seca a biomassa na camada superior. Numa camada inferior e a temperatura maior, ocorre o processo de volatilização. Aqui existe pouco oxigênio, pois ele foi consumido nas camadas inferiores. Abaixo das camadas em pirólise estão as camadas de carvão reagindo com oxigênio e produzindo CO e CO₂ (tanto pelas reações heterogêneas quanto pela homogênea CO e O₂). De maneira geral o oxigênio primário é consumido até ~10 cm acima da grelha. Nas regiões superiores, CO₂ e H₂O reagem com o carvão produzindo CO e H₂. Na camada mais inferior está a cinza oriunda da combustão do carvão. A temperatura aqui precisa estar abaixo da temperatura de amolecimento das cinzas que é em torno de 1200 /C para cinzas de madeira (isso é controlado pela temperatura do ar primário insuflado).

Aqui é crucial que a velocidade do ar primário seja mantida baixa para não arrastar as cinzas para as regiões de mais alta temperatura, mas em quantidade suficiente para a combustão do carvão. Os gases acima do leito são queimados com oxigênio oriundo da entrada de ar secundário.

A eficiência dessas caldeiras está relacionada com o percentual da conversão dos hidrocarbonetos contido no combustível em CO₂ e H₂O. Então as principais perdas de energia são hidrocarbonetos, CO e particulados nos gases a

jusante da zona de combustão e carvão no coletor de cinzas. As caldeiras possuem mecanismos para minimizar essas perdas consistindo basicamente de reinjeção dos resíduos na câmara de combustão. A eficiência das caldeiras pode ser calculada pela expressão

$$\eta = \frac{q}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI + \dot{W}_{ar}} \quad (E 3-41)$$

onde q é a potência térmica aproveitada pela caldeira (watt) sendo normalmente a quantidade de energia contido no vapor produzido pela caldeira, \dot{m}_{comb} é a vazão mássica do combustível (kg/s), PCI é o poder calorífico inferior do combustível e \dot{W}_{ar} é a potência fornecida ao ar antes de entrar no combustor consistindo basicamente da potência entregue pelo ventilador e calor entregue por eventuais pré-aquecedores de ar.

3.5 COMBUSTÃO EM SUSPENSÃO.

A desvantagem de combustão em leito fixo é a dificuldade de todas as frações de biomassa ficarem expostas a mesma distribuição de temperatura e suas superfícies receberem os gases reagentes com a mesma concentração. Em fornalhas com leitos fixos, existe uma ampla variação de razões de equivalência chegando a ocorrer regiões de apagamento de chama e o combustível não ser consumido. Isso causa uma combustão não uniforme e baixas eficiências de combustível. Se a partícula do combustível ficar em suspensão no ar, ela terá uma distribuição de temperatura e contato com os reagentes mais uniforme.

Para que isso aconteça, as partículas do combustível sólido são injetadas em suspensão em uma corrente gasosa para dentro da câmara de combustão. A granulometria do combustível sólido alimentado geralmente tem de estar 70 % abaixo de 0,074 mm (200 mesh). A câmara de combustão estabiliza a queima dos voláteis que supre o carvão de calor por radiação. O carvão é consumido e os gases quentes transferem calor para a água que está interna aos tubos das paredes da câmara de combustão, superaquecedor e economizador.

Um exemplo de queimador é descrito a seguir. O carvão pulverizado é transportado pneumaticamente pelo ar primário e na extremidade do tubo de transporte da mistura existem pás diretrizes, cuja função é diminuir a quantidade de movimento axial das partículas, forçando a mistura das partículas com o ar secundário. O ar secundário passa por aletas reguláveis que criam um efeito rotacional. A velocidade do terior da chama, provocando uma forte recirculação de gases quentes nesta região. Esta recirculação, associada à troca de calor por radiação com a chama e paredes da câmara de combustão, aquecem rapidamente as partículas, promovendo a liberação rápida de voláteis e ignição da chama. Dependendo do índice de “swirl” deste queimador chamas curtas e intensas podem ser conseguidas, o que leva à redução da dimensão da câmara de combustão. Biomassas possuem teores de nitrogênio que, associado ar primário, em toda a tubulação de transporte pneumático, deve ser mantida acima de 15 m/s para evitar a deposição de partículas em trechos horizontais. O “swirl” provocado cria uma região de baixa pressão no in às elevadas temperaturas obtidas na chama, podem levar a formação intensa de NO_x .

Carvão mineral, por ser dúctil, é fácil de ser pulverizado. Biomassa, por outro lado, por serem fibrosas são mais difíceis de serem pulverizadas. Este problema é contornado com a torrificação da biomassa. Porém se a biomassa já estiver na forma de serragem, ela se presta a ser utilizado para combustão em suspensão.

Outro queimador empregado para a combustão de sólidos pulverizados é o queimador ciclônico. Neste queimador o ar primário e secundário entram tangencialmente na câmara com velocidades relativas gás-partícula elevadas, o que leva a coeficientes de troca de calor e massa também elevados. Como resultado tem-se taxa de combustão volumétrica muito intensa, da ordem de 4 a 8 MW/m³ e temperaturas de cerca de 1650 °C. Os tempos de residência das partículas neste tipo de queimador são elevados e as maiores são arremessadas contra a parede da câmara, onde normalmente ficam aprisionadas por uma camada de cinza fundida que recobre as paredes, até a sua completa combustão. Os queimadores ciclônicos são menos exigentes quanto à granulometria dos sólidos, podendo operar com particulados 95% abaixo de 5 mm. Cerca de 70 % da cinza do combustível sai na forma de cinza fundida e o restante sai do queimador na forma de cinza volante.

A Fig. 3-14 mostra um combustor ciclônico para biomassa construída e operada no EBMA/UFPA consumindo 250 kg/h de serragem com diâmetro interno de 80 cm e 3,0 m de altura. Serragem é succionada juntamente com ar passando pelo ventilador e injetado tangencialmente no interior do combustor gerando um escoamento ciclônico. O forte movimento tangencial induz movimentos nas direções axiais e radiais. A massa perto da parede rotaciona e avança na direção vertical até alcançar o teto quando inverte sua direção movimentando na direção descendente até a superfície inferior quando é revertido novamente para a direção ascendente.

O queimador ciclônico tem a vantagem de poder operar com diversos tipos de combustíveis como cavacos de madeira e casca, resíduos, coque de petróleo etc., mas apresentam problemas de emissões de NO_x devido às temperaturas elevadas de operação. Uma forma de contornar este problema tem sido operar os queimadores ciclônicos em condições subestequiométricas, injetando o ar faltante após o queimador, como numa combustão estagiada.

3.1. COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO.

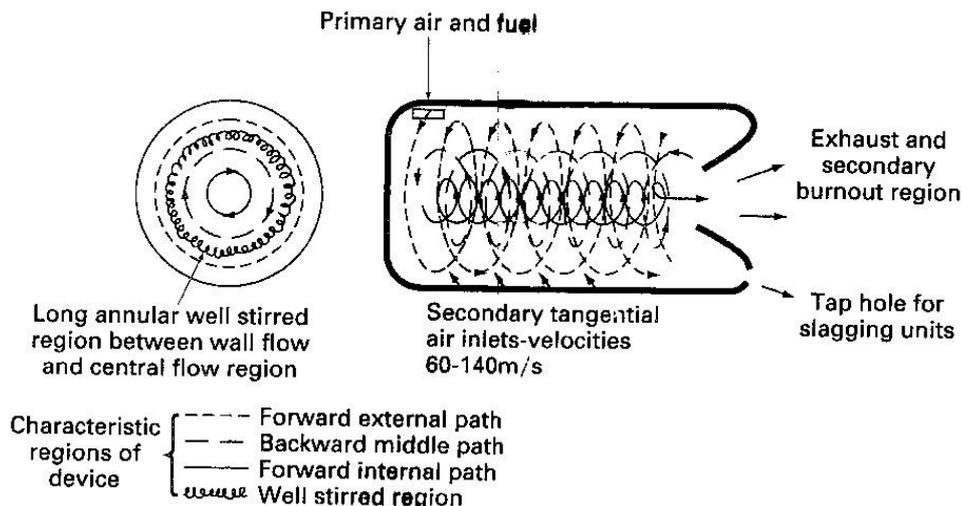


Figura 3-18: Exemplo do padrão e escoamentos no interior de um combustor ciclônico.

3.6 FORMAÇÃO DE POLUENTES NA COMBUSTÃO

3.6.1 Gases de combustão

Para a avaliação do potencial de utilização de biomassas de diferentes origens como fonte alternativa de energia em processos de combustão, faz-se importante a caracterização das emissões tanto sólidas como gasosas em termos de poluentes específicos, tanto em função das propriedades das biomassas como das condições de operação do processo.

As emissões poluentes podem ser classificadas em poluentes produzidos na combustão incompleta e poluentes produzidos na combustão completa. Monóxido de carbono (CO), material particulado, compostos orgânicos monoaromáticos voláteis como benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos (BTEX) e semivoláteis como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são produtos da combustão incompleta e sua formação resulta, principalmente, da baixa temperatura de operação, mistura ineficiente ar-combustível e tempos de residência dos gases combustíveis na zona de combustão muito curtos, podendo ser reduzida pelo adequado controle das variáveis de processo.

A segunda categoria inclui cinzas e emissões de compostos de nitrogênio e enxofre. Esses poluentes estão criticamente relacionados às propriedades do combustível e são formados durante a combustão: material particulado, NO_x, SO_x, gases ácidos (HCl) e metais. A formação desses compostos pode ser afetada pela razão ar-combustível e por outros parâmetros e tecnologias aplicadas.

3.6.2 Compostos de nitrogênio

No processo de combustão, o nitrogênio presente no combustível é convertido principalmente em NO_x (NO e NO₂). Outra porção do nitrogênio é incorporado às cinzas. NO_x pode ser formado por três diferentes rotas de reação: NO_x térmico, NO_x prompt (via radical livre) e NO_x do combustível, a partir da oxidação do nitrogênio presente no sólido. As emissões de NO_x têm papel importante nas reações que resultam na formação de material particulado e chuva ácida. Essas emissões, em combinação com hidrocarbonetos via fotoquímica, formam ozônio, um gás irritante aos olhos e pulmões e que provoca problemas ambientais em áreas urbanas.

Óxido nítrico (NO) é o componente dominante entre esses compostos. O dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) são formados em frações bastante inferiores. Com a liberação dos gases de combustão na atmosfera, a temperatura ambiente baixa e as altas concentrações de oxigênio deslocam o equilíbrio da reação química entre esses gases para a formação do NO₂.



Na troposfera o N₂O reage com o ozônio troposférico formando o NO₂ e o NO₃:



Por essa razão, e como grande parte dos grandes efeitos poluentes (fotoquímicos, chuvas ácidas, etc.) se devem principalmente ao NO₂, é de grande importância o conhecimento da quantidade de NO emitida em sistemas de combustão para avaliar-se a quantidade de NO₂ que será formada na atmosfera a partir da sua emissão. Assim, o NO_x

emitido é expresso em termos de NO₂ não apenas pela simples soma das concentrações desses dois compostos (NO e NO₂), mas considerando-se a relação entre suas massas molares, que é de 1:1,53.

Durante a combustão, o N do combustível é quase completamente convertido a N₂O e NO_x (NO e NO₂). A quantidade de N₂O é bastante reduzida em fornalhas modernas para queima de biocombustíveis sólidos. Quantidade insignificante de N é incorporada às cinzas.

NO_x pode ser formado via três mecanismos principais de reação. O NO_x térmico é formado a partir da reação do nitrogênio atmosférico com radicais oxigênio a temperaturas superiores a 1300 °C. A reação subsequente desses átomos para a formação de NO_x térmico é descrita pelo mecanismo de Zeldovich:



A quantidade de NO_x térmico formada é altamente influenciada pela razão A/C, devido ao excesso de oxigênio disponível para reação, por altas temperaturas (favorece a dissociação do O₂) e pelo tempo de residência dos gases na zona de combustão a temperaturas máximas (quanto menor o tempo de residência, menor a formação de NO_x). O controle da estequiometria é crítico para promover a redução do NO_x térmico, cuja formação diminui rapidamente com a diminuição da temperatura a valores abaixo da temperatura adiabática (para uma dada estequiometria).

O NO_x ativo é formado principalmente a partir do N atmosférico em temperaturas superiores a 1300 °C, mas sob baixas concentrações de oxigênio e na presença de hidrocarbonetos.

Devido às comparativamente baixas temperaturas de operação de sistemas de combustão de biomassa (entre 800°C e 1200 °C), a formação do NO_x térmico e do NO_x ativo pode ser desconsiderada. Já a formação do NO_x a partir da oxidação do N do combustível (durante uma série de etapas de reações elementares) consiste no mecanismo mais importante em sistemas de combustão de biomassa. As emissões de NO_x aumentam com o aumento da concentração de N na biomassa. Segundo Obernberger (1998), problemas relacionados à emissão (concentrações acima dos limites determinados) podem ser esperados quando a concentração de nitrogênio na biomassa for superior a 0,6% em massa (b.s.). Além disso, a quantidade de ar de combustão, a geometria da fornalha, a temperatura de combustão e o tipo de tecnologia de combustão aplicada são variáveis de grande influência sobre a formação de NO_x.

HCN e NH₃ também podem ser formados e atuarem como os precursores da formação de NO_x durante a combustão de biomassa. HCN é formado principalmente por decomposição térmica de estruturas de nitrogênio presentes no combustível com menor estabilidade térmica.

O NH₃ é produzido principalmente na etapa de pirólise da biomassa ou pela hidrogenação do N presente no carvão resultante (Chang *et al.*, 2003; Li and Tan, 2000; Tan and Li, 2000; Tian *et al.*, 2005; Xie *et al.*, 2001).

Medidas para redução das emissões de NO_x podem ser aplicadas para amenizar o impacto ambiental das emissões de compostos de nitrogênio, porém, na prática a concentração de NO térmico não é modificada pelas operações usuais de controle da combustão, e baixas concentrações de NO_x nos gases de exaustão só podem ser alcançadas em sistemas especialmente projetados para essa finalidade.

Ajustes no processo envolvendo o controle de temperatura ou da concentração de oxigênio (O₂) para reduzir a formação de NO_x têm sido aplicados a uma variedade de sistemas de combustão. Baixo excesso de ar e combustão estagiada podem ser aplicados separadamente ou em conjunto, sendo que no primeiro caso, menor quantidade de ar do que o normal é fornecida ao combustor, diminuindo a disponibilidade de O₂ na zona da chama para reagir com o N₂ e formar óxidos de nitrogênio. A combustão estagiada tem como base a operação de uma zona de combustão primária rica em combustível, portanto, com pouca disponibilidade de O₂ e baixa temperatura de pico, seguida pela injeção de ar secundário para completar a queima do combustível.

A recirculação de fração dos gases de exaustão do combustor, em geral de 20% a 30%, é outra técnica que pode ser aplicada para a redução da concentração de NO_x. A disponibilidade de ar é limitada no interior do combustor e produz uma zona de baixo excesso de ar. Os gases de exaustão recirculados são alimentados nesse ponto para gerar uma zona redutora, rica em combustível, que inibe a formação de NO_x e promove a redução do NO_x presente por reação com íons não oxidados.

3.6.3 Compostos halogenados

O principal gás ácido halogenado originado em processos de combustão é o HCl. Ácido fluorídrico (HF) e ácido bromídrico (HBr) também podem estar presentes, mas em concentrações inferiores. As emissões de HCl dependem da forma química em que o cloro encontra-se no combustível, da disponibilidade de materiais alcalinos nas cinzas originadas da combustão, e do tipo de sistema de controle de emissões utilizado. As concentrações de gases ácidos são consideradas independentes das condições de combustão.

Durante a combustão, quase todo o cloro presente no combustível migra para a fase vapor, formando HCl, Cl₂ e cloretos alcalinos. Com a redução da temperatura dos gases de exaustão, cloretos alcalinos e alcalino-terrosos

condensam sobre as partículas da fração leve de cinzas ou sobre as superfícies de troca de calor. Subsequentemente, parte do cloro vai estar associado às cinzas e o restante será emitido como HCl. Balanços de massa realizados em caldeiras equipadas com grelha mostraram que entre 40% e 85% do cloro da biomassa alimentada são emitidos com as cinzas, dependendo da concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes no combustível e da tecnologia e da eficiência do sistema de remoção de particulados (Oberberger et al. apud Oberberger, 1998a; Oberberger et al. apud Oberberger, 1998b).

A reação entre HCl e produtos da combustão incompleta pode resultar na formação de compostos altamente tóxicos, com potencial carcinogênico e mutagênico, tais como PCDD/PCDF, por meio de diferentes mecanismos.

3.6.4 Compostos de enxofre

Durante a combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível é oxidado e forma SO₂. A concentração desse gás nos produtos de combustão depende da porcentagem de enxofre contida no combustível e da razão ar-combustível. A formação de SO₃ pode ocorrer em duas regiões principais de um equipamento de combustão: no interior da chama e nas superfícies onde existem depósitos provenientes de impurezas do combustível, como as cinzas, os quais atuam como catalisadores da reação de oxidação de SO₂ e SO₃.



Sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos também são formados. Devido ao subsequente resfriamento dos gases de exaustão, sulfatos são formados e podem condensar sobre as superfícies de troca de calor ou formar finas partículas de cinzas, ou ainda reagir diretamente com partículas finas de cinzas depositadas nas superfícies de troca de calor. Segundo Oberberger *apud* Oberberger *et al.* (2006), problemas de emissão de SO_x podem ser esperados para concentrações de S no combustível acima de 0,2% (em massa, b.s.).

Nas regiões do processo que se encontram a temperaturas mais baixas, ou após o efluente gasoso ter sido emitido para a atmosfera, a umidade livre dos gases ou do ar atmosférico reage com o dióxido ou o trióxido de enxofre, produzindo ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, respectivamente. O ácido sulfúrico pode provocar corrosão das superfícies metálicas do interior dos equipamentos de combustão. A temperatura em que o vapor de água se condensa (ponto de orvalho) determina quando a formação de ácido sulfuroso ocorrerá. Portanto, a temperatura das superfícies metálicas deve ser mantida a valores superiores aos da temperatura dos gases de exaustão a fim de evitar a ocorrência de condensação e eliminar a possibilidade de corrosão por ácido sulfuroso (H₂SO₃).



Dependendo do tipo de combustível, o ponto de orvalho de água se situa entre 38 °C e 66 °C. Quando SO₃ se combina com vapor de água superaquecido, a formação de vapor de H₂SO₄ começa a ocorrer no ponto de orvalho do ácido sulfúrico.

As variáveis que determinam tanto a formação do vapor de ácido sulfúrico e seu ponto de orvalho são: a quantidade de excesso de ar na combustão, a umidade do gás e a quantidade de enxofre no combustível. Em condições normais de operação, o ponto de orvalho do ácido sulfúrico no qual o vapor de ácido sulfúrico começa a condensar situa-se entre 116 °C e 139 °C.

O SO₂ e o SO₃ se condensam na forma de ácidos em temperaturas diferentes. Em temperaturas abaixo do ponto de orvalho ácido, a condensação do ácido sulfúrico não ocorre. Adicionalmente, menos de 2% do SO₂ presente nos gases de exaustão são convertidos em SO₃ e apenas mínimas quantidades de ácido sulfúrico poderão sofrer condensação.

O dióxido de enxofre é um dos principais formadores da chuva ácida, e resulta principalmente da queima de combustíveis que contêm enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. O dióxido de enxofre pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera.

3.6.5 BTEX

A combustão de biomassa pode originar gases quimicamente ativos tais como óxido nítrico, monóxido de carbono e Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Esses compostos participam da formação de ozônio e, conseqüentemente, influenciam sua concentração na troposfera.

Nas emissões da combustão de biomassa, COV formados tanto pela degradação da matéria orgânica do combustível sólido quanto por meio de reações de síntese que ocorrem na chama podem ser identificados. A composição das emissões em COV é determinada pela relação ar-combustível e pela sua mistura, pela temperatura de combustão e pela taxa de aquecimento. Na faixa de temperatura de 250 °C a 500 °C, metano, aldeídos, metanol, furanos e compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno, etil-benzeno e fenol são emitidos. A duração dessa fase aumenta com o aumento do teor de umidade e da quantidade de material combustível (Koppmann et al., 2005).

Os COV que constituem a fração aromática de poluentes orgânicos geralmente consistem em uma mistura dos monoaromáticos benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos, denominada BTEX. Benzeno é considerado o composto químico mais tóxico desse grupo, e seus efeitos carcinogênicos foram amplamente reconhecidos.

Há três formas de expressar a concentração de compostos orgânicos voláteis (COV): (1) como carbono orgânico total (COT), que se refere à concentração de carbono nos gases de exaustão expresso em mg.m^{-3} ; (2) como COT expresso em termos da concentração equivalente de um COV específico, como por exemplo, o tolueno, e; (3) como o somatório das concentrações de COV individuais presentes na amostra. Neste trabalho, as concentrações de BTEX foram expressas da primeira forma descrita.

3.6.6 HPA

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA ou PAH, sigla em inglês) constituem um dos maiores grupos de compostos orgânicos semivoláteis, com centenas de compostos contendo dois ou mais anéis carbônicos derivados do benzeno. São compostos altamente lipofílicos, e são absorvidos por mamíferos através dos pulmões, estômago e pele. Os baixos valores de pressão de vapor que apresentam resultam em grande afinidade com material particulado, estando mais comumente associados à fase sólida (compostos com quatro a seis, ou mais, anéis aromáticos) do que à fase gasosa (três anéis) em processos de combustão.

Restrições relativas à emissão de HPA foram definidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), especialmente para os 16 compostos classificados como altamente tóxicos em baixíssimas concentrações e com potencial carcinogênico.

O benzo[a]pireno é o composto de referência, e atribuiu-se à ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1 (um), base para as relações de toxicidade relativa para os demais compostos.

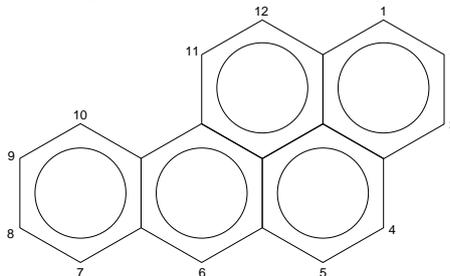


Figura III-3-19. Estrutura química do benzo[a]pireno

A Tab. 3-3 especifica os 16 HPAs prioritários listados por Nisbet and Lagoy (1992) e seus respectivos fatores de toxicidade equivalente.

Muitos dos isômeros de HPA são reconhecidamente carcinogênicos e benzo[a]pireno e dibenzo[a,h]antraceno são os mais tóxicos, conforme indicado pelos altos valores de TEF, respectivamente 1,0 e 5,0. Os resultados da análise de HPA em amostras de gases de exaustão de processos de combustão são geralmente reportados como o somatório do produto da concentração de cada HPA pelo respectivo TEF.

Diversos materiais sólidos, tais como combustíveis fósseis, apresentam estrutura química capaz de formar HPA sob condições de pirólise e combustão (Mastral et al., 1995; Mastral et al., 1996), sendo que carvões apresentam as maiores concentrações desses compostos e biomassas geralmente contêm baixas concentrações dos mesmos (Simoneit, 1999).

Os seguintes mecanismos de formação de HPA são sugeridos na literatura: (1) Combustão incompleta: os fragmentos das principais estruturas aromáticas do combustível são emitidos antes de sua queima; (2) Pirólise e pirosíntese: como consequência das mudanças químicas durante a combustão, reações tais como as de ciclização de cadeias alquil e condensação de radicais pode ocasionar a formação de compostos policíclicos por meio de reações de polimerização, as quais são favorecidas em detrimento da oxidação em regiões da chama ricas em combustível (Mastral and Callén, 2000).

Tabela 3-3 Fatores de toxicidade equivalente de HPA em relação ao benzo[*a*]pireno

	TEF ^a
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	5 ^b
Benzo[<i>a</i>]pireno	1
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,1
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	0,01
Criseno	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001
Naftaleno	0,001

^a Valores propostos por Nisbet and Lagoy (1992) para 16 compostos prioritários, 15 definidos pela U.S. EPA mais o naftaleno; ^b Para baixo nível de exposição ambiental.

Considerando que biomassas usualmente contêm menor concentração de compostos aromáticos, o principal mecanismo que suporta a emissão de HPA a partir dessas tem como base a pirólise e a pirossíntese. Supõe-se que reações químicas na chama ocorrem via radiais formados durante a etapa de pirólise que precede a combustão (Mastral et al., 1995; Mastral et al., 2000). É também altamente dependente do tipo de biomassa e das condições operacionais da combustão. Diferentes mecanismos de síntese para HPAs têm sido sugeridos (Frenklach and Wang, 1991; Mastral et al., 1995; Chagger et al., 2000) porém, ainda questionados.

O HPA mais simples e formado primeiro pode, dependendo das condições nos gases de exaustão, sofrer reações pirolíticas adicionais para formar um HPA de massa molecular maior e mais condensado por reações intermoleculares, tais como condensação e ciclização.

Considerando a natureza dos HPA, uma das formas de minimizar a emissão desses compostos está focada no controle das diferentes variáveis que afetam a combustão, dado que são formados principalmente pela combustão incompleta de matéria orgânica.

3.6.7 PCDD/PCDF

Dibenzo-p-dioxinas Policloradas (PCDD, sigla em inglês), contabilizando 75 isômeros, e Dibenzofuranos Policlorados (PCDF, sigla em inglês), contabilizando 135 isômeros, apresentam alta estabilidade química, bioquímica e física e são, portanto, classificados como poluentes persistentes.

A Fig. 3-20 ilustra as estruturas químicas de PCDD/PCDF, onde os números indicam as posições onde podem ocorrer ligações com átomos de cloro. O 2,3,7,8-tetraclorodizeno-p-dioxina (TCDD) é comumente referido como o composto químico mais tóxico produzido pela humanidade.

Figura 3-20: Estrutura química de PCDD (à esquerda) e de PCDF (à direita)

Entretanto, PCDD/PCDF não são produzidos intencionalmente, eles são emitidos à atmosfera como coprodutos em processos de incineração doméstica e industrial, como por exemplo, na incineração de resíduos municipais e hospitalares, plantas de produção de ferro e metais não ferrosos (Quass et al., 2000); na síntese de compostos químicos derivados do clorofenol; na eletrólise de cloreto de sódio; e em processos de combustão. A toxicidade de um composto depende da existência, em simultâneo, de átomos de cloro substituindo o hidrogênio nas posições 1 a 8 das estruturas químicas apresentadas na Fig. 3-20, do número de átomos de cloro e da posição desses na molécula.

Desde a década de 1980, o conceito de toxicidade equivalente tem sido amplamente empregado para estimativa da toxicidade em matrizes ambientais. Os fatores de toxicidade equivalente ao TCDD são apresentados na Tab.3-4.

Tabela 3-4: . Fatores de toxicidade equivalente (TEF) para PCDD/PCDF

Congêneres de PCDD	TEF ^a
2,3,7,8-TCDD ^b	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
Congêneres de PCDF	TEF ^a
2,3,7,8-TCDF	0,1
1.2.3.7.8-PeCDF	0.03
2.3.4.7.8-PeCDF	0.3
1.2.3.4.7.8-HxCDF	0.1
1.2.3.6.7.8-HxCDF	0.1
1.2.3.7.8.9-HxCDF	0.1
2.3.4.6.7.8-HxCDF	0.1
1.2.3.4.6.7.8-HoCDF	0.01
1.2.3.4.7.8.9-HoCDF	0.01
OCDF	0,0003

^a TEF para TCDD e seus isômeros mais tóxicos (WHO, 2005; Van den Berg *et al.*, 2006). ^b Isômero mais tóxico.

O composto TCDD nunca é encontrada isoladamente no meio ambiente, e representa apenas uma pequena fração da massa total de dioxinas e furanos. O resultado analítico da determinação de PCDD/PCDF pode ser apresentado de duas formas distintas: concentração mássica real (ng.m^{-3}), onde identificam-se os compostos presentes em uma amostra; ou concentração equivalente ao TCDD (ngTEF.m^{-3}). O somatório de todos os congêneres de PCDD/PCDF é frequentemente apresentada como fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês), e a toxicidade de um congêner individual é expressa em termos da concentração equivalente de TCDD necessária para resultar em um efeito tóxico similar (Birnbaum and Devito, 1995; WHO, 2005; Van den Berg *et al.*, 2006).

De forma geral, a formação de PCDD/PCDF em processos de combustão pode ser esperada quando cloro, carbono, hidrogênio e oxigênio entram em contato com uma fonte de calor. Além do cloro, carvão ativado, oxigênio, e catalisadores (por exemplo: CuCl_2 , CuO , CuSO_4 , Fe_2O_3 , ZnO , NiO , Al_2O_3 , entre os quais CuCl_2 é o mais reativo) são necessários para a formação de PCDD/PCDF (Oberberger *et al.*, 2006; Kilgroe, 1996). HPAs são precursores importantes na formação dos mesmos.

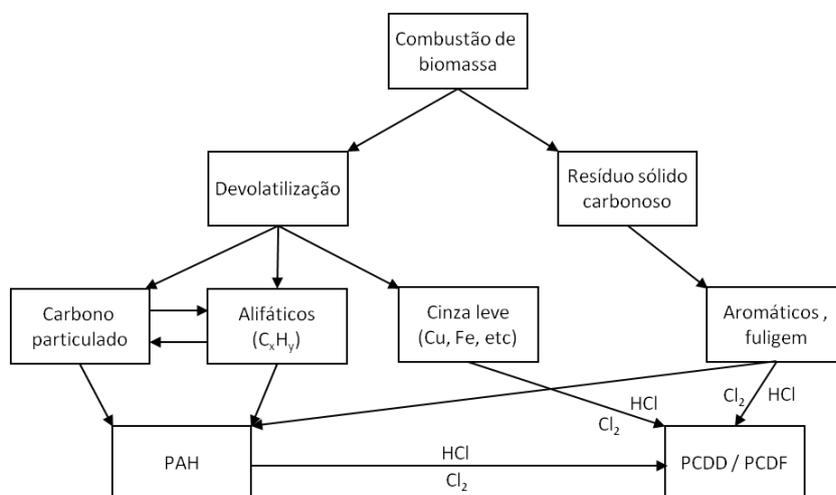


Figura 3-21. Rotas de formação de HPA e PCDD/PCDF. Fonte: Chagger *et al.* (1998) modificado

Diversos estudos têm sido desenvolvidos acerca dos mecanismos de formação desses compostos (Kilgroe, 1996; Stanmore, 2004; Everaert and Baeyens, 2002; Lavric et al., 2004; Huang and Buekens, 1996). O mecanismo preciso ainda não foi estabelecido (Alterawneh et al., 2009), mas diversas proposições são encontradas na literatura (Huang and Buekens, 1996; Everaert and Baeyens, 2002; Anthony et al., 2001; Babushok and Tsang, 2003). A Fig. 3-21 apresenta um esquema simples para as rotas de formação desses compostos.

Quatro rotas de formação de PCDD/PCDF podem ser identificadas:

- Liberação de dioxinas presentes na composição do combustível sólido;
- Formação de dioxinas por meio de reações homogêneas na fase gasosa (Babushok and Tsang, 2003);
- Formação de dioxinas por meio de reações heterogêneas entre compostos orgânicos precursores (fenóis, HPA, acetileno) e cobre, esse atuando como catalisador quando presente na fração leve de cinzas (Altwicker *et al.* apud Khan *et al.*, 2009);
- Formação por meio da síntese De Novo, envolvendo carbono presente na fração leve de cinzas, fonte de cloro e catalisadores metálicos (Huang and Buekens, 1996).

Esses mecanismos são muito sensíveis à temperatura. Para os dois primeiros mecanismos, estudos termodinâmicos e cinéticos sugerem que os mesmos são válidos apenas para temperaturas entre 500 °C e 700 °C, e as dioxinas presentes no combustível sólido ou formadas serão destruídas a temperaturas de 850 °C em 2 s, ou em 1 s a 1000 °C, em condições ótimas de operação do processo de combustão (Fangmark et al., 1993). As reações de síntese a baixas temperaturas podem ocorrer após a câmara de combustão, em temperaturas na faixa de 250 °C a 600 °C (Kilgroe, 1996), ou em faixas de temperatura ainda menores.

Poucos estudos tem sido reportados acerca da emissão desses poluentes em processos de combustão de biomassas. Sabe-se que PCDD/PCDF sempre se formam na combustão de madeira via precursores tais como fenóis e lignina, ou via síntese De Novo na presença de carbono na forma de material particulado e cloro (Oehme and Muller, 1995). Entretanto, a emissão nos gases de exaustão são significativamente menores em comparação com outras fontes. De acordo com o inventário de emissões da União Europeia (Chagger et al., 1998; Lavric et al., 2004), a combustão de madeira (biomassa) é, atualmente, uma das mais importantes fontes de emissão de dioxinas (25% do total das emissões). Entretanto, a maior parte dessa fração se refere a sistemas de aquecimento residencial, incêndios acidentais, queimadas, e combustão e disposição de madeira tratada com pentaclorofenol. Dados publicados na literatura indicam que emissões de fontes controladas que queimam biomassa, equipadas com sistema de limpeza remoção de particulados, atendem aos limites de emissão impostos pela legislação vigente (Lavric et al., 2004; Lavric et al., 2005).

As medidas primárias para controlar a emissão de PCDD/PCDF dependem da tecnologia de combustão adotada. Condições de combustão e perfil tempo-temperatura na região de resfriamento dos gases após a câmara de combustão determinam o potencial para a formação desses compostos. Sua emissão pode ser reduzida se a concentração de incombusto (carbono não queimado) nas cinzas leves for reduzida em consequência da combustão completa dos gases de exaustão com baixo excesso de ar, bem como pela redução do conteúdo de metais nas cinzas leves (Lavric et al., 2004; Stanmore, 2004; Lavric et al., 2005). Combustão estagiada também pode ser aplicada para aumentar o tempo de residência na zona quente (Khan et al., 2008).

3.6.8 Material particulado e metais

Emissões de material particulado e de fuligem ocorrem em sistemas de combustão, particularmente, em condições de alta carga na alimentação, quando a razão A/C diminui, e quando porções de combustível pouco homogêneas resultam em reação pirolítica que dá início à formação de material particulado.

A formação de fuligem está diretamente relacionada aos tipos de combustíveis, bem como às tecnologias de combustão utilizadas, e envolve uma série de fenômenos físico-químicos. As três etapas envolvidas são: formação dos precursores, nucleação e condensação. As partículas de fuligem são constituídas de carbono e hidrogênio C_xH_y, podendo a fração de carbono orgânico representar 60% a 70% da sua composição. O particulado com tamanho inferior a 0,1 μm é denominado fuligem e sua formação está associada às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos. Essas reações competem com o mecanismo de oxidação dos hidrocarbonetos, sendo mais pronunciadas em situações de combustão rica e elevada temperatura (Williams apud Carvalho and Lavaca, 2003). A fuligem é formada principalmente na zona primária de chamas difusivas, onde, em geral, a combustão ocorre com falta de oxigênio. No entanto, sua formação pode ocorrer em qualquer região da chama, desde que não haja uma adequada mistura entre os reagentes. A maior parte da fuligem produzida na região primária pode ser consumida na região secundária (região de reação onde há uma maior concentração de oxigênio) se a temperatura for suficientemente elevada. Assim, do ponto de vista da emissão de fuligem, a chama pode ser dividida em duas regiões distintas: a região primária que governa a taxa de produção, e a região secundária que determina a taxa de consumo (Lefebvre apud Carvalho and Lavaca, 2003). Portanto, a presença de fuligem nos produtos de combustão depende do balanço entre essas duas regiões.

Entre os metais presentes na composição de biomassas apresentam metais em sua composição, incluem-se arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) os quais podem ser volatilizados ou, mais comumente, emitidos na forma associada a particulados ou frações leve e pesada das cinzas. Com excessão do Hg e do selênio (Se), que possuem alta pressão de vapor, a maioria dos metais é emitida na forma associada à fração leve de cinzas em processos de combustão, o que representa possibilidade de remoção de uma pequena fração de cinzas com grande concentração de poluentes.

A redução dos níveis de metais emitidos com os gases de exaustão resulta em aumento de seu nível nas cinzas, o que, no final, poderá resultar em contaminação do meio ambiente se as cinzas não forem dispostas adequadamente. Nas cinzas, o metal pode reagir com matéria mineral como silicatos para formar compostos estáveis que por sua vez não vaporizam. Além de metais, poluentes orgânicos persistentes (POP, sigla em inglês) como, por exemplo, PCB, HPA e PCDD/PCDF podem ser encontrados na composição de determinados tipos de biomassas bem como nos resíduos dos processos de pirólise, gaseificação e combustão.

3.6.9 Legislação pertinente – limites de emissão

A utilização de biomassas como fonte de energia no setor industrial deve considerar a legislação ambiental aplicada à emissão de poluentes atmosféricos resultantes do processo de conversão térmica aplicado. Atualmente no Brasil, na esfera federal, Resolução 264/1999 (Brasil, 1999) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento; a Resolução 316/2002 (Brasil, 2002) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites para a emissão de poluentes atmosféricos em sistemas de tratamento térmico de resíduos; a Resolução 382/2006 (Brasil, 2006) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas em processos de geração de calor a partir da combustão de derivados da madeira.

Tabela 3-5: Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a $O_{2ref}=7\%$

	<i>CONAM A 264/99^a</i>	<i>CONA MA 316/02^b</i>	<i>CONA MA 382/06^c</i>	<i>17.BlmSch V^d</i>	<i>The Danish EPA^e</i>	<i>U.S. EPA^f</i>
	Coprocessamento de resíduos	Incinerção de resíduos	Comb de madeira	Incinerção de resíduos	Combustão de resíduos de biomassa	Incinerção de resíduos
CO [mg.Nm ⁻³]	124,88	124,88	1830,7 _{7^g}	70,00	636,36 ^h	196,06
NO _x ⁱ [mg.Nm ⁻³]	n.a. ^j	560,00	n.d. ^k	280,00	n.d. ^l	796,02
SO _x [mg.Nm ⁻³]	n.a.	280,00	n.a.	70,00	n.d. ^l	57,09
HCl [mg.Nm ⁻³]	n.a.	80,00	n.a.	14,00	127,27	100,93
HF [mg.Nm ⁻³]	5,00	5,00	n.a.	1,40	6,36	n.a.
COT	20,00 ppm ^m	n.a.	n.a.	14,00 mg.Nm ⁻³	n.a.	n.a.
MP [mg.Nm ⁻³]	98,00	70,00	786,15 _k	14,00	381,82 ^h	70,00
HPA [mg benzo[a]pireno equivalente.Nm ⁻³]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,005 ⁿ	n.a.
PCB [mg.Nm ⁻³]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,0001 ⁿ	n.a.
PCDD/PCDF [ng TEF.Nm ⁻³]	n.a.	0,50	n.a.	0,14	0,10 ⁿ	0,41

^a CONAMA 264/99, coprocessamento de resíduos (Brasil, 1999); ^b CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (Brasil, 2002); ^c CONAMA 382/06, combustão de biomassa – derivados de madeira (Brasil, 2006); ^d 17.BlmSchV, limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); ^e The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal de 120 kW ou mais, mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); ^f U.S. EPA 40CFR part 60 (U.S. EPA, 2000), unidades comerciais e industriais de incinerção de resíduos sólidos; ^g Limite definido para potência térmica nominal entre maior que 0,15 MW e igual a 1,0 MW; ^h Limite para potência térmica nominal maior que 120 kW e menor que 1 MW; ⁱ NO_x expresso como NO₂; ^j Não aplicável; ^k Limite não definido para potência térmica nominal menor que 10 MW; ^l Limite não definido para potência térmica nominal maior que 120 kW e menor que 1 MW; ^m Concentração expressa como propano equivalente; ⁿ Concentração de oxigênio de referência não definido.

Para fins de comparação, regulamentações de outros países foram tomadas como referência: a alemã 17.BlmSchV (17.BlmSchV, 2003), que limita a emissão atmosférica de processos de combustão de resíduos; a americana U.S. EPA 40 CFR part 60 (U.S. EPA, 2000), que estabelece limites para unidades comerciais e industriais de incineração de resíduos sólidos; a dinamarquesa The Danish EPA (The Danish EPA, 2002), que limita a poluição do ar por instalações industriais utilizando resíduos de biomassa como combustível. Essa é a única dentre as apresentadas que estabelece limites para a emissão de HPA.

Os limites de emissão para poluentes originados de processos de combustão em fontes estacionárias são estabelecidos em condições específicas (tipo de combustível, concentração corrigida para concentração referencial de oxigênio e em base seca, potência térmica, período de emissão, etc.). A concentração de poluentes é expressa como a relação entre a massa de um poluente (mp) e o volume (V) em que ele está contido ($C = m/V$), devendo ser sempre relatada em miligramas por normal metro cúbico (mg.Nm^{-3}), isto é, com referência às condições normais de temperatura e pressão (CNTP: pressão de 1013 mBar, correspondente a 1 atmosfera ou 760 mmHg; temperatura de 273 K ou 0 °C), em base seca e, quando aplicável, na condição referencial de oxigênio estabelecida.

A Resolução 382/2006 (Brasil, 2006) estabelece que as amostragens, no caso de monitoramento descontínuo das emissões, devem ser representativas, considerando variações típicas de operação do processo; e que o limite de emissão é considerado atendido se, de três resultados de medições descontínuas efetuadas em uma única campanha, a média aritmética das medições atenderem aos valores determinados admitidos o descarte de um dos resultados quando esse for considerado discrepante. A Tab. 3-5 apresenta os limites impostos pelas referidas legislações para a emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas.

Todos os valores de concentração dos poluentes medidos foram corrigidos para concentração de oxigênio de referência (O_{2ref}) igual a 7%, para fins de comparação em mesma base, por meio da aplicação da Eq. 3-42.

$$C_{ref} = C_{med} \cdot \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2med})} \quad (E\ 3-42)$$

Onde C_{ref} é a concentração do poluente corrigida para a condição referencial de oxigênio estabelecida; C_{med} é concentração de poluente determinada na amostra; O_{2ref} é a concentração de oxigênio de referência estabelecida em [%]; O_{2med} é a concentração de oxigênio medida durante a amostragem em [%]. Considera-se a concentração volumétrica de oxigênio no ar igual a 21%.

3.7 REFERÊNCIAS

- Alterawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M. and Mackie, J.C., 2009, "Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)", *Progress in Energy and Combustion Science* 35, pp. 245–274.
- Anthony, E.J., Jia, L. and Granatstein, D.L., 2001, "Dioxin and furan formation in FBC boilers", *Environmental Science&Technology* 35(14), pp. 3002–3007.
- Babushok, V.I. and Tsang, W., 2003, "Gas-phase mechanism for dioxin formation", *Chemosphere* 51(10), pp. 1023–1029.
- Birnbaum, L.S. and Devito, M.J., 1995, "Use of toxic equivalent factor for risk assessment for dioxins and related compounds. *Toxicology* 105, pp. 391–401.
- Borman, Gary L., Ragland, Kenneth W., *Combustion Engineering*, The McGraw-Hill Book Companies, Inc, 1998.
- Chagger, H.K., Jones, J.M., Pourkashanian, M. and Williams, 2000, "A. The formation of VOC, PAH and dioxins during incineration", *Process Safety and Environmental Protection* 78(B1), pp. 53–59.
- Chang, L., Xie, Z., Xie, K-C., Pratt, K.C., Hayashi, J-I., Chiba, T. and Li, C-Z., 2003, "Formation of NOx precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH3 and HCN", *Fuel* 82, pp.1159.
- Everaert, K.; and Baeyens, J., 2002, "The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes", *Chemosphere* 46(3), pp. 439-448.
- Fangmark, I., Vanbavel, B., Marklung, S., Stromberg, B., Berge, N. and Rappe, C., 1993, "Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator", *Environmental Science & Technology* 27(8), pp. 1602–1610.
- Frenklach, M. and Wang, H., 1991, "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth", *Proceedings of Combustion Institute* 23, pp. 1559–1566.
- Huang, H. and Buekens, A., 1996, "De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans – proposal of a mechanistic scheme", *Science of the Total Environment* 193(2), pp. 121–141.
- Khan, A.A., Aho, M., De Jong, W., Vainikka, P., Jansens, P.J. and Spliethoff, H., 2008, "Scale-up study on combustibility and emission formation with two biomass fuels (B quality wood and pepper plant residue) under BFB conditions", *Biomass and Bioenergy* 32, pp. 1311-1321.

- Kilgroe, J.D., 1996, "Control of dioxin, furan, and mercury emissions from municipal waste combustors", *Journal of Hazardous Materials* 47, pp. 163–94.
- Koppmann, R., Von Czapiewski, K. and Reid, J.S., 2005, "A review of biomass burning emissions, part I – gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5, pp. 10455-10516.
- Lavric, E.D., Konnov, A.A. and De Ruyck, J., 2004, "Dioxin levels in wood combustion - a review". *Biomass & Bioenergy* 26(2), pp. 115–145.
- Lavric, E.D., Konnov, A.A. and De Ruyck, J., 2005, "Modeling the formation of precursors of dioxin during combustion of woody fuel volatiles", *Fuel* 84(4), pp. 323–334.
- Lefebvre, A.H., 1983. In: De Carvalho Jr, J.A. and Lavaca, P.T., 2003, "Emissões em processos de combustão", Ed. UNESP, São Paulo, Brasil, 137 p.
- Li, C-Z., Tan, L.L., 2000, "Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis", *Fuel* 79(15), pp. 1899-1906.
- Mastral, A.M. and Callén, M., 2000, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation", *Environmental Science & Technology* 34(15), pp. 3051–3057.
- Mastral, A.M., Callén, M. and Garcia, T., 2000, "Fluidized bed combustion (FBC) of fossil and nonfossil fuels. A comparative study", *Energy & Fuels* 14(2), pp. 275–281.
- Mastral, A.M., Callén, M. and Murillo, R., 1996, "Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables", *Fuel* 75(13), pp. 1533–1536.
- Mastral, A.M., Callén, M., Mayoral, C. and Galban, J., 1995, "Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from fluidized-bed combustion of coal". *Fuel* 74(12) (1995) 1762–1766.
- Nisbet, I.C.T. and La Goy, P.K., 1992, "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16, pp. 290–300.
- Obernberger, I., 1997. In: Obernberger, I., Brunner, T. and Bärnthaler, G., 2006, "Chemical properties of solid biofuels - significance and impact", *Biomass and Bioenergy* 30, pp. 973-982.
- Quass, U., Fermann, M.W. and Broker, G., 2000, "Steps towards a European dioxin emission inventory", *Chemosphere* 40, pp. 1125–1129.
- Simoneit, B.R.T., 1999, "A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution", *Environmental Science and Pollution Research* 6(3), pp. 159–169.
- Stammore, B.R., 2004, "The formation of dioxins in combustion systems - a review", *Combustion Flame* 136, pp. 398-427.
- Tan, L.L. and Li, C-Z, 2000, "Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis", *Fuel* 79, pp.1883-1889.
- Tian, F-J., Yu, J-l, Mckenzie, L.J., Hayashi, J-I., Chiba, T. and Li, C-Z., 2005, "Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam", *Fuel* 84, pp.371-376.
- Tillman, David A., *The Combustion of Solid Fuels and Wastes*, Academic Press Inc, 1991
- U.S. EPA - Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulation. Title 40, Part 60. December 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info>> na internet. Acesso em: Maio 2006.
- Williams, A., 1976. In: De Carvalho Jr, J.A. and Lavaca, P.T., 2003, "Emissões em processos de combustão", Ed. UNESP, São Paulo, Brasil, 137 p.
- Xie, Z., Feng, J., Zhao, W., Xie, K-C., Pratt, K.C. and Li, C-Z., 2001, "Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals", *Fuel* 80, pp. 2131-2138.

4 CAPÍTULO IV: GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE

Caio Glauco Sanches, caio@fem.unicamp.br - GASEIFICAÇÃO

Elisabete Maria Saraiva Sanchez, bete@fem.unicamp.br - PIRÓLISE

Universidade estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica

Homero Santiago Maciel, homero@ita.br, PLASMA

Laboratório de Pesquisa em Nanotecnologia e Processos a Plasma, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento,
Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 12244-000, SP, Brasil.

Julio César Sagás, julioesarsagas@gmail.com, PLASMA

Laboratório de Ciência e Tecnologia de Plasmas, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 12228-900, SP, Brasil.

4.1 GASEIFICADORES: CONCEITOS BÁSICOS

A gaseificação é definida como a conversão de qualquer combustível sólido em um gás energético, através da oxidação parcial a temperaturas elevadas (900~1000 °C). Esta conversão pode ser realizada em vários tipos de reatores, de leito fixo ou de leito fluidizado. O gás produzido tem muitas aplicações práticas, desde a combustão em motores ou em turbinas para a geração de potência, energia elétrica, em bombas de irrigação, para a geração direta de calor, ou para matéria prima em sínteses químicas.

Quanto à emissão de gás carbônico, se a biomassa for produzida e consumida de maneira sustentável, fecha-se o ciclo de consumo-produção deste, não aumentando a taxa presente na atmosfera (Kinoshita, 1997). Entretanto, os gases contêm impurezas que devem ser controladas para que seja possível utilizá-los em um motor ou turbina. As principais impurezas que devem ser controladas são alcatrão, cinzas volantes, resíduo carbonoso e compostos nitrogenados, principalmente NH₃ e HCN. Deve-se desenvolver a tecnologia de limpeza de gases quentes para tornar a geração de energia pela gaseificação da biomassa um processo comercialmente viável (Kinoshita, 1997). Motores de combustão interna e turbinas a gás de construção robusta aceitam pequenas quantidades de particulados, mas estas não podem ser excessivas.

A geração de potência a partir de combustíveis sólidos via gaseificação tem sido desenvolvida para pequenas plantas com gaseificadores de leito fixo acoplados a motores do ciclo Otto e para projetos de larga escala pressurizados com carvão. Para biomassa ainda estão em desenvolvimento sistemas de leito fluidizado tanto atmosféricos como pressurizados. Foi desenvolvido em Chicago um processo de 3 MW de leito fluidizado pressurizado (Overend *et al.*, 1994). Na Itália desenvolveu-se um sistema de gaseificação em leito fluidizado sem limpeza do gás, acoplado a uma caldeira com turbina de condensação e na Suécia um sistema de gaseificação de madeira em leito fluidizado pressurizado de 2 MW.

As razões práticas para se decidir pela gaseificação de biomassa são numerosas e dependem muito das condições locais. A gaseificação de biomassa pode reduzir a dependência de regiões e países às flutuações nos preços dos combustíveis importados. Além disso existem muitas circunstâncias em que a gaseificação apresenta vantagens significativas sobre a queima direta da biomassa ou de combustíveis fósseis. Por exemplo, a geração de eletricidade em pequena escala pode ser realizada, sem a necessidade de um ciclo a vapor, simplesmente pela queima do gás em um motor de combustão interna.

Atualmente desenvolvem-se plantas de cogeração a partir de gaseificação de biomassa, combinando ciclos de turbina a gás e gerador de vapor. Estas instalações são conhecidas como sistemas BIG/GT (*Biomass Integrated Gasifier/Gas Turbine*). Uma planta de 0,5 MW movida por resíduos de madeira gaseificada em leito fluidizado foi apresentada em Bruxelas em 1991 (De Ruyck *et al.*, 1991, 1993). A Studswik da Suécia tem pesquisado plantas de cogeração na faixa de 5 a 50 MW (Blackadder *et al.*, 1994). O Departamento de Energia dos EUA tem pesquisado sistemas pressurizados (Overend *et al.*, 1994). Nas conclusões do workshop sobre gaseificação de biomassa para produção de eletricidade em Interlaken, 1992 (Beenackers e Maniatis, 1993) ressaltaram-se a necessidade de limpeza do gás para sua utilização em motores de combustão interna e turbinas a gás na geração de eletricidade.

A combustão do gás em fornos e fornalhas de geradores de vapor originalmente para combustíveis líquidos e gasosos derivados de petróleo pode ser realizada sem a necessidade de alterações dramáticas no equipamento (Hoss e Groeneveld, 1987).

Porém a gaseificação possui algumas desvantagens técnicas que devem ser levadas em consideração: a tecnologia é mais complicada que a queima direta e deve-se ter especial atenção com os aspectos de segurança, uma vez que o gás produzido é tóxico. Portanto a instalação dos gaseificadores deve ser feita de forma a evitar vazamentos e em locais bem ventilados. Deve-se considerar ainda a redução da eficiência do sistema de gaseificação, que ocorre devido à perda de calor e ao consumo de energia nos ventiladores.

Instalações de pequena escala têm uma má reputação por apresentarem falhas freqüentes. A maioria dos problemas ocorre no manuseio do combustível e na limpeza dos gases. A razão disto é devido ao fato que as instalações para gaseificação não são tratadas como sistemas integrados.

Do ponto de vista operacional, enquanto em instalações para queima direta a principal preocupação é a fornalha, em instalações de gaseificação trabalha-se com operações mais complexas, mesmo para instalações de pequeno porte (Assumpção, 1981). Uma instalação de gaseificação é constituída por:

- Pré-processamento: estoque, transporte e redução da biomassa ao tamanho adequado;
- Gaseificador, dotado de seção de alimentação apropriada para não haver vazamento de gás;
- Tratamento do gás, com resfriamento e limpeza;
- Sistema de controle, e
- Tratamento dos resíduos, com disposição adequada.

4.1.1 CLASSIFICAÇÃO E TIPOS DE GASEIFICADORES

Um gaseificador deve ser capaz de produzir um gás combustível limpo e de alta qualidade a partir de uma larga variedade de combustíveis. Deve trabalhar eficientemente com pouca atenção, respondendo rapidamente às alterações de carga. Deve ter custo compatível e ter durabilidade suficiente para uma aplicação requerida. Na prática estes requisitos são mutuamente conflitantes, determinando que para cada projeto individual se faça um estudo relacionado ao combustível utilizado e ao uso final particular.

Na Fig. 4-1 mostra-se esquematicamente a relação entre o agente gaseificador, os produtos dos respectivos processos e a sua possível aplicação. Como pode-se observar, a obtenção do gás de poder calorífico médio ou alto só é possível utilizando-se de vapor de água, oxigênio ou hidrogênio como agentes de gaseificação (Reed, 1981).

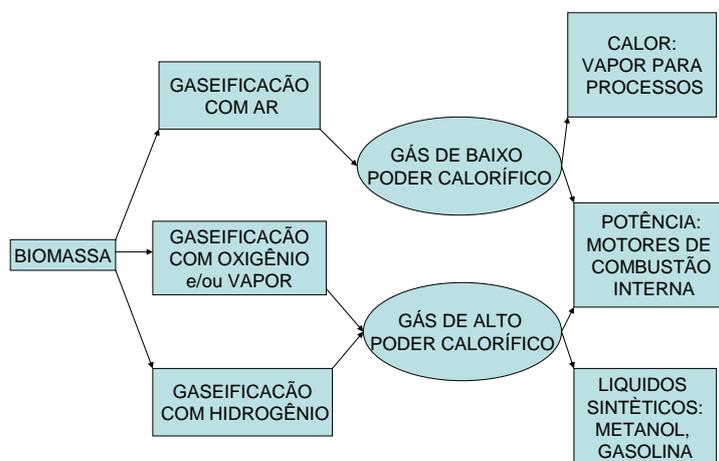


Figura 4-1. Esquema da influência do agente gaseificante no gás produzido.

Os gaseificadores podem ser classificados de acordo com o *Poder calorífico do gás produzido* (gás de baixo poder calorífico até 5 MJ/Nm^3 , gás de médio poder calorífico de 5 a 10 MJ/Nm^3 e gás de alto poder calorífico 10 a 40 MJ/Nm^3), pelo *Tipo de agente gaseificador* (ar, vapor de água, oxigênio ou hidrogênio, também conhecida como hidrogaseificação), de acordo com a *Pressão de trabalho* (baixa pressão ou pressão atmosférica e pressurizados até 2000 kPa) e de acordo com o *Tipo e forma de biomassa* (resíduos agrícolas, resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos – o lixo doméstico –, biomassa em natura, biomassa peletizada e biomassa pulverizada). Entretanto a classificação mais utilizada é pela *Direção do movimento relativo da biomassa e do agente de gaseificação* (contrafluxo ou contracorrente, fluxo direto ou concorrente, fluxo cruzado e leito fluidizado).

4.1.2 Gaseificadores contracorrente

O gaseificador mais simples é o de contracorrente, Fig. 4-2, onde a entrada de ar fica na parte de baixo do gaseificador, com o fluxo ascendente de gases, contrário ao fluxo de combustível que é introduzido pela parte superior e desce pela ação da gravidade conforme é consumido na zona de combustão. Estes gaseificadores possuem usualmente uma eficiência térmica alta, pelo fato dos gases quentes provenientes da zona de combustão pré-aquecerem a carga de combustível ao passarem por ela. Sua principal característica é a simplicidade, possuindo, no entanto, a desvantagem de

produzir um gás não muito limpo. Os alcatrões e outros produtos de pirólise não são craqueados na zona de combustão, já que são levados pelo fluxo de gases para cima do gaseificador. Normalmente causam incrustações nas tubulações. Gaseificadores de grande porte possuem uma câmara na parte superior, acima do topo do combustível, de forma a reduzir a velocidade do gás e permitir a condensação de voláteis dentro do gaseificador.

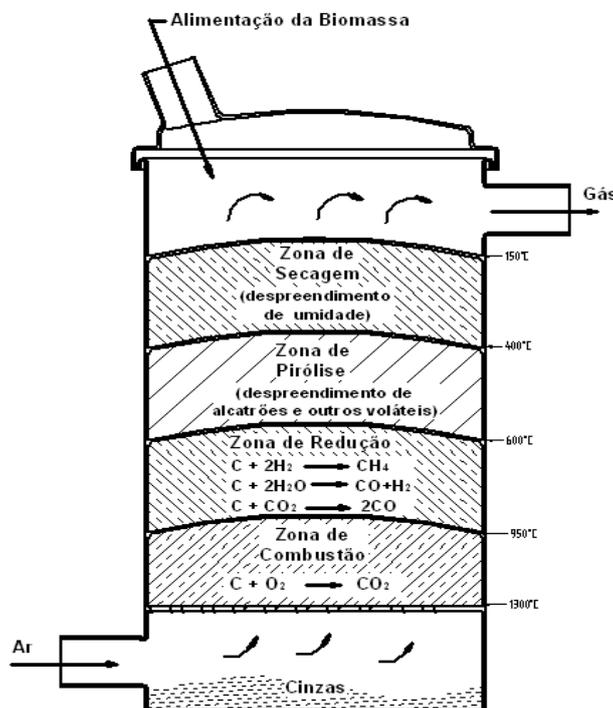


Figura 4-2: Gaseificador contracorrente

A grelha é um elemento importante na maioria dos gaseificadores contracorrente, pois esta suporta diretamente a zona de combustão. Deve ser capaz de deixar as cinzas caírem sem uma perda excessiva de combustível, sendo comum gaseificadores que utilizam grelhas rotativas e desenvolvidas para operar sob altas temperaturas (acima de 1300 °C), a fim de fundir as cinzas permitindo que os mesmos passem por ela (Foley e Geoffrey, 1983). Para recobrir a zona de combustão, logo acima da grelha, são utilizados materiais refratários, e às vezes recobre-se também toda a câmara de gaseificação com material isolante, tanto protegendo as partes metálicas como diminuindo perdas por troca de calor. A temperatura de saída dos gases é por volta de 400 °C.

Estes gaseificadores podem utilizar uma larga variedade de combustíveis, como por exemplo resíduos agrícolas e municipais, desde que adequadamente projetado para cada um deles. Mas o fato do gás produzido normalmente conter grandes quantidades de alcatrões e voláteis, impede sua utilização sem filtragem em motores de combustão interna, sendo mais utilizado onde o gás é simplesmente queimado (aquecimento direto).

4.1.3 Gaseificadores concorrentes

Os gaseificadores mais difundidos para geração de potência mecânica são os do tipo concorrente. Durante a II guerra mundial a maioria dos gaseificadores utilizados em veículos eram deste tipo. (Foley e Geoffrey, 1983)

Na Fig. 4-3 vemos um gaseificador concorrente. Nele as zonas de combustão e de redução estão posicionadas de forma oposta aos gaseificadores contracorrente. A alimentação de combustível é feita pelo topo e a alimentação de ar é feita em fluxo descendente (mesmo sentido do fluxo de combustível), passando pelas zonas de combustão e redução. Este gaseificador é projetado de modo que os alcatrões e voláteis provenientes da zona de pirólise são direcionados a passar pela zona de combustão onde, com condições de operação controladas, serão craqueados, ou seja, os alcatrões serão convertidos em compostos mais leves e coque e a mistura de gases na saída é relativamente livre de alcatrões. Dessa forma, o arranjo da zona de combustão é um elemento crítico nos gaseificadores concorrente. Se forem permitidas regiões de baixa temperatura nesta zona, as substâncias voláteis poderão passar por ela sem que craqueiem, perdendo o propósito do projeto.

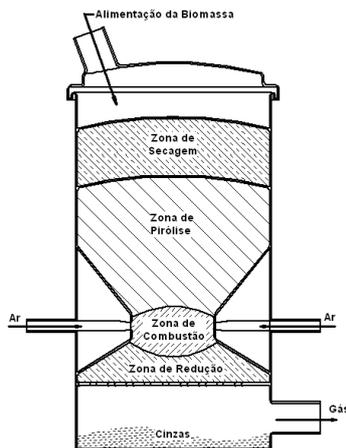


Figura 4-3: Gaseificador concorrente

O diâmetro interno é reduzido na zona de combustão, criando uma garganta, geralmente feita de material cerâmico. É nesta garganta que se posicionam os injetores de ar, arranjados a fim de distribuir o ar de forma a garantir que seja atingida uma temperatura adequada em toda a seção, a fim de craquear todos os alcatrões que passam por ela. Como a temperatura é máxima nas entradas de ar e diminui com a distância, existe um limite prático para as distâncias entre as entradas e conseqüentemente para o diâmetro da garganta. Este fato é um ponto crítico de projeto, pois limita a capacidade do gaseificador. Por outro lado, como o gás é liberado diretamente da zona de redução tende a ter quantidades significativas de cinzas e fuligem, em contraste com o que acontece nos gaseificadores contracorrente onde estas partículas são filtradas quando o gás passa pelo combustível. A temperatura de saída dos gases situa-se por volta de 700 °C, pois não trocam calor diretamente com as zonas de pirólise e secagem (Foley e Geoffrey, 1983)

A produção de gás combustível livre de alcatrões e voláteis em um gaseificador concorrente requer cuidados especiais de desenvolvimento pois, além do projeto da garganta e do controle do fluxo de ar, estes são particularmente vulneráveis a problemas causados por combustíveis com alto teor de cinzas e variações no teor de umidade (Makray, 1984). Uma variante deste gaseificador é o gaseificador de topo aberto para biomassa polidispersa com entrada de ar pela parte superior a fim de se evitar altas temperaturas e conseqüente fusão das cinzas.

4.1.4 Gaseificadores de fluxo cruzado

Os gaseificadores de fluxo cruzado apresentam um injetor normalmente arranjado de forma a injetar ar no centro da zona de combustão e o gás é retirado lateralmente da câmara de gaseificação na mesma altura do leito em que é injetado o ar, como mostrado na Fig. 4-5, se caracteriza por produzir um gás combustível com características intermediárias entre os gaseificadores contracorrente e concorrente. Ambas as zonas, de combustão e redução, são concentradas em um pequeno volume no centro do gaseificador e como a taxa de fornecimento de ar é consideravelmente maior que em outros tipos de gaseificadores, cria-se uma zona de combustão de temperatura extremamente alta, com liberação de gases muito rápida. Portanto não se necessita de materiais refratários para delimitar esta região (Foley e Geoffrey, 1983).

Como principais vantagens, os gaseificadores de fluxo cruzado temos a rápida resposta à variações de carga, sua simplicidade de construção e seu peso reduzido. Por outro lado são muito sensíveis às variações na composição e umidade do combustível, sendo que para fins práticos quase sempre é usado carvão vegetal limpo e seco.

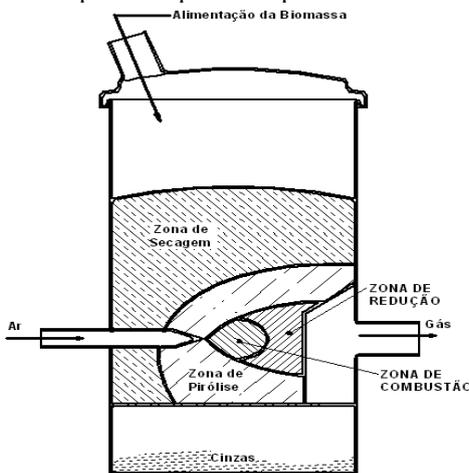


Figura 4-4: Gaseificador de fluxo cruzado.

4.1.5 Gaseificadores de leito fluidizado

O objetivo procurado por muitos pesquisadores é desenvolver um gaseificador que possa converter resíduos de biomassa em um gás, livre de alcatrão, com alta conversão de carbono e alta eficiência térmica. Experiências levadas a cabo em todo o mundo mostram equipamentos promissores (Guard, 1983, Van den Aarsen et al., 1983), no entanto ainda há muito que se pesquisar até a comercialização de um equipamento simples e eficiente.

Na Fig. 4-6, apresentamos um gaseificador de leito fluidizado. Nele as partículas do combustível são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo de ar, criando melhores condições de transferência de calor e homogeneidade da temperatura na câmara de reação. Nestas condições a maioria dos voláteis estarão em contato com as partículas do leito aquecido.

Um reator de leito fluidizado pode ser descrito como um leito de partículas que ao se aumentar o fluxo de gás através dele faz com que este passe por fases sucessivas: leito fixo, leito fluidizado incipiente, leito fluidizado borbulhante e finalmente transporte pneumático das partículas. O leito de partículas sólidas oferece resistência ao escoamento vertical do fluido que passa através dele. Se a velocidade de escoamento aumenta, incrementa-se também a força de arrasto exercida sobre as partículas, que tendem a se rearranjarem, de modo a oferecer menor resistência ao escoamento, havendo, neste processo, a expansão do leito. Com novos aumentos na velocidade do fluido, a expansão continua e alcança um estágio onde as forças de arrasto são suficientes para suportar o peso das partículas do leito. Neste estado, chamado de fluidização incipiente, o sistema fluido/partículas se comporta como um fluido.

A velocidade superficial do fluido nesse ponto é denominada velocidade mínima de fluidização U_{mf} . Até o início da fluidização, o leito é expandido mais ou menos uniformemente e logo após a fluidização incipiente formam-se bolhas de gás de fluidização responsáveis pela recirculação das partículas dentro do leito, gerando o regime de fluidização borbulhante. Se a velocidade superficial do fluido é elevada além do regime de surgimento de bolhas, o leito é levado a uma situação onde as partículas são arrastadas na corrente de gás e carregadas para fora do leito. Este fenômeno é chamado elutriação. Partículas menores são elutriadas a velocidades menores. Quando a velocidade é alta o suficiente para elutriar todas as partículas do leito, chegamos ao regime de transporte pneumático.

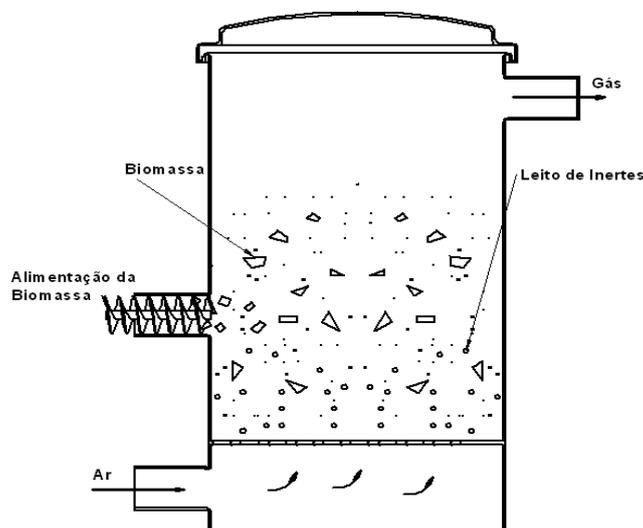


Figura 4-5: Gaseificador de leito fluidizado.

A Fig. 4-7 ilustra as fases de fluidização em função da velocidade do gás. A condição de fluidização provoca um íntimo contato entre partículas e gases e promove uma circulação (mistura) vigorosa das partículas. As consequências disto são a alta taxa de velocidade de reação gás-sólido e uma temperatura uniforme em todo o leito. Duas fases podem ser identificadas numa secção transversal do leito: a emulsão e as bolhas. A emulsão contém as partículas sólidas com gás que percola através delas. O fluxo de gás na emulsão é limitado pela quantidade que permite a fluidização incipiente (velocidade mínima de fluidização). Qualquer quantidade maior de gás passa pelo leito na forma de bolhas. As bolhas são praticamente livres de partículas sólidas, mas com a passagem delas pelo leito, algumas partículas é arrastadas por elas, o que promove a grande mistura das partículas sólidas no leito. O leito é aquecido inicialmente por um combustível auxiliar (GLP, carvão vegetal, etc.) e quando a temperatura for suficientemente alta o combustível é introduzido dando início ao processo de gaseificação.

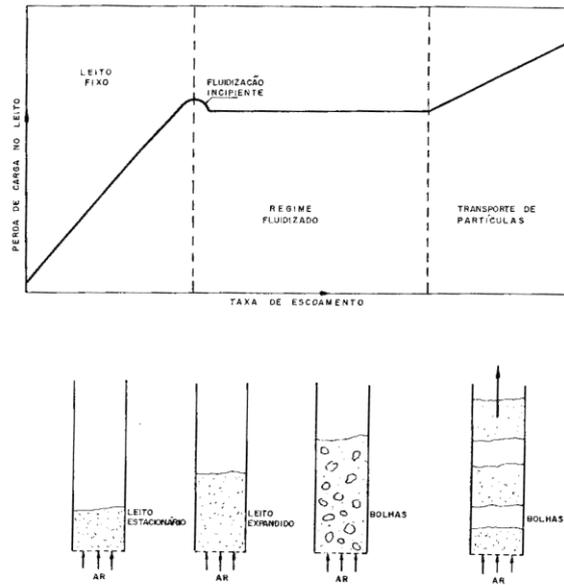


Figura 4-6: Fases de fluidização em função da velocidade do gás.

Como a biomassa possui alta reatividade, um gaseificador de leito fluidizado pode operar a temperaturas relativamente mais baixas, mas neste caso, pelo fato dos alcatrões produzidos na pirólise não serem prontamente gaseificados, estarão presentes em maior quantidade no gás produzido. A presença do alcatrão pode ser interessante pois aumenta um pouco o poder calorífico do gás e proporciona uma chama mais luminosa com melhor transferência de calor por radiação, por outro lado pode ser indesejável com tendência de se incrustar nas tubulações. A fim de produzir um gás limpo, totalmente livre de alcatrões, é necessária uma temperatura do leito entre 1100 °C e 1200 °C [26], entretanto bons resultados já aparecem a 900 °C. Alguns pesquisadores têm utilizado catalisadores (Beenackers e Maniatis, 1993) com resultados discutíveis.

Também por sua operação em temperaturas relativamente mais baixas que os gaseificadores de leito fixo reduz significativamente os teores de enxofre e de material particulado no gás, além de diminuir a formação de óxidos de nitrogênio.

A principal vantagem dos gaseificadores de leito fluidizado é o fácil controle da temperatura pela variação na alimentação de ar e de combustível.

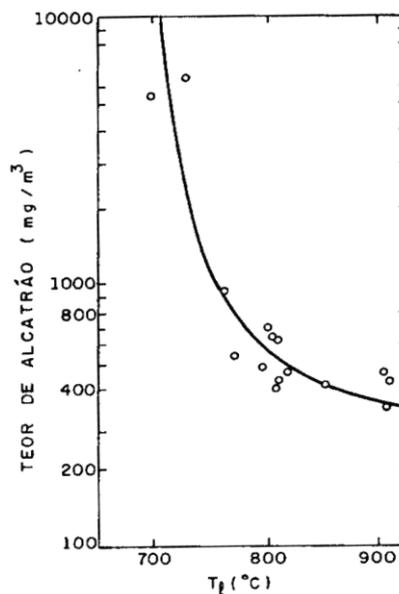


Figura 4-7: Teor de alcatrão no gás produzido em gaseificador de leito fluidizado.

Existem, por outro lado, problemas relacionados aos gaseificadores de leito fluidizado. Em contraste com gaseificadores de leito fixo os gaseificadores de leito fluidizado não apresentam resposta automática às mudanças de consumo do gás produzido. Nos gaseificadores de leito fixo há uma grande quantidade de combustível na câmara de reação, que permite, ao se aumentar o consumo, aumentar o fluxo de ar para dentro da câmara e conseqüentemente a produção de gás. No reator de leito fluidizado é necessário aumentar o fluxo de ar e o fluxo de combustível para dentro do leito a fim de se alterar a vazão de gás produzido, quando há alteração no consumo, havendo, portanto necessidade de intervenção, com algum tipo de controlador, tornando o sistema de alimentação parte vital do equipamento. Além disto, o gás produzido tende a conter carbono não queimado, um pouco de alcatrão, assim como parte das cinzas contidas originalmente no combustível, que devem ser removidos por sistemas de limpeza. Van den Aarsen *et al.* (1983) é o único autor a apresentar resultados de conteúdo de alcatrão em função da temperatura do leito, como pode ser visto na Fig. 4-8.

No entanto, a gaseificação em leito fluidizado se apresenta bastante promissora. Este fato se deve principalmente à possibilidade de utilização de combustíveis como bagaço-de-cana, casca-de-arroz, etc, vantajosos pelos baixos preços de comercialização e disponibilidade. Provenientes de processos que necessitam de insumos energéticos (calor, eletricidade e energia mecânica), estes biocombustíveis são de difícil gaseificação por métodos tradicionais, devido às suas características de umidade, granulometria, baixa massa específica, dentre outras.

4.1.6 Gaseificadores de carvão mineral

Atualmente, o carvão constitui ainda uma das maiores fontes de energia no mundo, sendo utilizado principalmente como combustível na produção de eletricidade e calor para uso industrial e, em menor escala, na manufatura do coque. De acordo com Mutanen (1993), o consumo mundial de carvão ocupa o segundo lugar em importância depois do petróleo, representando aproximadamente 24% do total das fontes energéticas primárias mais utilizadas, tal como mostra a Fig. 4-9.

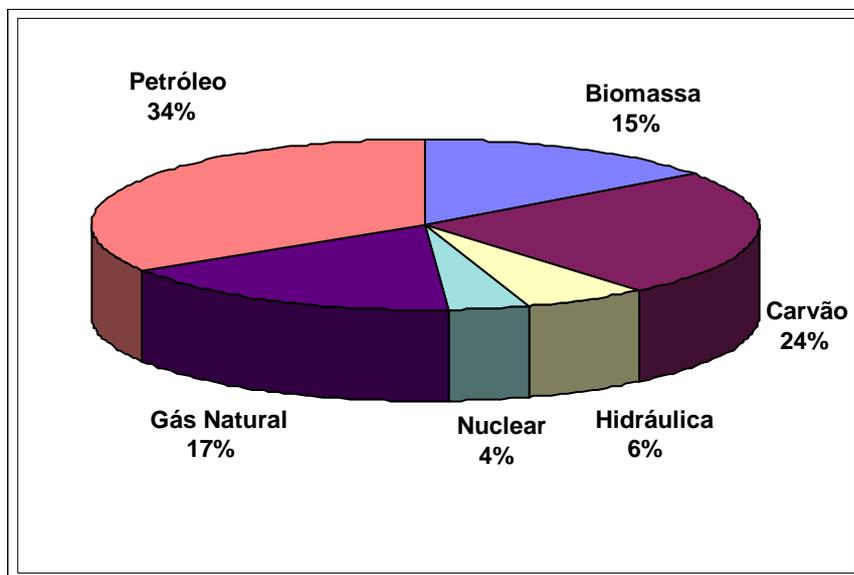


Figura 4-8: Consumo de energia primária por fonte no mundo. (Mutanen, 1993)

Segundo o Ministério de Minas e Energia (1998), o carvão mineral contribui com 38,4% do total dos recursos e reservas energéticas brasileiras medidas em toneladas equivalentes de petróleo, fato que o classifica nesse sentido, como a fonte de maior potencial energético. Apesar disso, a energia consumida pelo Brasil devido à utilização do carvão mineral não supera 5% do total das fontes energéticas primárias, sendo ainda aproveitada uma porcentagem muito menor na produção de eletricidade e de calor para consumo industrial.

As principais reservas de carvões brasileiros estão localizadas na região Sul, sobretudo nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Os carvões gaúchos são do tipo sub-betuminoso, apresentando elevado teor de cinzas e médio a baixo teor de enxofre. Os carvões catarinenses são betuminosos, com alto teor de cinzas e de enxofre. São aglomerantes, o que lhes permite serem usados na produção de coque pelos processos clássicos. O alto nível de impureza do carvão extraído nas maiores jazidas brasileiras é um dos fatores que contribui para minimizar sua utilização, pois isto implica em diversos problemas operacionais que incluem a poluição ambiental, onde em processos de aproveitamento energético, podem merecer apreciável atenção.

A tecnologia da gaseificação em leito fluidizado constitui uma alternativa promissora no manejo racional do carvão

mineral. Definida como a produção de gás energético a partir da oxidação parcial de combustível sólido, mantido suspenso por escoamento ascendente de ar e/ou vapor de água a alta temperatura, a gaseificação apresenta diversas vantagens em relação à queima direta ou combustão. De acordo com Sánchez (1994) e Olivares (1996), estabelece-se, por exemplo, a conveniência de se ter em muitas situações combustível gasoso para distribuição e obtenção de uma chama de alta temperatura, estável e limpa. Da mesma forma, segundo Turik e Furnaletto (1980), a conversão a gás de carvão em leito fluidizado vem sendo desenvolvida com maior interesse em relação ao processo em leito fixo, devido, fundamentalmente, à operação isotérmica do reator na zona do leito, alta capacidade de processamento de gás combustível e conversão de carbono para tempos de residência mais reduzidos, operação e controle relativamente simples do reator, maior possibilidade de operação com diferentes tipos de combustíveis de diversas granulometrias e características físico-químicas.

O gás, produto da gaseificação, é constituído essencialmente por gases combustíveis (monóxido de carbono, hidrogênio e metano), dióxido de carbono, nitrogênio e vapor de água. Além desses elementos, podem estar presentes pequenas quantidades de outras substâncias, tais como alcatrão, material particulado e gases poluentes que variam em composição de acordo com as características próprias do processo e do combustível gaseificado. Em termos de qualidade do gás produzido, cabe ressaltar a importância de minimizar as impurezas contidas nele, que eventualmente, possam comprometer a integridade física de seres vivos ou a vida útil de equipamentos industriais altamente custosos, tais como turbinas a gás em Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC). Um esquema das etapas que constituem um processo de gaseificação de carvão é mostrado na Fig.4-10.

No caso específico da gaseificação de carvão mineral, visando a utilização do gás produto como combustível, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), e em menor proporção, o oxissulfeto (COS), a amônia (NH_3) e o cianeto (HCN) constituem as principais impurezas gasosas. Neste sentido, a presença indesejável de substâncias sulfurosas no gás combustível constitui talvez o aspecto mais relevante, devido, principalmente, à formação de compostos altamente corrosivos e nocivos como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), formados ao entrarem em contato o vapor de água com óxidos de enxofre gerados em processos de combustão subsequentes.

Muitos pesquisadores em trabalhos apresentados anteriormente têm encontrado soluções eficazes ao problema da presença de H_2S no gás de carvão mineral, apoiados fundamentalmente na utilização de substâncias absorventes a base de cálcio (calcários e dolomitas) e, mais recentemente, no emprego de diversos óxidos metálicos de caráter regenerável, testados com sucesso em reatores atmosféricos e pressurizados. Este aspecto deve ser considerado um importante incentivo para o aproveitamento energético dos carvões de médio ou alto teor de enxofre, onde no Brasil representam uma quantidade apreciável. Por tal motivo, é fundamental a ampliação da utilização do carvão brasileiro que, até então, restringe-se praticamente à geração de energia elétrica (termoeletricidade) e à obtenção de coque siderúrgico. A gaseificação do carvão é uma forma nobre de utilização deste recurso energético dado a amplitude das formas de utilização do gás gerado e conseqüentemente do carvão.

4.1.7 A Gaseificação de Carvão Mineral

A conversão de carvão mineral a combustível gasoso para posterior uso em lares, instalações industriais e/ou comerciais, tem sido praticada por mais de 200 anos. Até a década de 40, tal tipo de transformação constituiu-se em uma das maiores indústrias nos Estados Unidos e em países atualmente desenvolvidos. Durante a Segunda Guerra Mundial, a manufatura de combustíveis líquidos foi praticada pela Alemanha para fornecer combustível de uso militar, e neste contexto, avanços significativos foram feitos na tecnologia da gaseificação que significaram a base dos gaseificadores de hoje. O incremento na disponibilidade de gás natural e petróleo nos Estados Unidos e em outros países industrializados resultou na substituição de gás de carvão por gás natural e óleo combustível. A crise do petróleo em 1973 e predições da época de iminente escassez de gás natural provocaram na Europa e nos Estados Unidos o surgimento de programas governamentais e privados que visassem desenvolver sistemas de gaseificação, dirigidos principalmente para a geração de gás de síntese (SNG) a partir do carvão mineral. No entanto, quando os preços do petróleo e do gás caíram, o incentivo para a construção das plantas de produção de SNG foi eliminado, ficando em operação uma quantidade bem menor de gaseificadores que foram utilizados para a manufatura de metanol, amônia e diversos produtos químicos de alto valor comercial. A atual busca no incremento da eficiência na produção de energia elétrica, e a ênfase na utilização de turbinas a gás, bem como de células combustíveis de alto rendimento têm criado um forte incentivo para desenvolver sistemas de gaseificação de elevada eficiência, especificamente projetados a fornecer combustível para a geração de eletricidade.

Para o caso específico de sistemas de potência para a produção de energia elétrica, a gaseificação pressurizada de carvão mineral começou a ter grande interesse a partir da última década com o desenvolvimento do Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (IGCC). Este ciclo oferece múltiplas vantagens: baixa emissão de poluentes em relação à energia contida no carvão, alta eficiência térmica e flexibilidade construtiva. Com relação a esta última característica, é possível adicionar gaseificadores a um ciclo simples de geração de potência elétrica que utilize gás natural, quando houver uma elevação do preço deste combustível ou quando o gás natural não estiver disponível.

Figura 4-9: Etapas de um processo de gaseificação de carvão.

Atualmente, existem várias unidades deste tipo que utilizam gaseificadores de grande porte, construídos por firmas industriais como a LURGI, TEXACO e KROPP-KOPPERS, entre outras. As etapas básicas de um sistema IGCC foram resumidas a seguir, e um esquema dele, apresenta-se na Fig. 4-11.

- O combustível gasoso forma-se mediante a reação de carvão com vapor e ar (ou oxigênio) a alta temperatura;
- O gás é purificado;
- O gás limpo é queimado e os gases de combustão levados a uma turbina para gerar eletricidade;
- O calor residual dos gases é usado por uma caldeira para produzir vapor de água e ser dirigido a uma turbina convencional para gerar mais eletricidade.

Figura 4-10: Esquema de um Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada. (U.S. Department of Energy, 1992).

4.1.8 Classificação e tipos de Gaseificadores a carvão mineral

Segundo Sánchez (1997), os gaseificadores podem ser classificados de acordo com o poder calorífico do gás produzido, tipo de agente gaseificador, direção do movimento relativo dos sólidos e do agente gaseificante, pressão de trabalho e tipo de combustível. A Tab. 4-1 detalha tal classificação.

Tabela 4-1: Classificação dos gaseificadores

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICA
Poder calorífico do gás produzido	<ul style="list-style-type: none"> • Gás de baixo poder calorífico: até 5 MJ/Nm³ • Gás de médio poder calorífico: de 5 a 10 MJ/Nm³ • Gás de alto poder calorífico: de 10 a 40 MJ/Nm³
Tipo de agente gaseificador	<ul style="list-style-type: none"> • Ar • Vapor de água • Oxigênio • Hidrogênio (Hidrogaseificação)
Direção do movimento relativo dos sólidos e do agente gaseificante	<ul style="list-style-type: none"> • Contrafluxo (Contra corrente) • Fluxo direto (Concorrente) • Fluxo cruzado • Leito fluidizado-arrastado
Pressão de trabalho	<ul style="list-style-type: none"> • Atmosféricos • Pressurizados (até 2000 kPa)
Tipo de combustível	<ul style="list-style-type: none"> • Combustível fóssil (Carvão, derivados do petróleo) • Combustível não fóssil (Biomassas)

De acordo com Longwell et al. (1995), a gaseificação de carvão mineral pode ser desenvolvida em três tipos de reatores principais: leito móvel, leito fluidizado e leito arrastado.

4.1.9 Gaseificadores de leito móvel

No processo mais eficiente da gaseificação em leito móvel, o carvão desloca-se no sentido descendente em contracorrente ao fluxo de gás. Historicamente, os processos de leito móvel têm sido os mais usados nos sistemas de gaseificação, sendo o processo Lurgi o de maior importância nas suas versões em “cinza seca” e “cinza úmida” (Fig. 4-13) em reatores atmosféricos e pressurizados. Atualmente, gaseificadores comerciais deste tipo têm capacidade para processar carvão mineral na faixa de 800 a 1000 t/dia. Dentre os gaseificadores deste tipo, Kuo (1984) e Lee (1982) mencionam os seguintes:

- **Gaseificador Lurgi (Cinza seca):** Este é um dos reatores de leito móvel mais importante.

a. Cinza Seca

b. Cinza Úmida

Figura 4-11: Gaseificadores Lurgi.

Trabalha acima da pressão atmosférica e está coberto por uma camisa de água, a qual serve para produção de vapor e para o controle da temperatura do reator. O carvão é alimentado pelo topo do gaseificador, enquanto um mecanismo dosificador o coloca e o distribui na zona de reação.

Este equipamento tem relativamente alta eficiência térmica por operar a média pressão e em contracorrente com o agente gaseificante. Porém, apresentam desvantagem pelo alto consumo de vapor, baixas quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono presentes no gás produzido e por requerer um grande investimento na sua limpeza. O alto consumo de vapor é necessário para manter a temperatura das cinzas abaixo do seu ponto de fusão, as quais são retiradas pela parte inferior do equipamento.

- **Gaseificador BGC-Lurgi (cinza úmida):** Este gaseificador funciona melhor que o anterior e, por empregar menores quantidades de vapor, a temperatura na zona de combustão poderá ser mais alta que o ponto de fusão das cinzas. Tem a vantagem de reduzir a necessidade de vapor e aumentar as porcentagens de hidrogênio e monóxido de carbono no gás produzido. Sua desvantagem está em requerer materiais refratários mais custosos. Ensaios experimentais foram feitos com este tipo de gaseificador pela Brithis Gas Corporation (BGC) e por seu centro de desenvolvimento na Escócia. A planta piloto empregou um reator de 2,8 m de diâmetro e 5,8 m de altura.
- **Gaseificador Ruhr 100:** Este é outra versão do reator Lurgi (cinza seca). Trabalha a altas pressões (5-7 MPa) e permite a retirada de gás produto livre de alcatrão a partir da zona média do leito, com uma porcentagem maior de metano presente no gás combustível. Em 1980, foi construída na Alemanha uma planta piloto de 155 t/dia.
- **Gaseificador Woodall Duckham-Gas Integrale:** Este gaseificador foi desenvolvido na Itália e tem utilização relativamente baixa. O seu mecanismo geral é similar ao Lurgi (cinza seca), mas são feitas duas tomadas de gás produto no reator, uma tomada de gás “limpo” realizada depois da zona de gaseificação e antes da zona de volatilização do carvão, e uma tomada de gás bruto colocada no topo do leito fixo. Um esquema deste tipo de gaseificador é mostrado na Fig. 4-14.
- **Gaseificador Wellman-Galusha:** Este tipo de reator tem o maior número de unidades em operação. Existe em várias versões, com ar ou oxigênio como agentes gaseificantes, e com ou sem agitador. O tipo com agitador é muito similar ao Lurgi (cinza seca), exceto que seus sistemas de alimentação de carvão e remoção das cinzas operam para a condição de pressão atmosférica. Além disso, possui uma capacidade 25% maior que o tipo sem agitador para o mesmo tamanho de equipamento.

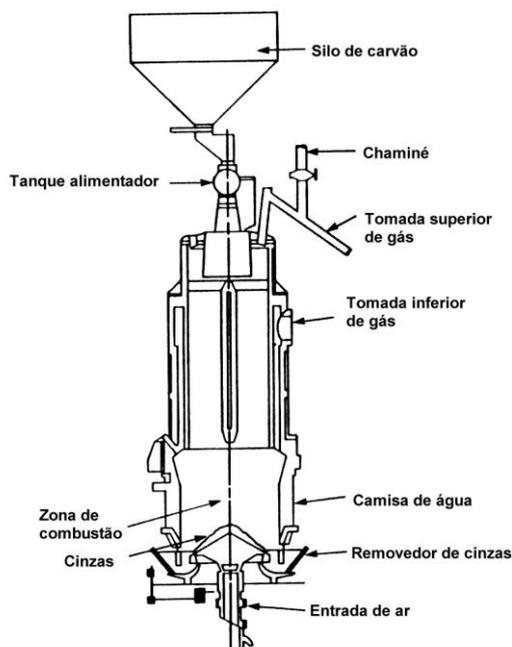


Figura 4-12: Gaseificador Woodall - Duckham

4.1.10 Gaseificadores de leito arrastado

Nos sistemas de leito arrastado, as partículas de carvão são injetadas junto com uma mistura de vapor de água e oxigênio (ou ar). Existe uma zona onde a maior parte da escória fundida é coletada. Os produtos que saem a alta temperatura requerem esfriamento prévio antes da limpeza do gás combustível, resultando em uma perda da eficiência térmica do sistema. Este tipo de gaseificação produz pouco metano, utiliza um equipamento relativamente compacto e envolve curtos tempos de reação devido às altas temperaturas de operação (1040-1540°C). Normalmente estes gaseificadores são insensíveis à maioria das propriedades do carvão, tanto que, quase 80% do carvão pode ser pulverizado até uma granulometria abaixo de 200 mesh (44 μm). O sistema mais notável de gaseificação em leito arrastado é a unidade Texaco, de aplicação comercial durante a década passada para a produção de gás de síntese. Além do gaseificador Texaco, outros processos, tais como o Shell e o Destec foram tecnologias comerciais desenvolvidas inicialmente nos Estados Unidos. Embora estes processos tenham menor eficiência térmica do que os de leito fixo e fluidizado, o seu gás resultante apresenta baixas concentrações de alcatrão, hidrocarbonetos mais pesados do que o metano e compostos nitrogenados. Os processos Shell, Destec e Texaco podem operar 2000 t/dia. Devido ao seu comprovado rendimento, os gaseificadores de leito arrastado têm sido escolhidos para demonstrações em sistemas IGCC nos Estados Unidos e em alguns países da Europa. Entre os reatores deste tipo, Kuo (1984) descreve os seguintes:

- **Gaseificador Koopers-Totzek:** Comercialmente, este gaseificador é o mais importante dos reatores de leito arrastado em operação. Trabalha a pressão atmosférica e a uma maior temperatura que o resto dos gaseificadores. Existe em duas versões, de duas e quatro cabeças. O primeiro foi desenvolvido no ano 1951, funciona horizontalmente e tem forma elíptica, enquanto que o segundo foi construído em 1970 na Índia, apresentando melhor rendimento. Cada cabeça contém dois queimadores e o reator está coberto com uma camisa de água e material refratário. A remoção das cinzas fundidas é feita pelo centro do gaseificador. A Fig. 4-15 ilustra um reator Koopers-Totzek.

Figura 4-13: Gaseificador Koopers-Totzek

- **Gaseificador Otto-Rummel:** Este equipamento também funciona à pressão atmosférica e está dividido em três etapas. Na etapa inferior, seca-se e pulveriza-se o carvão que é injetado junto com o vapor e o oxigênio. Na etapa média, ocorrem as reações de gaseificação e na etapa superior, coleta-se e refrigera-se o gás produzido. Um reator em escala comercial deste tipo, de 1,8 m de diâmetro, foi instalado nos anos 60 na Alemanha, funcionando satisfatoriamente durante 18 meses.

- **Gaseificador Shell-Koppers:** Este reator é uma versão pressurizada do Koppers-Totzek com desenho muito similar, mas com uma maior eficiência térmica. Existem, atualmente, duas plantas com capacidade de 1000 t/dia, uma na Alemanha e outra na Holanda.
- **Gaseificador Texaco:** Foi desenvolvido nos Estados Unidos e consiste de um cilindro vertical pressurizado coberto com material refratário que trabalha preferivelmente resíduos misturados de carvões betuminosos com água. Em aplicações comerciais, produz gás de síntese para a manufatura de metanol e anidrido acético. Na Califórnia (E.U.A) existe uma planta com capacidade para processar 910 t/dia de combustível. A Fig. 4-16 mostra um esquema do processo com um reator deste tipo.

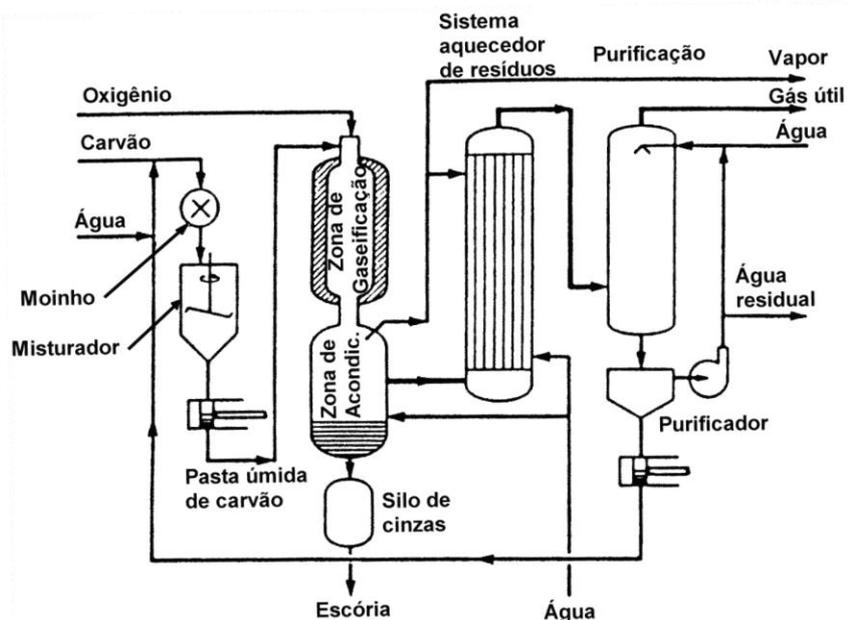


Figura 4-14: Esquema do processo Texaco.

4.1.11 Gaseificadores de leito fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado oferecem um método atrativo para a produção de uma ampla variedade de produtos a partir do gás de carvão. Estes sistemas operam entre 760 e 1040°C, dependendo da reatividade do carvão alimentado e a temperatura de sinterização das cinzas. No caso de requerer a limpeza prévia do gás de carvão, o reator de leito fluidizado apresenta maior eficiência térmica do que o reator de leito arrastado, devido, essencialmente, ao fato de que no primeiro, a temperatura do gás na saída do gaseificador ajusta-se melhor à temperatura requerida pelo sistema depurador, evitando-se, portanto a utilização de processos adicionais no resfriamento do gás produto. Em relação aos gaseificadores de leito móvel, os de leito fluidizado apresentam maior taxa de processamento do carvão, característica que reduz custos de operação e o tamanho do equipamento. Diferentemente dos reatores de leito móvel, Sánchez (1997) estabeleceu que neste tipo de gaseificadores não é possível identificar fisicamente as fases de secagem, volatilização, combustão e redução, devido às partículas combustíveis sofrerem mudança permanente de posição dentro do leito mantido em suspensão. Segundo Olivares (1996), em instalações de grande porte visando a cogeração na produção de energia elétrica, quase todos os reatores utilizados são de leito fluidizado da primeira (simples ou borbulhantes) e segunda geração (circulantes), sendo estes últimos os de maior eficiência na conversão de carbono ($\approx 95\%$). Tal característica deve-se ao fato de que estes últimos garantem um tempo de residência mais prolongado para as partículas de combustível no leito.

Com a operação a temperaturas mais baixas e pressões altas, os gaseificadores de leito fluidizado conseguem produzir metano e gás de síntese requerendo menos oxigênio e proporcionando aumento na eficiência do sistema. Devido às baixas temperaturas, as cinzas de carvão necessitam de maior atenção antes de serem descartadas ao ambiente, por serem potencialmente contaminantes. Com os gaseificadores KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse) e Tampella/U-Gás pode-se reduzir esse problema, devido à presença de uma seção especial de aglomeração das cinzas fundidas já neutralizadas. Dentro dos processos que utilizam gaseificadores de leito fluidizado, Gururajan (1992), Berkowitz (1994), Kuo (1984) e Lee (1982) destacam os seguintes:

- **Processo Winkler:** Fritz Winkler, no ano de 1926, na Alemanha, foi um dos primeiros a aplicar comercialmente a gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado. O processo Winkler trabalha no regime de fluidização

borbulhante à pressão atmosférica com partículas de carvão menor que 5000 μm de diâmetro, contendo entre 10 a 20% de umidade. As partículas são mantidas em estágio fluidizado por uma corrente ascendente de vapor de água, ar ou oxigênio. Com o aquecimento do reator, o carvão perde umidade e material volátil devido à decomposição térmica. Os voláteis e uma parte do coque formado entram em combustão produzindo calor, com o qual se controlam as reações endotérmicas do coque remanescente com o vapor de água e dióxido de carbono. A temperatura é mantida abaixo da temperatura de aglomeração e fusão das cinzas mediante o controle da vazão de ar ou oxigênio. O gás quente produzido no gaseificador é depurado para sua utilização posterior. As cinzas são removidas pela base do equipamento, controlando-se também a altura do leito. A Fig. 4-17 ilustra um gaseificador deste tipo.

Um total de 16 plantas comerciais foi instalado na Europa e Ásia. Uma unidade deste tipo possui tipicamente diâmetro e altura de 6 e 23 m, respectivamente. Pode processar 700 t/dia de carvão usando ar ou 1000 t/dia utilizando oxigênio a pressão atmosférica. A esta pressão e empregando ar como agente gaseificante, a produção de gás com poder calorífico igual a 4,4 MJ/m³ é de 3000 m³/t de carvão consumido.

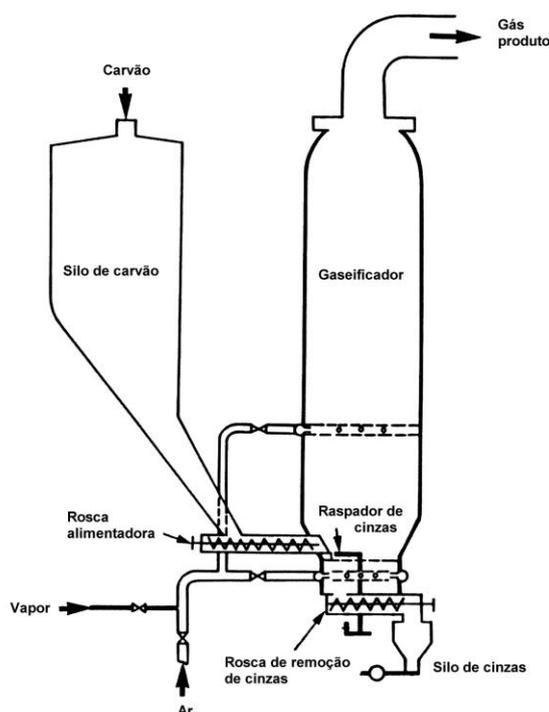


Figura 4-15: Gaseificador Winkler

Um inconveniente do processo Winkler é que a temperatura de operação deve ser mantida abaixo da temperatura de fusão das cinzas para evitar a perda da fluidização do leito, fato que leva à elutriação e à diminuição da eficiência de conversão. Portanto, este processo somente é apropriado para carvões que não sejam altamente reativos. Tal característica limitou sua aplicabilidade e, por tal motivo, atualmente tem sido substituído por outros sistemas. De acordo com Staeger (1976), a conversão de carbono neste processo está ao redor de 80% e o combustível deve cumprir os seguintes requisitos:

- A faixa granulométrica do carvão não deve ser demasiada grande, pois caso contrário não é possível a formação do leito fluidizado;
 - O combustível não deve conter finos em demasia, pois estes atravessam o leito fluidizado, saindo do reator em estado não gaseificado;
 - No leito fluidizado, o carvão não deve aglomerar-se ou desintegrar-se;
 - O ponto de amolecimento da cinza deve ser superior à temperatura do leito fluidizado.
 - Os últimos desenvolvimentos do processo Winkler alcançam cerca de 80% de eficiência a frio.
- **Processo U-Gás:** Este sistema desenvolvido pelo Institute of Gas Technology (E.U.A), operado inicialmente em uma planta piloto de 24 t/dia, consiste de um reator circulante de uma etapa fluidizada que recebe carvão betuminoso para ser convertido em gás de síntese empregando a mistura oxigênio-vapor como agente gaseificante. A placa distribuidora tem forma de cone invertido. O carvão alimentado é triturado a 7000 μm de diâmetro e mantido dentro do

gaseificador durante 45 a 60 minutos. A velocidade de fluidização é da ordem de 0,6 a 1,0 m/s. A aglomeração das cinzas pela alta temperatura permite sua coleta no fundo do reator. Os finos são separados por três ciclones, um dos quais está posicionado dentro do gaseificador. Um esquema simplificado ilustra-se na Fig. 4-18. Normalmente na geração industrial de combustível gasoso, o processo funciona a pressões inferiores a 0,69 MPa, enquanto que para ciclos de potência combinados de importância, trabalha a 2,07 MPa. Em Memphis (EUA), tem sido projetada uma planta com capacidade para processar 2870 t/dia de carvão betuminoso. Quando se utiliza ar como agente gaseificante, obtém-se um gás com poder calorífico de 5,6 MJ/Nm³, e quando se emprega oxigênio, o valor ascende a 11,1 MJ/Nm³. A temperatura do leito é mantida abaixo da temperatura de fusão das cinzas, as quais antes de serem removidas, são aglomeradas em uma zona inferior do reator para submetê-las novamente a gaseificação, obtendo-se uma conversão de carbono de 98% sem requerer temperaturas muito altas, nem múltiplas etapas de fluidização.

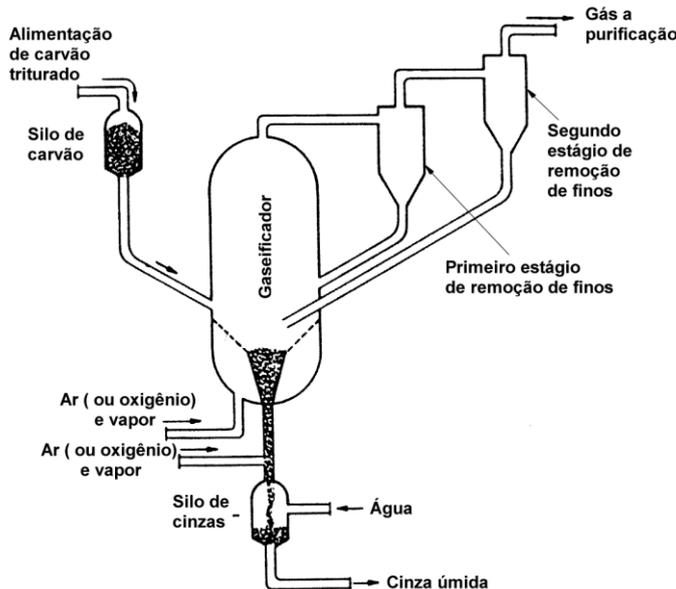


Figura 4-16: Esquema do processo U-Gás.

- **Processo Westinghouse:** Este processo iniciou-se em 1972, na Pennsylvania (E.U.A). Nos aspectos principais é similar ao processo U-Gás, trabalha a pressões médias, sendo projetado essencialmente para a sua aplicação em ciclos combinados de potência. Inicialmente, o equipamento utilizado consistiu de dois reatores cilíndricos, um deles, dessulfurizador/volatilizador e o outro, combustor/gaseificador. Mais recentemente, o processo Westinghouse foi modificado, empregando uma só unidade como geradora do gás combustível. Neste sistema, o carvão é triturado e alimentado junto com finos recirculados na zona de combustão do gaseificador, usando gás produto como meio de transporte. Tal mistura previne a aglomeração do carvão fresco quando este passa por sua fase plástica. As cinzas são removidas por aglomeração. O gás produto elutria finos do leito a altas temperaturas, os quais são coletados em um ciclone e resfriados a 425°C durante a troca de calor com um gerador de vapor de água. Diferente do U-Gás, os finos coletados no ciclone são gaseificados com CO₂ em um reator auxiliar, antes de serem novamente levados ao reator principal. Existem duas plantas funcionando nos Estados Unidos, uma com capacidade de 110 t/dia e outra de 1200 t/dia. Na Fig. 4-19 mostra-se um esquema de uma planta utilizando o processo Westinghouse.

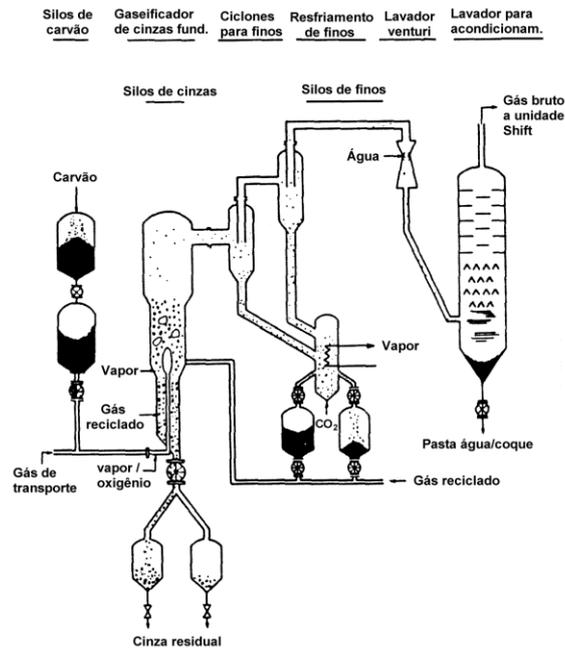


Figura 4-17: Processo Westinghouse.

- Processo COGAS:** Este sistema foi desenvolvido para gaseificar e queimar carvão coqueificado empregando dois reatores. Um deles fluidiza e gaseifica com vapor, do qual sai gás de síntese, e o outro, fluidiza a 1950°C e queima com ar os fins de coque coletados do reator-gaseificador para aproveitar o calor fornecido pela combustão. Caracteriza-se por trabalhar a baixas pressões (0,35 MPa) e com múltiplas etapas de fluidização. Foram realizados testes com planta piloto na Inglaterra e com planta para demonstração em Illinois (E.U.A). Esta última foi construída para processar 2300 t/dia de carvão betuminoso, com a qual conseguiu-se obter 1800 barris de óleo, 400 barris de nafta e 679600 m³ de gás de síntese. Na Fig. 4-20 ilustra-se um reator COGAS.

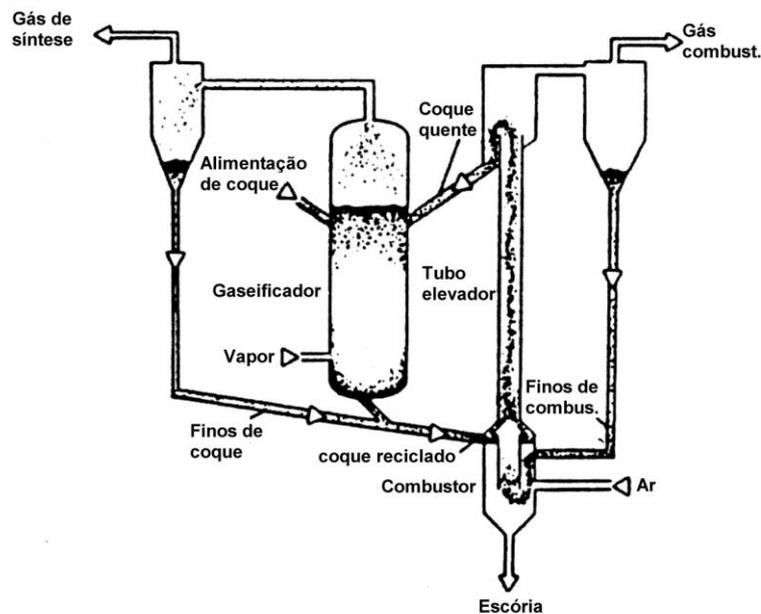


Figura 4-18: Processo COGAS.

- Processo HYGAS:** Este processo funciona com quatro etapas de fluidização e é essencialmente um hidrogaseificador. O carvão alimentado é misturado com um óleo leve e bombeado ao gaseificador, passando a um secador no topo do equipamento que vaporiza o óleo para ser parte do gás produzido. Na etapa seguinte, o carvão é hidrogaseificado rapidamente sem permitir a formação de alcatrão ou líquidos. As duas últimas etapas são utilizadas para a formação de metano e a gaseificação com oxigênio-vapor, da qual sai um gás rico em hidrogênio para a fase

de hidrogaseificação ocorrida na parte superior. Este processo é um dos sistemas de gaseificação com maior eficiência global, e pode ser empregado para processar com sucesso carvões linhitos, betuminosos e sub-betuminosos. Em Chicago (E.U.A), tem sido testada uma planta piloto de 80 t/dia. Na Fig. 4-21 mostra-se um processo deste tipo.

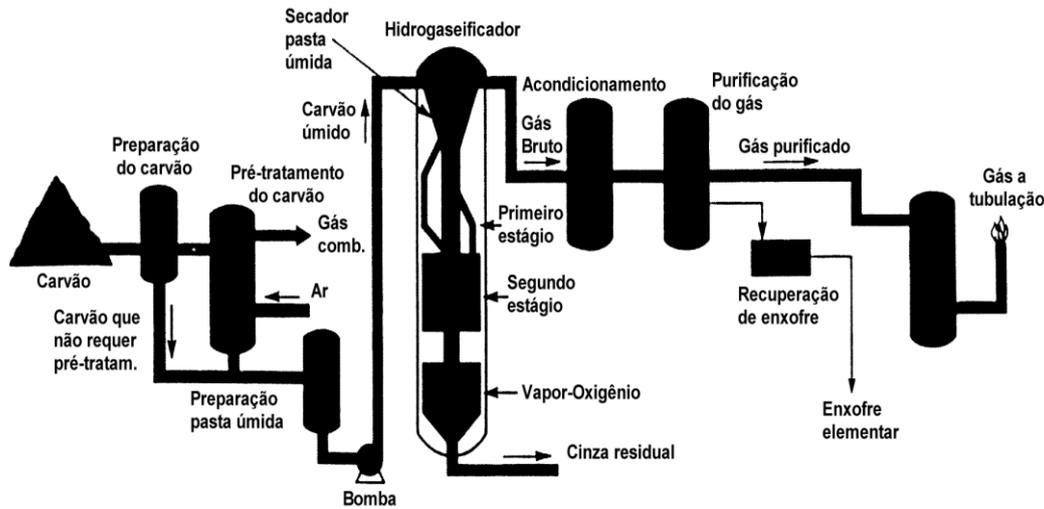


Figura 4-19: Processo HYGAS

- Processo CO₂-Acceptor:** Foi desenvolvido para gaseificar carvões linhitos e sub-betuminosos e funciona a uma pressão de 1,03 MPa. Emprega um escoamento circulante de dolomita calcinada (MgO.CaO), produzida em um regenerador para ser alimentada ao gaseificador, o qual é fluidizado só com vapor. O calor, liberado pela reação química da dolomita com o CO₂ formado no gaseificador, fornece a energia requerida para as reações endotérmicas de gaseificação que vão gerar o gás de síntese. O regenerador de dolomita é igualmente um sistema fluidizado que desenvolve reações de combustão com ar para processar a dolomita residual na saída do gaseificador. Na literatura não se encontrou informação sobre plantas em operação com este processo. Na Fig. 4-22 ilustra-se um processo CO₂-Acceptor.

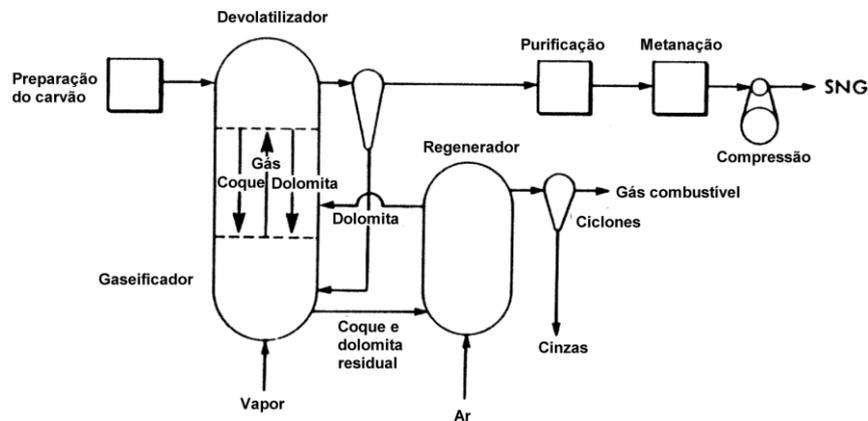


Figura 4-20: Processo CO₂-Acceptor

- Processo Synthane:** Este processo, desenvolvido nos Estados Unidos, utiliza uma etapa de fluidização para produzir gás com alto teor de metano (≈22 a 23%) a pressões acima de 6,9 MPa. Caracteriza-se pela baixa conversão de carbono (65 a 80%), devido ao processo envolver adicionalmente a combustão do carvão parcialmente gaseificado com propósitos de aproveitamento de calor em plantas térmicas. Quando o carvão é alimentado pelo topo, pode-se obter alcatrão ou óleos indesejáveis, caso que não acontece ao alimentar-se o combustível por baixo. Na Pennsylvania (EUA), existe uma planta piloto com capacidade de 70 t/dia. Na Fig. 4-23 mostra-se um esquema deste processo.

Figura 4-21: Processo Synthane

- **Processo HTW (High Temperature Winkler):** Este processo foi desenvolvido na Alemanha nas últimas duas décadas. Trabalha a uma pressão de 1,1 MPa e a uma temperatura de aproximadamente 1097°C. Neste caso, a eficiência de conversão do carvão é maior em relação à versão padrão, devido fundamentalmente, pela recirculação dos finos desde o ciclone e pela injeção de oxigênio na parte livre superior do gaseificador (freeboard), onde reagem as partículas arrastadas

4.1.12 Projetos Comerciais e de Pesquisa Desenvolvidos na Gaseificação de Carvão Mineral

A partir do surgimento da tecnologia de gaseificação do carvão mineral na segunda metade do século vinte, inúmeros projetos com fins comerciais ou de pesquisa, desenvolvidos em institutos ou universidades, têm sido implementados. Kuo (1984) e Longwell et al. (1995) apresentaram resultados operacionais de alguns gaseificadores comerciais de leito fixo, leito fluidizado e leito arrastado. Na Tab. 4-2 compara-se estes sistemas. Nos últimos 15 anos, os gaseificadores de leito fluidizado, testados com sucesso, apresentaram entre eles características operacionais evidentemente diferentes de acordo com a finalidade ou aplicabilidade. A Tab. 4-2 ilustra tais características.

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (1992) apresentou alguns projetos em desenvolvimento sobre gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado. Um desses projetos é a construção de um sistema (IGCC) envolvendo o processo U-Gás pressurizado, com o qual pode-se gerar 107 MW de potência elétrica. Neste sistema utiliza-se ar e vapor como agentes gaseificantes, bem como adsorvente a base de cálcio e titanato de zinco para a remoção de 90% do enxofre produzido na operação. O equipamento emprega carvão betuminoso a uma taxa nominal de 430 t/dia obtendo-se, como resultado, gás de baixo poder calorífico.

Segundo Longwell et al. (1995), depois do ano 2000, na Europa, tem-se planejado a construção de um processo Winkler circulante de alta temperatura com capacidade para gerar 300 MW de potência elétrica.

Tabela 4-2: Comparação de características operacionais entre alguns gaseificadores comerciais de leito fixo, fluidizado e arrastado (Kuo, 1984).

CONDIÇÃO DE OPERAÇÃO	GASEIFICADOR			
	Lurgy (fixo)	Koppers-Totzek (arrastado)	Otto-Rummel (arrastado)	Winkler (fluidizado)
<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho do carvão (μm) • Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$) • Pressão (MPa) 	3000-50000	80% < 74	< 1000	< 9500
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de carvão 	Wyoming	TVA ⁽¹⁾	Betuminoso	Linhito alemão
<ul style="list-style-type: none"> • Composição do gás ⁽²⁾ 				
H ₂	38,8	34,2	30,7	38,4
CO	18,8	53,1	53,6	35,3
CO ₂	29,6	10,0	14,0	21,9
CH ₄	11,3	---	0,5	1,8
C ₂ ⁺	0,6	---	---	---
N ₂	0,3	1,2	0,7	1,1
H ₂ S + COS	0,1	1,5	0,5	1,5
NH ₃	0,5	---	---	---
• Oxigênio (kg/kg-carvão)	0,354	0,942	1,0	0,755
• Vapor (kg/kg-carvão)	1,49	0,415	0,4	0,645
Conversão de carbono (%)	99	96	99	N.A.
Eficiência a frio (%)	80	71,3	72	74,7

⁽¹⁾ Tennessee Valley

⁽²⁾ %Volume em base seca

Neogi et al. (1986) pesquisaram a gaseificação a pressão atmosférica, utilizando somente vapor como meio fluidizante. Misturaram as partículas de carvão betuminoso com areia e calcário para evitar problemas de aglomeração. Os autores obtiveram resultados de concentração de gás produto em função da temperatura do reator, na faixa de 600 a 800°C, sendo comparados com um modelo teórico de gaseificação. Com temperatura perto de 800°C a composição volumétrica do gás foi 16% de CO, 21% de CO₂, 60% de H₂ e 3% de CH₄. Utilizaram um reator com diâmetro interno de 0,1 m, carvão como sólido particulado com diâmetro de partícula de 297 μm . Os sólidos foram fluidizados e gaseificados a uma velocidade superficial na faixa de 0,14 a 0,16 m/s, à temperatura média do leito. A análise do gás produzido foi realizada por cromatografia, com período de amostragem de 11 minutos. A conversão de carbono obtida foi de 80%.

No trabalho apresentado por Weimer e Clough (1981), desenvolveu-se um modelo para gaseificação atmosférica com mistura de oxigênio-vapor. Os autores observaram que a conversão de carbono, a temperatura do leito e a relação CO/H₂ aumentaram com o incremento do fluxo de gás fluidizante.

Watkinson et al. (1987) fizeram um estudo da gaseificação de carvão betuminoso e sub-betuminoso, empregando misturas oxigênio/vapor e ar/vapor como gás reagente num reator de 0,3 m de diâmetro. O combustível foi alimentado a uma taxa de 50 kg/h de forma contínua, com o qual obtiveram resultados na conversão de carbono de 80% a temperaturas de leito acima de 800°C. Neste sentido, tanto a gaseificação com oxigênio, quanto com ar, apresentaram resultados similares. A composição do gás obtido em base seca foi de 36,5% para H₂, 32% para CO, 27% para CO₂ e 4,5 % para CH₄.

No trabalho apresentado por Tsuji & Uemaki (1994), no Japão, foi reportado um rendimento a frio de 62 a 78% e uma conversão de carbono de 75 a 97% para um gaseificador a jorro (Jet-Spouted Bed). O reator funcionou a pressão atmosférica e a temperaturas acima que 1150°C, utilizando oxigênio e vapor como agentes gaseificantes. O gás produto teve de 36 a 41% de hidrogênio e 30 a 43% de monóxido de carbono. Neste gaseificador construído em escala de laboratório, foi empregado carvão sub-betuminoso a uma taxa de alimentação entre 5 e 10,5 kg/h.

Na Índia, Chatterjee et al. (1995) realizaram ensaios experimentais num gaseificador atmosférico, empregando ar e vapor a velocidades de fluidização entre 0,5 e 1,0 m/s, com o propósito de transformar carvão de alto teor de cinzas em gás combustível. O pré-aquecimento do leito fluidizado foi feito utilizando gás liquefeito de petróleo (GLP), com o qual se atingiu uma temperatura de 700°C. O poder calorífico do gás obtido esteve ao redor de 4 MJ/Nm³ e a conversão de carbono perto de 80%, concordando com trabalhos anteriores similares. Os autores verificaram que o teor de CO, o poder calorífico do gás e a temperatura do leito fluidizado aumentaram com o incremento da quantidade de oxigênio fornecida ao reator e apresentaram efeito contrário quando elevou-se a taxa de vapor. Eles observaram valores similares quando compararam os resultados obtidos na composição do gás produto com os registrados por Neogi et al. (1986).

Tabela 4-3: Características de operação de alguns gaseificadores de leito fluidizado (Longwell et al., 1995).

CONDIÇÃO OPERAÇÃO	DE	GASEIFICADORES					
		HTW	CO ₂ -Aceptor	COGAS	HYGAS	Synthane	U-Gás
• Tamanho do carvão (µm)	N.A.	150-2400	< 3000	< 1700	< 840	<6400	
• Temperatura máxima (°C)	1100	815	870	1010	980	980-1040	
• Pressão (MPa)	1,1	1,1	0,2-0,4	7-10	7,0	0,1-0,6	
• Tipo de carvão	Linhito Alemão	Linhito	Illinois #6	Montana	Western	West Kentucky	
• Composição do gás (% Vol. Base seca)							
H ₂	35,3	58,8	57,9	30,8	24,6	38,4	
CO	51,9	15,5	31,2	26,2	13,6	23,6	
CO ₂	8,9	9,1	6,6	24,3	43,6	32,1	
CH ₄	3,2	13,7	4,0	16,7	15,2	5,0	
C ₂ ⁺	0,0	---	---	1,3	1,9	0,0	
N ₂	0,7	2,9	0,3	0,1	0,2	0,4	
H ₂ S + COS	0,1	---	---	0,2	0,3	0,5	
NH ₃	0,0	---	---	0,4	0,6	0,0	
• Oxigênio (kg/kg-carvão)	0,53	0,0	N.A.	0,253	0,351	N.A.	
• Vapor (kg/kg-carvão)	0,24	1,1	N.A.	1,05	0,750	N.A.	
Conversão de carbono (%)	95	96	99	N.A.	65-80	97	
Eficiência a frio (%)	N.A.	71,3	N.A.	88,3	79,5	N.A.	

De acordo com Wen (1974), um reator de leito fluidizado com 0,38m de diâmetro interno para a gaseificação de carvão mineral foi empregado pela West Virginia University (E.U.A), com o qual produziu-se gás de baixo poder calorífico. O equipamento operou a temperaturas entre 760 e 1038°C, e a uma altura de leito fluidizado de 1,22 m. O material inerte (areia, com diâmetro médio de partícula de 635µm) foi fluidizado a 0,46 m/s. A composição média do gás produzido (% volume seco) foi de 46,9% de H₂, 11,7% de CO₂, 16,6% de CH₄, 21,7% de CO; o seu poder calorífico esteve ao redor de 1,8 MJ/Nm³.

No caso do Brasil, não se tem informação sobre plantas comerciais de gaseificação de carvão mineral em leito fluidizado atualmente em operação. Estudos realizados pela Companhia Energética do Estado de São Paulo (1986) decidiram optar pela tecnologia de leito fixo e leito arrastado no projeto do complexo de gaseificação da Baixada Santista. A seleção feita indicou a implementação dos processos Lurgy, Koppers-Totzek e Texaco como os mais adequados à matéria-prima selecionada.

No estado do Rio Grande do Sul, a Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, segundo Turik e Furlanetto (1980), desenvolveu há quase 20 anos o projeto CIVOGÁS, no qual foi construído um gaseificador em leito fluidizado para processar carvões com alto teor de cinzas ($\approx 50\%$ base seca) e poder calorífico ao redor de 13 MJ/kg, a uma taxa de alimentação entre 500 e 1000 kg/h. O diagrama de bloco do processo apresenta-se na Fig. 4-24.

Figura 4-22 Diagrama de bloco - Projeto CIVOGÁS.

Além disso, no Brasil, o processo de gaseificação em leito fluidizado para carvão mineral praticamente só é pesquisado em universidades e alguns institutos, desenvolvendo-se primordialmente no campo da conversão de biomassa, devido ao oferecimento de melhores alternativas para o país. Ainda não há equipamento comercial.

4.2 TEORIA DA GASEIFICAÇÃO

4.2.1 Reações de Gaseificação

Durante os processos de gaseificação ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo fases sólida e gasosa:

reações heterogêneas gás-sólido:

- oxidação do carbono, H (kJ/mol)
 $C + 1/2 O_2 = CO$ (-110,6) (R 4-1)
 $C + O_2 = CO_2$ (-393,8) (R 4-2)
- reação de Boudouard
 $C + CO_2 = 2 CO$ (172,6) (R 4-3)
- reação de gás-d'água
 $C + H_2O = CO + H_2$ (131,4) (R 4-4)
- formação de metano
 $C + 2 H_2 = CH_4$ (-74,93) (R 4-5)
- reações homogêneas (fase gasosa):
 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (-41,2) (R 4-6)
 $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$ (201,9) (R 4-7)
- Craqueamento do alcatrão
alcatrão + vapor + calor \rightarrow CO + CO₂ + CH₄ + etc. (R 4-8)
- Além destas reações temos que destacar a oxidação de parte dos produtos da pirólise
 $1/3 (CO + H_2 + CH_4) + O_4 \rightarrow 2/3 CO_2 + H_2O$ (R 4-9)

As reações 1 e 2 de oxidação são fortemente exotérmicas, rápidas e podem ser consideradas irreversíveis nas temperaturas normais de gaseificação. As reações 3 e 4 são endotérmicas. A reação de Boudouard (4-3) passa a ser mais importante na faixa de temperatura de 800 a 900 °C, ocorrendo em todo o leito, ao contrário das reações de formação de dióxido e monóxido de carbono (4-1 e 2) que só ocorrem obviamente com a presença de oxigênio (Shaw e Paterson., 1978), portanto nas regiões mais próximas ao distribuidor ou nas bolhas.

Os fatores que afetam a composição dos gases, são:

- temperatura
- pressão
- umidade do combustível
- teor de oxigênio no agente gaseificador
- tipo de combustível

No caso de gaseificação em leito fluidizado devemos incluir nesta lista fatores de dinâmica da fluidização.

Segundo o trabalho sobre degradação térmica de Lipska-Quinn *et al.* (1985), com o aumento da taxa de aquecimento aumenta a velocidade de degradação, tanto com ambiente de reação de ar quanto de N_2 . Na gaseificação em leito fluidizado não se observam zonas separadas de pirólise, oxidação e redução como no caso de gaseificadores em leito fixo, sendo que todos os processos acontecem em todo o volume do leito simultaneamente. Assim Bacon *et al.* (1985) consideram durante a modelagem de gaseificadores de leito fluidizado apenas três reações:



4.2.2 Cinética da Gaseificação

Pelos aspectos cinéticos, as zonas de gaseificação e combustão, apresentadas separadas para gaseificadores de leito fixo, se integram, podendo assim serem denominadas de zonas de reação. Na zona de reação, após a pirólise temos matéria carbonosa e o agente gaseificante, uma mistura de ar e vapor d'água em proporções estabelecidas para operar o gaseificador. Estas duas correntes interagem através de equações simultâneas, homogêneas e heterogêneas apresentadas acima.

No caso de operar o gaseificador com pressões e agente gaseificante diferentes dos acima mencionados, outras reações devem ser consideradas, como as que seguem:



Dentre os fatores que interferem nas reações, destaca-se:

- Temperatura das correntes que entram nas zonas de reação,
- Perdas térmicas nas zonas de reação,
- Características do combustível (reatividade, cinzas, tamanho das partículas),
- Altura da zona de redução e
- Composição do agente gaseificante

A taxa de uma reação representa os moles do reagente, consumido na unidade de tempo e por unidade de volume da fase. Esta taxa para a reação



É dada pela expressão:

$$r = k [CO] [H_2O] \quad (E\ 4-1)$$

onde:

r = taxa de reação, $kgmol\ reagido/h\ m^3$

k = fator de proporcionalidade, dependente da pressão e da temperatura

$[CO]$ = concentração molar de CO, $kgmol/m^3$

$[H_2O]$ = concentração molar da água, $kgmol/m^3$

Esta reação é revertível, portanto, realiza-se também da direita para a esquerda:

$$r = k' [CO_2] [H_2] \quad (E\ 4-2)$$

No equilíbrio, quando as concentrações são tais que as taxas se equivalem, tem-se:

$$k_c = k/k' = [CO_2] [H_2] / [CO] [H_2O] \quad (E\ 4-3)$$

onde k_c = constante de equilíbrio referida a concentração molar dos reagentes.

Conclui-se que cada uma das cinco reações básicas, ocorridas na zona de gaseificação, tem uma constante de equilíbrio. As concentrações dos reagentes poderiam ser expressas pelas pressões parciais na fase gasosa, sendo a constante de equilíbrio neste caso:

$$k_p = (P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) / (P_{CO} \cdot P_{H_2O}) \quad (E 4-4)$$

A análise da influência da entalpia de reação, da temperatura e da pressão na taxa de reação e na constante de equilíbrio, permite prever o comportamento do leito e da composição do gás. A Fig. 4-25 mostra as concentrações dos reagentes em equilíbrio na reação de Boudouard e a Fig. 4-26 apresenta a constante de equilíbrio para algumas reações de gaseificação:

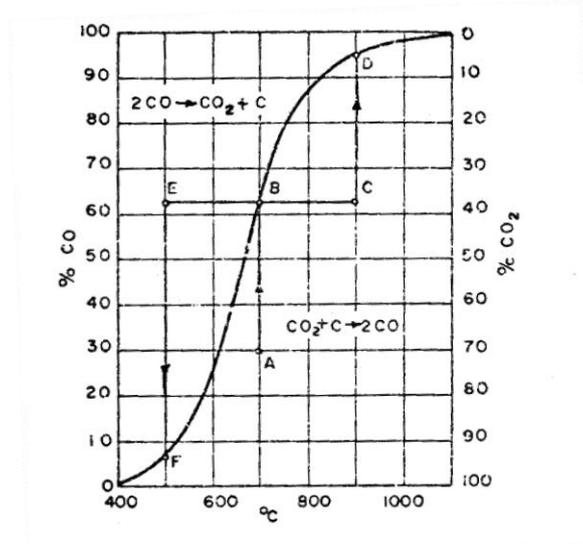


Figura 4-23: Equilíbrio da reação de Boudouard, para P = 1 atm.

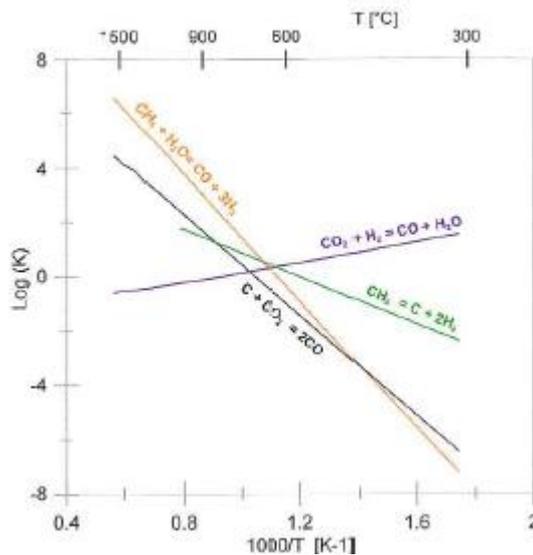


Figura 4-24: Equilíbrio das reações de Gaseificação versus 1/T, para P = 1 atm.

Estas concentrações são determinadas, uma vez conhecido k_p , pelas equações seguintes:

$$k_p / P = (y_{CO})^2 / y_{CO_2} \quad (E 4-5)$$

$$y_{CO} + y_{CO_2} = 1 \quad (E 4-6)$$

onde: P = pressão total do sistema, atm e y = fração molar do reagente indicado no subscrito.

A constante de equilíbrio, obtida da literatura, possibilita a determinação da composição da mistura dos gases, em contato com o carbono, a várias temperaturas, e sua representação em gráficos conforme as Fig. 4-25 e 4-26. Vê-se que a 700°C a composição da mistura gasosa em equilíbrio, para a pressão constante de 1 atm é 63,0% de CO e 37,0% de CO₂.

Se uma mistura com 30% de CO e 70% de CO₂ encontra-se à mesma temperatura de 700°C (ponto A na Fig. 4-25) então a reação tende a efetuar-se no sentido de aumentar a concentração de CO, até atingir o equilíbrio no ponto B. Isto acontece num gaseificador quando os gases da zona de combustão, à altas temperaturas e concentrações de CO₂, atingem a zona de redução.

Se a temperatura de uma mistura gasosa, que se encontra nas condições do ponto B de equilíbrio for elevada para 900.°C, representada esta nova condição pelo ponto C, então a reação passa a acontecer de modo a atingir o ponto D de equilíbrio, aumentando a concentração de CO para 95,1%. No caso de baixar a temperatura para 500°C (ponto E), a reação passa a seguir a equação:



Até que o teor de CO seja somente 6,5% e o de CO₂ de 93,5% (ponto F). Resfriamento desta ordem tem lugar na zona de volatilização e secagem. A reação reversa citada ocorre de maneira limitada, pois com a queda da temperatura, a taxa de reação é substancialmente reduzida, possibilitando que os gases deixem a zona de secagem sem variação sensível nas concentrações de CO e CO₂.

A reação de Boudouard e a reação de gás d'água são endotérmicas. Isto significa a necessidade de fornecer calor ao sistema químico para manter a temperatura constante. A formação de metano, de acordo com a equação XX, é fracamente exotérmica, ao passo que a formação de CO₂ é altamente exotérmica. Na realização destes processos, deve ser retirada a energia necessária para manter a temperatura constante.

O princípio da menor resistência, de Le Chatelier, estabelece que um sistema em equilíbrio tende a contrapor-se a qualquer mudança externa das condições. Um aumento da pressão causa um deslocamento no sentido em que gere uma menor pressão, que é o lado da equação de reação de menor quantidade molar. A elevação da temperatura provoca um deslocamento para o lado que absorve calor

4.3 GASEIFICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

4.3.1 Plasmas.

O plasma aqui considerado constitui um meio gasoso ionizado que se diferencia do meio gasoso neutro principalmente pela presença de espécies carregadas - elétrons e íons - apresentando, portanto, distinta capacidade de transportar corrente e absorver potência elétrica fornecida por uma fonte externa. Assim, em um plasma a dinâmica dos processos físico-químicos envolvidos nas interações e reações entre as partículas difere substancialmente da que ocorre num meio gasoso neutro. Enquanto no meio gasoso convencional (não ionizado) as reações entre partículas são ditadas pela troca de energia cinética e energia química, no plasma essa dinâmica é muito mais complexa e flexível, pois pode contar com a fonte de energia externa para aportar energia elétrica ao meio plasmático, além do que a grande diferença de inércia das partículas leves (que são os elétrons) em relação às partículas pesadas (que são íons, átomos e moléculas) confere aos elétrons uma mobilidade muito maior que das demais partículas podendo, assim, conduzir a uma diferenciação da energia cinética média (ou temperatura) dos elétrons em relação à temperatura de íons e partículas neutras, sempre no sentido de os elétrons adquirirem maior temperatura. Como consequência o meio plasmático pode exibir um comportamento de não equilíbrio termodinâmico, um situação que pode promover um grau de seletividade no conjunto das reações químicas passíveis de ocorrência nesse meio ionizado.

O que a tecnologia de plasma pode oferecer ao processo de gasificação? Que vantagem o uso de descargas elétricas traz? Para responder estas questões é recomendável considerar, de início, os princípios físico-químicos que regem a produção de uma determinada partícula a partir da reação colisional entre duas outras. Os mecanismos subjacentes à gasificação se inserem no contexto desses princípios e podem ser quantificados em termos de parâmetros que descrevem os processos de produção e perda de uma determinada espécie de partícula presente em um meio gasoso. A taxa de variação temporal da concentração de uma espécie X qualquer proveniente de uma reação entre duas espécies, Y e Z, pode ser escrita como:

$$\frac{d[X]}{dt} = k[Y][Z] \quad (\text{E 4-7})$$

A constante de reação k é bem conhecida na sua forma exponencial (equação de Arrhenius), $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, sendo k_0 o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. A forma de Arrhenius surge do fato das espécies estarem em equilíbrio termodinâmico local e de possuírem uma distribuição de

velocidades Maxwelliana. A forma mais rigorosa da constante de reação k para uma reação envolvendo as partículas 1 e 2 é dada por:

$$\langle k \rangle = \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \cdot \iint \vartheta_r \cdot \sigma(\vartheta_r) \cdot F_1(\vartheta_1) \cdot F_2(\vartheta_2) \cdot d\vartheta_1 d\vartheta_2 \quad (\text{E 4-8})$$

Onde N_1 e N_2 são as massa específicas das partículas 1 e 2, v_1 e v_2 são suas velocidades, F_1 e F_2 a função de distribuição de velocidades para cada partícula, σ é a seção de choque, e v_r a velocidade relativa.

Em um plasma, o número de espécies presentes é muito maior do que em processos térmicos convencionais, destacando-se a presença dos elétrons. O primeiro efeito da presença de elétrons é que dada a enorme diferença de massa entre moléculas/átomos e elétrons, um processos inelástico por colisão de elétrons é de ocorrência mais provável do que em colisões entre partículas pesadas, ou seja, a formação de radicais e moléculas excitadas é mais provável em um ambiente contendo elétrons, ou seja, o plasma é um meio mais reativo.

As constantes de reação para eventos envolvendo elétrons são de ordens de grandeza maiores que as constantes para reações envolvendo espécies pesadas [Starikovskaia, 2006], como pode ser visto na Fig. 4-27.

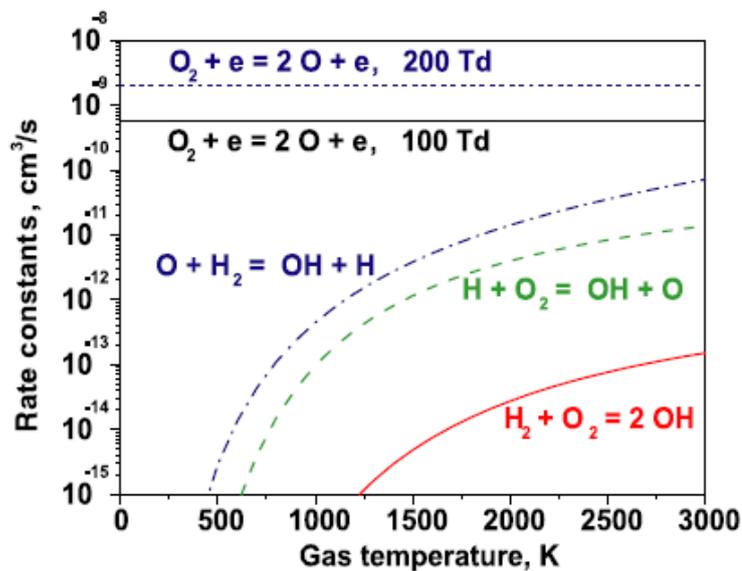


Figura 4-25: Constantes de reação para reações geradoras de oxigênio atômico, com e sem a presença de elétrons. Td (Townsend) é a unidade para o campo elétrico reduzido (E/N), sendo E o campo elétrico e ρ a massa específica do gás [Starikovskaia, 2006]

A ação da descarga elétrica na química do meio irá depender também do tipo de plasma gerado. A principal classificação em plasmas tecnológicos divide-os em plasmas em equilíbrio termodinâmico local (ou plasmas térmicos) e plasmas fora do equilíbrio termodinâmico (ou plasmas não-térmicos). Os plasmas térmicos se caracterizam pelo fato de as espécies leves (elétrons) e as espécies pesadas (átomos e moléculas) possuírem a mesma temperatura e, devido à alta eficiência de conversão da energia elétrica em energia térmica, esta temperatura do meio gasoso ionizado é muito maior que as alcançadas em processos químicos convencionais. Plasmas não-térmicos por sua vez se caracterizam pelo fato de os elétrons possuírem uma temperatura maior que a das espécies pesadas. Os elétrons podem atingir temperaturas de dezenas de milhares de K, enquanto o gás se mantém próximo à temperatura ambiente, desta forma as constantes de reação para processos envolvendo elétrons são uma função da temperatura eletrônica. Dada a grande diferença de massa de elétrons e espécies pesadas, a velocidade relativa, v_r , na Eq. 4-8 se aproxima da velocidade dos elétrons [Lieberman et al, 1994] e a constante de reação para processos envolvendo elétrons é dada por:

$$\langle k \rangle = \frac{1}{\rho_e} \cdot \iint \vartheta_r \cdot \sigma(\vartheta_e) \cdot F_e(\vartheta_e) \cdot d\vartheta_e \quad (\text{E 4-9})$$

Onde o índice subscrito e se refere aos elétrons.

Em ambos os casos (térmico e não térmico) a energia é fornecida por uma fonte externa (energia elétrica) e não apenas pelos processos ocorridos no meio (como no caso da combustão, em que a energia de aquecimento do gás vem primariamente das reações exotérmicas).

Outra importante contribuição das descargas elétricas é a geração de íons. Como a energia de ativação das reações químicas surge da necessidade de se vencer o potencial repulsivo entre duas moléculas, a retirada de um elétron e a formação de um íon altera a distribuição de potencial, alterando a energia de ativação e a reatividade do meio.

As altas temperaturas obtidas em plasmas térmicos o fazem o melhor candidato para processos de gaseificação, em que altas temperaturas são exigidas, enquanto que plasmas não-térmicos são mais indicados para processos de reforma, ignição e limpeza de gases, pois propiciam um meio altamente reativo a um custo energético menor.

Plasmas não térmicos são facilmente obtidos em baixa pressão, principalmente no chamado regime de descarga luminescente. Com o aumento da pressão e aquecimento dos eletrodos, a emissão termiônica leva a uma transição para o regime de arco (Fig. 4-28), portanto plasmas térmicos são facilmente obtidos em pressão atmosférica. No entanto, hoje se conhecem diversos tipos de descargas elétricas que geram plasmas não-térmicos em pressão atmosférica, chamando atenção particularmente a descarga de barreira dielétrica, a descarga microondas, a descarga corona e a descarga de arco deslizante.

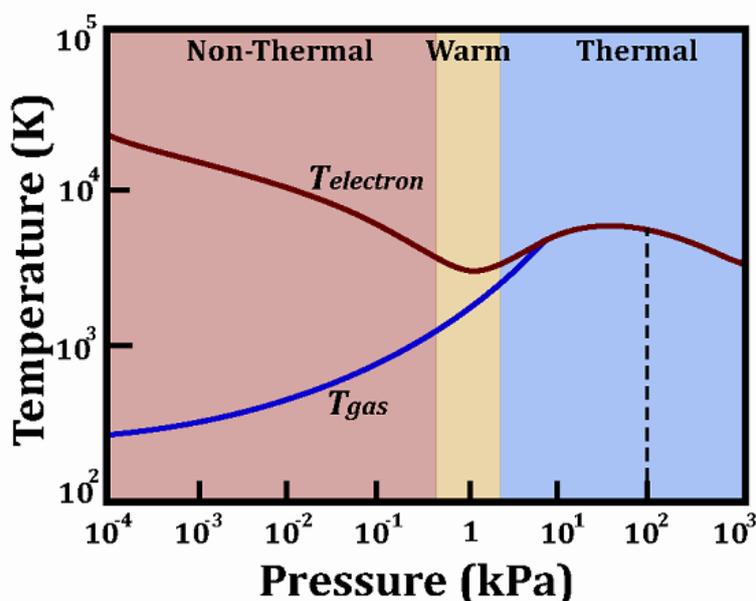


Figura 4-26: Comportamento da temperatura de elétrons (T_e) e da temperatura do gás (T_g) em função da pressão. O aumento da pressão tende a causar uma transição do regime fora do equilíbrio termodinâmico para um regime em equilíbrio termodinâmico local, [Gangoli, 2007]

4.3.2 Gaseificação assistida por plasma

A gaseificação assistida por plasma consiste em um processo de gaseificação (seja de carvão, biomassa ou qualquer tipo de resíduo) onde parte da energia injetada no sistema provém de uma tocha de plasma, com o intuito de gerar um gás combustível ou insumo químico, geralmente o gás de síntese. Dependendo do material a ser gaseificado e da configuração do reator, ocorre em conjunto a fusão e vitrificação de resíduo sólido [Heberlein et al, 2008].

Tochas de plasmas térmicos são sistemas geradores de descargas em arco que operam em pressões iguais ou maiores que a pressão atmosférica em potências que vão desde alguns kW até alguns MW. Tochas de plasmas são considerados excelentes sistemas para conversão de energia elétrica em energia térmica, com eficiências chegando a cerca de 95% dependendo do sistema. Esta alta eficiência leva a obtenção de altas temperaturas e altas densidades de energia o que acarreta em alguns benefícios para o processo de gaseificação, como:

- Rápido aquecimento do reator;
- Instalações menores para uma dada alimentação de material;
- Fusão de materiais resistentes a alta temperatura;

Como dito anteriormente a energia injetada pela tocha de plasma independe de reações exotérmicas ocorridas dentro da tocha ou do reator, sendo totalmente proveniente da rede elétrica. Esta injeção de “energia externa” permite:

- Desacoplar a geração de calor do fluxo de oxidante;
- Controlar o ambiente do processo, pois não há necessidade de se passar combustível ou oxidante pela tocha, outros gases (inertes ou não) podem ser usados, aumentando as opções para a química do processo. Neste quesito se destacam as tochas que utilizam vapor de água;

No entanto, o processo de gaseificação assistida por plasma esbarra em problemas como a falta de repetibilidade e o custo da energia elétrica [Heberlein et al, 2008].

Obviamente, a gaseificação assistida por plasma é dependente da configuração da tocha utilizada. Entre os diversos tipos diferentes existentes, podemos dividi-las em duas grandes categorias: as tochas de arco transferido e as tochas de arco não transferido.

As tochas de arco transferido são aquelas em que o arco elétrico se estabelece entre um eletrodo dentro da tocha e um eletrodo externo. Se o material a ser gaseificado for condutor ele pode ser utilizado como o próprio eletrodo externo. Dependendo das configurações da tocha, temperaturas de pico entre 12000 e 20000 K podem ser atingidas [Heberlein et al, 2008]. Nos reatores que utilizam tochas de arco transferido o material é diretamente aquecido pelo arco, embora o aquecimento seja muito maior no chamado “pé do arco”, ponto onde o arco elétrico se ancora.

Nas tochas de arco não transferido, por sua vez, o arco elétrico se mantém dentro do corpo da tocha e um jato de plasma é formado a partir do bocal de saída da tocha sendo direcionado para o material a ser gaseificado. Dependendo das condições experimentais, temperaturas entre 10000 e 14000 K podem ser atingidas na saída da tocha, no entanto, a temperatura no jato de plasma tende a ser menor [Heberlein et al, 2008]. Apesar de fornecer um aquecimento menor, o uso de tocha de arco não transferido, por sua vez, não depende da condutividade elétrica do material a ser gaseificado.

Figura 4-27: Tipos de tochas de plasma

As altas temperaturas e o ambiente altamente reativo gerado em gasificadores acoplados com tochas de plasma permitem uma maior taxa de conversão do material, devido à quebra de grandes cadeias de moléculas geradas na gaseificação, com uma maior compactação de resíduo (escória) que se funde na forma de um magma, este usualmente resfriado e coletado na forma de uma cerâmica em estado vítreo, a qual tem aplicações comerciais.

4.3.3 Limpeza e tratamento de gases por plasma

Apesar dos indícios da redução de contaminantes no gás exausto de gasificadores assistidos por plasma, ainda há a necessidade da limpeza deste gás para posterior utilização como combustível ou na indústria química. A idéia do tratamento de gases por plasma consiste na conversão destes contaminantes, principalmente dioxinas e furanos, em moléculas menores, formando hidrocarbonetos e, se possível, gás de síntese.

Ao contrário do processo de gaseificação que exige uma elevada temperatura do gás, portanto exige a utilização de plasmas térmicos, o tratamento de gases consiste na quebra de moléculas e estímulo às reações de conversão. Embora a quebra de moléculas possa ser feita elevando-se a temperatura, este processo pode ser feito de maneira muito mais eficiente utilizando-se descargas elétricas onde, graças às elevadas constantes de reações para processos colisionais

envolvendo elétrons, a quebra das moléculas é facilitada, sem a necessidade de alta temperatura. Enquanto, um plasma térmico consome potência da ordem de kW (no mínimo), um plasma não-térmico consome algumas centenas de W, ou menos. Portanto, para o tratamento de gases, os plasmas não-térmicos são mais indicados.

Apesar dos diferentes tipos de plasmas não-térmicos que podem ser gerados, todos serão caracterizados por uma elevada temperatura eletrônica (> 10000 K) e uma moderada temperatura do gás (centenas de K), ou seja, não há desperdício de energia despendida para aquecimento do gás ou seja, a energia elétrica injetada é predominantemente usada para processos inelásticos como dissociação, excitação e ionização [Fridman et al, 1999]. A presença de elétrons energéticos facilita a quebra de moléculas e a formação de radicais.

Entre os diferentes tipos de plasmas não-térmicos que operam em pressão atmosférica, destacam-se a descarga de barreira dielétrica, a descarga microondas e a descarga de arco deslizante. A descarga de barreira dielétrica não é ideal para operação com altas vazões. A descarga microondas, por sua vez, apresenta grande eficiência, mas sua montagem não é simples e o equipamento é caro. Tão eficiente quanto a descarga microondas e de montagem muito mais simples, é a descarga de arco deslizante, que vem ganhando espaço na academia e na indústria para processos de reforma e tratamento de gases. No momento, o maior desafio referente às descargas de arco deslizante é a construção de uma fonte de potência adequada.

Pode-se concluir que plasmas não-térmicos podem alterar as rotas termodinâmicas em relação aos processos termo-químicos convencionais, assim favorecendo certo nível de seletividade de reações químicas, o que é um fator importante no processo de limpeza de gases. Todavia, não existe uma receita geral para o tratamento de gases por plasmas, sendo necessário considerar para cada caso as suas especificidades.

4.4 APLICAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO

Como visto, a gaseificação é a conversão de um combustível sólido (biomassa ou carvão, por exemplo), em um gás combustível, por meio de uma queima parcial. O gás resultante ainda possui compostos que reagem com o oxigênio liberando energia contabilizada na forma de entalpia de combustão ou poder calorífico. Entalpia de combustão é definida como a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre uma combustão completa em certa temperatura e pressão (Moran et Shapiro, 2002). Como a combustão é uma reação exotérmica, o sinal da entalpia de combustão é negativo. Esta energia disponível no gás produto será convertida em energia útil, na forma de calor em fornos ou aquecedores ou em energia mecânica em máquinas térmicas operando ciclos de potência.

No escopo deste trabalho, estudam-se as opções básicas de conversão de energia química (entalpia dos reagentes), por meios térmicos, para fins mecânicos (trabalho e potência de eixo). Com o objetivo da eletrificação de comunidades, considera-se também a conversão de potência mecânica em elétrica.

4.4.1 Conversão de Motores para Uso com Gás Pobre

Motores de ignição por compressão

Já é consagrado o uso de motores ciclo Diesel para o uso híbrido com gás pobre. Exemplos são os trabalhos desenvolvidos pela equipe do Prof. Mukunda, no Indian Institute of Science (Mukunda, 1993) e pelo SINTEF Energy Research em conjunto com a Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia em Trondheim (Fossum et al., 2001). Nestes motores, pode-se realizar uma substituição de até 80 % do diesel. Os 20 % restantes são necessários para a ignição da mistura combustível. A exata quantia a ser substituída é função do ponto de operação do motor, relacionado com a carga e rotação a ele aplicadas. Basta apenas adaptar a admissão do combustível, realizando uma pré-mistura do ar ao gás pobre. Fossum *et al.* (2001) discutem que, entre as adaptações possíveis para o motor Diesel, costuma-se reduzir a taxa de compressão (cerca de 17:1 no motor ciclo Diesel) e instalar um sistema de ignição por centelha (velas).

Motores de Ignição à Centelha

Em um motor de ignição à centelha, não é necessário o uso de um combustível auxiliar para a combustão do gás, mas o motor pode ter seu desempenho muito prejudicado se a sua taxa de compressão não for adequada ao gás (Barthelemy, 1981). Fossum *et al.* (2001) quantificam esta redução¹ em aproximadamente 30 % da potência nominal do motor. Esta queda de eficiência pode ser reduzida ao se aumentar a taxa de compressão. Neste caso, o aumento da taxa de compressão pode resultar em detonação se houver alto conteúdo de hidrogênio no gás produto. Se o gás não for limpo, o uso de turbo-compressores para aumentar a eficiência pode ser comprometido pelo alto conteúdo de alcatrão e particulados no gás, que podem causar problemas operacionais no equipamento. Barthelemy (1981) sugere algumas adaptações em um motor a gasolina, para otimizar o seu uso com gás pobre:

¹ A redução do ponto de operação em relação à potência nominal é muitas vezes conhecida pelo termo inglês “de-rating”, comum também na operação de turbinas a gás.

- Aumentar a taxa de compressão, o que pode ser obtido ao se reduzir a altura da câmara de combustão, usinando o cabeçote do motor;
- Aumentar o diâmetro das válvulas;
- Aumentar a altura do pistão, de preferência colocando uma cabeça convexa;
- Aumentar a secção transversal do duto de admissão, para reduzir as perdas de carga.
- Deve-se avançar o ponto de ignição, pois a velocidade de chama do gás pobre é menor.
- Deve-se usar velas frias, de aquecimento lento.
- O gás deve ser alimentado à menor temperatura possível, para aumentar sua densidade e, conseqüentemente, a quantidade mássica de gás alimentado. Recomenda-se 30 °C.

Fossum (2001) sugere a adição de metano ao gás pobre, para melhorar o desempenho do motor e diminuir as emissões de CO. As emissões de CO seriam causadas por combustão incompleta causada por baixa velocidade e estabilidade de chama dentro da câmara de combustão.² Uma outra possibilidade seria enriquecer o gás com GN.

Taxa de Compressão e Octanagem

Octanagem é a medida de tendência à detonação do combustível. Quanto maior o número, menor a tendência à auto-ignição do combustível. Octanagem 100 refere-se à tendência à detonação do iso-octano (2,2,4 trimetil pentano) e Octanagem 0 refere-se ao n-heptano. (Pulkrabek, 1997). Nos motores de combustão à centelha, o combustível deve ter alta octanagem para resistir à compressão induzida do pistão até o momento correto da ignição pela centelha.

Nils Nygard (1981) da Purwaco International, Minneapolis, Estados Unidos, relata que o gás pobre tem taxa de octanagem próxima a 100 e funcionaria bem em motores com taxa de compressão acima de 10. Isto indica que os motores a etanol fabricados no Brasil, cuja taxa de compressão é geralmente 11, se adequariam bem ao uso com gás pobre, sem grandes modificações. Uma outra possibilidade é o uso de motores já adaptados ou desenvolvidos para o uso com gás natural veicular. Estes motores, de taxa de compressão 12, funcionariam a contento, necessitando apenas uma regulagem no ponto de ignição, para otimizar sua operação. Pulkrabek (1997) apresenta outra questão: a uma determinada octanagem existe uma taxa de compressão crítica acima da qual há risco de detonação. Por exemplo, um combustível de octanagem 80 (AKI)³ estaria limitado a uma taxa de compressão 8,5.

Fossum *et al.* (2001) realizaram testes em um motor Diesel adaptado para ignição à centelha, com taxa de compressão reduzida de 17 para 11. Os resultados foram satisfatórios e o motor apresentou eficiência de eixo de 21,5% operando com um gás com PCI igual a 4,5 MJ/Nm³.⁴ O motor foi operado com o ponto de ignição adiantado em 20° em relação ao ponto morto superior.

Os autores deste trabalho também testaram um motor, que havia sido adaptado para uso com Gás Natural, para uso com gás produto de biomassa. O motor foi acoplado a uma planta piloto de gaseificação em leito fluidizado. Os resultados são apresentados à frente.

Admissão do Combustível

Em ambos os tipos de motores citados, a alimentação do combustível, o gás pobre, é feita em uma pré-mistura com o ar e esta mistura é então encaminhada ao motor, pela admissão tradicional de ar (Barthelemy, 1981, Mukunda et al., 1993; Fossum *et al.*, 2001). Pode-se simplesmente fazer uma junção em “T”, com válvulas para regular a mistura gás/ar, ou projetar e construir um venturi adequado ao sistema. A primeira opção apresenta-se como a mais simples e versátil. Depois que os estudos de desenvolvimento estiverem prontos, pode-se otimizar o sistema de admissão, projetando o venturi.

Quanto à tubulação que liga o gaseificador ao motor, Barthelemy (1981) recomenda tubos de aço de 2,5 a 3,0 mm de espessura. O diâmetro da tubulação é indicado segundo a Tab. 4-4. A experiência resultante do trabalho deste trabalho indica que pode-se utilizar tubulações de diâmetro um pouco menor do que o indicado.

Tabela 4-4: Diâmetro da tubulação para o gás pobre (Barthelemy, 1981).

	Do gaseificador ao sistema de resfriamento	Do resfriamento ao sistema de filtragem	Da filtragem ao misturador gás/ar
a) Motores de 25 a 45 CV	70 mm	60 mm	54 mm
b) Motores de 45 a 70 CV	80 mm	70 mm	60 mm
c) Motores de 70 a 100 CV	102 mm	89 mm	70 mm

² Ver a seguir em: Impactos Ambientais.

³ “Anti-knock index” ou índice antidetonante, representa a média entre o resultado de dois métodos de medição de octanagem: o método do motor e o método de pesquisa.

⁴ A composição deste gás era: 19,6% CO; 0,0 CH₄; 19,0 H₂; 14,9 CO₂; 46,5 N₂ (FOSSUM et al., 2001).

4.4.2 Fabricantes de Pequenas Unidades de Gaseificação para Aquecimento e Geração de Vapor no Mundo

Entre unidades de pequenas e médias escala a Ahlstrom instalou, junto a pequenas caldeiras de aquecimento distrital na Suécia e na Dinamarca, cerca de nove unidades de gaseificadores BIONEER tipo contracorrente desde 1985 a meados de 1995, todas ainda em operação. O objetivo era diminuir o consumo de óleo combustível dessas unidades, substituindo parte dele pelo gás de gaseificação, em queimadores paralelos (www.condens.fi).

A Chiptec Wood Energy Systems, dos Estados Unidos, fornece gaseificadores concorrentes, desde 1986, tendo vendido 125 instalações na América do Norte. Pode ser alimentado com diversos materiais, como chips de madeira, resíduos agrícolas, resíduo de papel, em ampla faixa de teor de umidade (6 - 55 %). Este gaseificador difere dos tradicionais pelo fato do material entrar numa câmara refratária onde é pirolizado, seguindo os gases diretamente ao queimador da caldeira (www.chiptec.com).

A PRM Energy Systems, dos Estados Unidos, desenvolveu um gaseificador contracorrente de 36 ton/dia. Instalou dezesseis deles, nos Estados Unidos, Malásia, Costa Rica e Itália. O gás é usado principalmente em caldeiras de baixa pressão, para processos de secagem ou que se utilizem de vapor a baixa pressão, com a produção de arroz parbulhizado. Utiliza os mais diversos tipos de resíduos como combustível: casca de arroz, ramas de arroz, serragem, TDF (tire Derived Fuel) e MSW (Municipal Solid Waste Derived Fuel), capim, coque de petróleo, casca de amendoim, etc. As unidades tem as mais diversas capacidades, entre 1,9 MW térmicos e 63 MW térmicos. Na Itália foi instalada em 2002 uma unidade funcionando com grupos moto geradores Guascos S. A. of Spain, gerando 3,8 MW elétricos (www.primenergy.com).

A Waterwide International Ltda iniciou a produção do intitulado Waterwide Close Coupled Gasifier, gaseificador concorrente, em meados de 1970 na Nova Zelândia. Trata-se de uma unidade compacta com combustão controlada em duas câmaras e uma terceira que gera um gás livre de odor e de resíduos. Utilizado para secagem de cocos, o gás é queimado diretamente dentro dos tubos trocadores de calor e para gerar vapor, é queimado diretamente na caldeira. Estima-se em 600 unidades instaladas em muitos países, como Indonésia e Malásia, muitos construídos sob licença por outros fabricantes (Knoef, 2005).

4.4.3 Fabricantes de Pequenas Unidades de Gaseificação para Geração de Energia Elétrica no Mundo

A Martezo, francesa, tem desenvolvido e comercializado gaseificadores concorrentes por 40 anos. Dispõe de vários modelos, de 70 a 450 kW elétricos, sendo que o material recomendado para gaseificar é chips de madeira, com dimensões entre 4 e 10 cm e umidade abaixo de 20 %. Também o teor de cinzas, base seca não pode ser superior a 10 %. Reportam a existência de mais de 25 plantas instaladas em países em desenvolvimento, porém na França só há duas plantas em operação gerando eletricidade, uma em Cavignac, gerando 100 kW elétricos, que entrou em funcionamento em 1983, com mais de 44000 horas de operação e outra em Montlieu La Garde, gerando 200 kW elétricos, tendo entrado em operação em 1987, com mais de 7000 horas de operação (www.martezo.fr).

A Fluidyne Gasification, da Nova Zelândia iniciou com gaseificação em 1976. Desde então vários sistemas de gaseificação concorrente para geração de energia elétrica foram instalados em todo o mundo. Em setembro de 2000, a Fluidyne comissionou seu primeiro gaseificador de grande escala para testes no Canadá, completados em setembro de 2003. Em abril de 2004 um novo modelo (MKII Mega Class) entrou em operação. Consumindo 2 ton/h gera 2 MW elétricos. Os moto-geradores utilizam motores ICE (www.fluidynenz.250x.com).

Uma empresa incubada desde 2001 na Université Catholique de Louvain na Bélgica, a Xylowatt AS tem dois projetos contratados para produção de energia elétrica e térmica em ciclo combinado via gaseificadores concorrentes, em módulos com produção de 350 kW elétricos e 600 kW térmicos (www.xylowatt.com).

A biomass Engineering Ltda da Inglaterra trabalha com gaseificadores concorrentes de pequena capacidade desde 1995. Unidades entre 55 a 75 kW elétricos estão em desenvolvimento operando com motores diesel modificados. Utilizando principalmente chips de madeira, pode operar com resíduos diversos também. Uma unidade de 250 kW elétricos está em construção em Rainford, Inglaterra (www.biomass.uk.com).

Alguns fabricantes operam gaseificadores contracorrente, como a Condens Oy, na Finlândia. Fundada em 1987, desenvolveu um gaseificador contracorrente chamado Novel junto com a VTT Energy. A primeira instalação comercial é a de Kokemaki, com capacidade 1836 kW elétricos e 4300 kW térmicos para aquecimento distrital, trabalhando com madeira. A energia elétrica é gerada por três motores JMS 316 (www.condens.fi).

A PRM Energy Systems junto com a Guascor construiu gaseificador contracorrente de 4,2 MW elétricos em Rosano, Itália (www.primenergy.com)

A Exus Energy, irlandesa, estabelecida em 1995, adaptou com sucesso a tecnologia de gaseificação concorrente de madeira desenvolvida pelo Swedish National Machinery Testing Institute em um sistema de gaseificação CHP (Combined Heat and Power) totalmente automático. Fornecendo 130 kW elétricos, sua viabilidade comercial está sendo avaliada (Knoef, 2005).

Unidades de gaseificação multi estagiadas (duas ou mais zonas separadas de combustão, pirólise e/ou gaseificação) também existem instaladas pela Europa, Japão e Índia. O grupo de gaseificação da Technical University of Denmark (DTU), na Dinamarca, vem desenvolvendo gaseificadores de dois estágios de 75 kW térmicos, denominados

gaseificadores Viking. Em uma rosca sem fim o material é secado e pirolizado, sendo depois conduzido a um gaseificador, passando por uma região de oxidação parcial com ar. Sua planta piloto já operou por mais de 2200 horas, e está comercializando-a em conjunto com a COWI A/S (www.cowi.dk).

A TK Energy A/S projetou construiu e testou um gaseificador de três estágios com sistema de limpeza de gás a seco. Nesta concepção as zonas de pirólise, oxidação e combustão são separadas de forma a otimizar cada etapa. Similar ao sistema desenvolvido pelo DTU, porém sem partes móveis. Vapor é utilizado como agente gaseificador. O gás é praticamente livre de alcatrão, sendo a seção de limpeza muito simples, com ciclone, trocador de calor de resfriamento e filtros manga. Vários projetos estão em implantação, como um em Gjol, Dinamarca, planta CHP de 2,3 MW elétricos (www.tke.dk).

D.M. 2 Verwertungstechnology Dr. Mühlen GmbH & Co. KG na Alemanha desenvolveu um gaseificador atmosférico estagiado de 1MW térmicos. Utilizando vapor, produz um gás de alto teor de hidrogênio. A planta piloto está instalada em Herten e consiste de quatro reatores em série, um primeiro para aquecer um material (alumina) que transporta calor, aquecido com os gases de combustão do carvão do quarto reator, este material segue ao segundo reator onde está a biomassa para pirolizar com vapor e gases do terceiro reator que esta gaseificando com vapor. Todos os reatores são de leito movente, com a biomassa sendo transportada entre eles pela alumina em alta temperatura (Knoeef, 2005).

A AHT, também alemã, desenvolveu um sistema contracorrente com duas regiões de oxidação. Utiliza ar e vapor como agentes e o gás são lavados. Oito unidades estão em funcionamento na Alemanha, Áustria, Dinamarca e Bélgica (Knoeef, 2005).

Gaseificadores de topo aberto para pequenas unidades geradoras estão em funcionamento a muito tempo na China e Índia, utilizando principalmente casca de arroz. O Indian Institute of Science de Bangalore, Índia, desenvolveu um equipamento para chips de madeira, tendo sido licenciada para vários fabricantes no mundo, como a Xylowatt S.A. e o IPT no Brasil. O laboratório do prof. Mukunda desenvolveu várias plantas de 20 a 500 kW elétricos. A Bio Synergi, da Dinamarca montou em 2003 um gaseificador de topo aberto de 175 kW térmicos para aquecimento distrital de Graested, Dinamarca, com geração de 75 kW elétricos, alimentado com chips de madeira, com 45-50 % de umidade, base úmida, porém secos em tambor rotativo aquecido com os gases de exaustão do motor de combustão (Knoeef, 2005).

4.4.4 Sistema Combinado com Gaseificador Integrado e Sistema com turbina a gás e vapor

Em plantas de potência que operam com carvão, uma das formas de reduzir NO_x e SO_2 consiste em realizar a combustão em um leito fluidizado. Há gaseificadores que podem operar a pressões elevadas, até 35 bar, e com temperaturas de saída de 540 °C a 1100°C, sendo que este gás deve ser resfriado para ser purificado e para fins de limpeza. Um sistema de potência combinado, como esquematizado na Fig. 4-30, pode recuperar esta energia rejeitada para fins de resfriamento do gás, bem como aproveitar o nível de pressão no qual o gás é obtido para enviá-lo para a câmara de combustão de uma turbina a gás.

Neste sistema o gás deixa o gaseificador perto de 540 °C e 20 bar, transfere calor no recuperador de calor, saindo no estado 2, sendo ainda resfriado até 3 até uma temperatura conveniente para ser limpo e purificado (3-4). A seguir o gás é reaquecido (4-5), sendo então enviado para a câmara de combustão da turbina a gás onde será misturado com o ar proveniente do compressor. Os gases de combustão saem da câmara de combustão perto de 980 °C, são expandidos na turbina a gás deixando-a 520 °C. Os gases de escape da turbina a gás passam na caldeira de recuperação do ciclo de vapor, indo posteriormente para a chaminé a 125 °C.

O compressor recebe ar ambiente em 9, com 15 °C, comprimindo-o até atingir aproximadamente 315 °C. O compressor tem um duplo papel: fornecer ar para a câmara de combustão (10) e para o gaseificador (11). O ar enviado para o gaseificador é inicialmente resfriado no aquecedor de água do ciclo de vapor (11-12 e 19 -20) e, em seguida, comprimido em um compressor "booster" até a pressão de entrada no gaseificador. O gaseificador é projetado para gerar seu próprio vapor, a partir da água de alimentação (14). O carvão que alimenta o gaseificador (15) reage com a mistura água-vapor para produzir o gás pobre (1).

O ciclo de vapor é convencional. Vapor superaquecido a 20 bar e 480 °C é gerado na caldeira de recuperação (16), é expandido na turbina a vapor, sendo enviado para o condensador em 17. O condensado é bombeado para o aquecedor de água de alimentação (19), onde há transferência de calor do ar de alimentação do gaseificador, e para a caldeira de recuperação (20). O sistema descrito apresenta uma eficiência global de 34,3% (IPT, 1996).

No Brasil o interesse no emprego deste tipo de sistema está concentrado no emprego de bagaço de cana como combustível a ser gaseificado. Além disto, encontra-se em desenvolvimento pela CHESF o projeto de um sistema combinado para geração de eletricidade (25-30 MW), que deverá consumir "chips" de madeira. Sua operação comercial está prevista para data próxima do ano 2000 (Fernandes e Coelho, 1996).

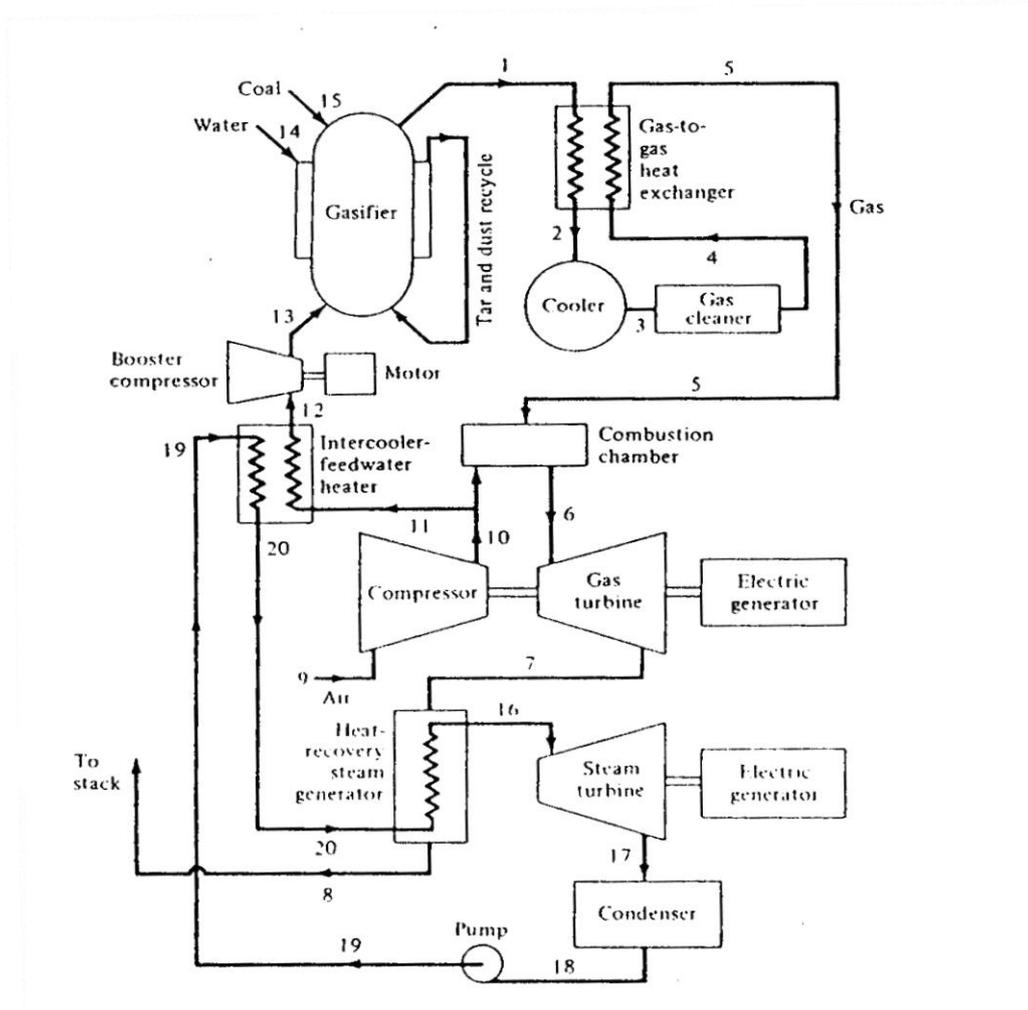


Figura 4-28: Sistema Combinado de Potência com Gaseificador (El-Wakil, 1984).

4.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA

As paredes das células da biomassa de uma maneira geral são formadas por microfibrilas de celulose envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina. Estão presentes ainda alguns lipídeos e hidrocarbonetos (terpenos) que são solúveis em éter e vários tipos de compostos fenólicos, carboidratos e proteínas, os quais podem ser solúveis em benzeno, álcool ou água (Shafizadeh, 1982).

A celulose é uma macromolécula composta de unidades de β (1-4)-D-glucopiranosose unidas linearmente e é sempre a mesma para todos os tipos de biomassa, exceto em grau de polimerização (Fig. 4-32). Entretanto, a natureza da hemicelulose e da lignina pode variar. O agregado das cadeias lineares das macromoléculas de celulose forma uma estrutura cristalina altamente inerte e inacessível a reagentes químicos. Consequentemente as moléculas de celulose são muito difíceis de serem hidrolisadas por ácidos ou enzimas. Em contraste as hemiceluloses são amorfas, possuem baixo grau de polimerização e podem ser hidrolisadas em condições brandas. A lignina é amorfa e formada por compostos fenólicos de alta massa molecular ligados aleatoriamente (Shafizadeh, 1982).

As propriedades pirolíticas da biomassa são controladas pela composição química de seus principais componentes: celulose, hemiceluloses, lignina e outros componentes presentes em menor quantidade como extratos e materiais inorgânicos. A pirólise ocorre através de uma série de reações complexas que dão origem a uma grande variedade de produtos (Shafizadeh, 1982).

A pirólise da celulose a temperaturas menores que 300 °C causa diminuição da massa molecular, produção de água, dióxido de carbono, monóxido de carbono e carvão. Com aquecimento a temperaturas maiores (300-500 °C) a molécula é despolimerizada rapidamente a unidades de glucose anidra que reagem posteriormente para formar alcatrão. A temperatura maior que 500 °C as unidades de glucose anidras sofrem uma série de reações que levam a uma mistura de produtos voláteis e gasosos de baixa massa molecular (Shafizadeh, 1982).

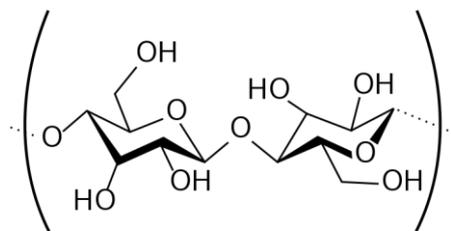


Figura 4-29: Estrutura de uma unidade de celulose.

4.5.1 O Processo de pirólise:

Independentemente do tipo de matéria-prima empregada, os processos de pirólise dividem-se em dois grandes grupos, de acordo com velocidade de aquecimento utilizada:

- Pirólise lenta
- Pirólise rápida

A pirólise lenta, ou convencional e também conhecida como carbonização, tem como objetivo maximizar a produção de carvão vegetal em detrimento dos produtos líquidos e gasosos.

A pirólise rápida (da qual existem várias versões) é dirigida à obtenção principalmente de gases e líquidos.

A pirólise rápida também é conhecida pelos nomes de *Flash* ou *Ultra*.

Na Tab. 4-5 apresentam-se os principais parâmetros dos distintos processos de pirólise.

Tabela 4-5: Parâmetros operacionais dos processos de pirólise.

	Convencional	Rápida	Flash
Temperatura de Operação (°C)	300 - 700	600 - 1000	800 - 1000
Taxa de Aquecimento (°C/s)	0,1 - 1	10 - 200	≥ 1000
Tempo de residência do sólido (s)	600 - 6000	0,5 - 5	< 0,5
Tamanho da Partícula (mm)	5 - 50	< 1	< 0,5

Etapas da decomposição térmica da biomassa.

Quando a madeira é pirolisada à baixa velocidade de aquecimento, pode se distinguir a seguinte seqüência de fenômenos:

- A 160 °C aproximadamente toma lugar a eliminação quase total da umidade, que tem um máximo a 130 °C;
- Entre 200 e 280 °C decompõem-se a maior parte das hemiceluloses, dando predominantemente produtos voláteis (CO, CO₂ e vapores condensáveis).
- Na faixa de 280 - a 500 °C, a celulose que já experimentou algumas transformações químicas, decompõe-se a uma velocidade maior atingindo o máximo em torno dos 320 °C. Os produtos de decomposição são principalmente vapores condensáveis. Neste intervalo de temperatura, a lignina, que sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo -OCH₃) começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis a temperaturas superiores a 320 °C.

A primeira e segunda etapas são endotérmicas e a terceira é exotérmica. Nesta última etapa não é preciso aquecimento exterior adicional e a temperatura eleva-se até alcançar uma estabilidade na faixa de 400 e 450 °C. Ganesh,1910, fez a seguinte divisão:

- Zona I (Umidade) < 473 K
- Zona II (Hemiceluloses) = 473 - 553 K
- Zona III (Hemiceluloses) = 553 - 593 K
- Zona IV (Celulose) = 593 - 773 K
- Zona V (Lignina) > 773 K

Variáveis do processo de pirólise:

Partindo de um tamanho de partícula para a biomassa, podem-se identificar três dos mais importantes fatores em qualquer processo de pirólise:

- Tempo de residência do sólido a ser pirolisado, assim como de seus produtos de decomposição.
- Velocidade de aquecimento
- Temperatura final do processo.

Na Fig. 4-31 apresenta-se um esquema que ilustra o anterior:

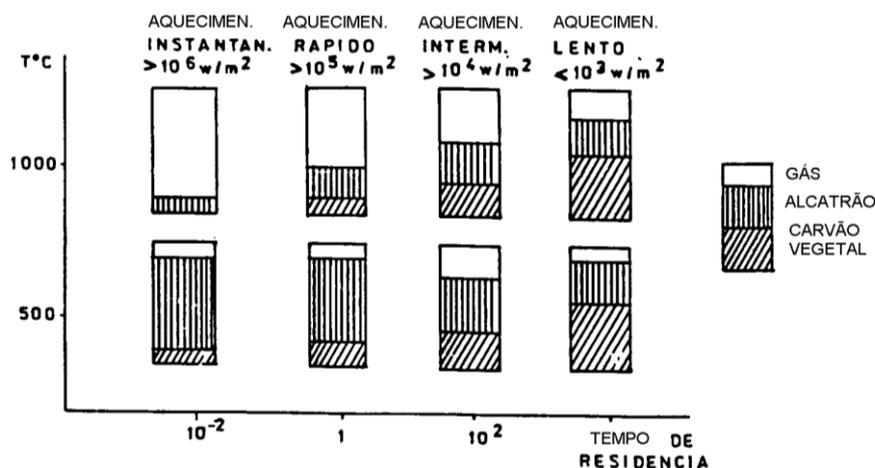


Figura 4-30: Fatores que influenciam o processo de pirólise. Distribuição dos produtos de pirólise em função da velocidade de aquecimento, tempo de residência e temperatura final.

Observa-se que temperaturas finais menores (aproximadamente 500°C como máximo) e baixas velocidades de processo são apropriadas para a obtenção de carvão vegetal. Nestas condições, a produção de gás estará limitada e as vezes minimizada. A produção de alcatrão, na pirólise a baixa temperatura é favorecido para altas velocidades de aquecimento e tempos de residência muito baixos. Na faixa de temperaturas finais (700-900 °C) predominam os gases não condensáveis, a velocidades de aquecimento muito altas e baixos tempos de residência.

Como pode ser observado, uma vez que são obtidos os produtos Primários as condições de temperatura e tempo de residência predominante são as variáveis que determinam as características dos produtos finais. Antes de continuar é conveniente fazer uma classificação mais detalhada dos processos de pirólise de acordo com as suas condições de operação:

- Pirólise convencional: é realizada, geralmente, à pressão atmosférica e temperaturas finais máximas de 500 °C, com taxas de aquecimento baixas (0,1-1 °C/s) e tempos de residência grandes Normalmente são tratados pedaços maiores de biomassa.
- Pirólise rápida: as condições de operação são variadas, caracterizando-se por uma alta velocidade de aquecimento (10-200 °C/s), um tempo de residência de 0,5-5 segundos e tratamento de partículas de tamanho pequenos (< 1mm)
- Pirólise flash: do mesmo modo que a pirólise rápida as condições de pressão são variáveis e a faixa de temperatura de trabalho é mais restrita (800 - 1000 °C) e tempos de residência muito baixos (<0,5 segundos) São tratados partículas na forma de pó.

Distribuição dos produtos da pirólise

As proporções relativas dos diferentes produtos obtidos em qualquer processo de pirólise estão estreitamente vinculados com as condições nas quais efetua-se a transformação e com as características químicas e físicas da matéria-prima. Devido a este fato deve-se levar em conta diversos fatores relativos ao sólido (biomassa) e também aos produtos obtidos

- Fatores que afetam o sólido a ser pirolisar
 - Composição química
 - Temperatura
 - Tamanho de Partícula
 - Impurezas e Catalisadores
 - Teor de Umidade
 - Tempo de Residência
- Fatores relativos aos produtos de pirólise
 - Composição
 - Temperatura
 - Tempo de Residência
 - Pressão.

Composição

Pode-se observar que biomassa como a madeira, o bagaço de cana de açúcar e a palha de cana os quais tem altos conteúdos de celulose volatilizam-se em maior velocidade e produzem menores quantidades de carvão. As biomassas com alto conteúdo de lignina como a noz de coco, tem um rendimento superior de carvão vegetal. A seguinte Tab. 4-6 citada por Raveendran et al. apresenta os rendimentos em produtos voláteis e carvão vegetal na pirólise dos componentes da biomassa.

Tabela 4-6: Rendimentos de Carvão e Voláteis para os diferentes componentes da biomassa em % em peso

Componente	Voláteis	Carvão Vegetal
Celulose	97,54	2,46
Lignina	59,37	40,63
Hemicelulose	68,04	31,96

Temperatura no reator e tamanho de partícula:

Estes dois fatores juntos determinam a temperatura de reação em cada ponto do sólido. Com partículas de diâmetro superior a 10 mm, sempre haverá aumento não desprezível de resistência para a transmissão de calor e para a elevação da temperatura. Como resultado disto, as partículas grandes pirolisam-se abaixo de 400°C (pirólise lenta). Para que as partículas possam ter em seu interior altas temperaturas, é necessário que tenham dimensões muito reduzidas. De fato este fator (tamanho de partícula) define se a biomassa pode ser submetida ou não à pirólise rápida. Evidentemente, o Tamanho da Partícula também afeta o rendimento do carvão: quanto maior for a Partícula, maior será o tempo de Residência dos voláteis dentro da zona de calor e em consequência ocorrerão reações secundárias de polimerização e posterior carbonização, o que contribui para elevar o rendimento de carvão vegetal.

Tempo de residência e temperatura.

Todas as investigações sobre termo-conversão em geral e pirólise em particular assinalam o fator tempo de residência como o mais importante em relação a distribuição e características dos produtos obtidos. Isto é válido tanto para o sólido inicial como para o material carbonáceo resultante e os produtos voláteis formados. Uma combinação de altos tempos de residência e temperaturas não tão altas, como acontece na gaseificação, conduz a uma progressiva grafitação do carvão obtido, diminuindo sua relação H/C (hidrogênio/carbono) e fazendo este menos reativo perante à gaseificação. Pequenos tempos de residência como os empregados na pirólise rápida, não permitem a efetivação das reações secundárias, o que em geral produz aumentos no rendimento de carvão ou aumento em viscosidade da fração de alcatrão.

O tempo de residência e a temperatura no reator determinam os resultados do processo de pirólise.

Quando se quer obter altos rendimentos de alcatrão recomendam-se pequenos tempos de residência. Se os gases não condensáveis são o objetivo principal, então o adequado é aumentar o tempo de residência, fixando temperaturas suficientemente altas que permitam o craqueamento do alcatrão e sua conversão em gases não condensáveis. Para aumentar os rendimentos de carvão, a receita é aumentar o tempo de residência em temperaturas baixas, para permitir que as reações secundárias de polimerização do alcatrão aumentem a quantidade de material carbonáceo.

Impurezas, cinzas, catalisadores.

Além dos principais componentes, a biomassa contém Umidade, substâncias extratíveis e cinzas, assim como eventuais impurezas de natureza inorgânica (por exemplo, terra). A presença de água na matéria-prima não permite que o sólido alcance temperaturas altas e cria as condições propícias para que o alcatrão inicialmente formado permaneça em estreito contato com a biomassa carbonizada, polimerizando-se e carbonizando-se. Deste modo aumenta-se o rendimento de carvão. A presença de vapor de água, em altas temperaturas, conduz à gaseificação do carvão vegetal. O papel das cinzas é mais complexo, embora tenham um notável efeito sobre o processo da pirólise.

Ganesh et al. (1994) estabeleceram que a desmineralização da biomassa conduz a um aumento da formação de voláteis, assim como da velocidade de decomposição e da temperatura inicial de decomposição. Além disso, sugere que este aumento é proporcional ao conteúdo de cinzas da biomassa. A desmineralização (eliminação de cinzas) provoca um aumento da área superficial do carvão vegetal. Os catalisadores (básicos e ácidos) tendem à aumentar a geração de gases. De modo similar comportam-se as impurezas (terra) presentes.

Fatores relativos ao gás e voláteis de pirólise.

A composição da atmosfera gasosa na qual se originam os produtos voláteis da pirólise, encontram-se estreitamente ligados com a natureza e rendimento dos mesmos. Como no caso já visto da pirólise de celulose em presença de ar ou de N₂, os gases emanados durante a decomposição térmica dos materiais lignocelulosicos, é afetada em maior parte por atmosferas reativas (presença de O₂) de tal forma que possa provocar a combustão parcial dos voláteis formados e

acelerar as reações de craqueamento em fase gasosa. A presença de ar dilui os gases não condensáveis com N_2 e diminui seu valor calórico.

O vapor de água e o dióxido de carbono, a temperaturas suficientemente altas, gaseificam o carvão vegetal e deslocam o equilíbrio da reação de formação de gás de água. A pressão também provoca mudanças na distribuição dos produtos da pirólise. Assim a utilização de baixa pressão conduz a maiores rendimentos de alcatrão, em detrimento do carvão vegetal e o gás. Embora um aumento de pressão dirija o processo para a produção de carvão vegetal. Este efeito da pressão encontra-se grandemente relacionado com o aumento ou diminuição dos tempos de residência dos produtos voláteis nas zonas de reação.

Outro fator deve ser levado em conta é a temperatura. Uma combinação de tempos de residência e temperaturas no reator são os fatores que determinam a distribuição de produtos na fase final da pirólise e na gaseificação. Para craquear as substâncias orgânicas que compõem o alcatrão, utilizam-se altas temperaturas ($\approx 900\text{ }^\circ\text{C}$) e altos tempos de residência. Quando se quer obter altos rendimentos de alcatrão é conveniente remover e resfriar os voláteis o mais rápido possível. Para maximizar a obtenção de gás, os voláteis devem ter um tempo de residência de modo que possa efetivar-se seu craqueamento em temperaturas altas. Se o produto principal é o carvão vegetal é necessário trabalhar tanto com altos tempos de residência de voláteis e de biomassa sólida, como em temperaturas entre 300 e $500\text{ }^\circ\text{C}$ e preferencialmente com matéria-prima de alta umidade. A presença de água na matéria-prima não permite que o sólido alcance temperaturas altas já que sua evaporação diminui a temperatura do sólido. Muitos trabalhos também têm sido realizados na tentativa de classificar a grande quantidade de compostos presentes no alcatrão e seu uso como combustível em motores em substituição ao diesel.

Um grande problema relacionado à quantificação e classificação dos alcatrões é que vários métodos diferentes são utilizados pelos pesquisadores. A diversidade de métodos é uma grande barreira na comparação de dados e no desenvolvimento e comercialização dessa tecnologia. Quando se busca trabalhos sobre alcatrão na literatura duas linhas distintas de pesquisas são encontradas, uma relacionada à caracterização e aplicação do líquido obtido em processos de pirólise e outra relacionada à destruição e eliminação do alcatrão presente nos processos de gaseificação. Geralmente os líquidos são caracterizados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS) e os resultados são comparados a uma biblioteca de padrões. Outras caracterizações também têm sido realizadas, como por exemplo, medidas de pH, viscosidade, quantidade de água, espectroscopia de infravermelho, etc. Para a separação e extração do óleo são utilizados vários solventes como diclorometano, 2-propanol, metanol, etc.

4.5.2 Produção de líquidos e suas características

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a produção de líquidos a partir dos mais diversos resíduos: biomassa em geral (madeira e resíduos, resíduos agro-florestais, polímeros em geral (pneus, termoplásticos, termofixos, resíduos da reciclagem de automóveis incluindo tecidos, etc.), resíduos sólidos urbanos e também tem-se estudado a co-pirólise de biomassa com resíduos poliméricos para aumentar o conteúdo energético dos produtos.

Muitos tipos de configurações de reatores têm sido desenvolvidos para a tecnologia de pirólise rápida com o objetivo de produzir líquidos com altos rendimentos para uso como combustível em caldeiras, motores, turbinas e como fonte de insumos químicos.

A pirólise rápida é um processo a alta temperatura onde a matéria prima é aquecida na ausência de ar, vaporiza e condensa como um líquido marrom escuro que possui aproximadamente metade do valor da capacidade calorífica de um óleo combustível convencional proveniente do petróleo (Bridgwater e Peacocke, 2000).

As principais características de um processo de pirólise rápida são: alta taxa de aquecimento, que requer partículas de biomassa finamente divididas, controle cuidadoso da temperatura ao redor de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriamento rápido da fase vapor para obtenção do óleo. O rendimento de óleo é maior que 80% em relação à massa de biomassa seca. São produzidos ainda carvão e gases. Os gases podem ser utilizados nos processos, eliminando-se os resíduos gasosos (Bridgwater e Peacocke, 2000).

O óleo produzido na pirólise é sensível a temperaturas elevadas, não podendo ser destilado. Sua capacidade calorífica é aproximadamente 17 MJ/kg , enquanto que a do óleo combustível convencional está na faixa de $42-44\text{ MJ/kg}$ (Bridgwater e Peacocke, 2000).

A coleta dos líquidos tem sido a maior dificuldade operacional na pirólise rápida devido à natureza do líquido que é produzido principalmente como um aerossol ao invés de vapor. Sistemas para precipitação eletrostática têm sido considerados os mais eficientes (Bridgwater e Peacocke, 2000).

Os óleos gerados nos processos de pirólise são conhecidos por vários nomes, inclusive como bio-óleo. É geralmente um produto marrom escuro com um cheiro característico de fumaça. As propriedades físicas destes bio-óleos são descritas em várias publicações e são resultado da composição química do óleo, que apresentam diferença significativa quando comparadas a óleos derivados de petróleo. Os bio-óleos são misturas multicomponentes de diferentes tamanhos de moléculas derivadas inicialmente das reações de despolimerização e fragmentação dos três blocos constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina. Na tabela 10 são comparados dados básicos das propriedades de um bio-

óleo produzido a partir da pirólise de madeira com os de um óleo convencional obtido do petróleo (Czernik e Bridgwater, 2004).

Tabela 4-7: Propriedades do óleo da pirólise de madeira e de óleo pesado de petróleo (Czernik e Bridgwater, 2004).

Propriedade	Bio-óleo	Óleo combustível
Umidade, % massa	15-30	0,1
pH	2,5	-
Gravidade específica	1,2	0,94
Composição elementar, % massa		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Cinza	0-0,2	0,1
Poder calorífico superior, MJ/kg	16-19	40
Viscosidade (50 °C), cP	40-100	180
Sólidos, % massa	0,2-1	1
Resíduo de destilação, % massa	> 50	1

As propriedades físicas e químicas do líquido proveniente da pirólise de biomassa são significativamente diferentes das propriedades dos combustíveis baseados em petróleo. O combustível leve consiste basicamente de poliolefinas saturadas e hidrocarbonetos aromáticos contendo de 9 a 25 carbonos (C9-C25) que são imiscíveis com os líquidos da pirólise altamente polares. Os líquidos provenientes da pirólise são ácidos, instáveis e viscosos que contêm sólidos e uma grande quantidade de produtos dissolvidos na água. Com relação ao número de cetano, que é um parâmetro importante relacionado com as propriedades de ignição de óleo combustível quando este é injetado numa câmara de combustão de um motor diesel, o valor previsto para um líquido de pirólise situa-se entre 13-14 segundo o teste de qualidade (IQT) realizado pela CANMET, Canadá. O número de cetano típico para o óleo diesel é 48. O ensaio IQT está correlacionado a norma ASTM D613 (Chiaramonti et al., 2007).

Uma das diferenças mais significativas de composição entre um bio-óleo e um óleo proveniente de petróleo está no conteúdo de oxigênio. O oxigênio está presente na maioria dos mais de 300 compostos que já foram identificados no bio-óleo. A distribuição destes compostos depende principalmente do tipo de biomassa e da severidade do processo (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento). Aumentando-se a severidade do processo de pirólise verifica-se uma redução no rendimento dos líquidos orgânicos devido ao craqueamento dos vapores e da formação de gases, deixando os líquidos com menos oxigênio. O componente mais abundante do bio-óleo é água. Outros grupos identificados em maior quantidade são hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos. A maioria dos compostos fenólicos está presente na forma de oligômeros com massa molecular na faixa de 900 a 2500 g/mol. O alto conteúdo de oxigênio resulta na baixa densidade energética (poder calorífico) menor que a dos óleos derivados do petróleo e na imiscibilidade com hidrocarbonetos (Czernik e Bridgwater, 2004).

A água presente no bio-óleo é originada da umidade presente na matéria prima e como produto de reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise. Portanto, a quantidade de água depende da matéria prima e das condições do processo. Na concentração entre 15-30 % a água geralmente é miscível com componentes oligoméricos derivados da lignina por causa do efeito solubilizante de outros compostos polares hidrofílicos como ácidos de baixa massa molecular, álcoois, hidroxialdeídos e cetonas, originados principalmente da decomposição de carboidratos. A presença de água pode ser considerada tanto positiva como negativa nas propriedades do óleo. Ela diminui o poder calorífico, mas por outro lado reduz a viscosidade do óleo (Czernik e Bridgwater, 2004).

Devido a sua composição química o bio-óleo apresenta uma ampla faixa de temperatura de ebulição. Além de água e componentes orgânicos voláteis, o óleo derivado da pirólise de biomassa contém uma quantidade significativa de material não volátil, como açúcares e produtos fenólicos oligoméricos. O aquecimento lento durante a destilação leva a polimerização de alguns componentes reativos, consequentemente o óleo entra em ebulição abaixo de 100 °C, mas a ebulição termina a 250-280 °C. O resíduo é de 35-50 % do material inicial, portanto o bio-óleo não pode ser utilizado para aplicações que necessitem completa evaporação antes da combustão.

A viscosidade pode variar numa faixa de 35 a 1000 cP a 40 °C, dependendo da matéria prima e das condições do processo e principalmente da eficiência do método de coleta. Pode-se diminuir a viscosidade acrescentando-se metanol ou acetona. Quando se armazena ou manipula-se o bio-óleo verifica-se um aumento da viscosidade com o tempo e acredita-se que esse aumento é resultado de reações químicas entre os vários compostos presentes que leva a formação de moléculas maiores. Existem inclusive evidências de reação com o oxigênio do ar.

Os bio-óleos contêm significativo teor de ácidos orgânicos, principalmente ácido acético e ácido fórmico, que resulta num pH entre 2-3. Por essa razão o óleo é corrosivo para os materiais de construção usuais como aço carbono e

alumínio. A corrosão é maior ainda a altas temperaturas e na presença de água. Materiais de aço inox não são afetados pelo alcatrão e algumas poliolefinas também podem ser utilizadas para peças quando as circunstâncias permitirem.

Estas propriedades têm um importante impacto no comportamento do alcatrão durante a combustão e consequentemente nas aplicações para produção de energia em equipamentos padrão. Os bio-óleos são combustíveis, mas não são inflamáveis por causa da grande quantidade de compostos não voláteis presentes, requerendo uma significativa quantidade de energia para entrar em ignição, mas uma vez que isso aconteça, a queima é estável e auto se sustenta (Czernik e Bridgwater, 2004).

Muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de caracterizar o comportamento termoquímico da biomassa proveniente de diferentes tipos de resíduos. Quando o interesse está na fração líquida, tem havido um esforço para se criar uma metodologia capaz de tornar o alcatrão comparável, seja na forma de coleta ou de obtenção, como na melhor maneira de caracterizar os compostos presentes. A literatura mostra uma evolução de técnicas e metodologias até o estabelecimento de um protocolo em 2005. CEN/BT/TF 143, Biomass Gasification – Tar and Particles in Product Gases – Sampling and Analysis, CEN, Brussels, 2005, p. 42. Em 2009 foi criada a norma ASTM D7544 com especificações para o óleo de pirólise considerado como biocombustível.

A composição dos produtos obtidos na fase volátil indicou dependência característica com a temperatura, para a faixa de temperatura utilizada (Fig. 4-33).

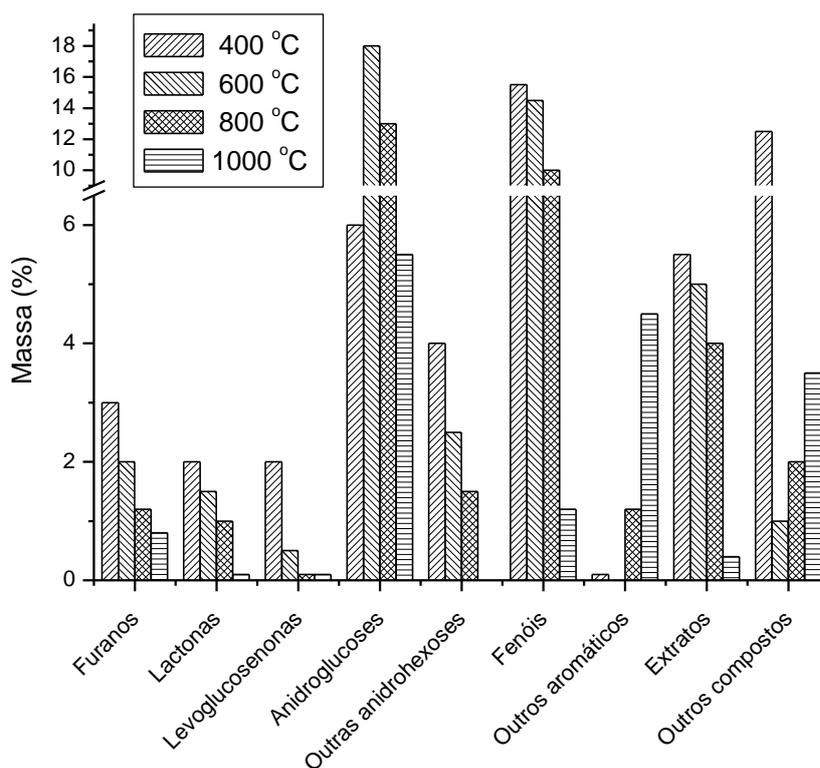


Figura 4-31: Composição relativa dos principais produtos da pirólise de madeira (adaptado de Alén *et al.*, 1996).

Brage *et al.* (1996) utilizaram um reator de leito fixo para avaliar as correlações entre a quantidade total de alcatrão, a distribuição química de seus principais constituintes e três compostos formados por C₂ (etano, eteno e etino) obtidos da pirólise de madeira. Eles encontraram uma relação muito próxima dos constituintes do alcatrão com compostos C₂ na faixa de temperatura do reator (entre 700-900 °C). A análise dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Algumas relações características entre compostos como naftalenos/indenos, fenóis/aromáticos e compostos saturados/insaturados foram identificadas. A maioria dos compostos foi identificada e quantificada em três temperaturas (Tab. 4-8). Foram realizados fracionamentos do alcatrão antes da análise.

Oesch *et al.* (1996) descrevem uma metodologia de coleta e análise dos alcatrões gerados num processo de gaseificação em leito fluidizado pressurizado. Vários tipos de biomassa derivadas de madeira e carvão foram utilizados. O melhor método de coleta de alcatrão testado baseou-se em uma condensação controlada a 150 °C. O alcatrão foi condensado nas paredes de um tubo com um filtro de quartzo, mantidos nesta temperatura e posteriormente dissolvido em diclorometano. Algum material gasoso mais denso capaz de passar por esse dispositivo foi coletado num sistema de

garrafas com borbulhadores montado no final do equipamento de amostragem, depois de passar por uma série de quatro condensadores mantidos num banho de gelo e água.

Tabela 4-8: Efeito da temperatura na distribuição dos principais componentes do alcatrão obtido na gaseificação de madeira seca (g kg^{-1}) (Brage *et al.*, 1996).

Amostra	700 °C	800 °C	900 °C
Fenol	1,069	0,941	0,753
<i>o</i> -cresol	0,929	0,917	0,300
<i>m</i> -cresol	1,140	0,917	0,503
<i>p</i> -cresol	0,739	0,545	0,276
2,5-Xilenol	0,340	0,303	0,137
3,4-Xilenol	0,260	0,184.	0,077
2,6-Xilenol	0,260	n.d.	0,174
<i>o</i> -etil-fenol	0,353	0,381	0,240
Tolueno	1,125	0,274	0,538
<i>o</i> -Xileno	0,580	0,356	0,653
Indeno	0,649	0,628	1,425
Naftaleno	0,345	0,494	1,722
2-Metil-naftaleno	0,242	0,277	0,456
1-Metil-naftaleno	0,164	0,187	0,289
Bifenil	0,044	0,053	0,125
Acenaftileno	0,208	0,285	n.d.
Fluoreno	0,119	0,149	0,276
Fenantreno	0,065	0,100	0,368
Antraceno	0,017	0,042	0,107
Pireno	0,049	0,038	0,140
Piridina	0,168	n.d.	n.d.
2-Picolina	0,041	n.d.	n.d.
3-Picolina	0,027	n.d.	n.d.
2-Vinil-piridina	0,054	n.d.	n.d.
Quinilona	0,055	n.d.	n.d.
Isoquinolina	0,014	n.d.	n.d.
2-Metil-quinolina	0,009	n.d.	n.d.

n.d. não determinado.

Esse sistema de frascos, *impinger bottles*, é formado por seis frascos de vidro do tipo borbulhador, sendo os frascos dos extremos preenchidos com material sólido e os outros com diclorometano. Os quatro primeiros frascos estão imersos em um banho de água e gelo e os dois últimos num banho de gelo seco e acetona. A temperatura do gás alcançou valores entre 400-850 °C, mas quando os produtos gasosos atingiam 700 °C, esta temperatura era reduzida para 650-700 °C. Todo o sistema de coleta foi resfriado a temperatura ambiente e lavado com diclorometano após a amostragem. Foi realizada análise gravimétrica do alcatrão obtido e foram desenvolvidos dois métodos de caracterização, por cromatografia de permeação em gel (GPC) e um método de pirólise com cromatografia gasosa com um detector de emissão atômica (Py-gc-aed).

De Bari *et al.* (2000) estudaram a gaseificação de resíduos de agricultura (cascas de amêndoas e madeira, a 850 °C em uma planta do tipo cocorrente de pequena escala, acoplada a um motor de combustão interna. É mostrada uma caracterização detalhada dos produtos orgânicos (alcatrão) e inorgânicos (NH_3 , HCN, metais, tec.) nos vapores obtidos. O alcatrão foi coletado separadamente das espécies inorgânicas. Foram utilizados cinco frascos lavadores contendo diclorometano para o alcatrão e este foi caracterizado por GC-MS após a separação da fase aquosa.

A formação de compostos aromáticos policíclicos (PAH) na pirólise de biomassa foi estudada por McGrath *et al.* (2001) a partir da pirólise de celulose, da pectina e do ácido clorogênico. O equipamento utilizado foi um tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento controladas separadamente. Na zona I a matéria prima foi aquecida na temperatura de 330 °C para produzir alcatrão a baixa temperatura, e a 600 °C para pirolizar o carvão e produzir alcatrão a alta temperatura. Os alcatrões gerados foram submetidos a temperaturas maiores na zona II (700-850 °C). O fenantreno foi identificado em maiores concentrações nos condensados obtidos de celulose e pectina, e antraceno para o ácido clorogênico.

Oasmaa e Meier (2005) mostram os resultados obtidos em um programa interlaboratorial (*round robin test*) realizado com doze laboratórios. A caracterização química foi realizada por quatro laboratórios escolhidos aleatoriamente e quatro tipos de líquidos de pirólise de diferentes fornecedores foram avaliados. O trabalho enfocou

métodos de comparação entre líquidos de pirólise e não os líquidos de pirólise. Na Tab. 4-9 são mostrados os métodos analíticos propostos.

Tabela 4-9: Métodos analíticos para a análise de alcatrão (Oasmaa e Meier, 2005).

Propriedade	Método	Unidade
Conteúdo de água	Titulação Karl-Fischer	% m baseada no óleo úmido
Viscosidade	Capilar ou viscosímetro rotacional, a 20 e 40 °C	cSt a 20 e 40 °C
Sólidos	Insolúveis em etanol, filtro com tamanho de poros $\leq 3 \mu\text{m}$	% m baseada no óleo úmido
pH	PHmetro	Unidades de pH
Estabilidade	Armazenar as amostras por:	
	1) 6 f a 80 °C	
	2) 24 h a 80 °C	
	3) 7 dias a 50 °C	
	Avaliar viscosidade e conteúdo de água	cSt, % m de água baseada no óleo úmido
Análise elementar	Analizador elementar (oxidação completa)	% C, % H, % N e % O
Lignina pirolizada	Adicionar 60 mL de óleo a 1 L de água resfriada em gelo sob agitação, filtrar e secar o precipitado a temperatura abaixo de 60 °C	% m baseada no óleo úmido
Cromatografia gasosa (GC)	Coluna tipo DB 1701 Dimensões: 60 m x 0,25 mm Espessura do filme: 0,25 μm Injetor: 250 °C, <i>split</i> 1:30 Detector FID a 280 °C Programa de aquecimento: 4 min a 45 °C, 3 °C/min até 280 °C e permanecer por 20 min Concentração da amostra: 6 % m, solvente acetona	

Os resultados mostraram boa reprodutibilidade das análises em geral, mas foram propostas as seguintes recomendações:

- A homogeneidade da amostra deve ser verificada quanto à distribuição de água por análise microscópica.
- Recomenda-se a titulação Karl-Fischer para quantificar a água presente no alcatrão líquido e sugere-se padrões de água para a calibração.
- Recomenda-se checar o pH, e calibrar frequentemente o dispositivo de medida.
- A viscosidade cinemática a 40 °C é adequada para alcatrão homogêneo.
- Os ensaios de estabilidade devem ser realizados sempre da mesma forma e em caso de perda de massa > 0,1 % os resultados devem ser excluídos Sugere-se medidas de viscosidade a 40 °C.
- A análise elementar deve ser realizada pelo menos em triplicata no caso de amostras heterogêneas ou com grande quantidade de sólidos.
- Etanol ou metanol podem ser utilizados para a determinação de sólidos para líquidos de pirólise de madeiras claras. No caso de outros resíduos, a solubilidade pode ser avaliada usando-se solventes de diferentes polaridades, por exemplo, metanol e misturas de metanol com diclorometano.
- As definições e métodos de determinação para produtos insolúveis em água e lignina pirolizada devem ser melhorados.
- Para a caracterização química é necessário calibrar os sistemas de cromatografia e preparar padrões com quantidades conhecidas de compostos.

Os critérios mais importantes para a qualidade de um óleo combustível são: baixo conteúdo de sólidos, boa estabilidade e homogeneidade e um ponto de fulgor razoavelmente alto. A adição de álcool tem sido sugerida como uma forma de melhorar a qualidade do alcatrão de uma forma barata, mas isto também diminui o seu ponto de fulgor. Alguns trabalhos sugerem a remoção dos compostos leves que participam nas reações de envelhecimento dos líquidos obtidos por pirólise para aumentar a sua estabilidade. Estes compostos leves são os que causam o odor desagradável dos alcatrões e que diminuem o seu ponto de fulgor.

Oasmaa *et al.* (2005b) reportam um estudo onde utilizaram a remoção de compostos indesejáveis (água em excesso, ácidos de baixa massa molecular, aldeídos e cetonas) associada a adição de metanol, comparando as propriedades com o líquido original. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório e o líquido foi concentrado em condições brandas (baixa temperatura e baixo vácuo) num evaporador rotativo e em uma planta em larga escala, onde a água e os compostos orgânicos foram eliminados controlando-se a temperatura dos condensadores para se eliminar os compostos

leves do líquido. A qualidade do óleo foi melhorada quando se utilizou o método de concentração. Na escala de laboratório o óleo resultante apresentou propriedades constantes e alta qualidade (homogeneidade, baixa viscosidade e estabilidade). Verificou-se a remoção de uma parte dos ácidos, o aumento do poder calorífico pela remoção de água e a eliminação do odor desagradável da pirólise. Os ensaios em maior escala também mostraram que as propriedades do óleo podem ser melhoradas e os compostos removidos foram similares aos da escala de laboratório. As temperaturas ideais foram acima de 45 °C e abaixo de 55 °C. A destilação acima de 55 °C causou sério envelhecimento no líquido.

O óleo obtido da pirólise de outros tipos de resíduos também tem sido estudado. Ayllón *et al.* (2006) analisaram a influência da temperatura final da pirólise e da velocidade de aquecimento de resíduos de ossos e carnes de animais em um reator de leito fixo nos produtos (carvão, alcatrão e gases). O alcatrão obtido foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada a um espectômetro de massas (GC-MS) e foram obtidos mais de 60 % de compostos nitrogenados, como nitrilas, aminas e compostos cíclicos, 15 % de hidrocarbonetos alifáticos, como alcanos e alquenos, 10 % de compostos oxigenados alifáticos (principalmente ácidos carboxílicos) e cerca de 8 % de compostos aromáticos oxigenados, principalmente fenóis. A temperatura ideal para obtenção de alcatrão (55 %) foi igual a 450 °C. Os autores consideraram que o alcatrão produzido por esse tipo de resíduo para obtenção de energia é interessante principalmente em relação a sua eliminação, necessária por causa da doença associada a sua utilização como ração animal (conhecida como doença da vaca louca).

Tsai *et al.* (2006) utilizaram pirólise rápida para avaliar parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência no rendimento e composição química de diversas biomassas. As biomassas utilizadas foram casca de arroz, bagaço de cana de açúcar e casca de coco. O reator foi um equipamento de leito fixo, aquecido externamente. O rendimento máximo dos líquidos de pirólise foi de cerca de 50 % para o bagaço de cana (temperatura de pirólise > 500°C, aquecimento > 200 °C/min e tempo de residência > 2 min). O alcatrão foi condensado a -10 °C. A caracterização foi realizada por análise elementar (CHNO), poder calorífico, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas (GC-MS). O líquido obtido apresentou uma quantidade de água bastante significativa (> 65 %) e poucos compostos complexos, a maioria compostos por estruturas aromáticas e carboniladas, resultando em um baixo valor de pH e baixo poder calorífico. As análises de GC-MS mostraram que os principais compostos presentes no bio-óleo são ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois e hidrocarbonetos oxigenados ramificados (Tab. 4-10).

Dois métodos de análise e coleta de alcatrões provenientes da pirólise de madeira foram comparados por Dufour *et al.* (2007). O primeiro método foi o convencional, utilizando frascos com borbulhadores seguida por injeção de líquido e o segundo utilizando uma nova aplicação com tubos preenchidos com uma fase sólida de adsorventes (SPA) seguida de dessorção térmica (TD). A caracterização e quantificação dos alcatrões obtidos pelos dois métodos basearam-se em GC-MS. O reator utilizado para a obtenção do alcatrão consiste num equipamento tubular aquecido por resistências elétricas a temperaturas superiores a 1000 °C, em atmosfera de N₂. Amostras de madeira com 1-2 mm de espessura e 0,5 g foram introduzidas no forno e o tempo de residência do gás foi mantido constante, entre 0,5-0,7 s. A temperatura do forno foi mantida a 700 °C. Todo o gás proveniente da pirólise passou por um sistema com quatro frascos borbulhadores de 100 mL, contendo aproximadamente 50 mL de metanol. Os frascos borbulhadores foram imersos em temperaturas iguais a 0 e -60 °C nos frascos com e sem filtro de vidro sinterizado. Foi utilizado metanol ao invés de 2-propanol, como sugerido no protocolo de 2005 pela dificuldade em ser separado do benzeno, porque o metanol não é retido na fase sólida adsorvente e também porque a maioria dos padrões comerciais é preparada em metanol. Não foram observados problemas de solubilidade com metanol e cada alíquota foi armazenada para a caracterização sem nenhum tratamento. Para o método SPA foram utilizados vários tipos de carbono (negro de fumo grafitizado) empacotados em tubos de aço. Na comparação dos dois métodos os autores ressaltam a maior reprodutibilidade (principalmente para PAHs leves) e rapidez do método SPA, poucos segundos para a coleta por SPA e aproximadamente 1 h para o método de borbulhadores. Outra conveniência do método SPA é que neste não se utiliza solventes. Foram detectados mais de 100 compostos pela técnica SPA e entre estes dez foram identificados por comparação com uma biblioteca padrão do NIST (US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). Apesar das vantagens demonstradas, o método ainda não foi avaliado em plantas de gaseificação ou combustão.

Parihar *et al.* (2007) estudaram a pirólise do bagaço de cana de açúcar em um reator tubular de leito fixo, variando a temperatura final (400-500 °C) e o tamanho de partículas. O rendimento do bio-óleo diminuiu com o aumento de temperatura, 450 °C. O bio-óleo apresentou poder calorífico de 37,01 MJ kg⁻¹.

A pirólise rápida da casca de arroz produziu um bio-óleo com composição química e propriedades similares a outros bio-óleos com poder calorífico superior igual a 16,5 MJ kg⁻¹ (Q Lu *et al.*, 2008).

Thangalazhy-Gopakumar *et al.* (2010) estudaram o efeito da temperatura na qualidade e no rendimento do bio-óleo produzido a partir do pinus em um reator tipo auger. As propriedades físicas, pH, conteúdo de água, poder calorífico superior, etc., foram comparados com a norma ASTM 7544-09. Na Tab. 4-11 são mostrados os resultados.

Tabela 4-10: Tentativa de caracterização por GC-MS dos produtos da pirólise de resíduos de biomassa (adaptado de Tsai *et al.*, 2006).

Nº Pico	t _R (min)	Componente	% Área		
			Casca de arroz	Bagaço de cana	Casca de coco
1	14,4	ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂)	0,9	7,6	3,6
2	21,8	2,5-dimetilfurano (C ₆ H ₈ O)	3,1	0,4	0,5
3	23,1	2-metanolfurano (C ₅ H ₆ O ₂)	1,6	1,3	1,1
4	24,5	3,4-dihidro-2H-pirano (C ₅ H ₈ O)	1,6	1,2	1,1
5	25,7	5-metil- 2(3H)-furanona(C ₅ H ₆ O ₂)	1,4	1,6	1,1
6	27,8	fenol (C ₆ H ₆ O)	1,7	1,3	7,8
7	29,7	3-metil-1,2-ciclopentanodiona (C ₆ H ₈ O ₂)	4,9	2,5	2,6
8	32,1	2-metoxifenol (C ₇ H ₈ O ₂)	3,1	1,5	1,3
9	32,7	maltol (C ₆ H ₆ O ₃)	0,8	0,4	1,3
10	33,0	3-etil-2-hidroxi-2-ciclo-1-pentanona (C ₇ H ₁₀ O ₂)	1,2	0,8	0,6
11	34,3	4-etilfenol (C ₈ H ₁₀ O)	1,8	1,3	0,7
12	35,2	1,2-benzenodiol (C ₆ H ₆ O ₂)	1,5	5,7	8,6
13	35,9	2,3-dihidrobenzofurano(C ₈ H ₈ O)	3,1	5,7	1,6
14	37,2	3-metil-1,2-benzenodiol (C ₇ H ₈ O ₂)	2,4	2,8	2,7
15	37,7	3-metoxi-1,2-benzenodiol (C ₇ H ₈ O ₃)	1,1	1,9	1,5
16	38,2	4-etil-2-metoxifenol, (C ₉ H ₁₂ O ₂)	0,9	0,3	0,2
17	39,2	4-Hidroxi-3-metilacetofenona (C ₉ H ₁₀ O ₂)	1,3	0,6	0,7
18	40,0	2,6-dimetoxifenol (C ₈ H ₁₀ O ₃)	2,0	2,9	2,8
19	41,7	3-hidroxi-4-metoxibenzaldeído (C ₈ H ₈ O ₃)	0,7	0,2	0,5
20	44,0	2-metoxi-4-(1-propenil)fenol (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	0,4	0,2	0,2
21	44,9	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil) etanona(C ₉ H ₁₀ O ₃)	0,1	0,1	0,2
22	46,1	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona, (C ₁₀ H ₁₂ O ₃)	0,4	0,3	0,8
23	49,1	4-hidroxi-3-metoxi-acidobenzeno acético (C ₉ H ₁₀ O ₄)	0,2	0,3	0,2
24	51,1	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)fenol (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	0,1	0,2	0,5
		Total	37,6	41,1	42,2

Tabela 4-11: Propriedades físicas do bio-óleo produzido a partir de pinus em diferentes temperaturas (adaptado de Thangalazhy-Gopakumar et al (2010)).

Propriedades físicas	Temperatura de pirólise, °C				ASTM D7544
	425	450	475	500	
Densidade, kg/m ³	1174 ± 40	1156 ± 17	1142 ± 26	1138 ± 31	1100–1300
pH	2,1 ± 0,09	2,2 ± 0,08	2,3 ± 0,07	2,4 ± 0,07	
Água, % m	20,8 ± 3,9	21,0 ± 4,6	20,3 ± 2,8	20,6 ± 3,9	30 max.
HHV, MJ kg	18,6 ± 0,8	19,1 ± 1,3	18,4 ± 0,5	19,7 ± 1,2	15 min
Cinza, % m	0,12 ± 0,09	0,10 ± 0,06	0,12 ± 0,05	0,11 ± 0,03	0,25
Sólido, % m	0,3 ± 0,17	0,4 ± 0,13	0,5 ± 0,21	0,7 ± 0,36	2,5 max.

Nos últimos anos vários trabalhos têm focado a pirólise de materiais poliméricos, ou uma mistura destes com biomassa ou carvão mineral, como uma forma de reciclagem destes materiais e também para se avaliar as características dos óleos produzidos por esta técnica.

Sánchez *et al.*, (2007) estudaram a pirólise, em um reator de leito fluidizado borbulhante, de resíduos de material termofixo, resina de poliéster insaturado reforçada com fibras de vidro, proveniente das aparas de uma fábrica de telhas. Foram utilizadas três temperaturas (400, 500 e 600 °C), três alturas de leito e três velocidades de fluidização. A temperatura foi o parâmetro que mostrou maior influência na produção de líquidos. Os maiores rendimentos foram obtidos na menor temperatura. O processo permitiu a separação total das fibras de vidro, que podem ser recicladas.

Bhattacharya *et al.* (2009) demonstraram que a pirólise rápida simultânea de 50:50 m/m de madeira (*pinus*)/plástico (PS, HDPE, PP) em um reator em escala de laboratório de 2 kg/h a 1 atm, com curto tempo de residência do vapor gera um bio-óleo com um alto valor de poder calorífico.

Brebu *et al.* (2010) estudaram a copirólise de biomassa (*Pinus pinea L.*) e polímeros sintéticos (PE, PS e PP) para verificar o rendimento e qualidade do óleo e do carvão da pirólise. A pirólise foi realizada a 500 °C e esta temperatura foi determinada a partir de estudos termogravimétricos. Os autores verificaram um efeito sinérgico na pirólise da mistura biomassa/polímero com maior produção de líquidos. Eles também compararam misturas celulose/polímero para verificar a influência do tipo de polímero nos produtos da pirólise. O carvão produzido apresentou maior poder calorífico em relação ao obtido da biomassa pura.

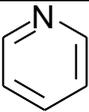
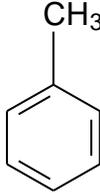
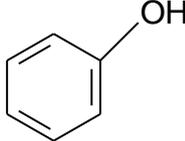
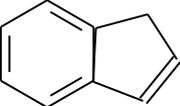
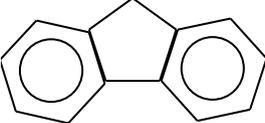
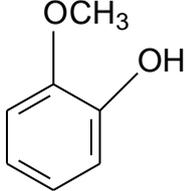
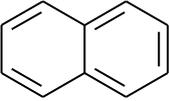
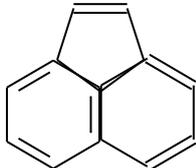
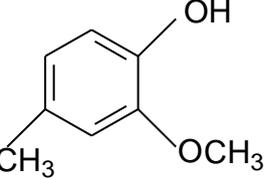
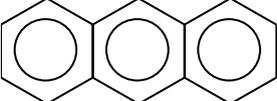
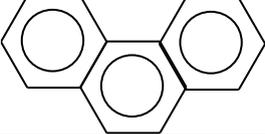
Protocolo

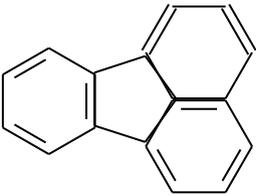
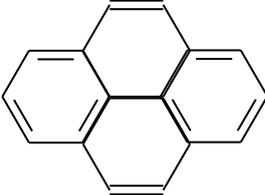
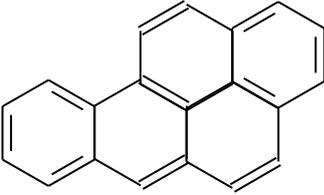
A Fig. 4-34 mostra um fluxograma com os procedimentos pós coleta, que é interessante reproduzir para uma visão global dos procedimentos de caracterização.

Figura 4-32: Fluxograma para procedimento pós-coleta do alcatrão.

Os compostos identificados na literatura com precisão mostrados no anexo B do documento são mostrados com as respectivas estruturas na Tab. 4-12.

Tabela 4-12: Principais compostos identificados no alcatrão (anexo B do protocolo).

Compostos	Estrutura
Piridina	
Tolueno	
Fenol	
Indeno	
Fluoreno	
Guaiacol	
Naftaleno	
Acenaftileno	
4-metilguaiacol	
Antraceno	
Fenantreno	

Fluoranteno	
Pireno	
Benzopireno	

4.5.3 Aplicações

Uma aplicação secular do alcatrão é na preservação da madeira de igrejas medievais. Egenberg *et al.* (2003) apresentam um interessante estudo avaliando a proteção de madeiras submetidas ou não ao envelhecimento através de técnicas visuais e GC-MS.

O uso medicinal do alcatrão é mostrado num interessante artigo de revisão da área de dermatologia. Embora recentemente as referências sejam para o alcatrão obtido do carvão, o alcatrão de madeira também tem sido muito utilizado. O alcatrão é empregado no tratamento de psoríase, dermatites, dermatites seborréicas, etc. Muitas modificações têm sido realizadas na preparação de medicamentos a base de alcatrão, principalmente com o objetivo de eliminar ou minimizar o seu odor característico para aumentar a sua aceitação (Paghdal e Schwartz, 2009).

Qiao *et al.* (2005) utilizaram o alcatrão proveniente da pirólise de bambu como precursor para fibras de carbono. A análise da composição do alcatrão obtido do bambu mostrou a presença de espécies fenólicas. As fibras de carbono obtidas apresentaram resistência a tração e módulo de elasticidade de 632 MPa e 44 GPa, respectivamente que são maiores ou comparáveis a das obtidas a partir de resinas fenólicas derivadas de petróleo.

A produção de energia a partir de líquido proveniente da pirólise de biomassa tem sido muito estudada nos últimos anos. Se possível tecnicamente será um marco importante para a descentralização da produção de bioenergia.

Várias tecnologias e sistemas têm sido desenvolvidos pelas academias, por organizações de pesquisa e desenvolvimento e indústrias em muitos países. Plantas para a produção de energia são voltadas para motores diesel, turbinas a gás e plantas de gás natural com vapor.

Chiaromonti *et al.* (2003) desenvolveram emulsões a partir de líquido obtido da pirólise de biomassa com diesel para uso em motores. Eles demonstraram a possibilidade de produzir emulsões estáveis, porém o óleo obtido da pirólise deve ser utilizado logo após a produção, pois se verificou que este sofre reações químicas, principalmente polimerização, que leva a formação de produtos sólidos.

Czernik e Bridgwater (2004) fazem uma revisão sobre as possibilidades da utilização do alcatrão. A combustão é utilizada em fornos e aquecedores e destaca-se um sistema comercial que utiliza bio-óleo para geração de calor em uma planta na Red Arrow Products, Wisconsin, EUA. A combustão de bio-óleo em motores diesel é dificultada por propriedades específicas deste material, como dificuldade de ignição, corrosão pela presença de ácidos e por causa de produtos termicamente instáveis. A combustão em turbinas para geração principalmente de energia elétrica também tem se destacado em várias pesquisas. A modificação do bio-óleo para ser utilizado como combustível para meios de transporte é outro aspecto destacado, principalmente em combinação com o diesel a partir da utilização de agentes emulsificantes. A produção de insumos químicos a partir do bio-óleo, do qual tem sido identificados mais de 300 compostos diferentes em pequenas quantidades, não é economicamente viável por causa de necessidade de técnicas complexas para a separação. Porém, existem técnicas relativamente simples que podem permitir a separação dos componentes presentes em maior quantidade. O bio-óleo pode ser facilmente separado em duas frações baseando-se na solubilidade em água. Muitas utilizações têm sido propostas para estas frações.

Chiaromonti *et al.* (2007) também apresentam uma revisão para a utilização de bio-óleo como combustível. A análise destes autores mostra que mesmo as soluções mais promissoras ainda não alcançaram resultados totalmente

satisfatórios. A utilização do líquido de pirólise em plantas de turbinas a gás e na coqueima em grandes estações para a produção de energia é tecnicamente o desenvolvimento mais avançado. Trabalhos recentes em motores diesel também tem se mostrado promissores.

4.5.4 Classificação dos reatores de pirólise.

- Segundo o movimento dos sólidos

- Leito Fixo
- Leito Gravitacionais Empacotados
- Leitos movidos mecanicamente
- Leitos Fluidizados
- Leitos pneumáticos

- De acordo com o caráter da operação

- Descontínuos (fornos de alvenaria)
- Contínuos (retortas metálicas)
- Semi-contínuos (fornos tipo túnel)

- De acordo com a forma de fornecimento da energia

- Aquecimento Direto
- Aquecimento Indireto

- De acordo com o tamanho de partícula empregada

- Fornos de alvenaria: produção de carvão vegetal a partir de madeira
- Retortas: produção de carvão vegetal e eventualmente efluente. Utilizam-se pedaços de 30 cm de largura e aproximadamente 20 cm de comprimento.
- Convertedores: pirólise de partículas pequenas

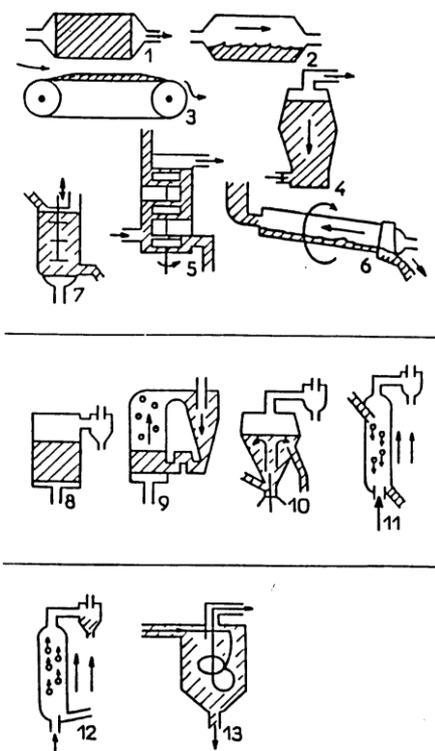


Figura 29 Classificação dos reatores de pirólise.

O tipo de reator a ser utilizado depende em grande parte do tamanho de partícula do material lignocelulósico. Os chamados Leitos gravitacionais são movidos por a ação de gravidade e com ajuda de um dispositivo mecânico, assim como os leitos movidos mecanicamente utilizam-se para grandes partículas e em regime de pirólise lenta (taxa de aquecimento na faixa de 5 e 20 °C/min) Para a utilização de reatores de leito fluidizado e para os de transporte pneumáticos requer-se partículas pequenas.

A seguir, na Tab. 4-13, mostra-se o tipo de reator de pirólise utilizado em função do produto principal desejado

Tabela 4-13: Tipos de reatores de pirólise em função do produto desejado.

Para Líquidos	Tipo de reator	Organização, País
convencional (liq.)	Leito agitado	Alten, Italia
ciclonico (liq. +gas)	ciclone	Ensgn Eng, Canada
fluxo de arraste rápido(liq)	arraste com fluxo ascendente	Georgia Inst. Tech. USA
a vacuo (liq.)	fornalha multipla	Laval univ, Canada
Ablativo (liq.)	vortex	Seri, USA
fluidizado (liq.)	leito fluidizado	Waterloo Univ. Canada
Sólido		
Leito movente (sol,liq,gas)	Parafuso sem-fim Aq. indireto	Univ de Ote. Stgo de Cuba
Leito fluidizado (sol.)	Leito fluidizado	Univ. Camaguey, Cuba
convencional (sol. e gas)	tiragem descendente	Bio alternative ,Suiza
Gases		
Pirólise rápida	leito fluidizado duplo	TNEE, França
Leito fluidizado	leito fluidizado	univ. Zaragoza, Espana.

4.5.5 Aplicação destas tecnologias:

A Universidade de Oriente em Santiago de Cuba realizou estudos de pirólise em nível de laboratório e posteriormente em escala piloto, Atualmente conta com uma instalação contínua para a pirólise de bagaço, palha, serragem, etc, com 40 kg/h de capacidade de processamento de matéria prima com 10 - 30 % de umidade. A instalação foi concebida para a obtenção de carvão vegetal (25 - 30 % rendimento) e o aproveitamento do alcatrão vegetal (5 - 10 % de rendimento), Fig. 4-35.

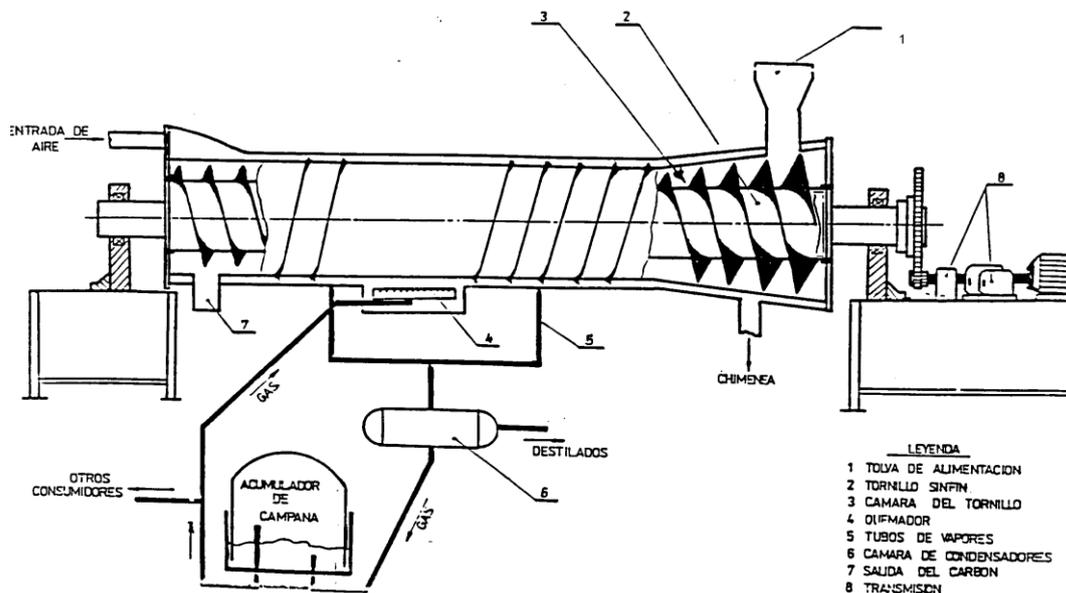


Figura 4-33: Pirolisador de rosca (Universidad Del Oriente, Cuba).

No estado de Minas Gerais em Brasil implementou-se um processo de carbonização contínua por parte da ACESITA. as características desta instalação são mostradas a seguir, na Fig. 4-36 e na Tab. 4-14.

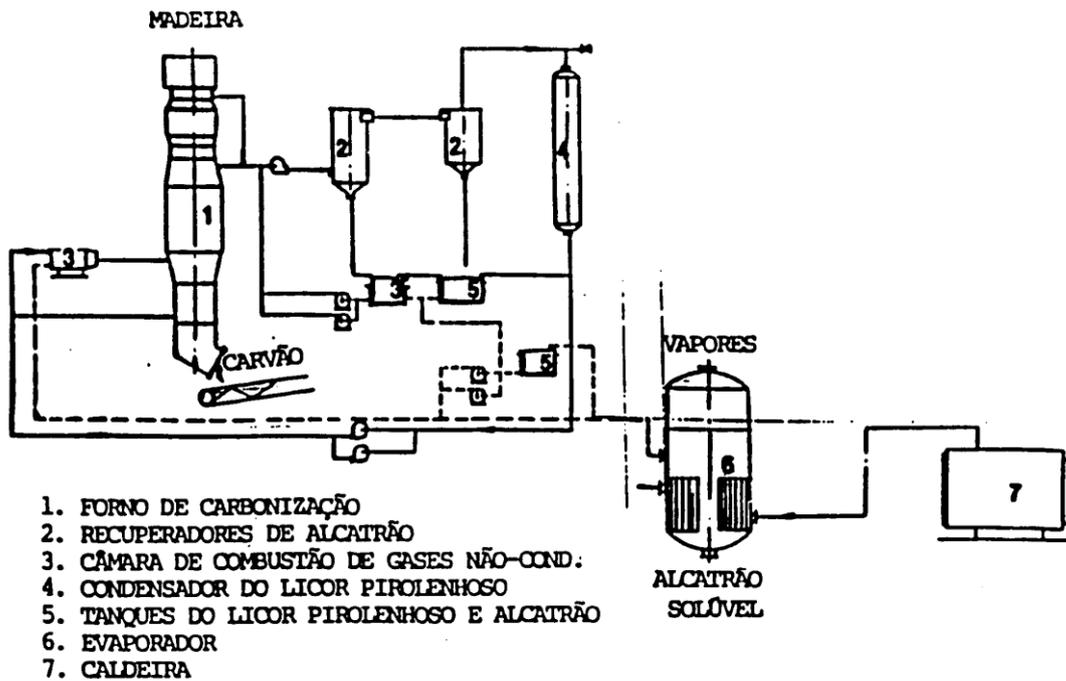


Figura 4-34: Esquema do processo do forno de carbonização contínua da ACESITA (Rezende, 1992)

Tabela 4-14: Dados de processo do forno de carbonização contínua da ACESITA (Rezende, 1992)

Capacidade de Produção de carvão vegetal	1.800 t/ano
Capacidade de produção de alcatrão	450 t/ano
Tempo de operação	4.500 horas/ano
Produtividade	0.4 - 0.6 t/hora
Rendimento de carvão vegetal (b.s)	30 - 36 %
Rendimento de alcatrão	10 - 12 %
Carbono Fixo - carvão	78 - 86 %

A empresa Portuguesa Carbotécnia desenvolveu um carbonizador contínuo de fornalha inclinada que é mostrado em seguida, na Fig. 4-37.

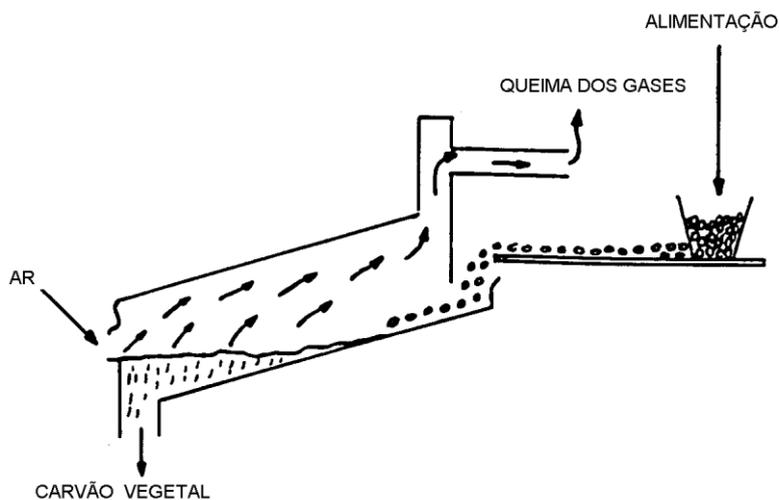


Figura 4-35: Reator de fornalha inclinada.

A companhia Bio-Alternative S. A, da Suíça possui uma unidade piloto de pirólise convencional com 50 kg/h de capacidade que utiliza biomassa com 5 a 500 mm e umidade de 10 - 15 %. Seu esquema é mostrado na Fig. 4-38.

- Rendimento em % de massa seca original:
- Carvão: 30 %
- Bio-óleo: 15 %
- $PCI_{gás}$: 3,8 - 5,5 MJ/Nm³

O aquecimento é direto, obtido mediante a combustão de parte da biomassa, regulada por um sistema de injeção de ar dentro do reator, a pressão interna é menor que a atmosférica. A temperatura de saída do carvão, depois de passar por um sistema de resfriamento à água, é de 40 - 50 °C. Os gases produzidos à temperatura de 120°C são depurados para a retirada do alcatrão a 110 - 120 °C, embora os gases não condensáveis e o vapor de água possam ser utilizados como fonte de energia. O carvão vegetal obtido corresponde a 30 % da biomassa inicial, com 12-18 % de voláteis e poder calorífico de 30 MJ/ kg. O rendimento do alcatrão é de 15 % e os gases não condensáveis têm um poder calorífico de 4-6 MJ/ Nm³ com um 16 % de CO e quase 8 % de H₂.

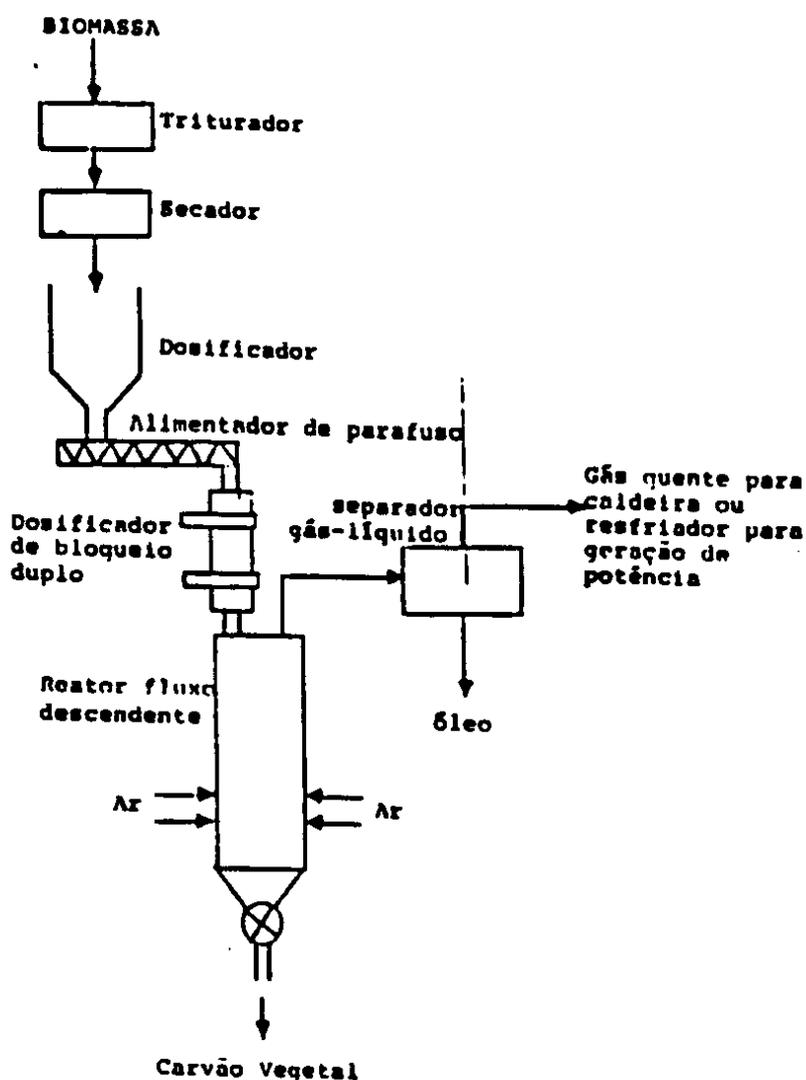


Figura 4-36: Diagrama de fluxo do processo de produção de carvão vegetal (BASA Bio-Alternative S.A., 1991).

4.5.6 Impactos de diferentes combinações de tecnologia de conversão floresta/energia.

Nível de tecnologia	Eficiência do processo (%)	Eficiência de utilização da floresta (%)
Fornos de alvenaria, sem recuperação de subprodutos e resíduos florestais com a utilização de 50 % dos finos gerados (12 mm)	53	42
Fornos de alvenaria com câmara de combustão	58	46
Fornos de alvenaria com recuperação de alcatrão	59	47
Fornos de alvenaria com câmara de combustão, recuperação de alcatrão e utilização de 100 % dos finos gerados.	71	56
Mesma configuração anterior, associada a fornos pequenos para conversão dos resíduos florestais em carvão	--	66
Retorta de carbonização contínua, c/ recuperação de alcatrão, sem recuperação dos resíduos florestais e com 100 % de utilização de finos.	78	62
Retortas contínuas, c/ recuperação completa de subprodutos (metanol, ácido acético e alcatrão solúvel), associada a fornos pequenos para conversão de 80 % dos resíduos e com utilização de 100 % dos finos gerados.	>78	>72

Fonte : ACESITA Energética, citado por Camargos et al. (1993) e Medeiros.

4.6 REFERÊNCIAS:

GASEIFICAÇÃO E PIRÓLISE

- Alén, R., Kuoppala, E. and Oesch, P., Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (1996) 137-148.
- Alén, R., Oesch, P. and Kuoppala, E., Py - GC/AED studies on the thermochemical behavior of softwood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35 (1995) 259-265.
- Amen-Chen, C., Pakdel H. and Rout, C., Separation of phenols from eucalyptus wood tar, *Biomass and Bioenergy* 13 (1997) 25-37.
- Arabiourrutia, M., Lopez, G., Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R. and Bilbao, Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor, *J. Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5271 – 5275.
- ASTM D7544-09 – Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel, (2009) 7p.
- Assumpção, R.M.V., “Gaseificadores de leito fixo, análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas”, Universidade Estadual de Rio Grande do Sul, 1988.
- Ayllón, M., Aznar, M., Sánchez J.L., Geab, G. and Arauzo, J., Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal, *Chemical Engineering Journal* 121 (2006) 85–96.
- Behaine, J.J.R., Diminuição de H₂S na gaseificação de carvão mineral mediante adição de dolomita em reator de leito fluidizado. Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Unicamp. 1999. 120 p. Dissertação (Mestrado).
- BEN, Balanço Energético Nacional, Ministério das Minas e Energia, ano base 2006, Brasília, 2007.
- Bhattacharya, P., Steele, P. H., Hassan, El B. M., Mitchell, B., Ingram, L., Pittman Jr. C. U., Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products, *Fuel* 88 (2009) 1251–1260.
- Brage, C., Yu, Q. and Sjöström, K., Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor, *Fuel* 75 (1996) 213-219
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile , C., Yanik, J., Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, *Fuel* 89 (2010) 1911–1918.
- Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 1-73.
- Bridgwater, A. V., "Review of thermochemical biomass conversion" ESTU B1202 Crown. 1991.
- Bridgwater. A.V. "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation", *FUEL* 1995, volume 74 número 5.
- CEN/BT/TF 143, Biomass Gasification –Tar and Particles in Product Gases – Sampling and Analysis, CEN, Brussels, 2005, p. 42.
- Chan, E.M., PAPIC, M.M. Gasification of Hat Creek Coal. *The Canadian journal of Chem. Eng.*, v.54, 1976, p.645-646.
- Chiaromonti; D., Bonini, M., Fratini, E., Tondib, G., Gartnerc, K., Bridgwater, A.V., Grimm, H.P., Soldaini , I., Webster, A., Baglion, P. , Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production, *Biomass and Bioenergy* 25 (2003) 85 – 99.

- Çit, I., Sinag, A., Tekes, A. T., Acar, P., Mısırlıoğlu, Z., Canel, M., Effect of polymers on lignite pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 195–202.
- Czernik S. and Bridgwater, A. V., Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels* 18 (2004) 590-598.
- De Bari, I., Barisano, D., Cardinale, M., Matera, D., Nanna, F. and Viggiano, D., Air Gasification of Biomass in a Downdraft Fixed Bed: A Comparative Study of the Inorganic and Organic Products Distribution, *Energy & Fuels* 14 (2000) 889-898.
- De Ruick, J., Maniatis, K., Distelmans, M., Baron, G., “The Free University of Brussels biomass gasification combined heat and power plant”, proceedings of the Conference Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Interlaken 1992, Edited by Bridgwater A.V., Blackie Academic & Professional, pp.411-422, 1994.
- Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Normand, S. y. Rogaume, A. Zoulalian, Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar, *Journal of chromatography* , 1164 (2007) 240–247.
- Egenberg, I. M., Holtekjølen, A. K., Lundanes, E., Characterisation of naturally and artificially weathered pine tar coatings by visual assessment and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 221–241.
- Foley, G., Geoffrey, B., " Biomass gasification in developing countries", Energy Information Programme, Technical report N 1, 1983.
- Ganesh A., Raveendran, K., Khilar K.C. “Influence of Ash on Pyrolysis Characteristics of Biomass. ASAE Summer Meeting (1994) Kansas City , USA. June 19 - 22 , 1994.
- Ganesh A. (1990) “Studies on Characterization of Biomassa for Gasification” Ph ,D. Thesis Indian Institute of Technology, New ,Delhi in “Pirolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components” K. Raveendran et.al ASAE Summer Meeting , Kansas, USA. June 19 -22, 1994.
- Gil, M.V., Feroso, J., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F., Intrinsic char reactivity of plastic waste (PET) during CO₂ gasification, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1776–1781.
- Gómez, E. O.; Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; Sánchez, C. G.; Bauen, A. Preliminary tests with a sugarcane bagasse fueled fluidized bed air gasifier. *Energy Conversion e Management*, 40, p. 205 – 214, 1999.
- Graham, R.G. and Bergougnou, M.A., Overend, R. P., Review Fast pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1984) 95-135.
- Groeneveld, M.J., “The co-current moving bed gasifier”, Ph.D. Thesis, Twente University of Technology, The Netherlands, 1980.
- Guard, R.F.W., "Operating Experience with a large fluidized bed gasifier of wood waste". Technical Bulletin, Omnifuel Gasification Systems, Toronto, Ontario, 1983.
- Gururajan, V.S., Agarwal, P.K., Agnew, J.B., Mathematical Modelling of Fluidized Bed Coal Gasifiers. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 70, n. A3, p. 211-238. 1992.
- Hosoya, T., Kawamoto, H. and Saka, S., Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 328–336.
- Hoss, J.J., Groeneveld, M.J., "Biomass gasification", in Biomass, ed by Hall D.O. and Overend R.P., John Wiley and Sons, p. 237-255, 1987.
- Kinoshita, C.M. et alii. Power generation potential of biomass gasification systems. *Journal of Energy Engineering*, vol. 123, n. 3, p. 88-99, 1997.
- Klason P. et. al., *Z. Angew. Chem* vol 23, 1253 (1910) em Nikitin N. I. “The Chemistry of Cellulose and Wood” 1966
- Kuo, J, Gasification and indirect liquefaction. In: COOPER, B., ELLINGSON, W. *Coal Gasification*. New York: Plenum press, 1984, p.168-230.
- Larson, E.D., Williams, R.H., Ogden, J.M., Hilton, M.G., "Biomass-gasifier steam injected gas turbine cogeneration for the cane sugar industry" , Proceeding of the XIV conference Energy from Biomass and Wastes, Institute of gas technology, Chicago, 1991.
- Longwell, J.P., Rubin, E.S., Wilson, J., Coal: Energy for the future. *Progress Energy Combustion Science*. V. 21 p. 269-360. 1995,
- Lu Qiang, Yang Xu-lai, Zhu Xi-feng, Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 (2008) 191–198.
- McGrath, T., Sharma, R., Hajaligol, M., An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials , *Fuel* 80 (2001) 1787-1797.
- Mohan, D., Pittman, Jr. C. U. and Steele, P. H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy & Fuels* 20 (2006) 848-889.
- Neogi, D., Chang, C., Walawender, W., Fan, L., Study of Coal Gasification in an Experimental Fluidized Bed Reactor. *American Institute of Chemical Engineering Journal*. V. 32.n. 1. p. 17-28. 1986.
- Oasmaa, A. and Meier, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 323–334.

- Oasmaa, A., Peacocke, C., Gust, S., Meier, D. and R. McLellan, Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications, *Energy & Fuels* 19 (2005a) 2155-2163.
- Oasmaa, A., Sipilä, K., Solantausta, Y. and Kuoppala, E., Quality improvement of pyrolysis liquid: effect of light volatiles on the stability of pyrolysis liquids, *Energy & Fuels* 19 (2005b) 2556-2561.
- Oesch, P., Leppämäki E. and Ståhlberg, P., Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass, *Fuel* 75 (1996) 1406-1412.
- Paghdal, K. V., Schwartz, R. A., Topical tar: Back to the future, *J AM ACAD DERMATOL* 61, NUMBER 2 (2009) 294-302.
- Parihar, M. F., Kamil, M., Goyal, H. B., Gupta, A. K. and Bhatnagar, A. K., An Experimental Study On Pyrolysis Of Biomass, *Process Safety and Environmental Protection Trans IChemE, Part B, Vol 85 (B5) 458-465, 2007.*
- Pellegrino, R., Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado. Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Unicamp. 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado)
- Perrella, J.A., "Planejamento de centrais de cogeração: Uma abordagem multiobjetiva", tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, Agosto, 1994.
- Petersen R. "The Chemical Composition of Wood" (ed) Rowell R. M. "Advances in Chemistry "Series 207, pp 57 - 125.
- Qiao, W. M., Song, Y., Huda, M., Zhang, X., Yoon, S.-H., Mochida, I., Katou, O., Hayashi. H., Kawamoto, K., Development of carbon precursor from bamboo tar, *Letters to the Editor / Carbon* 43 (2005) 3002-3039.
- Reed, T.B., "Biomass gasification: Principles and technology", Noyes Data Corporation, 1981.
- Richard J. R., Antal M. J. "thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated pressures". *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (ed) A. V. Bridgwater. London 1994, vol 2.
- Sánchez, C.G. Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 1994. 124 p. Tese (Doutorado).
- Sánchez, C. G., Sanchez, E. M. S., Silva, G. F., Pyrolysis Of Unsaturated Polyester Reinforced With Fiberglass Residuals Using Bubbling Fluidized Bed To Recuperate The Polyester In The Form Of Synthesis Gas And Liquids. In: Pps-23-23 rd The Polymer Processing Society, 2007, Salvador - BA.
- Sanchez, E. M. S., Alcatraz ou Bio-óleo: caracterização, amostragem e utilização In: *Tecnologia da Gaseificação de Biomassa* ed. Campinas, SP : Editora Átomo, 2010, p. 353-385.
- Sciazko, M., Zielinski, H. Circulating fluid-bed reactor for coal pyrolysis. *Chem. Eng. Technol.*, v.18, 1995, p.343-348.
- Schmal, M. et al Gasification of high ash content coals with steam in semibatch fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.22, 1983, p.563-570.
- Shafizadeh F. "Chemistry of Pyrolysis and Combustion of Wood "Progress in Biomass Conversion 3, 51 (1982)
- Shafizadeh, F., Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3 (1982) 283-305.
- Shufen, L., Ruizheng, S., Kinetic studies of lignite char pressurized gasification with CO₂, H₂ and steam. *Fuel*, v.73, 1994, p.413-416.
- Sipilä, K., Kuoppala, E., Fageraès L. and Oasmaa, A., Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass and Bioenergy* 14 (1998) 103-113.
- Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 230-237.
- Tsuji, T., Uemaki, O. Coal gasification in jet-spouted bed. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.72, 1994, p.504-510.
- Turik, D., Furlanetto, T. Geração de gás combustível de baixo poder calorífico. Carvão, *Informação e Pesquisa-CIENTEC: Porto Alegre -RS. V.4, n.8, 1980. p.103-112*
- Watkinson, A.P., Cheng, G., Prakash, C. B., Comparison of coal in fluidized and spouted beds. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.61, 1983, p.468-474.
- Wiltgen Filho, L., "Gaseificadores para carvão mineral", *Energia, Fontes Alternativas*, vol. III, p. 13-21, 1981.
- Van den Aarsen, F.G., Beenackers, A.A.C.M. and Van Swaaij, W.P.M., "Thermochemical gasification in a pilot plant fluidized bed wood gasifier", *proceedings of Energy from Biomass Conference, 2nd E.C. Conference*, p. 425-430, 1983.

PLASMA

- Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A. and Mutaf-Yardimci, O., 1999, "Gliding arc gas discharge", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.25, pp. 211-231.
- Gangoli, S., 2007, "Experimental and modeling study of warm plasmas and their applications", Tese de doutorado, Drexel University.
- Heberlein, J. and Murphy, A.B. 2008, "Thermal plasma waste treatment", *J. Phys. D: Appl. Phys*, Vol. 41, 053001.
- Lieberman, M.A. and Lichtenberg, A.J. 1994, "Principles of plasma discharges and materials processing", Ed. John Wiley & Sons, Nova York, EUA.
- Starikovskaia, A.M., 2006, "Plasma assisted ignition and combustion", *J. Phys. D: Appl. Phys*, Vol. 39, pp. 265-299.

5 CAPÍTULO V - SISTEMAS DE COMBUSTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Waldir Antonio Bizzo, bizzo@fem.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica

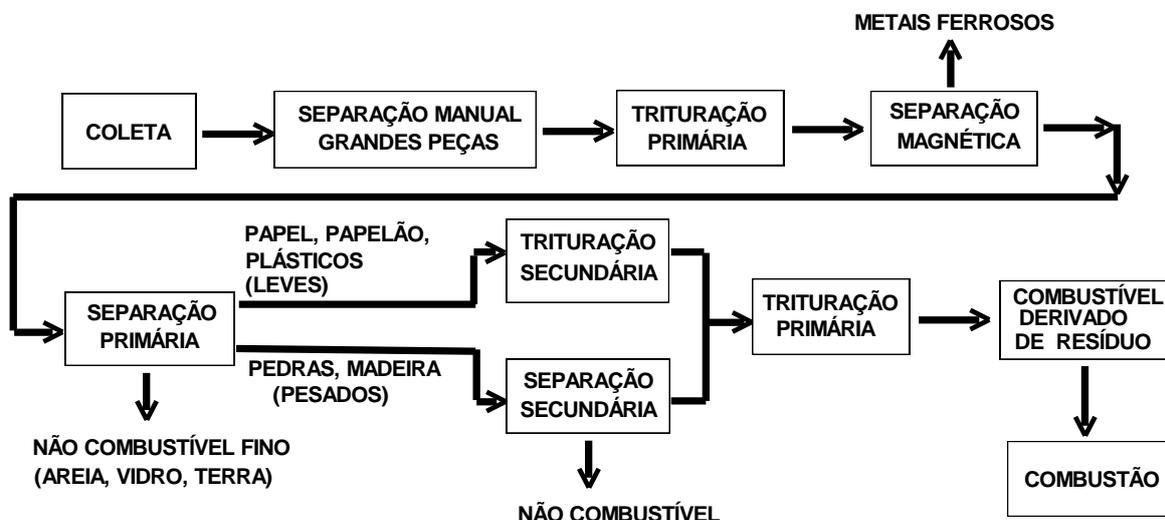
5.1 PROCEDIMENTOS DE COMBUSTÃO

É possível classificar dois procedimentos básicos para combustão dos resíduos:

- Queima Direta "in natura" (Mass Burning),
- Queima de Combustível Derivado de Resíduo - CDR ("Refuse Derived Fuel-RDF"), conforme a Fig. 5-2.



1) QUEIMA DIRETA



2) COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUOS

Figura 5-1: Fluxogramas típicos de preparação e combustão de resíduo sólido municipal (Bizzo e Goldstein Jr., 1995).

Na queima "in natura" o resíduo é queimado sem nenhum tratamento prévio, com separação apenas de grandes peças, tais como eletrodomésticos e similares. O resíduo é recebido do sistema de coleta domiciliar direto para um compartimento de espera e alimentado, como vem, na câmara de combustão de uma caldeira.

A combustão de CDR compreende a separação e remoção preliminar de materiais não-combustíveis, tais como metais, vidro, solo, etc. A remoção pode ser feita por diversas técnicas: catação manual, separação magnética, peneiração e outros, conforme o material que se deseja separar. A maioria dos processos envolve trituração mecânica e peneiramento, em uma ou mais etapas, visando uniformizar tamanho e qualidade do CDR. O combustível produzido é então alimentado diretamente a uma caldeira apropriada, onde pode ser queimado junto com um combustível fóssil, carvão mineral, por exemplo.

A reciclagem de certos materiais pode ser feita independentemente do procedimento de combustão adotado. Dois fatores devem ser levados em conta na decisão de se reciclar materiais: o econômico e o ambiental. Korzun (1990) analisou os custos de reciclagem e os preços de venda no mercado de materiais e propôs uma metodologia que considerou o conteúdo energético do material e o preço de venda da energia possível de ser produzida. A comparação

destes valores permitia decidir, do ponto de vista econômico, a reciclagem ou não de determinado material. A decisão engloba, evidentemente, um nível de risco, proveniente das possíveis oscilações de preços pagos pelo mercado a materiais reciclados. Uma análise deste tipo, permitiria concluir, por exemplo, pela viabilidade econômica de centrais elétricas de potência especialmente projetadas para um determinado resíduo, de baixo valor de mercado e alto conteúdo energético, tal como, carcaças de pneus usados.

O fator ambiental que normalmente se evoca para justificar a reciclagem máxima de materiais é a menor demanda de energia e, conseqüentemente, o da diminuição dos efeitos da utilização de energia de origem fóssil. Porteous (1993) argumenta que existem limitações técnicas e de mercado para a utilização de materiais recicláveis, devido à deterioração sofrida pela qualidade das matérias primas reciclada diversas vezes, que implicaria em maior custo de processamento e maior consumo de energia se comparado à matéria-prima não reciclada. Quanto ao fato de que a incineração tem um passivo ambiental traduzido na geração de gases de "efeito estufa", é importante lembrar que o aterro, energético ou não, pode ter um passivo ambiental similar, pela emissão de metano que não for queimado no aterro, que também é um gás produtor do "efeito estufa", e pela contaminação ambiental do solo e dos mananciais subterrâneos, fenômenos inerentes aos aterros e lixões.

A qualidade do resíduo a ser incinerado influi diretamente no projeto da caldeira e do sistema de combustão. Alguns sistemas básicos de sistemas de combustão são utilizados para queima de lixo municipal:

- Grelha alternativa, plana ou inclinada;
- Esteira móvel,
- Leitões fluidizados.

A combustão "in natura" não requer nenhum tratamento prévio do resíduo sólido. A reciclagem de materiais não-combustíveis melhora o desempenho do sistema, mas não é condição necessária. Há a necessidade de um maior cuidado no projeto e na construção da grelha, devido a problemas de corrosão e à extrema variação da forma e do tamanho dos resíduos. Há também necessidade de utilização de um combustível adicional, normalmente gás natural ou óleo combustível, para compensar as variações de umidade e de poder calorífico do resíduo e assim limitar a emissão de Produtos de Combustão Incompleta(PCI), mantendo condições mínimas de temperatura (850° C). O tempo de residência (2 segundos) e o teor de oxigênio (6%) são valores mínimos a serem conseguidos.

A combustão de CDR exige a instalação de um sistema de preparação do combustível, que geralmente inclui trituradores, separadores magnéticos, peneiras rotativas e transportadores, implicando em um maior investimento de capital. A possibilidade de explosões, provocada por materiais inflamáveis, aerossóis e outros, impõe a necessidade de construções robustas (bunkers) na fase de trituração. Como vantagens têm-se a homogeneidade do combustível, maior poder calorífico e melhor possibilidade de controle da combustão. É por estas razões que sistemas queimando CDR têm eficiência térmica maior do que os sistemas de combustão "in natura".

5.1.1 Combustível derivado de resíduo (CDR)

O pré-processamento de resíduos sólidos urbanos foi desenvolvido inicialmente nos anos 1970 a fim de se utilizar como combustível suplementar em caldeiras a carvão. A vantagem do pré-processamento é a homogeneização do RSU em tamanho e umidade, permitindo sua utilização em caldeiras já existentes. Posteriormente, a tecnologia de pré-processamento evoluiu e permitiu a aplicação do CDR em caldeiras totalmente desenvolvidas para isto.

Uma planta de processamento de CDR separa materiais não combustíveis (metais, vidros, etc.) e tritura o resíduo em tamanhos menores que ~40 mm. Algumas plantas processam o resíduo a tamanhos ainda menores. Metais são separados em ferrosos e não ferrosos, com especial atenção ao alumínio devido ao seu maior valor de mercado.

Um esquema simplificado é mostrado na Fig. 5-3. Uma tabela de composição típica do RSU norte-americano é mostrada na Tab. 5-2, comparada à composição final do resíduo processado. Estes valores podem variar conforme a logística de coleta e a existência ou não de coleta de recicláveis no município. Uma planta típica de produção de energia a partir de CDR é mostrada na Fig. 5-4.

5.1.2 Combustão in-natura ("mass burning")

A queima de RSU in-natura é a técnica mais utilizada, comparada ao CDR, pela sua simplicidade logística e também pelo crescimento de programas de segregação de resíduos na fonte geradora, com a separação de materiais recicláveis. A maioria das plantas queima o RSU diretamente como coletado nas residências ou com uma preparação que inclui a separação de peças de grande tamanho. A queima in natura, entretanto, exige mais do equipamento de combustão, devido a maior heterogeneidade do resíduo. Uma planta típica de geração de vapor por queima in-natura é mostrada na Fig. 5-5.

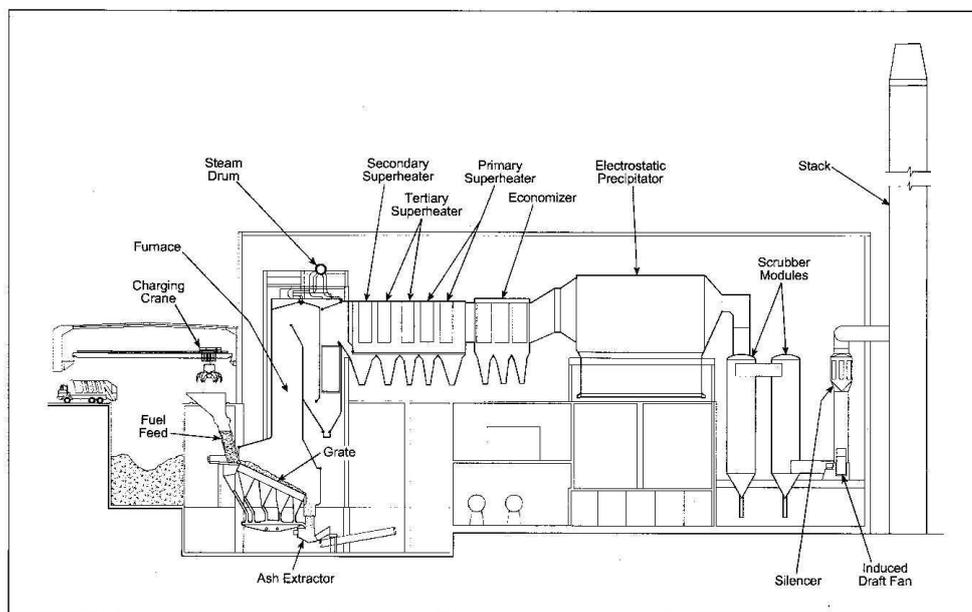


Figura 5-4: Esquema de um usina de geração de energia a partir de resíduos urbanos pelo processo de combustão in natura (mass burning). (fonte: Kitto e Stultz, 2005).

5.2 GERADORES DE VAPOR PARA RESÍDUOS SÓLIDOS

Vapor de água é usado como meio de geração, transporte e utilização de energia desde os primórdios do desenvolvimento industrial. Inúmeras razões colaboraram para a geração de energia através do vapor. A água é o composto mais abundante da Terra e portanto de fácil obtenção e baixo custo. Na forma de vapor tem alto conteúdo de energia por unidade de massa e volume. As relações temperatura e pressão de saturação permitem utilização como fonte de calor a temperaturas médias e de larga utilização industrial com pressões de trabalho perfeitamente toleráveis pela tecnologia disponível, já há muito tempo. Grande parte da geração de energia elétrica do hemisfério norte utiliza vapor de água como fluido de trabalho em ciclos termodinâmicos, transformando a energia química de combustíveis fósseis, renováveis, resíduos ou nucleares em energia mecânica, e em seguida, energia elétrica.

Toda indústria de processo químico tem vapor como principal fonte de aquecimento: reatores químicos, trocadores de calor, evaporadores, secadores e inúmeros processos e equipamentos térmicos. Mesmo outros setores industriais, como metalúrgico, metal-mecânico, eletrônica, etc., podem utilizar de vapor como fonte de aquecimentos de diversos processos. Vapor saturado tem a grande vantagem de manter temperatura constante durante a condensação à pressão constante. A pressão de condensação do vapor saturado controla indiretamente a temperatura dos processos. O controle de pressão, por ser um controle mecânico de ação direta é conseguido muito mais facilmente que o controle direto de temperatura.

5.2.1 Tipos de Caldeiras

Atualmente, podemos classificar as caldeiras em dois tipos básicos:

- **Flamotubulares**, onde os gases de combustão circulam por dentro de tubos, vaporizando a água que fica por fora dos mesmos e
- **Aquatubulares**, onde os gases circulam por fora dos tubos, e a vaporização da água se dá dentro dos mesmos.

Caldeiras flamotubulares:

Constituem-se da grande maioria das caldeiras, utilizada para pequenas capacidades de produção de vapor (da ordem de até 10 ton/h) e baixas pressões (até 10 bar), chegando algumas vezes a 15 ou 20 bar. As caldeiras flamotubulares horizontais constituem-se de um vaso de pressão cilíndrico horizontal, com dois tampos planos (os espelhos) onde estão afixados os tubos e a fornalha. Caldeiras modernas têm diversos passes de gases, sendo mais comum uma fornalha e dois passes de gases (Fig. 5-6). A saída da fornalha é chamada câmara de reversão e pode ser revestida completamente de refratários ou constituída de paredes metálicas molhadas. Câmara de reversão molhada produz melhores rendimentos térmicos pela diminuição de perdas de calor ao ambiente, porém são mais complicadas construtivamente e conseqüentemente mais caras.

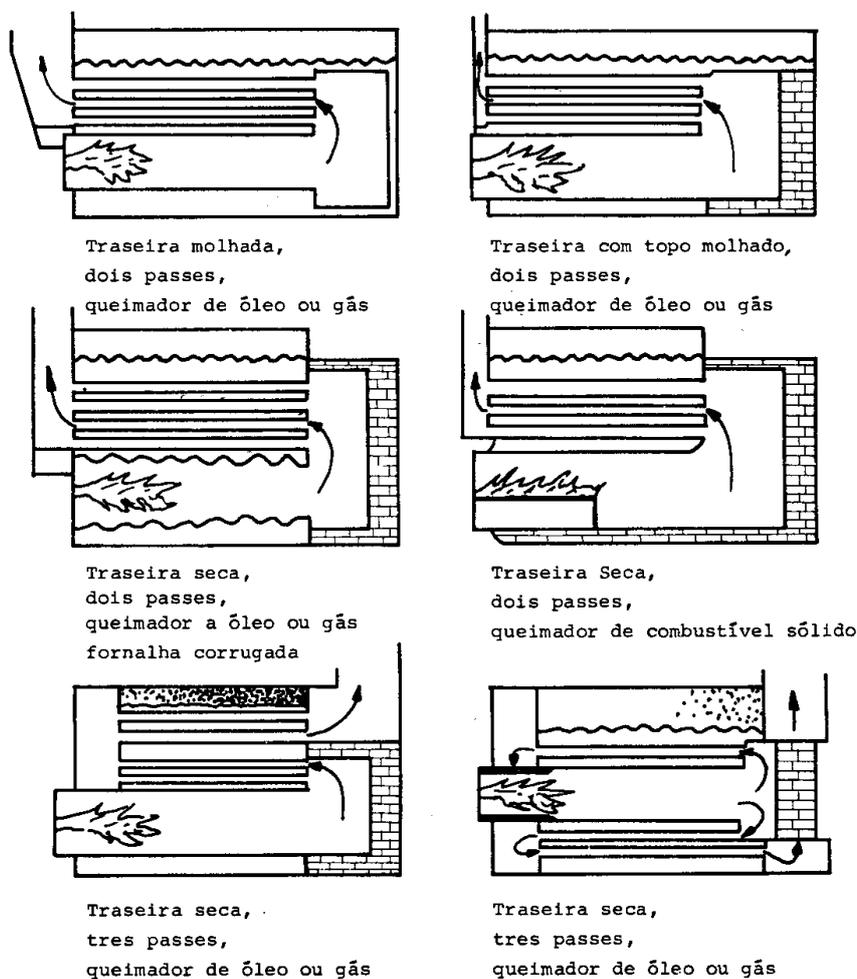


Figura 5-5: Tipos de caldeiras flamotubulares.

Caldeiras aquatubulares:

As caldeiras aquatubulares tem a produção de vapor dentro de tubos que interligam 2 ou mais reservatórios cilíndricos horizontais, conforme Fig. 5-7:

- O tubulão superior, onde se dá a separação da fase líquida e do vapor,
- O tubulão inferior, onde é feita a decantação e purga dos sólidos em suspensão.

Os tubos podem ser retos ou curvados. As primeiras caldeiras aquatubulares utilizavam tubos retos, solução hoje completamente abandonada, apesar de algumas vantagens, como a facilidade de limpeza interna dos tubos.

A caldeira de tubos curvados, interligando os balões, proporciona arranjo e projeto de câmaras de combustão completamente fechada por paredes de água, com capacidades praticamente ilimitadas. Dada a maior complexidade construtiva em relação às caldeiras flamotubulares, as aquatubulares são preferidas somente para maiores capacidades de produção de vapor e pressão, exatamente onde o custo de fabricação do outro tipo começa a aumentar desproporcionadamente. As Fig. 5-8 e 9 apresentam uma caldeira aquatubular compacta, para combustão de líquido ou gás e uma caldeira aquatubular de grande porte, para combustível sólido.

Em relação ao modo de transferência de calor no interior de caldeira existem normalmente duas secções:

- A secção de radiação, onde a troca de calor se dá por radiação direta da chama aos tubos de água, os quais geralmente delimitam a câmara de combustão.
- A secção de convecção, onde a troca de calor se dá por convecção forçada, dos gases quentes que saíam da câmara de combustão atravessando um banco de tubos de água.

Para aplicação industrial, as capacidades típicas variam da ordem de 15 a 150 t/h, com pressões até 90-100 bar. No entanto, para geração de potência, estas capacidades e pressões podem ser excedidas, existindo caldeiras que trabalham com pressão de vapor acima do ponto crítico da água (218,2 atm).

Circulação da água

A água pode circular por convecção natural pelos tubos, devido à diferença de densidade entre o líquido e vapor formado pelo aquecimento conforme esquematizado na Fig. 5-10. A Fig. 5-11 mostra um gráfico que fornece a relação entre os pesos específicos do líquido e vapor saturado em função da pressão de saturação. A força motriz da circulação de água é exatamente a diferença de peso específico. Caldeiras de pressão próxima ao ponto crítico (218 atm), ou maior, necessitam de circulação assistida, devido a pouca diferença entre as densidades de líquido e vapor (Fig. 5-11).

Câmara de combustão.

As paredes de água da câmara de combustão podem ser totalmente integrais, ou seja, cada tubo tangente ao próximo formando uma parede impermeável aos gases, ou ainda pode ser construído com tubos interligados por aletas de chapa soldadas. Há ainda paredes de água com tubos espaçados e parede refratária. O calor que não atinge diretamente os tubos é reirradiado pelo revestimento refratário (Fig. 5-12).

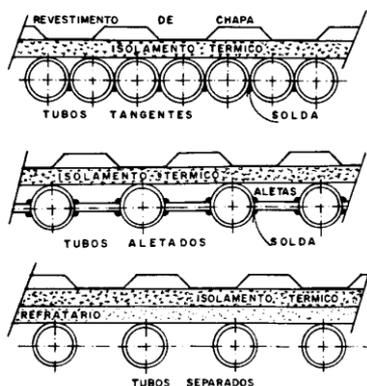


Figura 5-11: - Tipos de paredes de água para fornalhas de caldeiras aquatubulares.(fonte: Bazzo, 1992)

Caldeiras mistas

A necessidade de utilização de combustíveis sólidos para caldeiras de pequena capacidade fez surgir uma solução híbrida que são as caldeiras mistas. Basicamente são caldeiras flamotubulares com uma antecâmara de combustão com paredes revestidas de tubos de água. Na antecâmara se dá a combustão de sólidos através de grelhas de diversos tipos possibilitando assim o espaço necessário para os maiores volumes da câmara de combustão necessários a combustão de sólidos, principalmente em grandes tamanhos, tais como lenha em toras, cavacos, etc., além da possibilidade de retirada de cinzas por baixo das grelhas (o cinzeiro). As caldeiras mistas não reúnem todas as vantagens da aquatubular, como a segurança, maior eficiência térmica, etc., porém, é uma solução prática e eficiente quando se tem disponibilidade de combustível sólido a baixo custo. Tem ainda a possibilidade de queimar combustível líquido ou gasoso, com a instalação de queimadores apropriados.

O rendimento térmico destas caldeiras é menor que as flamotubulares, devido a perda de calor pela antecâmara. Dificilmente as paredes frontais e traseira são revestidas de tubos, devido a dificuldade construtiva pelo pequeno tamanho da caldeira (Fig. 5-13).

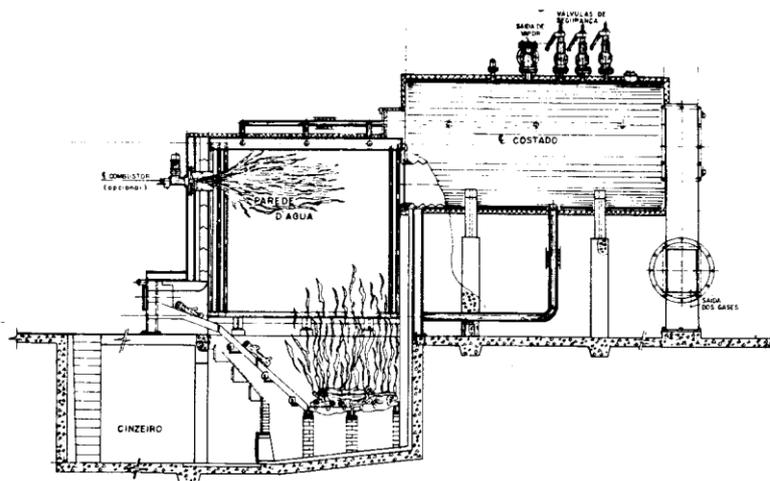


Figura 5-12: Caldeira flamotubular com ante-fornalha de paredes de água.

Caldeiras de recuperação de calor

Alguns processos térmicos geram gases de processo ou de combustão com temperatura alta o suficiente para se recuperar calor destes. Como exemplo, gases de alto forno ou gases de processos de fabricação de amônia, ou produtos de combustão de incineradores e fornos de alta temperatura (Fig. 5-14). Neste caso, a caldeira pode ser tanto aquatubular como flamotubular, valendo ainda a escolha pela capacidade de produção de vapor, optando-se pela aquatubular para maiores capacidades.

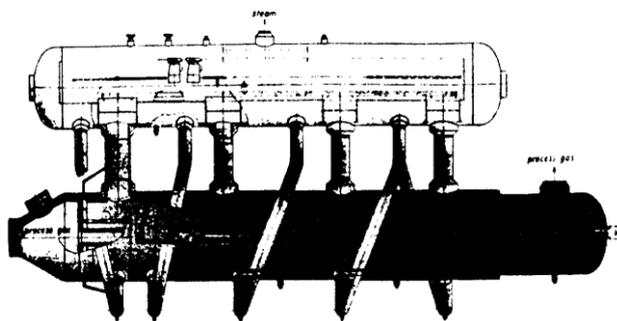


Figura 5-13: Caldeira de recuperação de calor de gases de processo

Componentes principais de caldeiras

Caldeiras flamotubulares são geralmente equipamentos montados em base única e poucos acessórios além dos necessários são acrescentados. Grandes geradores de vapor podem possuir mais componentes além dos que já foram citados. Os principais componentes são (Fig. 5-15):

- a) cinzeiro: em caldeiras de combustíveis sólidos, é o local onde se depositam as cinzas ou pequenos pedaços de combustível não queimado.
- b) fornalha com grelha ou queimadores de óleo ou gás.
- c) seção de irradiação: são as paredes da câmara de combustão revestidas internamente por tubos de água.
- d) seção de convecção: feixe de tubos de água, recebendo calor por convecção forçada; pode ter um ou mais passagens de gases.
- e) superaquecedor: trocador de calor que aquecendo o vapor saturado transforma-o em vapor superaquecido.
- f) economizador: trocador de calor que através do calor sensível dos gases de combustão saindo da caldeira aquecem a água de alimentação.
- g) pré-aquecedor de ar: trocador de calor que aquece o ar de combustão também trocando calor com os gases de exaustão da caldeira.
- h) exaustor: faz a exaustão dos gases de combustão, fornecendo energia para vencer as perdas de carga devido a circulação dos gases.
- i) chaminé: lança os gases de combustão ao meio ambiente, geralmente a uma altura suficiente para dispersão dos mesmos.

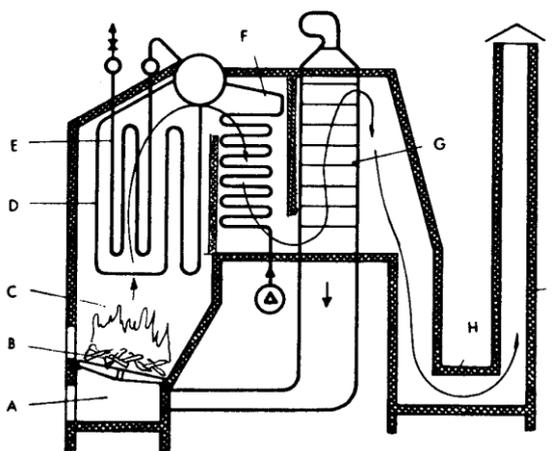


Figura 5-14: Componentes principais de um gerador de vapor.

A caldeira pode ainda ter equipamentos de limpeza dos gases, tais como filtros, ciclones ou precipitadores eletrostáticos para captação de material particulado ou ainda lavadores de gases para captação de gases ácidos: SO_x, NO_x , etc...

Superaquecedores:

Vapor saturado é extraído do tubulão superior e entra em um trocador de calor instalado dentro da própria caldeira. Os superaquecedores podem ser de natureza apenas convectiva, ou seja, recebe calor somente por convecção térmica, ou de irradiação, e neste caso, estão localizados dentro da própria câmara de combustão, ou na saída desta, de maneira que receba calor por radiação da chama ou da grelha. A temperatura de superaquecimento varia com a carga da caldeira, já que a troca de calor não é acompanhada de mudança de fase como na vaporização. A troca de calor dentro do superaquecedor é função da velocidade do vapor dentro dos tubos e da velocidade dos gases na zona de convecção. A Fig. 5-16 mostra o comportamento da temperatura de superaquecimento do vapor conforme a carga da caldeira e o tipo de trocador. Equipamentos de convecção aumentam a temperatura de superaquecimento com o aumento da carga da caldeira, pois os coeficientes de troca de calor tendem a aumentar com as maiores velocidades dos gases e também do vapor dentro dos tubos. Superaquecedores de irradiação tem a temperatura de saída diminuída com o aumento da produção de vapor. A irradiação de calor varia pouco com a carga de produção de vapor. Em baixa carga a velocidade do vapor é mais baixa e conseqüentemente os coeficientes de transferência de calor também. Para manter a temperatura de saída do superaquecedor constante, projetaram-se unidades mistas com seções de radiação e convecção.

O controle fino da temperatura de superaquecimento pode ser feito de diversas maneiras:

- Controle da taxa de radiação, através do controle da posição angular dos queimadores de óleo ou gás, direcionando a chama radiante ao superaquecedor, ou controle da capacidade de combustão dos queimadores mais próximos ao superaquecedor.
- Desvio de gases passando pelo superaquecedor, através de uma válvula de desvio regulável automaticamente.
- Utilização de dessuperaquecedor (ou atemperador), na saída do superaquecedor, o qual através da injeção direta de água líquida controla a temperatura de saída do vapor superaquecido. Neste caso o superaquecedor tem que

ser projetado para temperatura de saída maior que o necessário, a fim de permitir margem de controle. A temperatura de saída do atemperador é então controlada pela vazão de água injetada. Um esquema do atemperador é mostrado na Fig. 5-17.

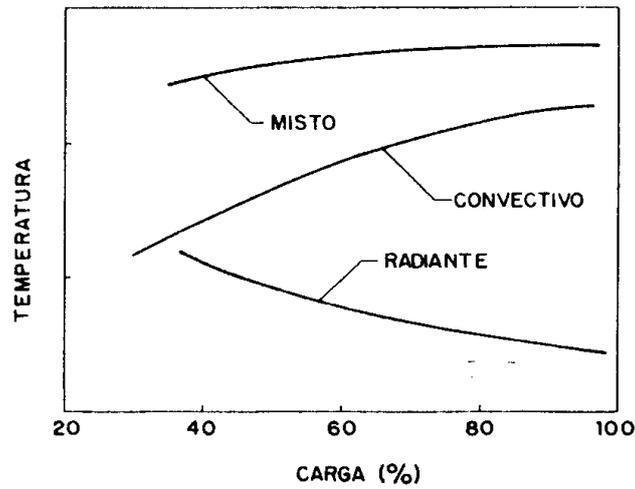


Figura 5-15: Temperatura de saída de superaquecedores em função da carga da caldeira. (fonte: Bazzo, 1992).

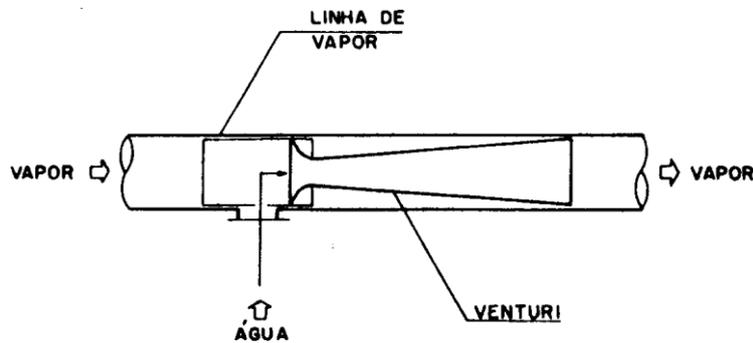


Figura 5-16: Esquema construtivo de dessuperaquecedor.

O atemperador é atualmente o método mais utilizado, pois proporciona ótimo controle e rápida resposta com a variação da carga, e independe do tipo de superaquecedor, seja de radiação, de convecção ou misto. Variações nos detalhes construtivos de superaquecedores são diversas, e se referem ao número de passes de vapor, tipo de suporte do equipamento dentro da caldeira, uso de superfícies aletadas na zona de convecção, etc. A Fig. 5-18 mostra detalhe de um superaquecedor de radiação.

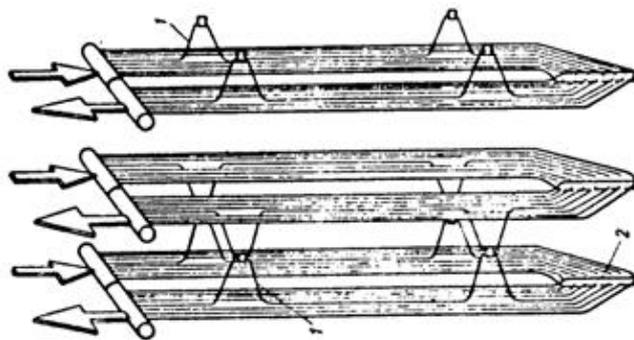


Figura 5-17: Painéis radiantes pendentes de superaquecedor.

Economizadores

Os economizadores se destinam a aquecer a água de alimentação antes de ser introduzida no interior da caldeira. O pré-aquecimento é feito através da troca de calor com os gases de combustão saindo da caldeira. O aproveitamento do calor sensível dos gases de combustão traz um aumento de eficiência térmica do equipamento. Economizadores são trocadores de calor gás-líquido. Devido ao baixo coeficiente de troca de calor por convecção no lado dos gases, geralmente os economizadores são compostos por tubos aletados. Em relação á suas instalações devem estar localizadas após a última superfície de convecção do gerador de vapor. Podem ser fabricados integralmente à caldeira, ou podem ser adicionados na parte exterior da mesma, logo após a saída dos gases (Fig. 5-19 e 20). Economizadores são praticamente usados em médias e grandes instalações. O custo adicional comparado com o ganho de rendimento térmico não viabiliza a utilização em pequenas caldeiras, e que geralmente se utilizam de alimentação intermitente de água, impossibilitando, portanto, a operação em uso contínuo e simultâneo dos fluxos de água e produtos de combustão.

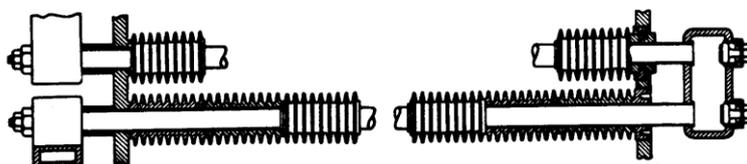


Figura 5-18 - Elementos de economizadores de tubos aletados.

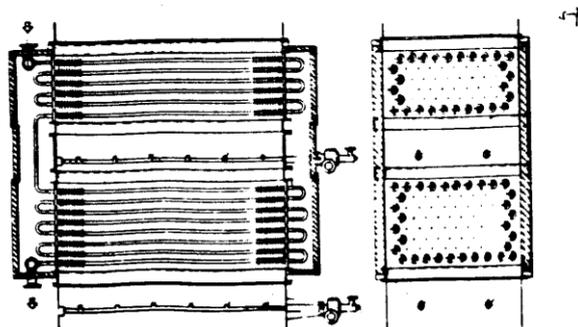


Figura 5-19: Economizador de tubos aletados.

Pré-aquecedores de ar

Os pré-aquecedores de ar elevam a temperatura do ar de combustão antes de sua entrada nos queimadores ou fornalha, através da troca de calor com os produtos de combustão saindo da caldeira. Além da vantagem de aumento de rendimento térmico por diminuição das perdas nos gases de exaustão, o ar pré-aquecido melhora o funcionamento e rendimento dos queimadores ou da fornalha. Ar pré-aquecido aumenta a estabilidade de chama, a temperatura interna da câmara de combustão, aumentando, portanto a troca de calor por radiação, permitindo a utilização de menor excesso de ar. O fato de se utilizar também o calor sensível dos gases de combustão não impede seu uso conjunto com o economizador, o qual quando usado, deve vir antes do pré-aquecedor, já que existem limitações quanto a temperatura máxima do ar de combustão conforme o tipo de queimador e combustível utilizado.

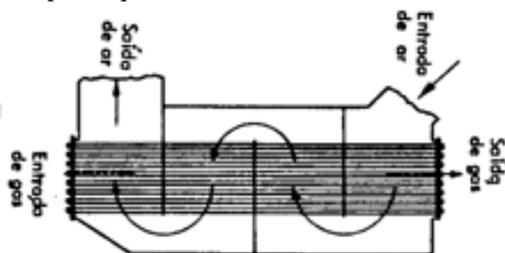


Figura 5-20: Pré-aquecedor de ar, tubular vertical

Pré-aquecedores de ar são trocadores de calor gás-gás, e os tipos mais utilizados são:

- Tubulares, (Fig. 5-21)
- Regenerativos rotativos (Fig. 5-22) e De placas.

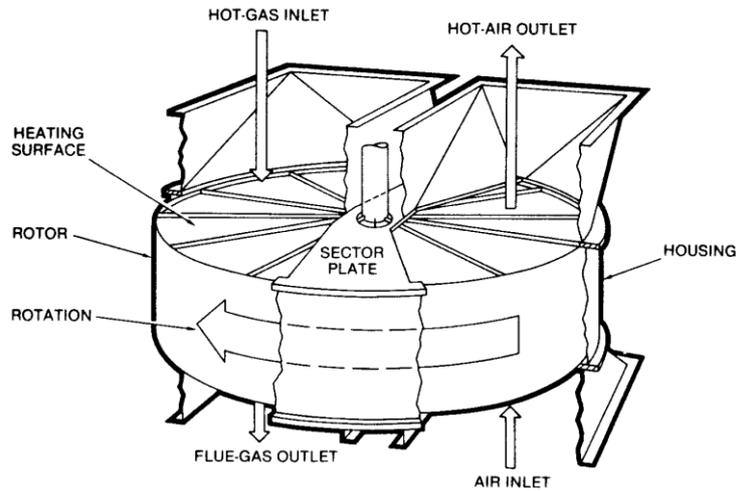


Figura 5-21: Pré-aquecedor de ar regenerativo rotativo.

Não é vantajosa a utilização de tubos aletados em pré-aquecedores de ar, pois os coeficientes de película são da mesma ordem de grandeza para os dois lados: ar e gases de combustão. Para o devido aproveitamento de aletas, esta deveria estar montada nos dois lados do fluxo, o que dificulta sua aplicação em tubos de secção circular. Alguns trocadores de placas retas possuem aletas em ambos os lados, quando são construídos em unidades modulares.

Os pré-aquecedores de ar regenerativo rotativo se utilizam do armazenamento de calor sensível em elementos vazados de um rotor rotativo, o qual girando a baixa rotação (2 a 4 rpm), alternam cada elemento em contacto com os gases quentes saindo da caldeira e o ar frio sendo aquecido. Sempre existe uma pequena mistura de ar e gases de combustão, já que é difícil efetuar-se uma construção perfeitamente estanque entre as correntes de fluxo que atravessam o rotor. Devido a sua complexidade construtiva, tais pré-aquecedores somente são viáveis em grandes unidades de geração de vapor.

5.3 SISTEMAS DE COMBUSTÃO PARA RESÍDUOS SÓLIDOS

A utilização de resíduos sólidos e biomassa para geração de vapor pode ser feita por diversas técnicas de combustão de sólidos:

- Leito fixo,
- Leito fluidizado borbulhante
- Leito fluidizado circulante
- Queimador de sólido pulverizado.

Este último, entretanto, dificilmente pode ser aplicado à combustão de resíduos à energia, pois exige homogeneidade do combustível sólido, situação raramente encontrada em resíduos sólidos. Por este motivo, não será abordado neste curso. Um esquema destas técnicas de combustão é apresentado na Fig. 5-23.

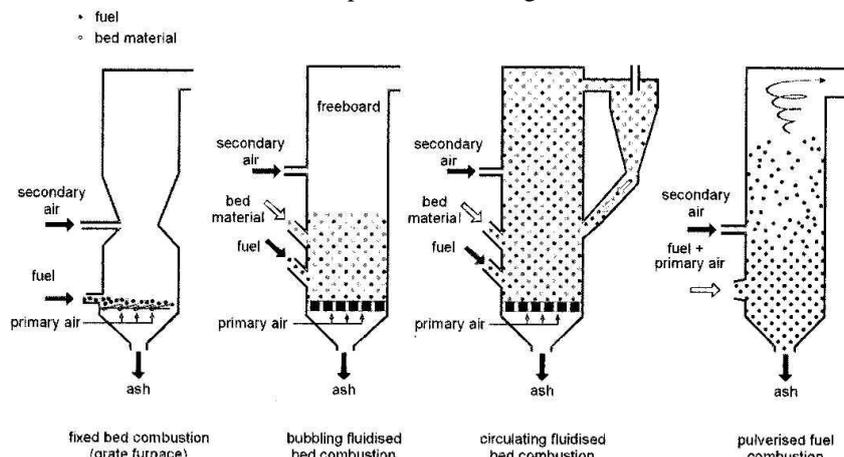


Figura 5-22: Principais técnicas de combustão para biomassas e resíduos. (fonte: Van Loo e Koppejan, 2007).

5.3.1 Combustão em leito fixo

A combustão em leito fixo envolve a deposição do resíduo a ser queimado em um sistema de grelha onde ocorrem os processos de secagem, devolatilização e combustão. Em um sistema contínuo, o resíduo sólido deve ser alimentado continuamente à grelha e o ar de combustão permeia o leito formado fornecendo oxigênio aos processos que lá ocorrem. Apesar de ser denominado leito fixo, a massa de resíduos avança na medida em que a combustão se processa.

Considerando a movimentação do leito fixo em relação ao ar de combustão, este processo pode ser classificado como contra-corrente, co-corrente ou de fluxo cruzado, conforme mostrado na Fig. 5-24.

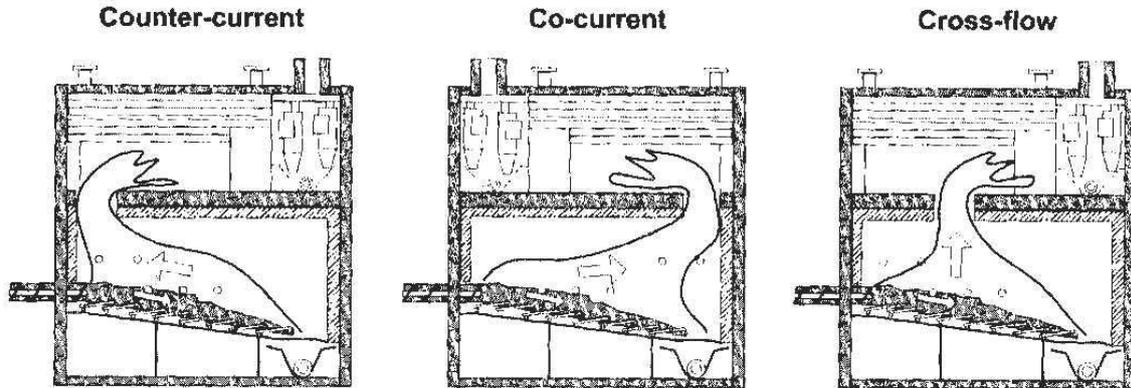


Figura 5-23: Classificação das tecnologias de combustão de sólidos em leito fixo conforme o sentido das correntes de gases e sólidos. (fonte: Van Loo e Koppejan, 2007)

Um modelo de processos que ocorrem em um leito de incinerador foi proposto por Swithenbank et al. (1999) e é apresentado na Fig. 5-25. Na Fig. 5-26 fica mais claro os processos que podem ocorrer. Uma vez estabelecido o processo em regime permanente, a estabilidade da combustão é propiciada pela radiação da chama dos voláteis logo acima do leito. A massa de combustível sólido é aquecida por condução na superfície superior do leito em direção a parte inferior do mesmo. Calor pode ser recebido também por baixo da massa se for utilizado ar primário pré-aquecido. A partir da parte inferior, inicia-se a secagem da massa, e em seguida ocorrem os processos de pirólise (devolatilização), gaseificação do resíduo carbonoso, produzindo CO e CO₂ e a geração de uma camada de cinzas livre originada da completa gaseificação do carbono fixo.

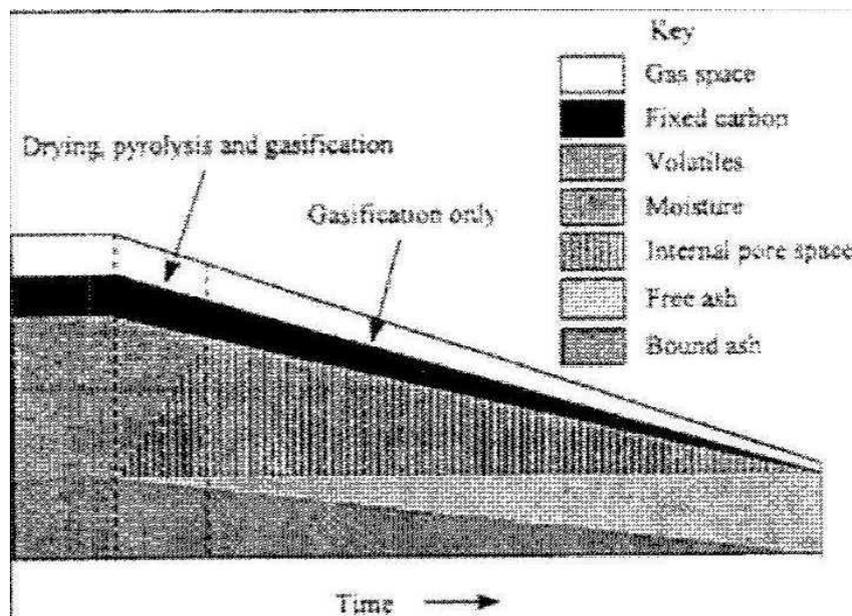


Figura 5-24: Idealização de um modelo de combustão de resíduos em leito fixo (Swithenbank et al., 1999).

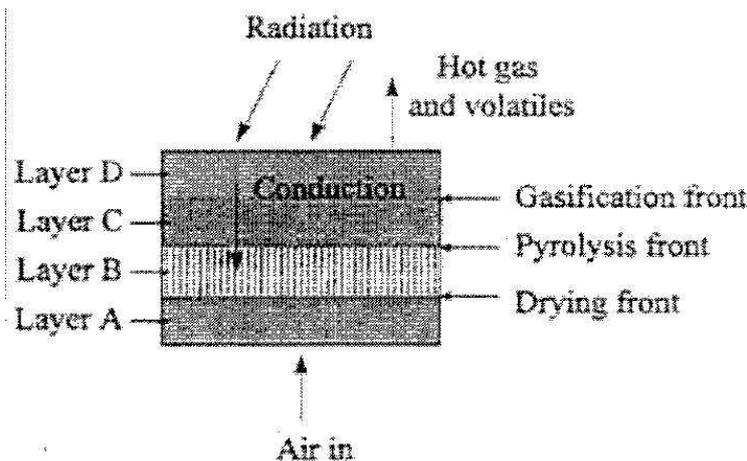


Figura 5-25: Processo de combustão em um elemento de combustível sólido em leito fixo (Swinthenbank et. al, 1999)

No espaço acima do leito, os produtos voláteis são queimados pela injeção de ar secundário, produzindo normalmente uma chama visível.

A Fig. 5-27 apresenta um modelo ligeiramente diferente considerando o movimento da massa, onde a formação de cinzas se dá no final da grelha, posição de descarga da mesma.

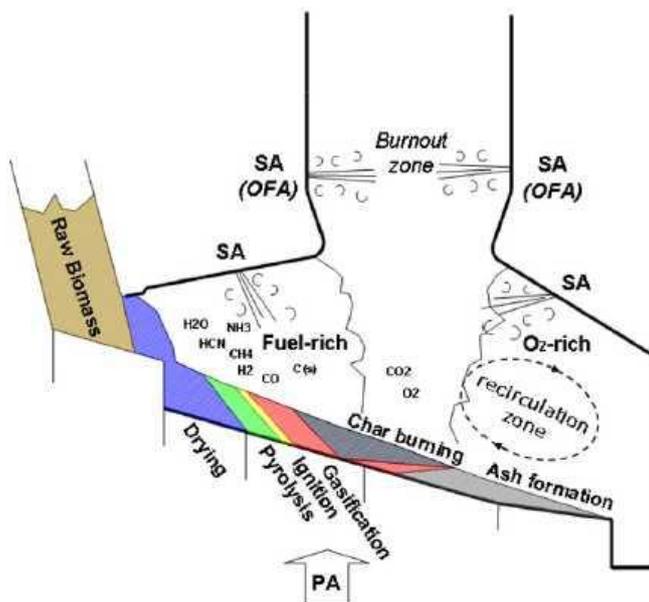


Figura 5-26: Modelo dos fenômenos de combustão do resíduo sólido em grelha (Yin, Rosendahl e Kaer, 2008).

O arraste de cinzas pelos gases na grelha é responsável pela formação das cinzas volantes ("fly ash"). Os metais voláteis contidos na biomassa ou resíduos (Hg, Th, Se) são volatilizados e podem ser emitidos diretamente à atmosfera, arrastados pelos gases de combustão, ou condensados nas superfícies mais frias do gerador de vapor, ou ainda se condensar nos próprios aerossóis ou cinzas volantes da caldeira. Outros metais e espécies refratárias tais como Ca, Si, Mg formam a parte principal das cinzas e podem ser arrastados pelos gases. A distribuição das espécies nas cinzas tem mecanismo complexo e é ainda objeto de pesquisa para seu melhor entendimento. A Fig. 5-28 ilustra as rotas de formação das cinzas volantes em um combustor de biomassa.

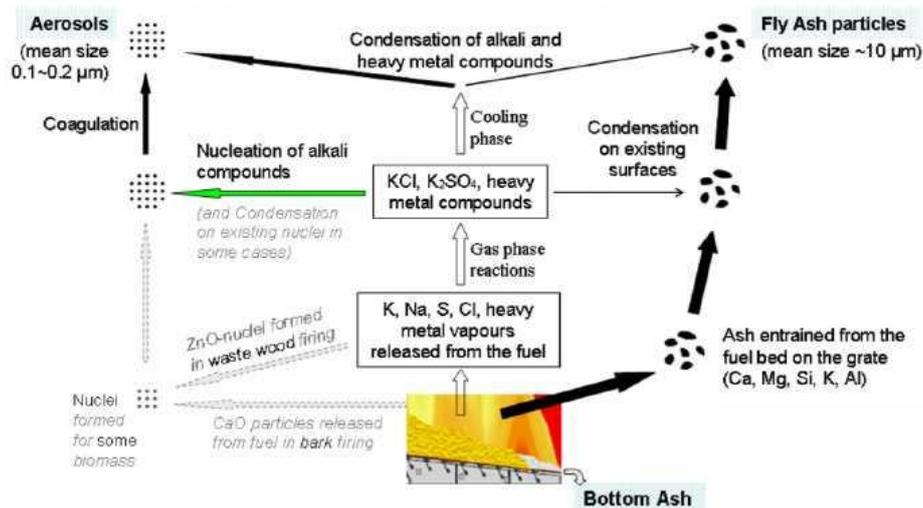


Figura 5-27: Esquema das rotas de formação de cinzas volantes durante a combustão em um leito fixo.

Modelos de combustão em grelhas para resíduos e biomassa têm sido desenvolvidos em diversas escalas e complexidades (Yin, Rosendahl e Kaer, 2008; Bauer et al., 2010, Dudek, Wessel e Strempek, 1999). A utilização de CFD ("computational fluid dynamics") também tem sido utilizada, mas há grande dificuldade em acoplar modelos de leito fixo com o modelo de escoamento acima do leito incluindo a troca de calor por radiação. A otimização de incineradores através de CFD tem sido feita apenas para o escoamento da câmara de combustão, permitindo obter melhores configurações do escoamento e da injeção de ar secundário e terciário (Swinthenbank et al, 1999, Nasserzadeh e Swinthenbank, 1991).

5.3.2 Combustão em leito fluidizado

Nos combustores de leito fluidizado um leito de partículas inertes (óxido de alumínio, areia ou cinzas) é fluidizado e mantido em suspensão com o combustível através de um fluxo de ar. Isto cria melhores condições de transferência de calor e homogeneidade da temperatura dentro do queimador. O leito inerte é inicialmente aquecido por outro combustível (processo de pré-aquecimento) até que alcance a temperatura de operação ou a temperatura de auto-ignição da biomassa ou dos resíduos, para que a partir de então, por meio do início de sua alimentação, ocorram as reações exotérmicas que aqueçam o leito até a temperatura de equilíbrio do processo.

O leito inerte passa por quatro fases de fluidização, ao se aumentar o fluxo de ar: leito fixo (quando as partículas ainda estão em repouso); leito fluidizado incipiente (quando o arrasto do fluxo de ar equilibra o peso das partículas); leito fluidizado borbulhante e transporte pneumático das partículas. Esta última fase é utilizada nos reatores de leito fluidizado circulante, onde há elutrição do leito e uma posterior coleta em separadores para recirculação do material inerte e dos incombustos.

O processo de fluidização ocorre da seguinte maneira: o leito de partículas oferece resistência ao escoamento vertical do ar. Ao se aumentar a velocidade de escoamento do ar, aumenta-se a força de arrasto exercida sobre as partículas, que tendem a se reorganizar, oferecendo menos resistência ao escoamento. Neste momento ocorre a expansão do leito. Ao se aumentar ainda mais a velocidade do fluxo de ar, a expansão continua e as forças de arrasto equivalem ao peso das partículas (fluidização incipiente). Neste estágio, o sistema fluido-partículas se comporta como um fluido - daí a denominação leito fluidizado. Neste ponto, a velocidade do fluido é chamada de velocidade mínima de fluidização. Até o início da fluidização, o leito se expande uniformemente e logo após a fluidização incipiente começam a se formar bolhas de gás/ar de fluidização responsáveis pela recirculação das partículas dentro do leito, gerando o regime de fluidização borbulhante. Se a velocidade do fluido é elevada além do regime de surgimento de bolhas, o leito é levado a uma situação onde as partículas são arrastadas na corrente de gás/ar e carregadas para fora do leito. Este fenômeno se chama elutrição. Partículas menores são elutriadas a velocidade menor. Quando a velocidade é alta o suficiente para elutriar todas as partículas do leito, chegamos ao regime de transporte pneumático. A Fig. 4-7 mostra uma representação dos estágios de fluidização em função da velocidade superficial do gás e a correspondente perda de carga e a Fig. 5-30 apresenta um esquema dos diversos regimes de fluidização em um leito.

A fluidização promove um íntimo contato entre partículas e gases, assim como uma intensa circulação e mistura das partículas. Isso resulta em alta taxa de velocidade de reação gás-sólido e uma temperatura uniforme em todo o leito.

Dois fases podem ser identificadas numa seção transversal do leito: a emulsão e as bolhas. A primeira contém as partículas sólidas com gás que percola através delas. O fluxo de gás na emulsão é limitado pela quantidade que permite

a fluidização incipiente. Qualquer quantidade maior de gás passa pelo leito na forma de bolhas. As bolhas são praticamente livres de partículas sólidas, mas com sua passagem pelo leito, acabam por arrastar algumas partículas, auxiliando à mistura de partículas no leito.

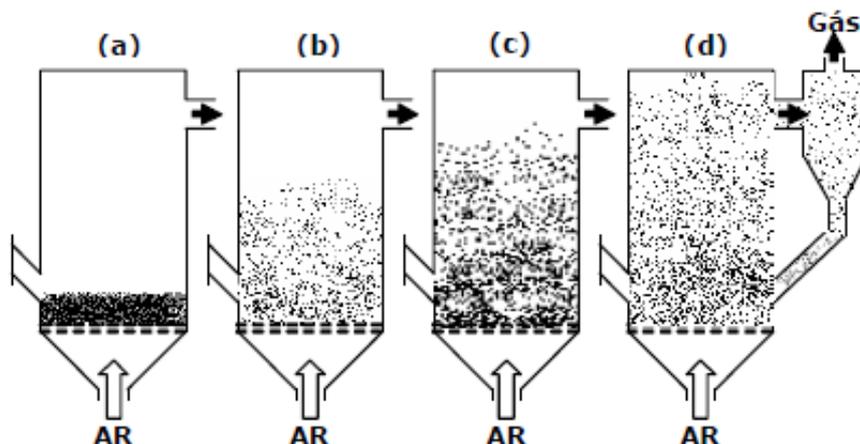


Figura 5-28: Vários regimes de fluidização (Adaptado de Radovanovic, 1986): (a) leito fixo; (b) fluidização borbulhante; (c) fluidização turbulenta; (d) transporte pneumático –fluidização circulante.

Processo de combustão em leito fluidizado

A prática de combustão em leito fluidizado se dá operando com temperatura média do leito entre 840 e 950 °C. Estas temperaturas são baixas, quando comparadas a outros processos de combustão (leito fixo, queima em suspensão, etc.) e isto é possível devido aos altos coeficientes de transferência de calor e massa dentro do leito e devido à grande homogeneidade de temperatura que o leito fluidizado propicia.

Uma vez que combustível sólido seja alimentado ao leito, inicia-se rapidamente os processos de secagem, pirólise e oxidação/gaseificação do carbono fixo. A baixa temperatura minimiza a formação de óxidos de nitrogênio e evita a fusão de cinzas ou problemas associados a esta. Por se comportar como um fluido em agitação, o processo de combustão em leito fluidizado aceita alguma heterogeneidade do combustível em termos de granulometria, forma e composição.

A Tab. 5-3 apresenta alguns parâmetros de projeto típicos para leitos fluidizados borbulhantes (BFB) e leitos fluidizados circulantes (CFB) (Koornneef, Junginger e Faaij, 2007).

Tabela 5-2: Principais parâmetros de projeto para leitos fluidizados borbulhante e circulante.

Design parameter	BFB	CFB
Combustion temperature (°C)	760-870	800-900
Fuel particle size (mm)	0-50	0-25
Fluidization velocities (m/s)	1-3	3-10
Solids circulation	No ^a	Yes
Particle concentration	High in bottom, low in freeboard	Gradually decreasing along furnace height
Limestone ^b particle size (mm)	0.3-0.5	0.1-0.2
Average steam parameters ^c		
Steam flow (kg/s) (range)	36 (13-139)	60 (12-360)
Steam temperature (°C) (range)	466 (150-543)	506 (180-580)
Steam pressure (bar) (range)	72 (10-160)	103 (10-275)

^aCirculation of (large) unburned particles is possible in the case of bad burnout. However, solid circulation in BFB is compared to CFB a less integrated part of the combustion process.

^bApplicable in the case when limestone is used for in bed sulphur removal.

^cData on steam parameters is collected for ca. 400 FBC installations. The data is as mentioned in Section 4 derived from [3,12-14].

A Fig. 5-30 apresenta um esquema de uma caldeira de leito fluidizado circulante e a Fig. 5-31 apresenta uma caldeira de leito fluidizado borbulhante.

No caso de incineração de resíduos sólidos urbanos, devido à maior heterogeneidade de forma física dos resíduos, os leitos fluidizados borbulhantes são mais utilizados, enquanto que os leitos fluidizados circulantes têm maior aplicação à combustão de CDR (combustível derivado de resíduo) de menor granulometria.

A Fig. 5-32 apresenta um esquema de um leito fluidizado revolvente, que tem um formato geométrico da envoltoria do leito que permite melhor distribuição do resíduo alimentado através da movimentação horizontal dos inertes no leito provocado por defletores laterais. Um esquema completo de uma planta de incineração com leito fluidizado revolvente é apresentado na Fig. 5-34.

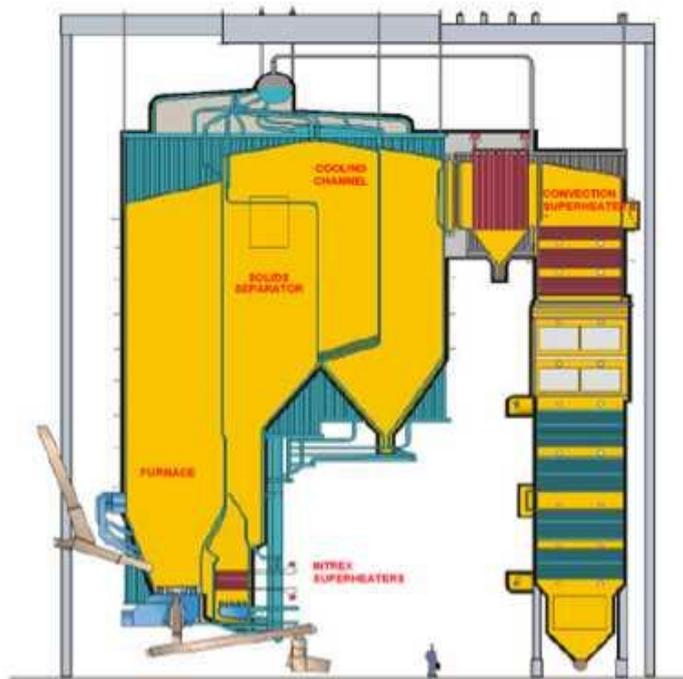


Figura 5-29: Esquema de uma caldeira de leito fluidizado circulante para resíduos combustíveis. (fonte: Blomberg, Hiltunen e Makkonen,2001)

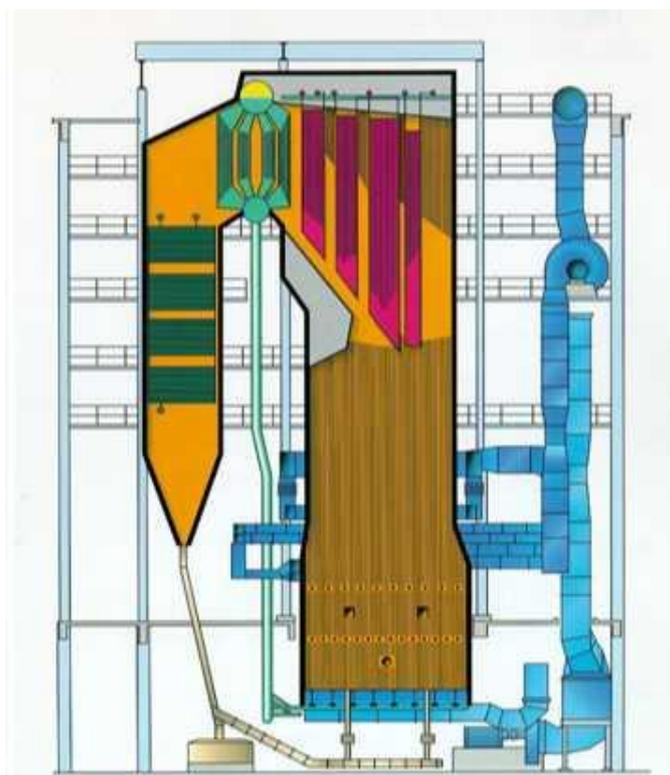


Figura 5-30: Caldeira de leito fluidizado borbulhante. (Fonte: Alsthrom).

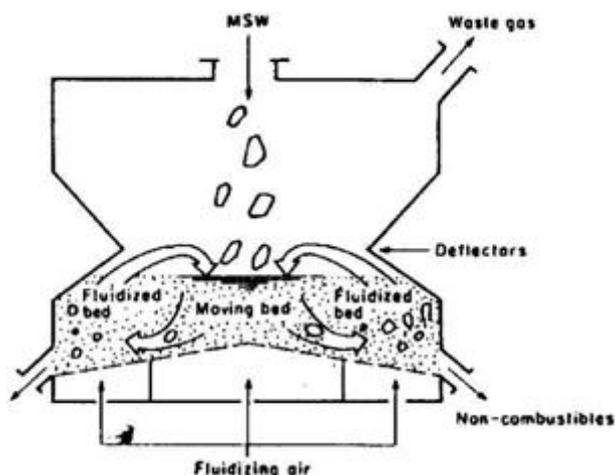


Figura 5-31: Esquema de um leito fluidizado borbulhante revolvedor. (fonte: Nakayama, 1990).

A alimentação dos resíduos sólidos e sua preparação é ponto-chave no bom desempenho de combustores em leito fluidizado. A Fig. 5-33 apresenta diversos procedimentos de trituração e alimentação dos resíduos, sendo que a Fig. 5-36 apresenta uma comparação das emissões de CO em função do tempo para dois tipos de alimentação. A emissão instantânea de CO (em picos) representa momentos com excesso de alimentação, provocando combustão incompleta no leito, devido a variação instantânea de injeção do sólido no leito seja pelo método de alimentação ou pela heterogeneidade dos tamanhos de peças de combustível alimentados. Pela figura, observa-se o bom desempenho do sistema de trituração com alimentador tipo rosca.

Figura 5-33: Procedimentos de trituração e alimentação de resíduos sólidos urbanos à um incinerador. (fonte: Yokoyama, 2001)

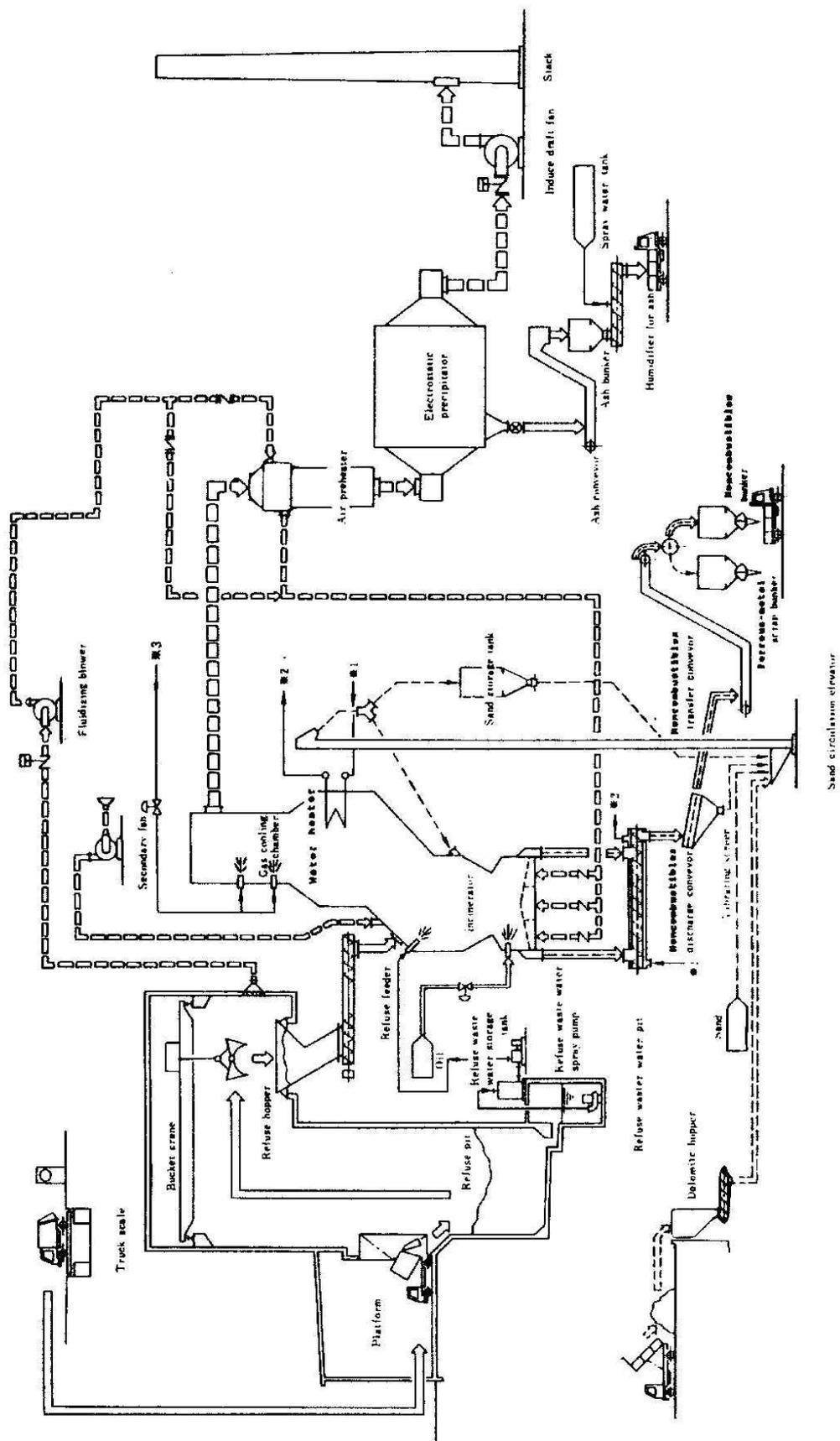


Figura 5-34. Fluxograma de uma planta típica de incineração de resíduos em leito fluidizado revolvente. (fonte: Nakayama, 1990).

5.4 CÁLCULO TÉRMICO E FLUIDOMECÂNICO DE CALDEIRAS

5.4.1 Radiação em fornalhas e chamas

A transferência de calor em geradores de vapor é um complexo conjunto de fenômenos que envolvem troca de calor por radiação, convecção e condução térmica. O equacionamento teórico deste conjunto é complicado e exaustivo e grande parte do conhecimento adquirido e aplicado a troca de calor em caldeiras e fornos em geral é fruto de relações empíricas obtidas por tentativa e erro. Muitas informações e dados sobre a troca de calor em caldeiras são propriedades dos fabricantes de equipamentos e, por razões óbvias, não estão disponíveis na literatura aberta. Entre os processos de transferência de calor em geradores de vapor e outros equipamentos à combustão, a radiação térmica desempenha um importante papel. Por este motivo, uma breve introdução à radiação térmica em gases e chamas será apresentada aqui. Até 1920's a radiação de gases era tratada apenas como uma correção do fluxo de calor por convecção. No entanto, devido à importância que a radiação apresentava-se no projeto de fornos e câmaras de combustão, grande atenção foi dada à radiação em gases e chamas.

Inicialmente, acreditava-se que a radiação em chamas era resultado da quimiluminescência, associada às reações químicas da combustão (Hottel e Sarofim, 1967). A quimiluminescência apresenta-se muito importante para os estudos dos mecanismos da combustão, mas não é o principal responsável pela radiação térmica emitida por uma chama. A radiação térmica é proveniente de gases como o CO₂, H₂O e CO e do material particulado sólido em suspensão, tais como fuligem, coque e cinzas volantes. O estudo da radiação em gases, também denominada radiação em meios participantes, avançou mais rapidamente que a radiação em suspensão de partículas. Por conveniência e para melhor entendimento, estuda-se inicialmente somente a radiação em gases.

Leis da atenuação

Um raio de radiação monocromática tem sua intensidade atenuada pela absorção devido à passagem em um meio gasoso parcialmente transparente segundo a lei:

$$-dI = K I dl \quad (E 5-1)$$

onde

I : intensidade de radiação monocromática (W m⁻² ster⁻¹)

K : coeficiente de atenuação (m⁻¹)

l : distancia percorrida pelo raio (m)

O parâmetro I é o fluxo de radiação divergente emitida em todas as direções por uma unidade diferencial de volume de gás, e por unidade de ângulo sólido (estero-radiano).

Em uma espessura de gás L, um raio incidente de intensidade I₀, terá a intensidade na saída da espessura no valor de:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_0^L K dl\right) \quad (E 5-2)$$

conhecida como a lei exponencial da extinção, ou lei de Lambert.

Se o coeficiente K é independente da posição l, então:

$$I = I_0 \exp(-K L) \quad (E 5-3)$$

Considerando um determinado gás, o coeficiente total de extinção K pode ser relacionado com um coeficiente de absorção em termos da concentração do gás ou da pressão parcial:

$$K = k_c C = k_p p \quad (E 5-4)$$

k_c, k_p : coeficientes de absorção

C: concentração volumétrica do gás (m⁻³)

p: pressão parcial do gás (atm)

Aplicando esta definição, encontra-se a lei de Beer:

$$I = I_0 \exp(-k_c C L) = I_0 \exp(-k_p p L) \quad (E 5-5)$$

onde k_c (m²) e k_p (m⁻¹ atm⁻¹) são coeficientes de extinção do gás.

O expoente da lei de Beer é o denominado "caminho livre médio", ou a "espessura ótica do gás" ou a opacidade do gás. O coeficiente k_c (ou k_p) nem sempre é independente da concentração C (ou pressão parcial p), e o conhecimento

dos valores de coeficientes, ou um modelo relacionado a estes para gases de combustão é fundamental nos cálculos de radiação em fornalhas e câmaras de combustão.

Já que a capacidade de absorção do gás é dependente da concentração deste e da espessura da camada de gás, a emissividade do gás, ou a absortividade, só pode ser determinada para um especificado formato geométrico do volume gasoso e uma especificada superfície contida no volume de controle considerado. Ou seja, a emissividade do gás está relacionada a um determinado caminho ótico.

Como a emissividade de um volume gasoso é independente da direção, a emissividade de um gás pode ser entendida como a radiação recebida de um volume hemisférico e isotérmico de gás e incidente em um elemento de área dA no centro da base deste hemisfério, em relação à radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura do gás.

Analogamente, a absortividade de um gás é a fração absorvida, por um gás isotérmico, da radiação incidente e emitida por um elemento de superfície dA e que atravessou um determinado caminho L .

O coeficiente de extinção do gás é dependente do comprimento de onda, e pela lei de Beer:

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \exp(-k_p p L) \quad (\text{E 5-6})$$

onde ε_λ e α_λ são as emissividade e absortividade monocromática, respectivamente.

A emissividade (e absortividade) total é obtida pela integração sobre todos os comprimentos de onda:

$$\varepsilon_g = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_\lambda E_{\lambda,g} d\lambda}{\int_0^\infty E_{\lambda,g} d\lambda} = \frac{1}{\sigma T_g^4} \int_0^\infty \varepsilon_\lambda E_{\lambda,g} d\lambda \quad (\text{E 5-7})$$

onde $E_{\lambda,g}$ é a função de Planck, que representa a potencia emissiva monocromática de um corpo negro avaliada à temperatura do gás T_g .

Esta função é:

$$E_{b,\lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (\text{E 5-8})$$

Os valores das constantes são:

$$c_1 = 3,74 \times 10^8 \quad \text{W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2}$$

$$c_2 = 1,4388 \times 10^4 \quad \mu\text{m K}$$

sendo que o comprimento de onda λ é definido em μm e $E_{b,\lambda}$ é dado em $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$.

A integração da equação acima em todos os comprimentos de onda leva à conhecida equação de Stefan-Boltzmann:

$$E_b = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5,6687 \times 10^{-8} \quad \text{W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (\text{E 5-9})$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann.

Emissividade dos gases

Radiação de gases é normalmente considerada como a emitida por gases heteropolares, tais como CO_2 , H_2O , CO , NO , SO_2 e outros. Dados de emissividades tem sido obtidos desde o início das pesquisas em radiação de gases, em diversas condições de temperatura, concentração e mistura de gases. Também são disponíveis dados especificados em comprimentos de onda, mas para a maioria dos cálculos de engenharia em fornos, recuperadores de calor e caldeiras, os valores das emissividades e absortividades totais (integral sobre todos os comprimentos de onda) são suficientes.

Dados originais de emissividades produziram tabelas e gráficos de emissividades, e para obter-se a emissividade total e absortividade total de um gás, é necessários especificar-se os seguintes parâmetros:

$$\begin{array}{ll} \text{emissividade} & \varepsilon_g = f(L, p, P, \text{Comp}, T_g) \\ \text{absortividade} & \alpha_g = f(L, p, P, \text{Comp}, T_g, T_s) \end{array}$$

onde L é o caminho percorrido pelo feixe de radiação, p é a pressão parcial do gás, P é a pressão total da mistura, Comp é a composição dos outros gases na mistura, T_g é a temperatura da mistura de gás e T_s é a temperatura da superfície emissora. A necessidade de especificação da composição da mistura indica que a emissividade de um determinado gás

pode ter interferência devido à presença de outros gases na mistura que eventualmente emitem ou absorvem em mesmo comprimento de onda que o gás. Frequentemente Comp pode ser omitido sem implicar em erro significativo. Mas não é o caso, por exemplo, de misturas de CO₂ e H₂O.

Considerando os produtos de combustão, dióxido de carbono e vapor de água são os gases mais importantes para a troca de calor por radiação. Por este motivo, estes tem recebido uma atenção especial por parte dos pesquisadores em radiação, e a literatura técnica apresenta uma considerável quantidade de informação sobre eles.

Emissividade de gases contendo CO₂ e H₂O

Os principais emissores de radiação nos produtos de combustão são CO₂ e H₂O. Hottel (1954) compilou diversos resultados de emissividade destes gases e elaborou gráficos que fornecem o valor da emissividade de cada um destes gases em função dos parâmetros pressão total, pressão parcial do gás e espessura ótica.

A emissividade total da mistura de gases é dada por:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{CO_2} + \varepsilon_{H_2O} - \Delta\varepsilon \tag{E 5-10}$$

sendo

ε_{CO_2} a emissividade do dióxido de carbono,

ε_{H_2O} a emissividade do vapor de água,

$\Delta\varepsilon$ um fator de correção devido à mistura de H₂O e CO₂.

Este fator de correção é devido a uma sobreposição de bandas de emissão dos dois gases, fazendo com que a emissividade da mistura não possa ser a soma das emissividades dos dois gases, pois há uma faixa de comprimento de onda onde ambos os gases emitem. Os gráficos da Fig. 5-36 informam este fator de correção.

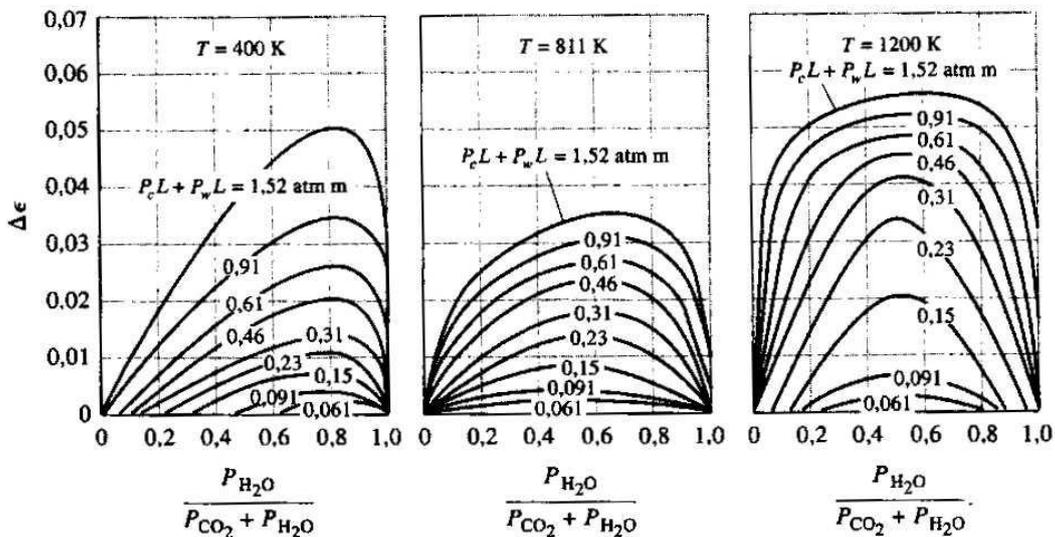


Figura 5-35: Fator de correção para a sobreposição de uma mistura gases vapor de água e dióxido de carbono (Hottel e Sarofim, 1967).

A emissividade do CO₂ e H₂O deve ser obtida a partir dos gráficos das Fig. 5-37 e 38 e dependem do parâmetro pL, sendo p a pressão parcial do gás (em atm) e L a espessura ótica do envoltório do volume de gases (em m). A pressão parcial do gás depende da composição molar dos produtos de combustão e pode ser tomada como:

$$p_i = f_i P \tag{E 5-11}$$

onde f_i é a fração molar do gas i e P é a pressão total da mistura.

A maioria dos processos de combustão industrial é realizado em pressão próxima da atmosfera e sendo que os gráficos são elaborados para esta pressão total. No caso em que, eventualmente, a pressão total da mistura não seja pressão atmosférica, a correção das emissividades dos gases deve ser feita com auxílio dos gráficos das Fig. 5-39 e 40.

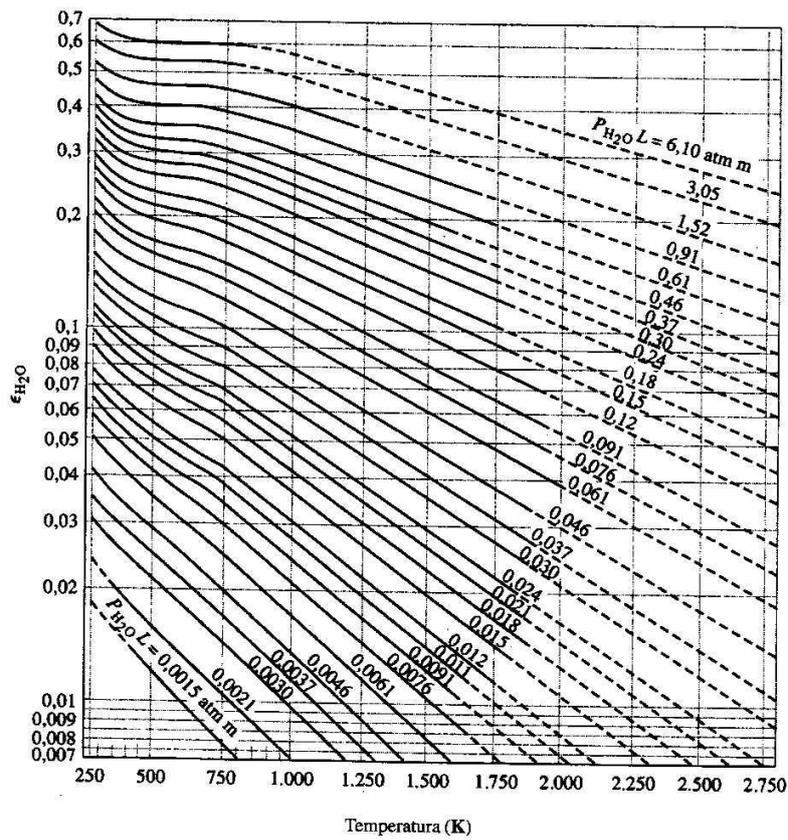


Figura 5-36: Emissividade do vapor de água (Hottel en Sarofim, 1967).

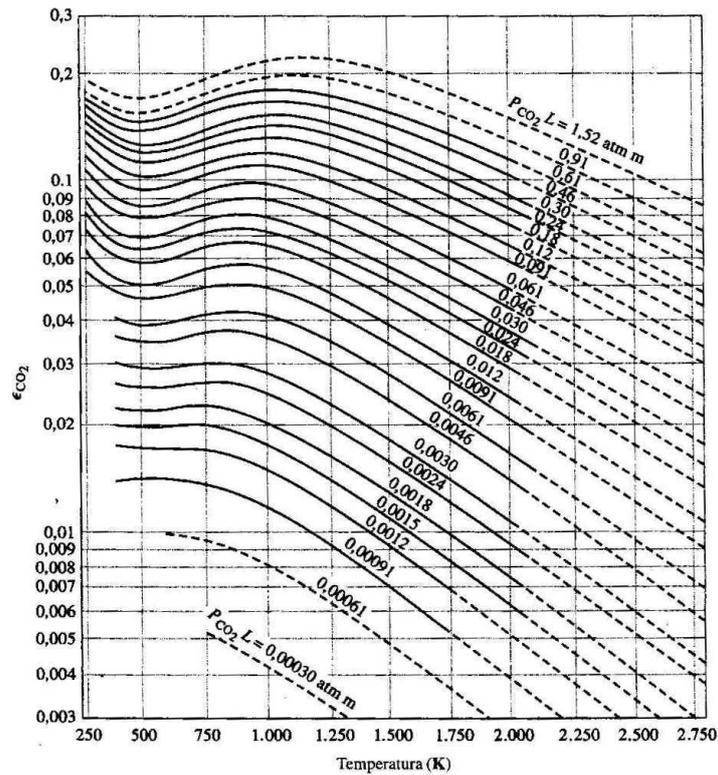


Figura 5-37: Emissividade do dióxido de carbono (Hottel e Sarofim, 1967).

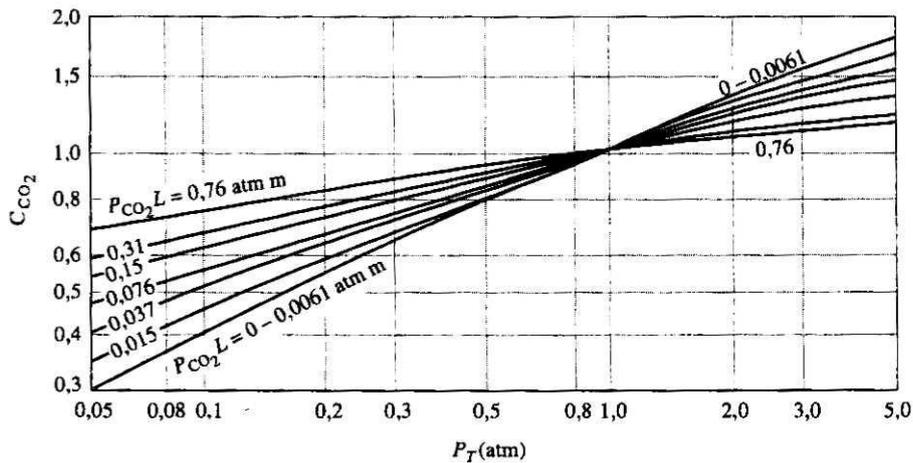


Figura 5-38: Fator de correção para a emissividade do dióxido de carbono para pressões diferentes de 1 atmosfera (Hottel e Sarofim, 1967).

O comprimento médio do feixe L é uma relação geométrica entre o volume e a área do envoltório deste. Uma tabela destas relações para diversas geometrias é apresentada na Tab. 5-4. Na falta de dados mais exatos sobre a geometria, L pode ser estimado a partir da relação:

$$L = 3,4 \times \frac{\text{volume}}{\text{área}} \quad (\text{E 5-12})$$

Tabela 5-3: Comprimento médio do feixe para várias formas da envoltória de gases.

Geometria	L
Esfera	$\frac{2}{3}$ (diâmetro)
Cilindro infinito	Diâmetro
Planos paralelos infinitos	2 (distância entre os planos)
Cilindro semi-infinito, irradiando para o centro da base	Diâmetro
Cilindro circular reto, altura igual ao diâmetro:	
irradiando para o centro da base	Diâmetro
irradiando para toda a superfície	$\frac{2}{3}$ (diâmetro)
Cilindro infinito de seção transversal semicircular, irradiando para um ponto no meio do lado plano	Raio
Paralelepípedos retangulares:	
cubo	$\frac{2}{3}$ (borda)
1:1:4 irradiando para face 1 x 4	0,9 (borda mais curta)
irradiando para face 1 x 1	0,86 (borda mais curta)
irradiando para todas as faces	0,891 (borda mais curta)
Espaço externo de um banco infinito de tubos com os centros em triângulos equiláteros:	
diâmetro do tubo = espaçamento	3,4 (espaçamento)
diâmetro do tubo = $\frac{1}{2}$ (espaçamento)	4,44 (espaçamento)

A absorvidade do gás é função da temperatura da superfície emissora T_s , da temperatura do gás T_g e do fator pL corrigido pela relação T_s/i :

$$\alpha_g = \left(\frac{T_g}{T_s} \right)^n \varepsilon_g \left(T_s, pL \frac{T_s}{T_g} \right) \quad (\text{E 5-13})$$

onde $n = 0,65$ para CO_2 e $n = 0,45$ para H_2O .

Assim, a absorvidade do gás é igual à emissividade do gás obtida nos gráficos à temperatura da superfície emissora T_s e ao fator pL corrigido:

$$pL \frac{T_s}{T_g} \tag{E 5-14}$$

A absorvidade da mistura pode ser tomada como a soma das absorvidades:

$$\alpha_m = \alpha_{CO_2} + \alpha_{H_2O} - \Delta\epsilon \tag{E 5-15}$$

Este modelo simples não produz um resultado direto, pois a absorvidade é dependente da temperatura da superfície e dos gases, informação que se deseja conhecer para calcular a troca de calor por radiação. Alguns modelos de emissividade de gases mais avançados tem sido desenvolvido por diversos pesquisadores, a fim de obter resultados mais precisos e que representem melhor os gases reais e também com o objetivo de obter correlações ou metodologias de cálculo que possam ser implementadas em modelos computacionais. Estes modelos não serão tratados neste curso mas podem ser encontrados em Hadvig (1970), Leckner (1971), Leckner (1972), Taylor e Foster (1974) e Truelove (1976).

Radiação devido a suspensão de material particulado sólido

A presença de material particulado sólido nos gases de combustão de uma chama ou fornalha é responsável por considerável parcela da radiação emitida. Analogamente, uma nuvem de partículas absorve radiação da mesma forma que os gases que também absorvem:

$$\epsilon_{s,\lambda} = 1 - \exp(-k_{s,\lambda} C_s L) \tag{E 5-16}$$

sendo que

- $\epsilon_{s,\lambda}$ é a emitância espectral dos sólidos,
- $k_{s,\lambda}$ é o coeficiente de atenuação específico ao comprimento de onda λ ,
- C_s é a concentração de sólidos dada em $kg\ m^{-3}$.

Dados específicos para radiação em chamas de óleo e gás devido à fuligem produziram uma correlação simples para k_s em função da temperatura em todos os comprimentos de onda (Richter et al., 1979):

$$k_s = 164,2 + 1,082 T + 0,169 \times 10^{-3} T^2 \tag{E 5-17}$$

e a emissividade total da nuvem de fuligem pode ser calculada por:

$$\epsilon_s = 1 - \exp(-k_s C_s L) \tag{E 5-18}$$

Um gráfico da emissividade em função de $C_s L$ e apresentada na Fig. 5-40. A emissividade de uma mistura de gases e fuligem pode ser estimada através da simples relação:

$$\epsilon_m = \epsilon_g + \epsilon_s - \epsilon_g \epsilon_s \tag{E 5-19}$$

onde ϵ_g é a emissividade da mistura de gás sem fuligem e ϵ_s é a emissividade da nuvem de fuligem sem os gases.

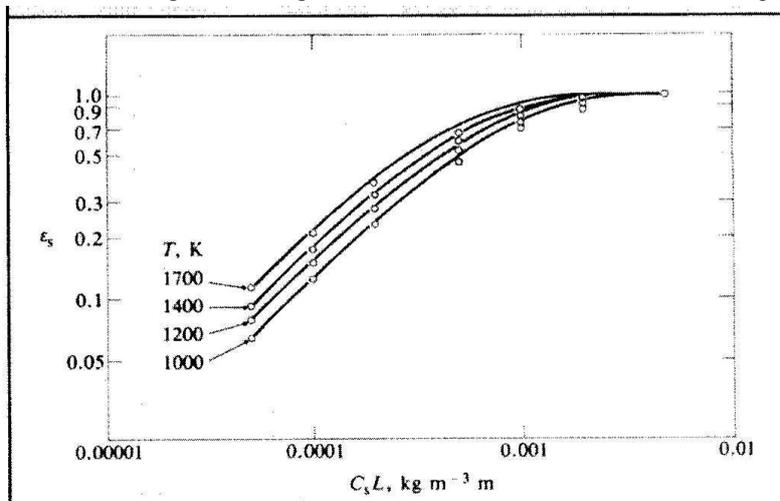


Figura 5-39: Emissividade total de uma nuvem de fuligem (Ritcher et al., 1979).

5.4.2 Dimensionamento térmico e fluidomecânico de caldeiras

As caldeiras devem ser dimensionadas de maneira a encontrar um compromisso ótimo entre o custo de investimento, representado pelas características e dimensões das superfícies de troca de calor, e o custo operacional, representado pelo rendimento térmico global do equipamento. Para tanto, o conhecimento pleno da troca de calor relativo a caldeiras é primordial, porém, muitas vezes isto só é obtido após a construção e operação do equipamento. Dados obtidos com determinado tipo ou configuração de superfícies de troca de calor não são aplicáveis plenamente a configurações diferentes.

Os fenômenos físicos e químicos que ocorrem numa caldeira ou forno, envolvendo combustão, transferência de calor e movimento dos fluidos é uma área especializada da engenharia mecânica e não podem ser tratados aqui com a profundidade que permita sua plena utilização para o projeto e dimensionamento das superfícies de troca de calor. As relações apresentadas a seguir, servirão, pelo menos, para o conhecimento básico que permita adequada operação e utilização eficiente de caldeiras e fornos em geral.

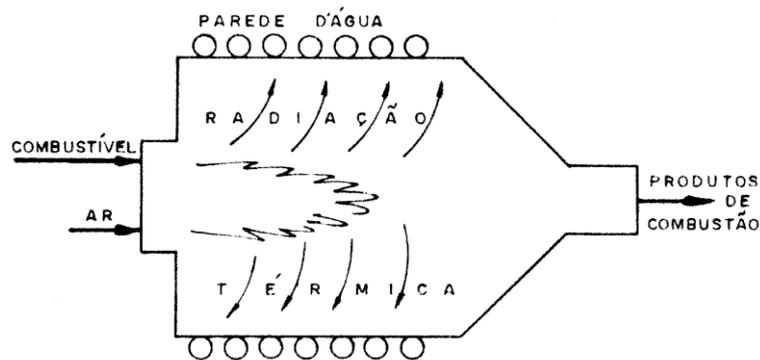


Figura 5-40: Esquema de fluxos de massa e energia em uma fornalha de caldeira.

Troca de calor na fornalha

Uma simplificação adequada é dividir a superfície de troca de calor em superfície de radiação e superfície de convecção. Devido às condições de temperatura, geometria e velocidade de fluidos, a troca de calor na fornalha, onde ocorre à combustão, é basicamente por radiação térmica. A parcela convectiva nesta região, se comparada a troca de calor por radiação é pequena, podendo ser desprezada, até em relação à ordem de grandeza do erro ou imprecisão de cálculo normalmente presentes no cálculo de radiação em fornalhas.

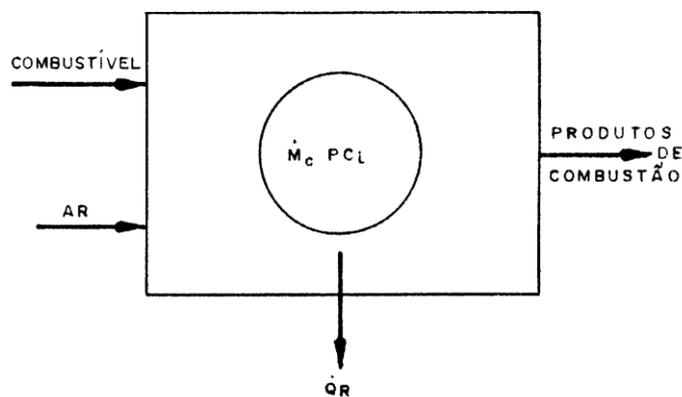


Figura 5-41:- Balanço de energia numa fornalha.

Considere uma fornalha onde ocorre a combustão circundada por superfícies frias de troca de calor. Parte do calor gerado pela combustão é perdida pela chama às superfícies de troca de calor, conforme representado pela Fig. 5-41. Um balanço de energia na fornalha vai determinar a temperatura de saída dos gases de combustão da zona de radiação, se conhecidos as vazões de ar e combustível, o poder calorífico e o calor cedido por radiação, conforme esquema da Fig. 5-42. Desprezando-se perdas de calor ao ambiente externo, têm-se as equações seguintes:

energia que entra = energia que sai

$$\dot{m}_c PCi + \dot{m}_c \Delta h_c + \dot{m}_{ar} \Delta h_{ar} = \dot{Q}_r + \dot{m}_{prod} \Delta h_{prod}$$

sendo que:

$$\Delta h = \int_0^T C_p dT = \bar{C}_p (T_i - T_0) \quad (E 5-20)$$

onde:

\dot{m}_c : fluxo de massa de combustível ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

\dot{m}_{arc} : fluxo de massa de ar de combustão (kg^{-1})

Δh : diferença de entalpia, relativa a uma temperatura de referência, para ar, combustível e produtos de combustão, conforme índice ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Q_r : calor trocado por radiação e convecção na fornalha (W)

\bar{C}_p : calor específico a pressão constante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T: temperatura do fluido (K)

T_0 : temperatura de referência (K)

A temperatura de referência pode ser qualquer temperatura arbitrada, e no caso em que combustível e ar são fornecidos à temperatura ambiente é conveniente fazer $T_0 = T_{ar} = T_c$

A temperatura de saída dos produtos de combustão da fornalha pode ser calculada:

$$\dot{m}_c PCi = \dot{Q}_r + \dot{m}_{prod} \bar{C}_p (T_{prod} - T_0)$$

$$T_{prod} - T_0 = \frac{\dot{m}_c PCi - \dot{Q}_r}{\dot{m}_{prod} \bar{C}_p} \quad (E 5-21)$$

Estimativa do calor trocado por radiação na fornalha

O cálculo do calor trocado por radiação na fornalha não é uma tarefa trivial e diversos métodos têm sido propostos para isto, nenhum deles de aplicação direta e simples. Entre os métodos destacam-se o método das zonas de Hottel (Hottel e Sarofim, 1967) e o método estatístico com aplicação da técnica de Monte Carlo (Carvalho e Farias, 1998). Estes métodos (e outros também) têm forte dependência do estabelecimento inicial da geometria da fornalha, apresentam uma grande quantidade de variáveis desconhecidas e requerem razoável capacidade de processamento em computador a fim de se obter resultados mais exatos. Dado o objetivo introdutório deste curso, estes métodos não serão abordados.

No entanto, uma estimativa inicial da área de troca na fornalha e da temperatura de saída dos gases da fornalha pode ser feito a partir de relações mais simples, considerando a fornalha como um reator perfeitamente misturado:

- - a fornalha é um envoltório de paredes que recebem calor (paredes frias),
- - a área de refratários da fornalha é muito menor que a área de paredes frias, podendo ser desconsiderada,
- - a superfície do leito de combustível também é muito menor que as superfícies frias,
- - a distribuição de temperatura e de concentração dos gases na fornalha é homogênea,
- - o sistema opera em regime permanente,
- - os gases saem da fornalha na mesma temperatura média da fornalha.

Neste modelo, a Eq. 5-22 calcula a transferência de calor entre os gases da fornalha e as paredes que recebem calor.

$$\dot{Q}_R = \frac{\sigma (T_f^4 - T_s^4) A}{\sum R_r} \quad (E 5-22)$$

onde

Q_R : calor trocado por radiação na fornalha (W)

σ : constante de Stefan-Boltzmann

T_f : temperatura da fornalha (K)

T_s : temperatura da superfície que recebe calor (K)

A: área de troca de calor (m^2)

A somatória das resistências térmicas pode ser tomada como:

$$\sum R_r = \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{F_{1g} \alpha_g} \quad (\text{E 5-23})$$

sendo:

ε_1 : emissividade da superfície que recebe calor

F_{1g} : fator de forma superfície-volume de gases

α_g : absorptividade da mistura de gases e fuligem;

A emissividade das superfícies que recebem calor é geralmente da ordem de 0,85 a 0,95 (aços carbono ou inoxidáveis com superfície oxidada ou com incrustação de cinzas). O fator de forma F_{1g} pode ser tomado como 1,0, já que toda a radiação emitida pelos gases da fornalha atinge as superfícies de troca de calor. A absorptividade da mistura de gases deve ser calculada como mostrada na seção que trata de radiação de gases.

A dependência da troca de calor por radiação com a temperatura de saída dos produtos de combustão da fornalha torna o cálculo da temperatura dos produtos, um processo iterativo. A verdadeira temperatura da chama não é conhecida pois esta varia em todo o volume da câmara de combustão. A equação acima assume que a temperatura de saída dos produtos de combustão da fornalha representa a temperatura média da fornalha.

A área de troca de calor é representada pela superfície projetada dos tubos de troca de calor nas paredes da fornalha. o caso de uma caldeira flamotubular, onde a combustão ocorre dentro de uma fornalha cilíndrica completamente circundada por parede de água, a superfície de troca é a própria superfície interna da fornalha. No caso de caldeiras aquatubulares, com paredes de tubos de água, a superfície efetiva de troca de calor depende do espaçamento dos tubos da parede de água, onde:

$$A = f S_{proj}$$

$$\text{sendo que para } Sd = de \rightarrow f = 1,0$$

$$Sd = 2 de \rightarrow f = 0,9$$

Sd : distância entre centros de tubos

S_{proj} : área projetada

(E 5-24)

O fator de correção da superfície projetada não diminui muito para um espaçamento igual a dois diâmetros externos dos tubos, pois é suposto que existe por detrás dos tubos uma superfície refratária que re-irradia para a parte traseira dos tubos o calor emitido pela fornalha.

A temperatura externa dos tubos é a temperatura T_s da superfície de troca de calor. Os coeficientes de troca de calor por convecção da água evaporando no interior dos tubos são extremamente alto, da ordem de 5000 a 25000 W/m² K, representando pouca resistência à troca de calor. As pequenas espessuras de parede dos tubos metálicos, bem como a alta condutividade dos metais também pouco contribuem para a resistência térmica, sendo que de uma maneira geral, podemos assumir a temperatura externa das superfícies de troca como sendo de um valor da ordem de 20 a 40 K, maior que a temperatura do vapor saturado na caldeira, exceto no caso de superaquecedores.

A temperatura de saída da fornalha deve ser escolhida entre um valor mínimo que garanta a estabilidade de combustão, normalmente maior que 1100 K, e um valor máximo determinado pela temperatura de amolecimento das cinzas do combustível. É aconselhável estabelecer este valor máximo como sendo 50 a 100 K, menor que a temperatura de amolecimento das cinzas, a fim de evitar excessiva formação de incrustação de cinzas nas superfícies de troca de calor da caldeira.

Troca de calor por convecção

Conhecida a temperatura de saída dos gases da fornalha, pode-se partir para o cálculo da transferência de calor na área de convecção da caldeira. Aqui, a superfície de convecção é tomada como as superfícies que não tem contacto geométrico com a chama da fornalha, ou seja, aquelas não recebem radiação direta da chama. Embora gases aquecidos em alta temperatura e que contenham parcelas que emitem radiação como CO₂ e H₂O, também troquem calor por radiação, este mecanismo de troca não será considerado aqui, pela complexidade de cálculo e pela menor importância da radiação na zona de convecção.

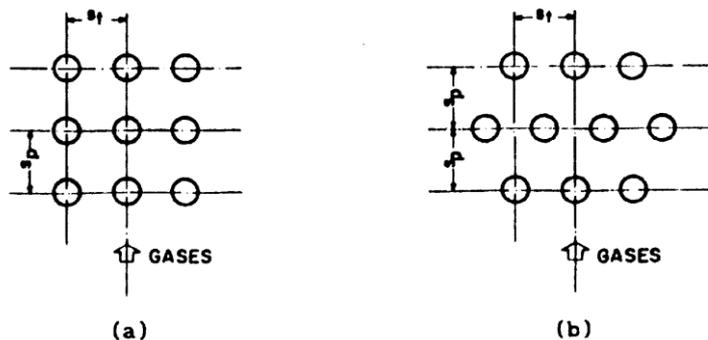


Figura 5-42: Arranjo de feixe de tubos: a)alinhados b)quicôncio

Em caldeiras flamotubulares os gases de combustão circulam por dentro dos tubos, e a troca de calor por convecção pode ser calculada pela conhecida equação de Sieder e Tate aplicável em regime de fluxo turbulento ($Re > 2100$):

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \tag{E 5-25}$$

sendo Nu, Re e Pr os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl do escoamento de gases dentro dos tubos.

Em caldeiras aquatubulares, a troca de calor por convecção é realizada por fluxo de gases externos a tubos, num feixe de tubos de convecção. Estes feixes podem apresentar arranjo de tubos alinhados, ou em quicôncio, como representados na Fig. 5-43. O arranjo em quicôncio é mais frequentemente utilizado devido aos maiores coeficientes de troca de calor que proporciona.

Para escoamento em feixe de tubos, o número de Nusselt pode ser calculado segundo a equação proposta por Zukauskas e Ulinskas(1988):

$$Nu = C_1 Re^n Pr^m \left(\frac{Pr}{Pr_s} \right)^{0,25} \tag{E 5-26}$$

Os parâmetros C_1 , n e m podem ser tomados a partir da Tab. 5-5.

Tabela 5-4: Parâmetros da equação de Zukauskas e Ulinskas (1988).

Arranjo	Faixa de Reynolds	C1	n	m
alinhado	0 - 100	0,9	0,4	0,36
	100 - 1000	0,52	0,5	0,36
	1000 - 2 x 105	0,27	0,4	0,36
	2 x 105 x 2 x 106	0,033	0,8	0,4
Quicôncio	0 - 500	1,04	0,4	0,36
	500 - 1000	0,71	0,5	0,36
	1000 - 2 x 105	0,35 (ST/SL)0,2	0,6	0,36
	2 x 105 - 2 x 106	0,31 (ST/SL)0,2	0,8	0,36

As propriedades devem ser tomadas na temperatura média entre a entrada e saída dos gases, exceto para Pr_s que deve ser tomada na temperatura média da superfície dos tubos. As equações acima valem para fluxo turbulento e para quantidade de fileiras de tubos maior ou igual a 10. Para fileiras de tubos em quantidade menor que 10, o número de Nusselt pode ser multiplicado por um fator de correção f_b conforme a tabela abaixo:

nº fileiras	1	2	3	4	5	6	7	8	9
f_b	0,7	0,82	0,87	0,91	0,93	0,95	0,97	0,98	0,99

O calor transferido dos gases de combustão para a água é calculado pela equação:

$$\dot{Q}_c = U A \Delta t_m$$

onde:

$$\Delta t_m = dmlt = \frac{\Delta t_a - \Delta t_b}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_b}} \quad (\text{E 5-27})$$

A diferença média logarítmica de temperatura é representada na Fig. 5-44. Para água em ebulição a pressão constante, ou seja, vapor saturado, a temperatura no lado da água (fluido frio) é constante.

O coeficiente global de transferência de calor U é calculado levando-se em conta as resistências térmicas envolvidas: a resistência externa por convecção dos gases de combustão, a resistência por condução de calor através da parede do tubo e a resistência interna por convecção no lado da água:

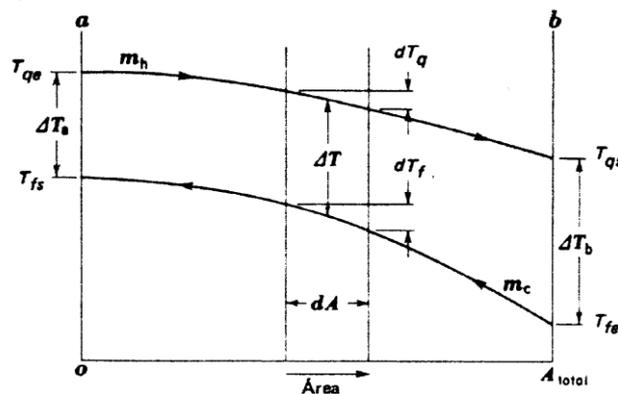


Figura 5-43: Distribuição de temperaturas num trocador de calor em contra-corrente.

$$U = \frac{1}{Ri + Re + R_{tubo}}$$

onde:

$$Ri = \frac{de}{hi di} \quad Re = \frac{1}{he} \quad R_{tubo} = \frac{de \ln\left(\frac{de}{di}\right)}{2 k_t} \quad (\text{E 5-28})$$

d_i, d_e : diâmetros interno e externo do tubo (m)

h_i : coeficiente de película interno ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)

h_e : coeficiente de película externo ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)

k_t : condutividade térmica do material do tubo ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

No caso de vapor saturado em ebulição, o coeficiente de película pode ser tomado entre 5000 e 25000 $\text{W/m}^2 \text{K}$. As taxas de troca de calor por convecção por gases já não são tão altos quanto a taxas de troca de calor por radiação, e simplificações devem ser feitas com algum cuidado. A resistência térmica por condução através da parede do tubo deve ser calculada sempre que possível.

Tiragem e Circulação de Gases em Caldeiras

Combustível e ar de combustão são injetados ou succionados para a câmara de combustão e circulam por entre as superfícies de troca de calor, sendo exauridos ao ambiente externo. A circulação dos produtos de combustão é normalmente obtida com o auxílio de ventiladores, exaustores ou com o efeito de tiragem provocado pela chaminé, podendo se utilizar de um ou mais deste recursos. A pressão na câmara de combustão pode ser abaixo ou acima da pressão atmosférica ambiente, dependendo do arranjo que se faça com os dispositivos de tiragem.

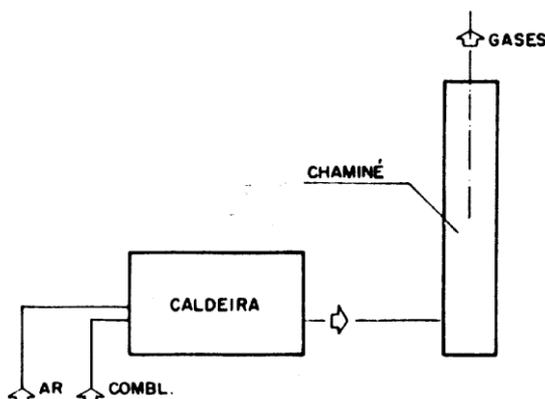


Figura 5-44: Tiragem natural. (fonte: Bazzo, 1992)

O esquema de circulação mais simples é o sistema de tiragem natural, onde a circulação dos gases é provocado pela depressão causada pela presença da chaminé. É este o esquema que foi mais utilizado nas antigas caldeiras, representado pela Fig. 5-45.

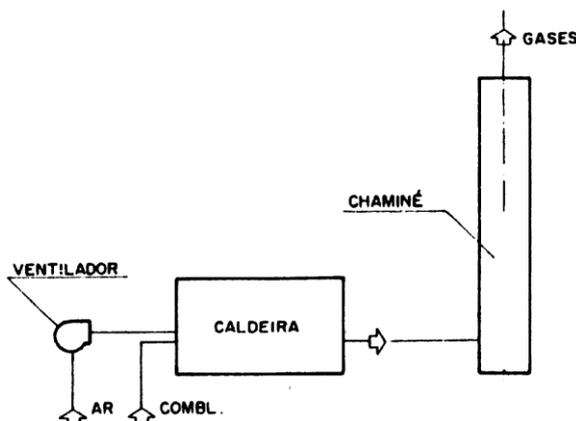


Figura 5-45: Tiragem forçada. (fonte: Bazzo, 1992)

A tiragem forçada é realizada com o auxílio de ventilador insuflando ar na câmara de combustão, conforme esquema apresentado na Fig. 5-46. Neste caso, a câmara de combustão opera com pressão positiva, e é o modo mais utilizado nas caldeiras flamotubulares e pequenas caldeiras. A principal desvantagem da tiragem forçada é a possibilidade de vazamento de gases de combustão para o ambiente de trabalho, causando problemas de segurança aos operadores e equipamentos. Pode ser utilizadas em pequenas caldeiras dada à maior facilidade de se construir câmaras de combustão quase que totalmente estanques.

A tiragem induzida tem um exaustor na saída da caldeira, o qual succiona os produtos de combustão direcionando-os a chaminé. O ar de combustão é alimentado pela pressão negativa existente na fornalha.

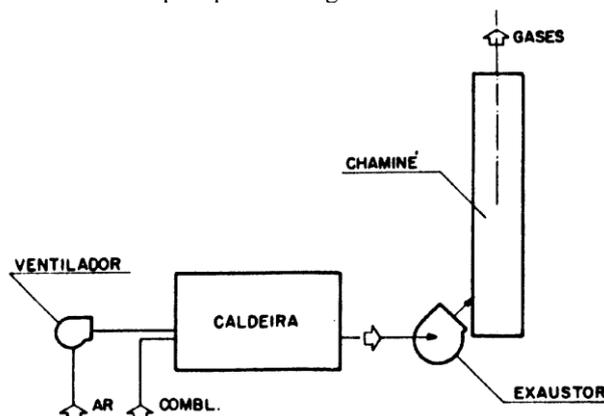


Figura 5-46: Tiragem balanceada. (fonte: Bazzo, 1992)

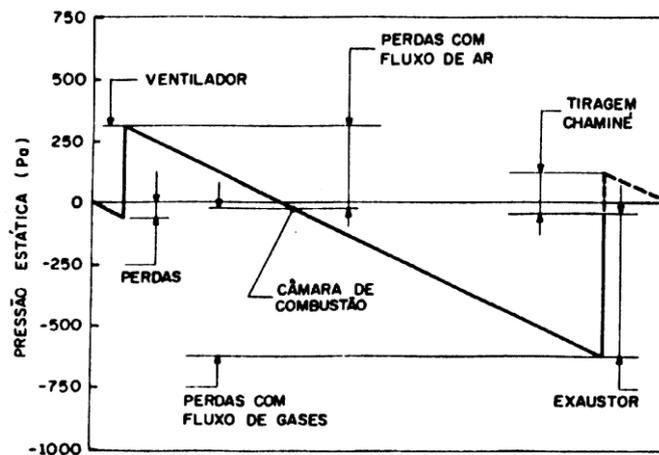


Figura 5-47: Variação da pressão estática em caldeira de tiragem balanceada. (fonte: Bazzo, 1992)

O aprimoramento dos dispositivos de combustão e queimadores, no que se refere à eficiência e estabilidade de chama, obrigou o uso de ventiladores de insuflamento de ar em face de necessidade de pressão nos dispositivos de entrada do ar de combustão a fim de provocar turbulência na câmara de combustão. A tiragem forçada supre este requisito, mas torna-se inadequada para grandes caldeiras. A tiragem balanceada, conforme esquematizada na Fig. 5-47, se utiliza de um ventilador de insuflamento de ar na fornalha, e exaustor dos produtos de combustão na saída da caldeira. A pressão da fornalha e dentro da zona de convecção pode ser controlada, de maneira a ainda se manter negativa em relação a atmosfera e mesmo assim ter pressão disponível aos dispositivos de mistura e combustão dos queimadores. Uma variação representativa da pressão estática ao longo do caminho dos gases pode ser encontrada na Fig. 5-48.

Perda de carga

A perda de pressão estática dos gases de combustão, ou seja, a perda de carga deve ser suprida pelos dispositivos de circulação, ventilador, exaustor e chaminé, garantindo assim o fluxo através da caldeira. Na sua forma mais geral, a perda de carga através de um dispositivo ou duto pode ser calculada pela equação:

$$\Delta p = K \left(\rho \frac{v^2}{2} \right) \quad (\text{E 5-29})$$

onde:

- Δp : perda de carga (Pa)
- ρ : massa específica do fluido (kg m^{-3})
- v : velocidade média do fluido (m s^{-1})
- K : coeficiente de perda de carga

Para dispositivos em geral, e singularidades tais como injetores, curvas, expansões, aletas de direcionamento, o coeficiente é obtido experimentalmente e encontram-se na literatura diversas configurações tabeladas, porém dificilmente abrange todas as necessidades específicas de um projeto de uma caldeira. Assim, alguns valores de perda de carga têm que ser estimados e experimentados. Para o escoamento de fluidos dentro de dutos, ou por fora de tubos circulares, a perda de carga pode ser calculada através da equação:

$$\Delta p = f_D \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho \cdot \frac{v^2}{2} \quad (\text{E 5-30})$$

onde:

- f_D : coeficiente de atrito de Darcy
- L : comprimento total do duto (m)
- d : diâmetro característico do duto ou tubo (m)

No caso de escoamento dentro de tubos, o fator f_D depende do número de Reynolds e da rugosidade relativa do tubo. Gráficos para determinação de f_D podem ser encontrados no final deste capítulo.

Para o escoamento de fluidos por fora de tubos, o caso de feixes de convecção, a perda de carga pode ser calculada segundo as fórmulas:

$$\Delta p = K \cdot \rho \cdot \frac{v^2}{2} \quad (\text{E 5-31})$$

$$K = f \cdot N_f \cdot \left[\frac{\mu_p}{\mu_m} \right]^{0,14} \quad (\text{E 5-32})$$

onde:

- f: fator de correção
- N_f : nº de fileiras de tubos
- μ_p : viscosidade do fluido na temperatura da parede
- μ_m : viscosidade do fluido na temperatura da mistura

O fator de correção f é uma função do nº de Reynolds e de características geométricas do feixe de tubos. Para tubos alinhados f pode ser estimado pela equação (Zukauskas e Ulinskas, 1989):

$$f = \left[0,044 + \frac{0,08 \cdot \frac{S_p}{d_e}}{\left(\frac{S_t - d_e}{d_e} \right)^{0,43 + 1,13 \cdot \left(\frac{d_e}{S_p} \right)}} \right] \cdot Re_{\max}^{-0,15} \quad (\text{E 5-33})$$

onde:

- S_p : espaçamento longitudinal dos tubos
- S_t : espaçamento transversal dos tubos
- d_e : diâmetro externo dos tubos
- Re_{\max} : nº de Reynolds na condição de escoamento de menor secção de passagem

Para tubos arrançados em quicôncio, o fator f pode ser estimado pela equação:

$$f = \left[0,25 + \frac{0,118}{\left(\frac{S_t - d_e}{d_e} \right)^{1,08}} \right] \cdot Re_{\max}^{-0,16} \quad (\text{E 5-34})$$

Chaminés e Ventiladores

A perda de carga do escoamento dos gases de combustão deve ser vencida pela diferença de pressão ocasionada pelos ventiladores e chaminé. A chaminé tem como função principal a dispersão adequada dos produtos de combustão no meio ambiente. Quanto maior a altura da chaminé, menor deve ser a concentração de material particulado e gases poluentes, emitido pelo sistema de combustão, ao nível do solo circunvizinho. A chaminé também provoca uma depressão no sistema pela diferença da massa específica da coluna de fluido dentro da chaminé em comparação a massa específica do ar atmosférico. A depressão gerada pela chaminé é calculada pela equação:

$$\Delta p_c = H \cdot (\rho_{\text{ar}} - \rho_g) \cdot g \quad (\text{E 5-35})$$

onde:

- Δp_c : depressão causada pela chaminé (Pa)
- H: altura útil da chaminé (m)
- ρ_{ar} : massa específica do ar na temperatura ambiente (kg m^{-3})
- ρ_g : massa específica do gás na temperatura média da chaminé (kg m^{-3})
- g: aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)

A temperatura do gás na chaminé deve ser tomada como a temperatura média entre o pé da chaminé e a temperatura verdadeira da saída dos gases. A temperatura do pé da chaminé é a temperatura de saída dos produtos de combustão na caldeira. É um valor geralmente conhecido ou fácil de ser medido. Os produtos de combustão vão perder calor ao ambiente enquanto fluem para o topo da chaminé. A perda de calor depende das condições ambientais externas, tais como a temperatura ambiente, a velocidade do vento, e as características e dimensões da parede da chaminé. A variabilidade destes parâmetros pode não compensar o esforço de se calcular a perda de calor pela chaminé. De um modo geral, a fim de se estimar a perda de temperatura dos gases de combustão fluindo pela chaminé podemos tomar como valores básicos uma queda de temperatura da ordem de 0,2 a 0,6 °C/metro linear da altura da chaminé.

A massa específica dos produtos de combustão, bem como outras propriedades necessárias aos cálculos de troca de calor e perda de carga pode ser calculada em função da composição molecular dos produtos e das propriedades de cada componente da mistura na temperatura desejada. Assim, a massa específica da mistura, e similarmente, outras propriedades, fica determinada por:

$$\rho_{\text{mistura}} = \sum \chi_i \cdot \rho_i \quad (\text{E 5-36})$$

onde:

- χ_i : concentração molar do componente i
- ρ_i : massa específica do componente i

Analisando-se a equação que fornece a depressão causada pela chaminé observamos que esta é proporcional a altura útil da chaminé. Por outro lado, a perda de carga provocada pela circulação do fluido na própria chaminé deve ser calculada e esta também aumenta com a altura linear da chaminé, além de ser uma função da velocidade dos gases. Para o cálculo da perda de carga na chaminé, assume-se que a chaminé comporta-se como um duto. Uma altura excessiva da chaminé pode ter o efeito inverso de diminuir a depressão disponível para a caldeira por excesso de perda de carga. Para tiragem natural, as velocidades recomendadas estão na faixa dos 4 a 8 m/s. Com tiragem artificial pode-se chegar a valores da ordem de 10 a 15 m/s.

O comportamento de todo o circuito de circulação dos gases na caldeira em função da vazão de gases é apresentado na Fig. 5-49 em contraposição a curva de funcionamento típica de um ventilador. O ponto de equilíbrio deve ser atingido quando para uma mesma vazão, as duas curvas características apresentam a mesma diferença de pressão. É óbvio que isto só ocorre num ponto, e para que os sistemas tenham operação flexível numa ampla faixa de vazão de gases, a curva característica da perda de carga é modificada com adição de dispositivos de controle, tais como válvulas de regulagens de vazão, as quais introduzem uma perda de carga variável conforme sua posição de abertura. Este é o sistema mais comum e barato, porém muitas vezes implica num consumo extra operacional de pressão. Em grandes sistemas, onde os custos operacionais são expressivos, outro método é modificar-se a curva característica dos ventiladores e exaustores através da variação da rotação do ventilador, com o auxílio de variadores de velocidade eletromagnéticos, hidráulicos ou de outros dispositivos.

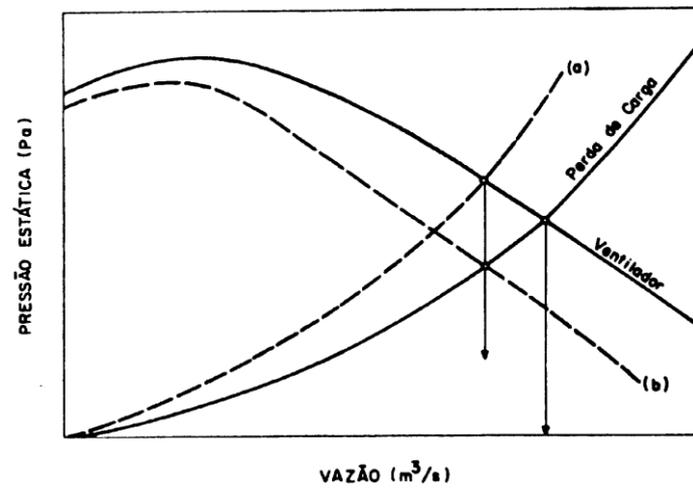


Figura 5-49: Curva característica de um ventilador centrífugo e do circuito de perda de carga de gases.

5.5 TRANSFERENCIA DE CALOR EM CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO

A transferência de calor em leitos fluidizados borbulhantes é um complexo fenômeno que depende de diversos fatores tais como a distribuição granulométrica do leito, a velocidade de fluidização, as características físicas das partículas, etc.. Em comparação com as caldeiras convencionais (com grelha ou queima em suspensão) a principal diferença está no método de dimensionamento da fornalha, sendo que as outras partes (superaquecedores, feixe de convecção, economizadores, etc.) seguem a mesma metodologia para cálculo dos trocadores de calor. Em leitos fluidizados borbulhantes, o tamanho de partícula é o parâmetro mais importante, sendo que a Fig. 5-52 mostra a influência do mesmo no coeficiente de transferência de calor entre o leito e suas paredes.

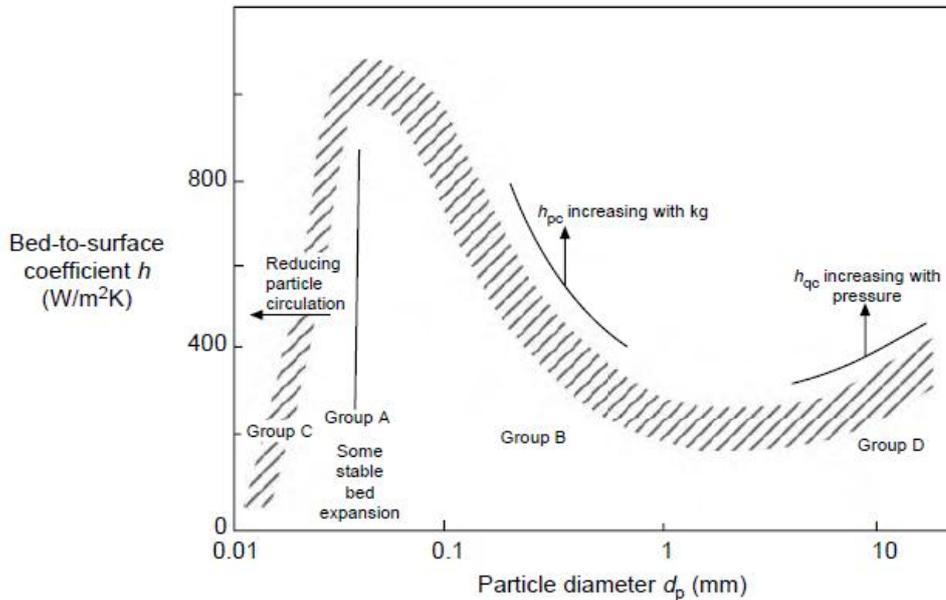


Figura 5-51: Coeficiente de transferência de calor leito-superfícies em função do tamanho da partícula do material do leito.(Fonte: Basu, 2006).

A transferência de calor dentro do leito para paredes resfriadas é resultado dos efeitos combinados da convecção e radiação das partículas do leito. Basu (2006) recomenda a utilização da correlação empírica de Andeen e Glicksman (1976) para estimativa deste coeficiente:

$$h_o = 900(1 - \varepsilon) \frac{K_g}{d_t} \left[\frac{U d_t \rho_p}{\mu} \frac{\mu^2}{d_p^3 \rho_g^2 g} \right]^{0.326} Pr^{0.3} + \frac{\sigma(T_b^4 - T_w^4)}{\left[\frac{1}{e_b} + \frac{1}{e_w} - 1 \right] (T_b - T_w)} \quad (6.49)$$

α = Stefan-Boltzmann constant, 5.67×10^{-11} (kW/K⁴ m²)
 T_b = temperature of the bed of EHE (K)
 T_w = temperature of the tube wall (K)
 e_w = emissivity of the tube wall
 U = superficial gas velocity through the bubbling bed (m/sec)
 ε = void fraction in the bed

Also, $(U d_p \rho_g / \mu_g) < 10$, and the emissivity of the bed e_b is found from the relation (Grace, 1982):

$$e_b = 0.5(1 + e_p)$$

where e_p is the emissivity of bed particles.

Acima do leito (free-board), os cálculos de transferência de calor podem ser feitos da mesma forma que é feito para o caso de uma mistura de gases e partículas em suspensão, já mostrados no item que trata de radiação em fornalhas de caldeiras.

Em leitos fluidizados circulantes, a mesma complexidade de fenômenos existe, sendo que há ainda o agravante de que a massa específica de partículas sólidas no leito circulante varia em relação à altura do leito e em relação à distância das paredes. Uma correlação empírica proposta por Dutta e Basu (2002), pode ser utilizada:

$$h = 5 \cdot \rho_{\text{avg}}^{0,391} \cdot T_b^{0,408} \quad (\text{E 5-37})$$

onde:

h é o coeficiente de transferência de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}$)

ρ_{avg} é a massa específica da suspensão de partículas no leito (kg m^{-3})

T_b é a temperatura média da suspensão gás-partículas (K)

Apesar da simplicidade da correlação, a mesma apresenta razoável comportamento em relação á leitos fluidizados circulantes em escala industrial, conforme mostrado na Fig. 5-53.

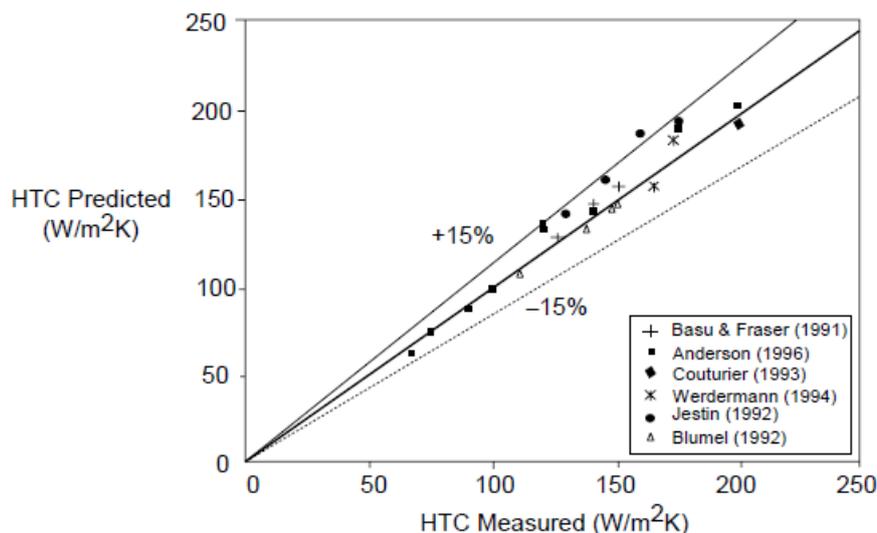


Figura 5-52: Comparação dos resultados medidos e previstos pela equação proposta por Dutta e Basu, 2002.

5.6 REFERENCIAS:

- Andeen, B. R. and Glicksman, L. Heat Transfer Conf. ASME Paper. 76-HT-67, 1976.r
- Basu, P., 2006, Combustion and Gasification in Fluidized Beds, Taylor & Francis Group.
- Bauer, R. et al., 2010, Modelling od grate combustion in a medium scale biomass furnace for control purposes, Biomass and Bioenergy, vol. 34, 417-427
- Bazzo, E., 1992, Geração de Vapor, Editoria da UFSC, Florianópolis.
- bed boilers, J. Inst. Energy, 75(504), 85–90, 2002.
- Bizzo, W.A. e Goldstein Jr., L., 1995, 2º Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 12-16/dez/1995, Campinas.
- Blomberg T., Hiltunen M. and Makkonen P., Modern CFB Concept for Combustion of Recovered Fuel:
- Carvalho. M.G. e Farias, T.L., 1998, Modelling of heat transfer in radiating and combusting systems, Chem Eng Res Design, vol. 76, 175-184.
- Design for Improved Availability, 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Reno, USA, 2001
- Dudek, S.A., Wessel, R.A. e Strempek, J.R., 1999, Three-dimensional numerical modeling of stoker-fired power boilers, 1999 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, november 14-19, Nashville, USA.
- Dutta, A. and Basu, P., Overall heat transfer to water walls and wing walls of commercial circulating fluidized
- Hadvig, S., 1970, Gas emissivity and absorptivity: A thermodynamic study, J. Inst. Fuel, 43, 129-135.
- Hottel, H.C. e Sarofim, A.F., 1967; Radiative transfer, , McGraw-Hill Book Co, New York.
- Hottel, H.C., 1954, Radiative transfer, in McAdams, W.H., Heat Transmission, McGraw Hill

June 3–6, 1990.

- Kitto, J.B. e Stultz, S.C. (eds), 2005, *Steam: its generation and use*, The Babcock&Wilcox Co, Barberton, Ohio, USA.
- Koornneef, J., Junginger, M. e Faaij, A., 2007, Development of fluidized bed combustion - An overview of trends, performance and cost, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, 19-55
- Korzun, E.A.; Economic value of municipal solid waste; *J of Energy Eng*; 116; 1; 39-50; 1990.
- Leckner, B., 1971, The spectral and total emissivity of carbon dioxide, *Combustion and Flame*, 17, 37-44.
- Leckner, B., 1972, The spectral and total emissivity of water vapour and carbon dioxide, *Combustion and Flame*, 19, 33-48.
- Lino, F.A. et al, 2010, Energy impact of waste recyclable in a Brazilian metropolitan; *Resources, Conservation and Recycling*, no. 54, 916-922.
- Machado, I.P., Ferraz, J.L. e Bizzo, W.A., 2007, Análise qualitativa da composição dos resíduos domiciliares em cidades brasileiras, 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 02-07/set/2007, Belo Horizonte.
- Montejo, C. et al, 2011, Analysis and comparison of municipal solid waste and reject fraction as fuels for incineration plants, *Applied Thermal Engineering*, vol. 31, 2135-2140.
- Nakayama, J., *Operating Experience and Data on Revolving Type Fluidized Bed Incineration*
- Nasserzadeh, V. e Swinthenbank, J., 1991, Design optimization of a large municipal solid waste incinerator, *Waste Management*, vol. 11, 249-261.
- Plants, Proc. ASME National Solid Waste Processing Conf., Long Beach, CA, pp. 211–220,
- Porteous, A.; Developments in, and Environmental Impacts of Electricity Generation from Municipal Solid Waste and Landfill Gas Combustion; *IEEE Proceedings-A*; 140; 1; 86-93; 1993.
- Radovanovic, M., 1986, *Fluidized Bed Combustion*, Hemisphere Pub., Berlin.
- Stelíhk, P., 2009, Contribution to advances in waste-to-energy technologies, *J Cleaner Production*, vol. 17 919-931.
- Swinthenbank, J. et al, 1999, *Fundamental Principles of Incinerator Design*, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.*, vol. 7 no. 5/6, 623-640.
- Taylor, P.B. e Foster, P.J., 1974, The total emissivities of luminous and non-luminous flames, *Intl J. Heat Mass Transfer*, 17, 1591-1605.
- Truelove, J.S., 1976, A mixed grey gas model for flame radiation, United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE-R-8494, Harwell.
- Van Loo, S. e Koppejan, J., 2007, *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, London.
- Vergniol, G. e Casariego, A.; Twenty Years' Experience in Urban Refuse Incineration Power Plants; *Mod. Power Syst.*; ago; 48-51; 1984.
- Yin, C., Rosendahl, L.A. e Kaer, S.K., 2008, Grate-firing of biomass for heat and power production, *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 34, 725-754.
- Yokoyama, T. et al, 2001, Improvements and recent technology for fluidized bed waste incinerators, *NKK Technical Review*, no. 85, 38-43.
- Zukauskas, A. e Ulinskas, R., 1988, *Heat Transfer in Tube Banks in Crossflow*, Hemisphere Pub., Berlin.

6 CAPÍTULO VI - INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS INDÚSTRIAS COM GERAÇÃO DE ENERGIA

Waldir Antonio Bizzo, bizzo@fem.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica

6.1 O PROCESSO DE INCINERAÇÃO TÉRMICA

O processo de incineração térmica emprega a oxidação química em alta temperatura para destruição dos compostos perigosos, transformando-os em substâncias de baixo potencial químico e físico, tais como CO_2 e H_2O , resultados da oxidação completa de hidrocarbonetos e sendo assim, resíduos orgânicos são os grandes candidatos a incineração térmica. A redução de volume é uma conseqüência vantajosa do processo, pois da transformação da parcela orgânica em gases exauridos para a atmosfera, restam apenas às cinzas (sais minerais, metais, etc.). Embora a parcela de compostos orgânicos normalmente deva ser a preponderante, é possível incinerar também resíduos inorgânicos contaminados. Exemplo disso é a incineração de solos contaminados com pequenas concentrações de compostos orgânicos perigosos, geralmente da ordem de partes por milhão. Além de cinzas inertes, metais e seus óxidos, podem ser produzidos alguns compostos indesejáveis, tais como ácidos ou não inertes (HCl , HBr , SO_x , NO_x), material particulado e Produtos de Combustão Incompleta (PCIs).

A incineração é um complexo de fenômenos químicos e físicos, nem sempre completamente entendidos. Secagem, pirólise, redução e oxidação química são os principais fenômenos. Entende-se como secagem a evaporação da umidade contida nos resíduos de natureza sólido ou pastosa. Pirólise é um complexo fenômeno que envolve volatilização de compostos, quebra de moléculas e reações químicas internas em estruturas sólidas ou gases, geralmente através da atuação de energia térmica e ausência de oxigênio, ou com atmosfera redutora, ou seja, com teor de oxigênio abaixo do estequiometricamente necessário, ver Capítulo 2. Redução química é uma etapa intermediária, e pode ser classificada como uma das inúmeras reações em cadeia que compõem um processo de combustão, até a oxidação final do composto.

6.2 A TECNOLOGIA DE INCINERAÇÃO

A incineração em leito fixo sobre grelha, ou em poço, foi a técnica pioneira para destruição de resíduos sólidos, tendo sido aplicada inicialmente na destruição de resíduos urbanos. O incinerador de câmaras múltiplas utiliza o conceito de leito fixo, adicionado de uma câmara de pós-combustão para completa oxidação dos gases e voláteis originados na câmara primária. Melhoramentos incluem grelhas reciprocantes para revolvimento da massa sólida em combustão e o "Incinerador de Ar Controlado", com injeção de ar de combustão sub-estequiométrico na câmara primária e com controle de excesso de ar na câmara de pós-combustão. Tais tipos de incineradores têm sido adequados para destruição de resíduos hospitalares e lixo doméstico ou industrial comum, não perigosos. Um esquema do incinerador de câmaras múltiplas está apresentado na Fig. 6-1.

Na câmara primária ocorrem principalmente os processos de secagem e pirólise, incluindo aí a oxidação parcial do carbono fixo para CO . A grande vantagem da utilização de ar subestequiométrico nesta câmara é a menor velocidade dos gases, diminuindo o arraste de cinzas volantes e material particulado para a chaminé (Tessitore e Cross, 1988). Na câmara secundária ocorre a combustão completa dos gases e voláteis produzidos na primeira câmara, com auxílio de excesso de ar adequado. O tempo de residência dos sólidos na câmara primária é longo, da ordem de 30 a 180 minutos, e necessário para garantir a completa volatilização do resíduo e oxidação do carbono fixo, restando apenas as cinzas.

O sucesso do processo de incineração no que se refere à destruição dos resíduos e emissão de poluentes gasosos está no controle adequado da combustão na câmara secundária. Os principais parâmetros usuais na tecnologia de incineração são:

- Temperatura da câmara secundária: 800 a 1400 °C;
- Tempo de residência médio dos gases: 1 a 4 segundos;
- Teor de oxigênio: 100 a 250% de excesso de ar.

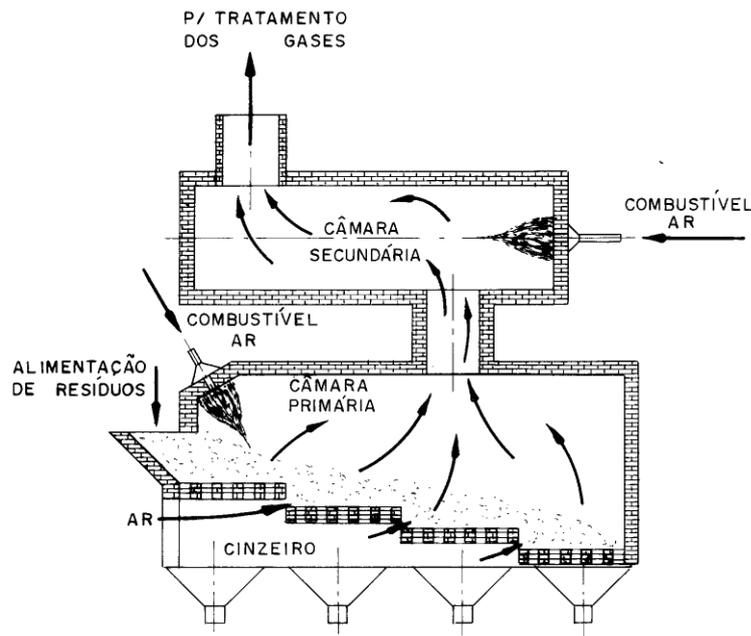


Figura 6-1: Incinerador de câmaras múltiplas.

A diversidade da forma física dos resíduos forçou o desenvolvimento de incineradores de forno rotativo, que se constituem hoje o tipo mais versátil para destruição de resíduos perigosos. Os fornos rotativos incineram diversos tipos de resíduos, desde sólidos finamente divididos, até tambores e pequenos contenedores preenchidos com resíduos; queimam pastas e borras e ainda líquidos nebulizáveis. O forno rotativo funciona como câmara primária, podendo operar com ou sem excesso de ar, sendo complementado por uma câmara secundária, onde se dá a combustão dos gases e voláteis. Estes têm sido utilizados para recuperação de solos degradados e contaminados por aterros inadequados, pois podem ser projetados para operar em larga faixa de temperaturas e tempos de residência (Oppelt, 1987). Sua grande desvantagem, a despeito da larga flexibilidade operacional, é o alto custo de investimento, o qual inviabiliza a implantação de pequenas unidades para o atendimento das necessidades dos pequenos geradores de resíduos. Um esquema do incinerador de forno rotativo é apresentado na Fig. 6-2.

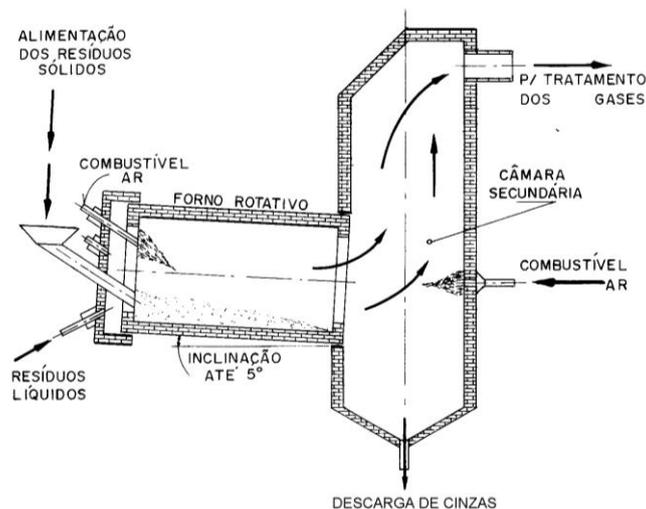


Figura 6-2: Incinerador de forno rotativo.

Quando o resíduo for líquido nebulizável, a incineração pode ser feita em incineradores de injeção líquida, constituídos por uma única câmara de combustão, onde o resíduo é nebulizado diretamente e queimado em suspensão,

conforme apresentado na Fig. 6-3. As etapas de volatilização, pirólise e combustão ocorrem em um mesmo espaço físico e o incinerador funciona como uma câmara secundária incinerando gases.

Todos estes tipos normalmente necessitam de uma fonte auxiliar de combustível, e são equipados com queimadores convencionais nas câmaras primária e secundária. Através de um balanço de energia do sistema, com informações sobre o poder calorífico do resíduo e suas variáveis operacionais determina-se a necessidade de combustível auxiliar.

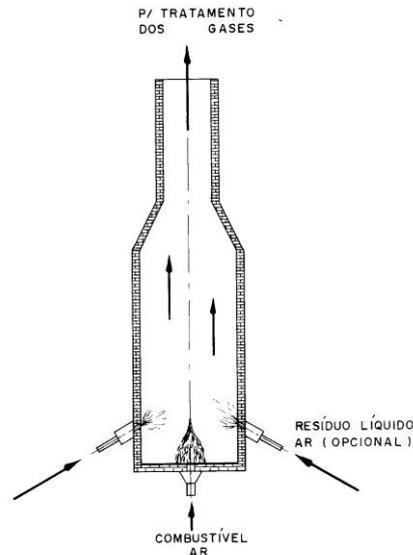


Figura 6-3: Incinerador de injeção líquida.

Os incineradores de leito fluidizado tem aplicação mais recente, tendo sido utilizado para destruição de lodos provenientes do tratamento biológico de efluentes municipais e industriais. Apesar de necessitarem de alimentação contínua e uniformização do tamanho das partículas de resíduos, apresentam boa flexibilidade quanto ao estado físico dos resíduos, pois aceitam líquidos, pastas e sólidos granulados e pulverizados. Devido ao baixo excesso de ar requerido, pois promovem excelente contacto entre ar e resíduo, aceitam resíduos de alta umidade com menor necessidade de combustível adicional. Tem grande possibilidade de recuperação de calor dos produtos de combustão e podem ser projetados e implantados a partir de pequenas capacidades nominais, sendo adequados, portanto, a larga faixa de usuários. Um esquema do incinerador de leito fluidizado é apresentado na Fig. 6-4. Versões mais modernas deste incinerador tem apresentado também uma câmara secundária, com o sistema de leito fluidizado operando como câmara primária.

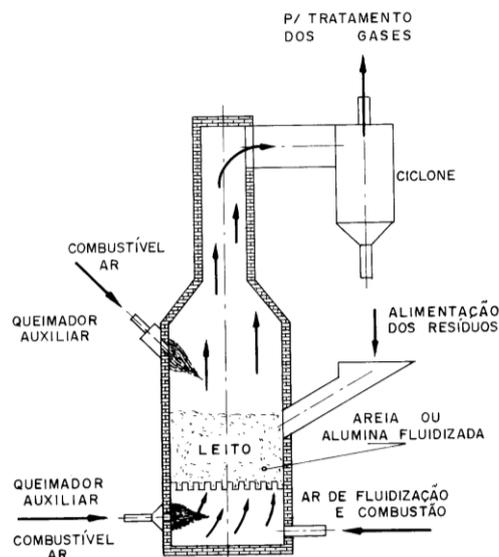


Figura 6-4: Incinerador de leito fluidizado.

6.3 EFICIÊNCIA DE DESTRUIÇÃO DOS RESÍDUOS E EMISSÕES GASOSAS DE INCINERADORES

O desempenho de incineradores de resíduos perigosos é medido normalmente por dois parâmetros principais: a eficiência de destruição dos resíduos e as emissões gasosas do incinerador. A norma brasileira NBR-11175, bem como outras normas internacionais dispõe sobre padrões de desempenho de incineradores, fixando valores mínimos para a eficiência de combustão, limitando emissões atmosféricas de determinadas substâncias e especificando condições operacionais e de monitoramento.

A Eficiência de Destruição e Remoção E_d é definida como:

$$E_d = \frac{PCOP_{entrada} - PCOP_{saida}}{PCOP_{entrada}} \quad (E\ 6-1)$$

onde: **PCOP** significa principais compostos orgânicos perigosos, os quais são compostos e substâncias relacionadas na listagem nº 4 da norma NBR-10004 - Resíduos Sólidos. **Entrada e saída** correspondem às taxas de alimentação e taxas de emissão medidas na entrada do incinerador e na chaminé de saída para atmosfera (kg/s).

A norma exige comprovação, através de testes operacionais de queima, de Eficiência de Destruição e Remoção E_d igual ou maior que 99,99% para PCOPs, e de 99,999% para PCBs (polibifenilas cloradas) e dioxinas. Normas internacionais têm exigido maiores eficiências de destruição e remoção. O teste de queima pode ser dispensado, contanto que as condições de projeto e operação sejam:

- Temperatura mínima de saída na câmara secundária: 1200 °C;
- Tempo de residência mínimo na câmara secundária: 2 segundos;
- Temperatura mínima de saída da câmara primária: 1000 °C;
- Tempo de residência dos sólidos: 30 minutos em forno rotativo ou 60 minutos em leito fixo;
- Mínimo de 7% O₂ nos gases de chaminé.

As normas nada especificam a respeito da emissão de Produtos de Combustão Incompleta (PCIs), mas determinam limites para emissões de CO, NO_x, SO₂, HCl, metais e outros compostos.

A avaliação do desempenho operacional de um incinerador deve ser feita através da avaliação e análise das descargas de massa que entram e saem do incinerador. O resíduo incinerado é transformado em produtos de combustão gasosos e cinzas. A combustão completa de hidrocarbonetos puros deve emitir somente dióxido de carbono e vapor de água. Compostos orgânicos mais complexos podem produzir outras substâncias, dependendo da composição do resíduo. A composição real dos produtos de combustão emitida num processo de incineração não pode ser previstos através da simples análise estequiométrica das reações de oxidação, a partir da composição elementar do resíduo incinerado, considerando combustão completa no final do processo.

A termodinâmica dos processos químicos mostra que numa reação de oxidação, tal como acontece com a combustão de compostos orgânicos, a composição dos produtos da reação é função da temperatura e tempo de residência nesta condição, assumindo perfeita mistura entre reagentes. A situação real dos processos que ocorrem em sistemas de incineração não reproduz as condições de equilíbrio químico, de modo que Principais Compostos Orgânicos Perigosos (PCOPs) que estão presentes no resíduo incinerado, e Produtos de Combustão Incompleta (PCIs) são emitidos por incineradores. Produtos de combustão incompleta são compostos orgânicos parcialmente oxidados, e intermediários da combustão altamente estáveis como por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Um requisito básico para o bom desempenho dos processos de incineração é controlar tais emissões, e mantê-las dentro de valores e parâmetros aceitáveis para a saúde humana e meio ambiente.

Testes exaustivos em inúmeros incineradores de resíduos perigosos mostraram que sistemas adequadamente projetados e operados atingem as eficiências de destruição e remoção de resíduos indesejáveis e com emissões gasosas aceitáveis dentro do nível de segurança. Basicamente, as emissões de PCIs são da mesma ordem de grandeza das emissões de fontes convencionais de combustão utilizando combustíveis fósseis (Oppelt, 1987).

Duas questões são relevantes ao projeto e operação de incineradores de resíduos perigosos:

- A garantia de obtenção da eficiência de destruição requerida e,
- A garantia do controle de emissões gasosas para a atmosfera dentro das normas e limites de segurança.
- A Eficiência de Destruição e Remoção é função de diversos fatores, entre eles:
- Temperatura e tempo de residência na câmara de combustão;
- Teor de oxigênio;
- Tipo, características e composição química do resíduo;
- Características fluidodinâmicas da câmara de combustão;
- Método e controle da alimentação dos resíduos, ar de combustão e combustível auxiliar.

Grande importância tem sido dada às condições de temperatura e tempo de residência. Diversos testes de laboratório, tais como realizados por Graham, Hall e Dellinger(1986), no UDRI - University Dayton Research Institute, tiveram o objetivo de determinar tais parâmetros para diversos compostos. Estes testes foram realizados em experimentos de laboratório em condições de oxidação térmica sem chama e depois correlacionados com equações teóricas de cinética química, a fim de obter informações que permitiriam a previsão de resultados de testes de incineração antes da construção do protótipo ou sistema. Lee (1988) conseguiu, com alguns compostos, melhores condições de mistura entre reagentes, e os resultados são comparados na Fig. 6-5.

Uma compilação de resultados de testes em escala industrial de diversos incineradores mostrou que os resultados são melhores que os obtidos em laboratório, em oxidação térmica sem chama (Lee, 1987). Mesmo compostos considerados estáveis, foram destruídos em 99,99% a temperaturas da ordem de 900°C e 2 segundos de tempo de residência. Muitos autores sustentam que nenhum composto orgânico sobrevive a temperaturas maiores que 900°C e 2 s de tempo de residência (Lee, 1988).

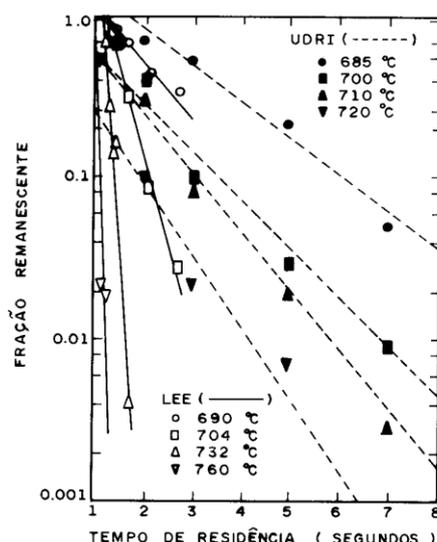


Figura 6-5: Comparação da eficiência de destruição de benzeno obtidas pelo UDRI, e por Lee(1988).

Em escala de laboratório não é possível reproduzir condições tais como mistura e turbulência na câmara de combustão, efeitos de resfriamento em paredes, padrões de escoamento e recirculação, concentração de oxigênio, presença de combustível auxiliar. Testes de laboratório servem para uma avaliação qualitativa prévia entre condições de operação e tipos de resíduos, sendo que alguns compostos ou misturas de compostos perigosos foram testados quanto à degradação térmica em ambiente oxidante sem chama (Graham, Hall e Dellinger, 1986 e Taylor e Dellinger, 1988). Uma escala de incinerabilidade foi estabelecida por Taylor, Dellinger e Lee (1990), utilizando a mesma metodologia, tentando determinar comparativamente a possibilidade de destruição de resíduos conforme sua composição química. Esta escala assume que se um determinado resíduo é destruído em um determinado sistema de incineração, com seus parâmetros de operação correspondentes, todos os resíduos que estão abaixo na escala de incinerabilidade também serão destruídos, com maior ou igual eficiência de destruição e remoção.

Apesar da utilidade desta classificação, ela não é totalmente segura. Como os compostos foram ensaiados individualmente, muitos resíduos, que são misturas de diversos compostos, podem ser catalisados pela presença de outro resíduo, de maneira que o resultado pode ser melhor ou pior que o previsto. A Fig. 6-6 **Erro! Argumento de opção desconhecido.** mostra o estudo comparativo da oxidação térmica de tricloroetileno na presença de metano (Senkan, 1988). Carroll *et alii* (1992) testaram em escala piloto um conjunto de compostos e Dellinger, Taylor e Lee (1993), testaram em escala real outro conjunto de compostos a fim de avaliar em campo a confiabilidade da escala e concluíram que, para os compostos utilizados a escala obteve 97,5% de confiabilidade em relação ao **Ed** dos compostos. A avaliação quanto a emissão de produtos de combustão incompleta não foi realizada.

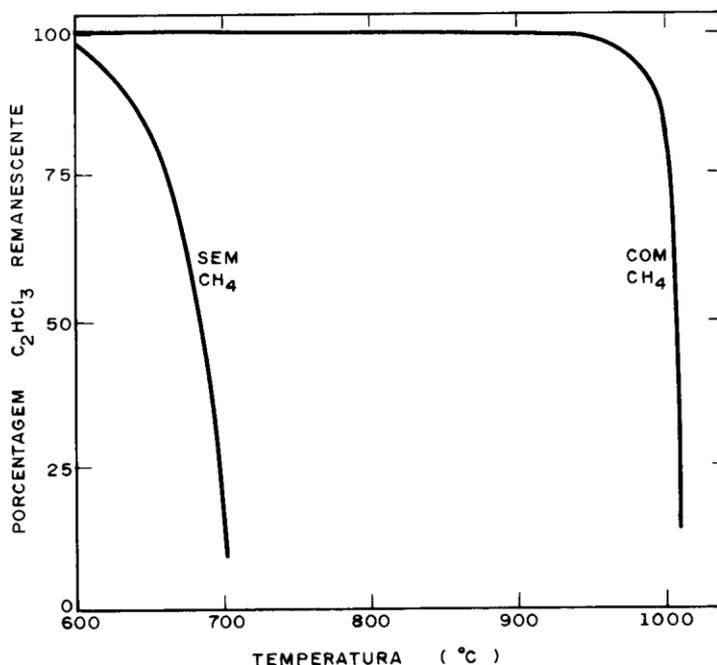


Figura 6-6: Efeito qualitativo da presença de CH₄ na oxidação térmica de C₂HCl₃ (Senkan, 1988).

Alguns modelos utilizados para obtenção de dados cinéticos da incineração de compostos são modelos ideais, geralmente baseados na teoria do Reator de Fluxo Pistonado (Theodore e Reynolds, 1987), com base em teoria e correlações de cinética e equilíbrio químico (Cooper, Alley e Overcamp, 1982). O melhoramento do desempenho operacional de incineradores não parece estar limitado ou controlado apenas pelo equilíbrio químico já que as reações de oxidação de compostos orgânicos são extremamente rápidas. As combinações temperatura/tempo de residência necessários para destruição dos resíduos orgânicos podem ser diminuídas em relação às praticadas atualmente, já que estudos e resultados da cinética química assim indicam (Lee, 1988).

A causa mais provável de insucessos na operação de incineradores parece ser condições inadequadas de mistura entre os reagentes, ou seja, resíduo e ar de combustão. Os padrões de escoamento e recirculação dos gases e o método de alimentação dos resíduos podem determinar maior ou menor eficiência de destruição em determinadas condições de operação. Radicais livres, altamente reativos e intermediários de combustão, podem escapar da zona de chama, ou serem resfriados em contacto com paredes mais frias, interrompendo a reação química e escapando assim da câmara de combustão. A estratificação da concentração de oxigênio, ou mesmo dos compostos incinerados, pode retardar a velocidade de reação, principalmente em regiões de baixa concentração, tais como na saída das câmaras de combustão. As eficiências de destruição requeridas são da ordem de 99,999%, resultando em emissões permitidas de concentrações extremamente baixas. Pequenas diferenças de concentração de reagentes ou temperaturas podem resultar em diminuição das velocidades de reação a ponto de não ser atingido o desempenho esperado ou previsto. A Fig. 6-7 **Erro! Argumento de opção desconhecido.** mostra a comparação de temperatura e concentração de CO₂ em duas alturas diferentes na saída de um forno rotativo (Lester et alii, 1991). Cundy *et alii* (1991), em medições efetuadas também em incinerador de forno rotativo detectaram forte estratificação de compostos na saída do forno. De maneira geral, a câmara secundária de incineradores de forno rotativo não recebe, na entrada, uma mistura homogênea de gases e os padrões de escoamento produzidos pelo queimador secundário devem ter importância significativa na eficiência da combustão.

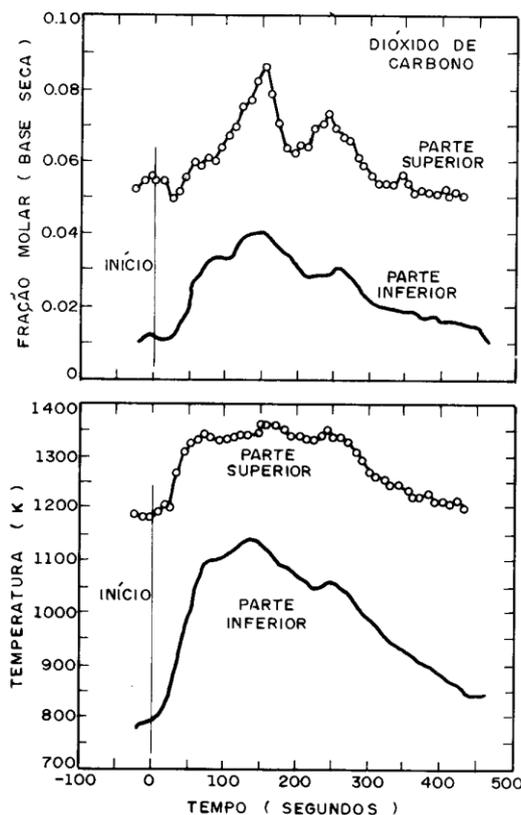


Figura 6-7: Medidas de concentração de CO₂ e temperatura efetuadas na saída de um forno rotativo em diferentes alturas, durante operação normal, a 0,1 rpm. Valores obtidos da média de medições após alimentação de 6 caixas de resíduos a intervalos de 10 segundos (Lester, 1991).

6.4 MONITORAMENTO DO DESEMPENHO E DA OPERAÇÃO DE INCINERADORES

O controle de emissões gasosas pode ser feito continuamente através da análise dos gases de combustão. A tecnologia disponível permite o monitoramento contínuo de alguns gases, tais como CO, CO₂, O₂, SO_x, NO_x e hidrocarbonetos totais. É possível também monitorar gases ácidos, como HCl, Cl₂, H₂S. Cada um destes gases tem métodos específicos, com custos de investimento e de operação diversos. A prática corrente utiliza o monitoramento de O₂ e CO com o objetivo de controlar as condições de combustão e eficiência de destruição do resíduo, mas isto parece não ser suficiente para limitar as emissões de produtos de combustão incompleta.

A avaliação da eficiência de destruição e remoção obtida num incinerador, atualmente só é possível através de testes programados, onde métodos de amostragem de chaminé coletam substâncias voláteis emitidas e adsorvidas adequadamente num receptor, para posterior análise química. Com o conhecimento de parâmetros mensuráveis de operação, como temperatura, vazão de ar de combustão, combustível auxiliar, alimentação do resíduo e sua composição, pode ser feita a avaliação da eficiência de destruição conseguida. Esta prática não assegura, entretanto, que a incineração se realize perfeitamente durante a operação normal do sistema. Condições anormais devido a falhas de equipamento ou operação não são evitadas pelo teste de queima. Um entupimento ou deterioração de um bico pulverizador, por exemplo, pode alterar o desempenho do sistema e seria interessante que tal anomalia pudesse ser detectada instantaneamente.

Diversas pesquisas têm sido feitas com o intuito de tentar relacionar emissões de gases possíveis de monitoramento contínuo com a eficiência de destruição obtida (La Fond *et alii*, 1985, Dellinger e Hall, 1986). La Fond *et alii*, 1985, testaram em uma câmara de combustão turbulenta a emissão de CO, HC totais e CH₄ e compararam a eficiência de destruição obtida com uma mistura de compostos, incluindo compostos halogenados, sendo que alguns resultados parciais são apresentados na Fig. 6-8 **Erro! Argumento de opção desconhecido.** Observaram que o aumento da emissão de CO e HC totais precedem a diminuição da eficiência de destruição de resíduos, o que não ocorre com CH₄.

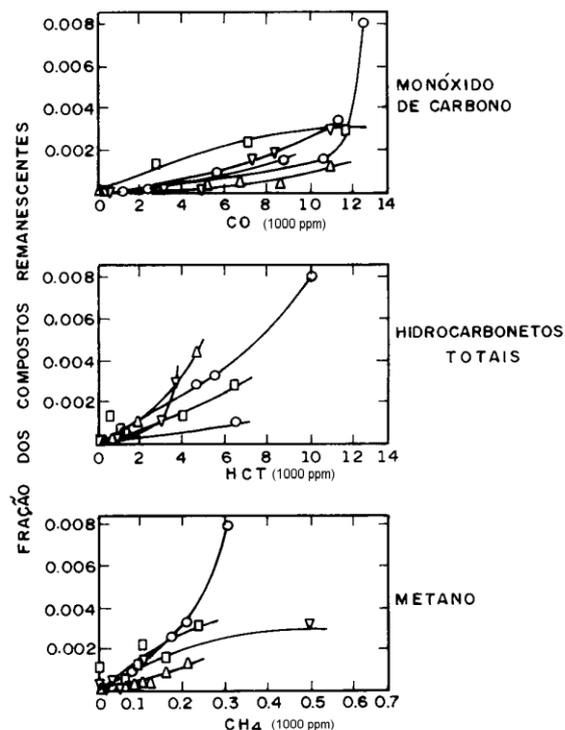


Figura 6-8: Medidas experimentais de concentração de espécies intermediárias na saída de um incinerador piloto, em relação a eficiência de destruição do resíduo incinerado, em diversas condições de capacidade e excesso de ar (La Fond et alii, 1985).

A produção de CO está relacionada com o equilíbrio CO/CO_2 e, por ser um dos compostos mais estáveis, nas condições de incineração em comparação com orgânicos, é hoje um indicativo de boas condições de combustão sendo usado também em sistemas de potência com combustíveis convencionais a fim de controlar a eficiência de combustão.

Mantendo-se a concentração de CO dentro de certos limites, p.ex. 100 ppm, espera-se que a eficiência de destruição obtida esteja também dentro do previsto e necessário. Estudos em escala industrial mostraram a eficácia desse pressuposto (Wood et alii, 1989), porém, o resultado é que o monitoramento através da concentração de CO é uma medida muito conservativa (Dempsey e Oppelt, 1993). A taxa de emissão de CO pode aumentar sem que necessariamente a eficiência de destruição dos resíduos seja diminuída. Um parâmetro de monitoramento por demais conservativo limita a operação de sistemas de incineração e impede uma maior adoção da incineração térmica como solução para a destinação de resíduos perigosos. Por outro lado, a inexistência de um monitoramento em tempo real da eficiência de destruição de resíduo não permite aumentar a confiabilidade da incineração térmica, principalmente aos olhos da comunidade não acadêmica. O monitoramento de hidrocarbonetos totais, em algumas situações, parece ser eficaz para a correlação com a taxa de destruição de compostos orgânicos. Hidrocarbonetos totais incluem os Produtos de Combustão Incompleta e os Principais Compostos Orgânicos Perigosos presentes no resíduo incinerado, e a emissão de tais compostos mostram alguma correlação com a taxa de destruição requerida.

A Fig. 6-9 mostra a evolução da produção de PCIs, PCOPs e CO em testes de laboratório com chama pré-misturada (Bose e Senkan, 1983). Staley *et alii*(1989) e Roesler *et alii*(1995) analisam emissões da incineração de orgânicos halogenados, porém não encontraram correlação satisfatória entre a emissão de CO, HC e a eficiência de destruição e remoção.

O monitoramento da quantidade e qualidade dos poluentes emitidos deve ser considerado mais importante que apenas a eficiência de destruição do resíduo, embora as normas atuais avaliem o incinerador pela eficiência de destruição de determinados compostos, mas não determinam como controlar a possível transformação destes compostos em outros poluentes devido à reações na câmara de combustão. Toda fonte de combustão emite PCIs em maior ou menor concentração, dependendo do combustível e das suas condições de combustão. A incineração de resíduos orgânicos perigosos, monitorada pela máxima emissão de PCIs pode ser uma boa solução para o controle, em tempo real, da eficiência de destruição. A medição de hidrocarbonetos totais pode ser feita através de Detector de Ionização de Chama e apresenta ainda alguns inconvenientes. Os problemas principais se relacionam com o método de captação da

amostra, o tempo de resposta e a possibilidade de interferentes na medida, principalmente espécies cloradas, que alteram quantitativamente a resposta do detector (La Fond et alii, 1985).

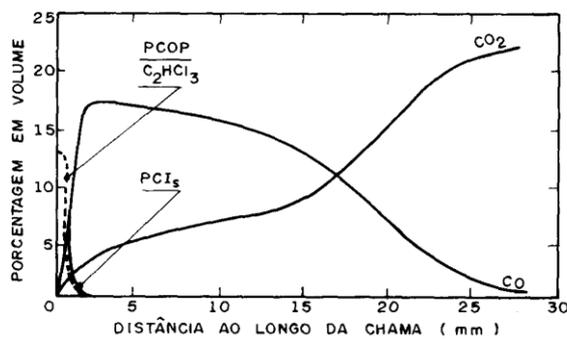
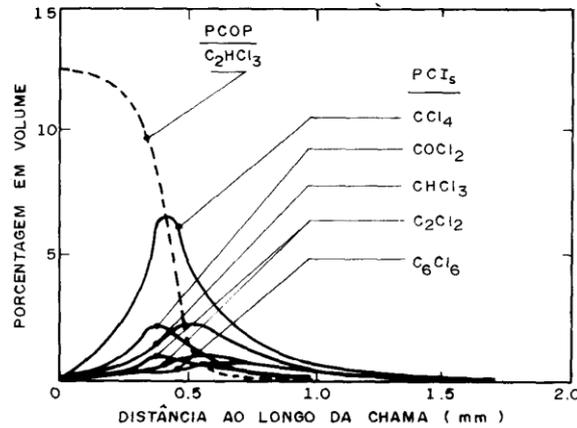


Figura 6-9: Evolução da produção de PCOPs e PCIs em teste de chama pré-misturada (Bose e Senkan, 1983).

As câmaras de combustão apresentam complexos fenômenos de natureza química e física ocorrendo simultaneamente e envolvendo grande número de variáveis e grandezas difíceis de serem equacionadas e calculadas. O comportamento de fluidos na câmara de combustão leva em conta as equações fundamentais da termodinâmica e fenômenos de transporte, tais como apresentados por Bird, Stewart e Lighfoot (1960), através de equações de aplicação geral, ou por equações específicas e aplicadas a câmaras de combustão, como propostas e descritas por Beér e Chigier (1972). Este conjunto de equações, resolvido simultaneamente permite prever os padrões de escoamento no interior de uma câmara de combustão que atenda alguns parâmetros de desempenho, tais como taxas de transferência de calor, controle de emissões poluentes, possibilitando a otimização da geometria da câmara. Infelizmente, a quantidade de variáveis envolvidas, a presença de turbulência e reações químicas ainda não completamente conhecidas impede resultados plenamente confiáveis, principalmente quando a grande preocupação é o controle de emissão de substâncias poluentes, com restrições de emissão da ordem de partes por milhão, o que implica na necessidade de estabelecer modelos e resoluções matemáticas de alta precisão.

Embora seja conhecida grande parte das propriedades da maioria dos gases de combustão, a diversidade de compostos em reação simultânea e alta temperatura em câmaras de combustão introduzem grande dificuldade de avaliação. Quando o processo de combustão envolve substâncias químicas não usuais, tais como nos processos de incineração de resíduos perigosos, a falta de informações de cinética química e até de propriedades físicas é um fator de dificuldade.

6.5 CINÉTICA QUÍMICA DA INCINERAÇÃO

As reações químicas presentes na combustão e incineração de compostos ainda não foram todas identificadas dada a grande variedade de reações intermediárias e compostos instáveis, existentes em curto espaço de tempo e diluídos no reator com distribuição espacial não homogênea. A partir de dados experimentais, Lee *et alii*(1982), mostraram que as equações seguintes podem representar a taxa de reação de diversos compostos orgânicos:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = \begin{cases} -k(\theta - \theta_1) & , \quad \theta > \theta_1 \\ 0 & , \quad \theta \leq \theta_1 \end{cases} \quad (\text{E 6-2})$$

$$\theta_1 = x_1 - x_2 T$$

$$k = A e^{-E/RT}$$

onde:

C_A : concentração final do composto A

C_{A0} : concentração inicial do composto A

T: temperatura absoluta da reação

x_1, x_2 : constantes

k, A: constantes da taxa de reação segundo a equação de Arrhenius

E: energia de ativação

R: constante universal dos gases perfeitos

θ : tempo de residência médio

θ_1 : tempo de retardo da reação

Dados experimentais obtidos foram modelados e correlacionados por estas equações. O modelo assume que nenhuma reação ocorre até que seja decorrido o tempo de retardo θ_1 . Parâmetros foram estimados e alguns resultados tabelados por Theodore e Reynolds (1987), que através da comparação de características químicas estruturais dos compostos, temperatura de auto-ignição e outras propriedades, desenvolveram equações para prever a cinética de destruição de compostos que ainda não foram testados experimentalmente.

Apesar da aparente utilidade destas equações, a diversificação de tipos e compostos de resíduos industriais limita sua aplicação a poucos casos especiais, cujos dados já estavam disponíveis na literatura através de resultados experimentais. As equações assumem temperatura constante na câmara de incineração, o que não é exatamente uma limitação, mas uma prática de dimensionamento a favor da segurança, tomando como temperatura da câmara a temperatura de saída dos gases. O tempo de residência médio deve ser tomado como o tempo de permanência dos gases no volume compreendido entre o queimador e a saída de câmara de incineração. O resultado numérico fornece uma estimativa do tempo de residência necessário para destruir um composto com uma eficiência de destruição desejada, a uma determinada temperatura de incineração. Nada pode ser previsto a respeito da emissão de Produtos de Combustão Incompleta outros que não a do próprio composto incinerado.

6.6 AERODINÂMICA DE CÂMARAS DE COMBUSTÃO

A pesquisa em aerodinâmica de câmaras de combustão teve como objetivo inicial o estudo do espalhamento de jatos em ambientes não confinados, aplicados a combustão por difusão. A mistura entre fluidos, ou a variação da concentração em cada ponto da câmara é importante para o desempenho de queimadores e sua estabilidade de chama. Investigações sobre combustão turbulenta em ambientes confinados permitiram o desenvolvimento de diversas técnicas de estabilização de chamas baseadas na recirculação de gases quentes e intermediários de combustão na zona de ignição. Além da turbulência provocada pela injeção de jatos de fluidos, a presença de um obstáculo físico (“bluff bodies”) provoca uma zona de recirculação de gases, auxiliando a estabilidade de chamas. Jatos com rotação (“swirl jet”) são utilizados normalmente para promover a estabilização de chamas em queimadores industriais, valendo-se das características de um movimento rotacional e de fenômenos de turbulência, provocando intensa zona de recirculação de gases, conforme esquematizado na Fig. 6-10 **Erro! Argumento de opção desconhecido.**

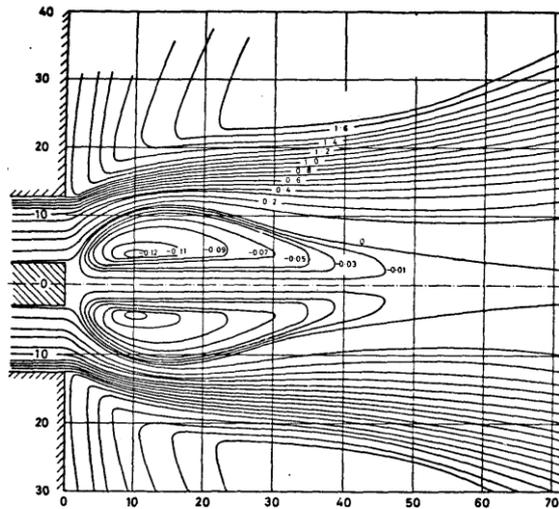


Figura 6-10: Linhas de corrente típicas de escoamento com rotação - corte no plano axial (Beér e Chigier, 1972).

Beér e Chigier, 1972, consolidaram os estudos até a época, abordando a teoria da aerodinâmica da combustão e os dados experimentais sobre escoamentos com rotação, e propuseram um número adimensional, chamado Número de Rotação (“Swirl Number”), com a finalidade de caracterizar e avaliar a intensidade de jatos rotacionais, definido como:

$$S = \frac{G_{\phi}}{G_x R}$$

onde

$$G_{\phi} = \int_0^R (Wr) \rho U 2\pi r dr$$

e

$$G_x = \int_0^R U \rho U 2\pi r dr + \int_0^R P 2\pi r dr$$

sendo:

- G_{ϕ} : quantidade de movimento tangencial;
- G_x : quantidade de movimento axial;
- R: raio da saída do gerador de rotação;
- U: componente axial da velocidade dos gases;
- W: componente tangencial da velocidade dos gases;
- r: posição radial;
- P: pressão estática;
- ρ : massa específica;

Estudos experimentais comprovaram que tanto a quantidade de movimento tangencial G_{ϕ} , como a quantidade de movimento axial G_x são conservados em jatos ou chamas livres com rotação. O número de rotação S apresenta similaridade significativa em jatos produzidos por geradores de rotação geometricamente similares, permitindo a correlação de padrões de escoamento e recirculação em queimadores e fornalhas. A rotação do escoamento numa corrente de fluido pode ser produzida por dispositivos adequados, tais como a entrada tangencial de ar num duto circular (Fig. 6-11) ou a utilização de aletas direcionais com inclinação axial (Fig. 6-12).

O número de rotação tem servido de base para a caracterização de escoamentos em fornalhas e queimadores. Devido a dificuldade experimental de se avaliar o valor da pressão estática P em cada posição r dentro de uma câmara de combustão, Beér e Chigier, 1972, propuseram uma simplificação da definição inicial, omitindo o segundo termo da expressão para a quantidade de movimento axial, permitindo a avaliação do número de rotação através da distribuição inicial de velocidades na entrada do gerador de rotação.

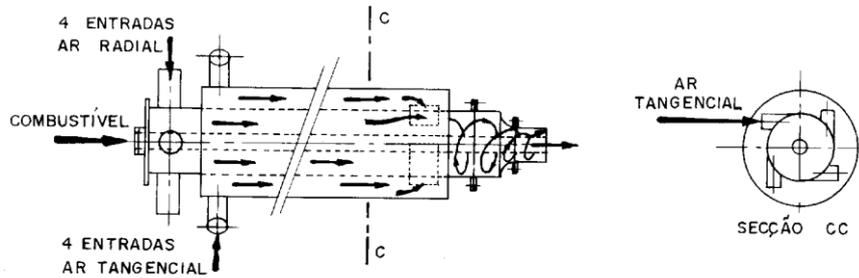


Figura 6-11: Queimador de rotação com entradas de ar axial e tangencial.

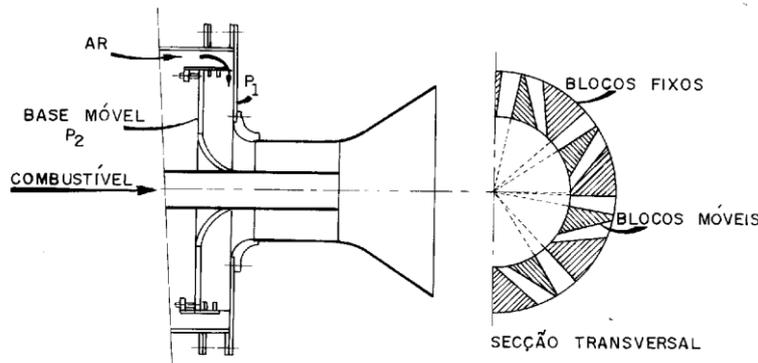


Figura 6-12: Queimador de rotação com aletas direcionais de inclinação tangencial regulável e entrada de ar axial.

Beltagui e Maccallum, 1976, estudando escoamentos com rotação em fornalhas experimentais, concluíram que as dimensões da Zona Central de Recirculação (ZCR) dependiam mais do diâmetro da fornalha do que do diâmetro do gerador de rotação (normalmente, o queimador). Propuseram a definição de um novo número de rotação, omitindo o termo da pressão estática e substituindo R , o raio do gerador de rotação, por D , o diâmetro da fornalha. O novo número de rotação, S^* permite estabelecer similaridade de escoamentos com maior independência da relação de diâmetros da fornalha e do queimador, e da condição se o escoamento é isotérmico ou com chama. Apresenta também excelente similaridade em relação ao máximo fluxo reverso na ZCR, definido como a relação entre o fluxo de massa que retorna à Zona de Recirculação e o fluxo de massa total injetado na fornalha.

A intensidade da Zona Central de Recirculação é definida pela relação entre o fluxo de massa reverso e o fluxo de massa que entra na fornalha. Uma relação linear entre a intensidade da ZCR e o número de rotação efetivo é demonstrado pelos resultados de diversos experimentos.

El-Mahallawy et alii, 1977, estudaram o efeito da combustão na similaridade entre escoamentos a frio e a quente e concluíram, tal qual Weber e Dugué (1992), que a combustão aumenta a aceleração axial, ou seja, a quantidade de movimento axial, reduzindo o tamanho e intensidade da Zona Central de Recirculação. A combustão altera a distribuição das linhas de corrente, mas tem pouco efeito na quantidade de movimento tangencial. Através de dados experimentais propuseram uma correlação entre o número de rotação frio e um número de rotação a quente que produz os mesmos padrões de escoamento e intensidade da Zona de Recirculação. Esta correlação, porém, só deve ser usada em geometrias similares ao experimento.

Styles, Syred e Najim, 1979, utilizaram de um modelo com água para comparar o comportamento de um combustor ciclônico. Baseado na observação dos padrões de escoamento e na localização e formato da Zona de Recirculação propuseram uma correlação do número de rotação a frio e levando em conta o efeito da combustão:

$$S_{combustão} \approx S_{isotermico} \frac{T_{entrada} (^{\circ}K)}{T_{saída} (^{\circ}K)} \approx S_{isotermico} \frac{\rho_{saída}}{\rho_{entrada}} \quad (E 6-3)$$

Weber e Dugué, 1992, estudando a aceleração de escoamentos em combustão com rotação em fornalhas altamente confinadas propuseram o seguinte número de rotação efetivo para chamas bem misturadas:

$$S_{efet} = S \frac{G_{x,frio}}{G_{x,combustão}} \quad (E 6-4)$$

Para baixos números de rotação ($S < 0,7$), o número de rotação efetivo simplifica-se como o definido anteriormente por Styles et alii.

Moneib et alii, 1977, relacionaram teoricamente o número de rotação com as dimensões da Zona Central de Recirculação e estabeleceram um parâmetro adimensional relativo ao diâmetro da ZCR, porém os resultados são apenas razoáveis. Serag-Eldin, 1977 propôs um modelo teórico de escoamento frio, considerando turbulência que apresentou ótimos resultados com experimentos a frio. Khalil, 1977, propôs um modelo completo de simulação de câmaras de combustão, incluindo equações de turbulência e modelos de cinética de reação. Comparando com resultados experimentais conseguiu boa concordância no que se refere ao raio da ZCR em relação ao número de rotação e aos perfis de velocidade axial e tangencial. Foram testados 3 modelos de reação e concluiu que a cinética química apresenta a maior fonte de imprecisão. Risk e Mongia (1993, 1993 e 1995) estabeleceram um modelo tridimensional de combustor para turbinas a gás, aliado a correlações semi-analíticas de emissão de CO e HC totais, que resultaram em boa correlação com resultados experimentais.

6.6.1 Mistura e Reação Química

A boa mistura entre combustível e comburente sempre foi perseguida no projeto e desenvolvimento de queimadores e é realmente necessária para a estabilidade da chama e o desempenho de combustores em larga faixa de operação. O conceito clássico dos 3 T's, temperatura, tempo e turbulência, largamente utilizado em sistemas de combustão tem como base fundamental o contato homogêneo e total dos reagentes para se obter combustão completa, com total oxidação do combustível, transformando hidrocarbonetos em CO_2 e H_2O . Inicialmente o objetivo principal no projeto de um combustor era conseguir um "Reator Bem Misturado". A combustão incompleta era detectada pela presença de CO e fuligem, não se considerando, nos primórdios do desenvolvimento experimental de combustores com rotação, a emissão de outros compostos poluentes, tais como NO_x e hidrocarbonetos polinucleares. A preocupação com a produção de tais poluentes é relativamente recente e advém tanto dos atuais conceitos de gerenciamento ambiental como do desenvolvimento de instrumentação que permite detectar e analisar as baixas concentrações usuais destes compostos.

Bowman, 1975, revisou a cinética de formação de poluentes em processos de combustão e destacou que, muitos compostos encontrados em produtos de combustão não fazem parte da composição inicial do combustível, sugerindo que um complicado processo de pirólise, síntese e oxidação compõe os mecanismos do processo de combustão.

Pratt(1976), revisando os processos de mistura e reação química em combustão contínua, relacionou a formação de poluentes às flutuações turbulentas e intermitência espacial da temperatura e concentração de espécies químicas. Destacou o problema da flutuação e sua complicada representação matemática. Com o objetivo de modelamento matemático alternativo aos dois modelos clássicos de Reatores, o "Reator Bem Misturado" e o "Reator de Fluxo Pistonado". Propôs um modelo para a descrição dos padrões de mistura de fluidos e partículas dentro do reator, que considera basicamente a Distribuição do Tempo de Residência, na tentativa de representar o efeito verdadeiro da turbulência e dos padrões de escoamento na mistura dos reagentes.

Claypole e Syred(1982), estudando a estabilidade de chamas em combustores com rotação propuseram um modelo físico simplificado do escoamento na combustão, onde dividiram as regiões de chama em regiões de "Reator Bem Misturado" e de "Reator em Fluxo Pistonado"

6.6.2 A Distribuição do tempo de Residência

Os conceitos apresentados a seguir são detalhados em Levenspiel, 1972. Elementos de fluidos que percorrem caminhos diferentes num reator ou câmara de combustão podem gastar tempos diferentes para o atravessarem. A representação da distribuição destes tempos de saída é chamada Distribuição de Tempo de Residência, a curva E , expressa de tal maneira que a área sob a curva seja unitária, ou seja $\int_{t_{10}}^{\infty} E dt$. A fração de fluido com tempo (ou idade) de saída maior que t_1 é $\int_{t_1}^{\infty} E dt$ e esta representada na Fig. 6-13

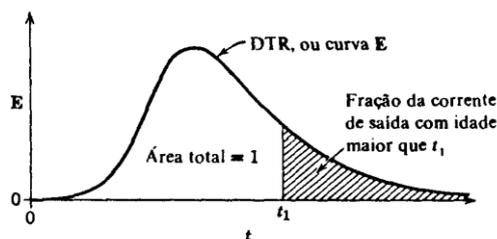


Figura 6-13: A curva E de distribuição do tempo de saída para um fluido escoando através de um vaso fechado (Levenspiel, 1972).

A curva E é útil no estudo de escoamentos não-ideais, ou seja, escoamentos que se afastam dos modelos de Fluxo Pistonado ou Reator bem Misturado. A determinação da curva E pode ser feita experimentalmente, através da técnica de estímulo e resposta. Promove-se a injeção de um traçador na entrada de um sistema e verifica-se a resposta desta perturbação na saída do mesmo. O sinal de entrada do traçador pode ser de diversos tipos, como por exemplo, em degrau, cíclico, etc., conforme mostrado na Fig. 6-14.

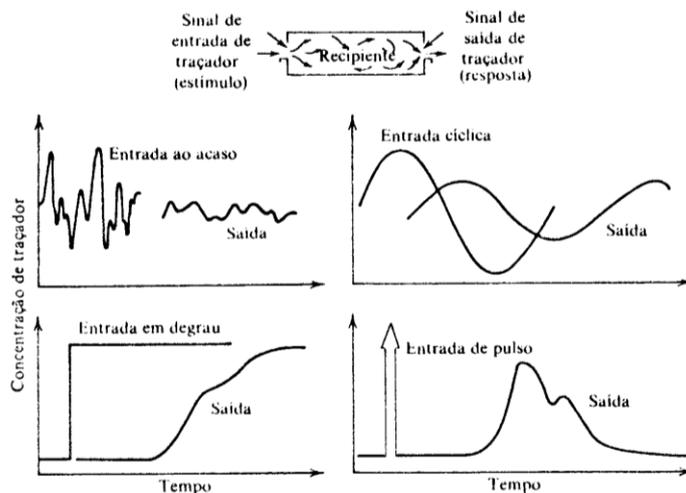


Figura 6-14: Técnicas de estímulo-resposta comumente usadas para estudo da distribuição de tempo de residência em reatores (Levenspiel, 1972).

Se for fornecido na entrada da corrente um sinal de pulso de um traçador, conforme a Fig. 6-15, a concentração normalizada na saída do reator pode ser expressa tal que:

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C_i}{Q} dt = 1 \tag{E 6-5}$$

onde:

$$Q = \int_0^{\infty} C_i dt$$

sendo:

- C: concentração normalizada do traçador na saída do reator;
- C_i: concentração instantânea do traçador na saída do reator;
- Q: área sob a curva concentração versus tempo; ou quantidade total da massa que originou o pulso.

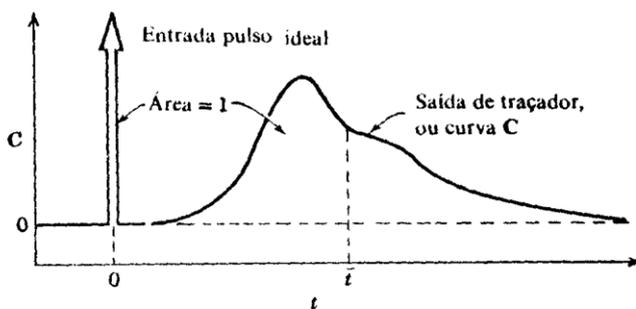


Figura 6-15: Sinal típico a jusante, denominado curva C, como resposta a um sinal de entrada em pulso ideal (Levenspiel, 1972).

Para um recipiente fechado, definido como sendo um vaso onde o fluido escoava em regime permanente e com perfil plano de velocidades nos dutos de entrada e saída, Levenspiel (1972), mostrou que:

$$C = E$$

O tempo de residência médio \bar{t} é definido como a relação entre o volume útil do reator e a vazão volumétrica dos fluidos entrando ou saindo. Levenspiel também demonstrou que:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E dt = \frac{\text{volume}}{\text{vazão}}$$

Um sinal em degrau, também denominado impulso unitário, tem no sinal de saída do traçador a curva F. Pode ser demonstrado que:

$$F = \int_0^t E dt$$

Derivando esta expressão, tem-se:

$$E = \frac{dF}{dt}$$

ou seja, a distribuição do tempo de residência pode ser conhecida diretamente através da derivada em relação ao tempo da resposta, na saída, a um sinal tipo impulso unitário. Pode ser conveniente caracterizar a distribuição do tempo de residência através de um parâmetro numérico, que represente a curva E; para tanto, além do valor da média, já visto, considera-se a variância σ^2 da DTR, definida como:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E dt$$

Para o caso de ser conhecida a curva de resposta através de medidas discretas, dentro de intervalos de tempo iguais, a média e a variância podem ser calculadas por:

$$\bar{t} = \sum t_i E_i \Delta t$$

e

$$\sigma^2 = \sum t_i^2 E_i \Delta t - \bar{t}^2$$

Uma comparação de formas de curva de distribuição e correspondentes variâncias estão na Fig. 6-16.

Escoamento não-ideal

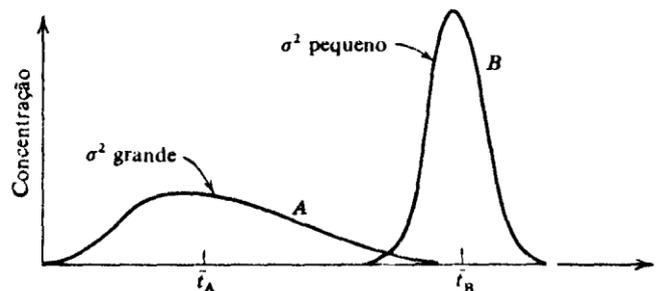


Figura 6-16: Exemplos de média e variância da distribuição do tempo de residência (Levenspiel, 1972).

Conhecida a Distribuição do Tempo de Residência, a previsão da conversão de uma reação química pode ser tomada diretamente das informações de um traçador se a reação for de 1ª ordem, ou seja, linear; porém não permite sua previsão para reações de ordem diferente de 1. Reações de combustão e incineração são complexas o suficiente para não serem representadas por equações simples de cinética química, e não se pode esperar que as informações de um traçador para determinado modelo geométrico de uma fornalha resolva o problema da combustão incompleta; no entanto a informação da Distribuição do Tempo de Residência pode ser útil para uma avaliação da não idealidade do escoamento de um reator e para comparações entre diversos padrões de escoamento. Wen e Fan (1975) fazem extensa compilação de teorias e modelos de distribuição de tempo de residência, descrevendo técnicas e aplicações a escoamentos e reatores. Em uma extensa lista de casos de aplicação da técnica de estímulo e resposta através de traçadores para determinação da DTR, nenhum dos casos se referia a câmaras de combustão.

A aplicação experimental de traçadores para determinação da DTR requer algumas condições básicas para o sucesso dos resultados:

- O traçador escolhido deve ser perfeitamente miscível com o fluido do escoamento estudado em quantidade pequena o suficiente para não afetar as condições de escoamento.
- O instrumento de detecção deverá ser sensível o suficiente para detectar as pequenas concentrações utilizadas. A fim de facilitar a interpretação dos dados, a resposta do instrumento de detecção deve ser linearmente proporcional à concentração.

Do ponto de vista da incineração com baixa emissão de poluentes o modelo ideal de reator seria um conjunto de dois reatores em série, sendo o primeiro um Reator Bem Misturado, seguido por um Reator de Fluxo Pistonado. O Reator Bem Misturado garantiria a mistura ideal entre os reagentes e a estabilidade da chama, enquanto que o Reator de Fluxo Pistonado garantiria o mesmo tempo de residência para todas as parcelas de fluidos, otimizando o volume da câmara de incineração. A distribuição não plana da DTR faz com que haja partículas de fluido com curto tempo nas condições de incineração, provocando a produção de Produtos de Combustão Incompleta, havendo, por outro lado, partículas de fluido com tempo de residência desnecessariamente maior que o tempo médio.

Field *et alii*, 1967, já descreviam a preocupação com a DTR em caldeiras de carvão pulverizado com fins de se obter combustão completa. A passagem mais rápida de partículas de carvão, não queimando completamente, diminui o rendimento de caldeiras e aumenta a emissão de particulados. Apesar da dificuldade tecnológica de medições da época, tais conceitos foram úteis na otimização de caldeiras. Beér e Chigier, 1972, descrevem alguns poucos resultados de testes de DTR utilizando hélio como traçador, realizado por outros pesquisadores, e aplicados à fornalhas de caldeiras. Concluíram que o número de rotação pode controlar a distribuição do tempo de residência e, conseqüentemente, a emissão de fuligem.

Dada a dificuldade de calcular teoricamente o comportamento de câmaras de incineração, o ensaio em escala de laboratório parece ser uma alternativa a viabilizar. Williams *et alii* (1988), testaram um modelo tridimensional, em escala, de uma câmara secundária de um incinerador rotativo, com ar frio e um traçador de fumaça. Apesar de pouco embasamento teórico, propuseram a similaridade através do número de Reynolds, e determinaram o tempo de residência mínimo pela visualização do traçador de fumaça em câmara lenta de vídeo-tape.

É consenso que um fator de desempenho importante de incineradores, seja quanto à eficiência de destruição de resíduo ou à emissão de Produtos de Combustão Incompleta, é o projeto da câmara secundária de combustão. Fabricantes e operadores de incineradores na Europa têm reprojeto suas câmaras secundárias, para um processo de combustão multi-estágio, a fim de prevenir bolsões dentro da câmara (Gilges, 1991).

A utilização de modernas ferramentas para simulação de escoamento e processos de combustão, tais como CFD (computational fluid dynamics) tem auxiliado na previsão e análise de desempenho de incineradores de resíduos perigosos. A Fig. 6-17 apresenta o resultado de um estudo de distribuição de tempo de residência em um incinerador de forno rotativo (Yang et al., 2003).

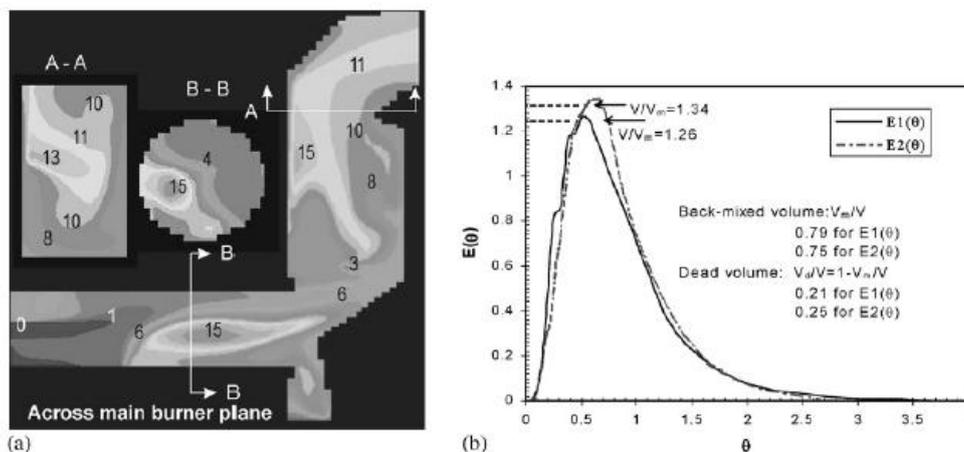


Figura 6-17: Estudo da distribuição de tempo de residência em incinerador de forno rotativo através de CFD. (Yang et al., 2003).

6.7 INCINERAÇÃO COM RECUPERAÇÃO DE ENERGIA

A incineração de resíduos industriais sólidos, líquidos ou gasosos gera uma corrente de gases em alta temperatura que torna possível o aproveitamento para geração de energia, seja através da combustão do resíduo diretamente em um fornalha de gerador de vapor ou através da utilização de geradores de vapor de recuperação de calor, como mostrado na Fig. 6-18.

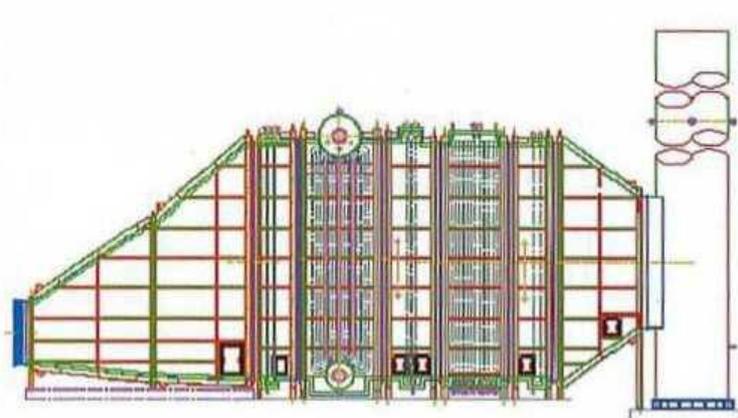


Figura 6-18: Esquema de uma caldeira de recuperação de calor de gases de combustão.

No caso de resíduos sólidos, as técnicas utilizadas são as mesmas técnicas da incineração de resíduos urbanos, contanto que o resíduo sólido industrial não seja classificado como resíduo perigoso. No caso de resíduo sólido perigoso, os parâmetros de operação e desempenho, principalmente a eficiência de destruição tem que ser obedecidos. Algumas situações não permitem a recuperação de calor dos resíduos e neste caso a incineração é feita exclusivamente para destruição dos mesmos, sem recuperação de calor. É o caso, por exemplo, de resíduos organoclorados, onde a presença de cloro e de compostos orgânicos propicia a formação de dioxinas e furanos. Estes compostos podem ser destruídos conforme as condições de temperatura e distribuição de tempo de residência na câmara de combustão, mas podem ser formados novamente se houver tempo de residência suficiente na faixa de temperatura entre 450 e 550 °C. Esta janela de formação das dioxinas e furanos impedem a recuperação de calor e os incineradores de organoclorados normalmente possuem um resfriador rápido, logo após a saída da câmara secundária de incineração, a fim de resfriar rapidamente os gases e impedir a formação das dioxinas.

As mesmas considerações se aplicam aos resíduos líquidos organoclorados, não se permitindo a recuperação de energia nestes casos. No entanto, diversos outros resíduos líquidos industriais não halogenados podem ser queimados com a finalidade de destruição e de se produzir energia. Casos típicos são resíduos líquidos de refinarias e petroquímicas isentos de halogêneos, que muitas vezes não diferem muito em forma física, viscosidade e poder calorífico de um combustível convencional.

A Fig. 6-19 apresenta um esquema de incinerador de resíduos líquidos industriais acoplados a um gerador de vapor por recuperação de calor. Trata-se de uma câmara de combustão projetada para atender aos requisitos de destruição dos resíduos, com a adição de uma caldeira de recuperação. As condições de mistura, distribuição do tempo de residência, temperatura e teor de oxigênio determinam o desempenho do incinerador na eficiência de destruição dos resíduos e os critérios de dimensionamento. A caldeira de recuperação é selecionada e projetada a partir dos parâmetros de operação da câmara de oxidação térmica dos resíduos.

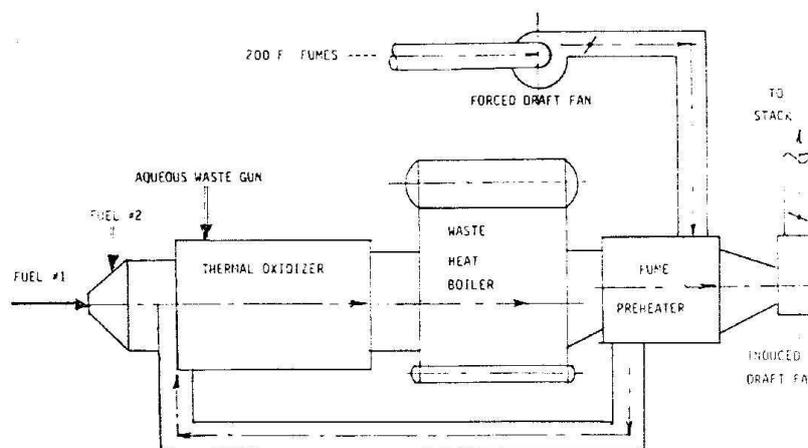


Figura 6-19: Esquema de um incinerador de resíduos líquidos acoplado a um caldeira de recuperação de calor (Hasselriis, 1983)

Os modelos adotados para dimensionamento ou simulação da câmara de incineração são importantes para a obtenção de bons resultados. A Fig. 6-20 apresenta uma comparação entre o reator modelado como um reator tipo fluxo pistonado (modelo ideal) e um reator considerando retro-mistura, um modelo mais próximo do real que o modelo ideal (Hasselriis, 1983). Na Fig. 6-20 fica claro o impacto de uma consideração mais realística em um modelo de reator nas temperaturas mínimas de destruição do resíduo.

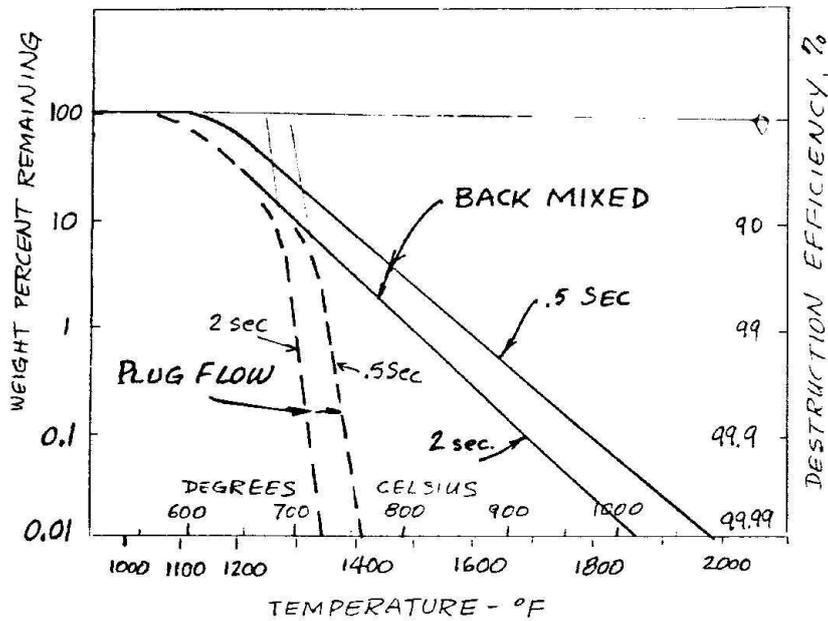


Figura 6-20: Comparação do desempenho da incineração de alguns compostos orgânicos considerando o modelo de fluxo pistonado e o modelo com retro-mistura (Hasselriis, 1983).

Em se tratando de resíduos líquidos não refratários à destruição, a incineração do mesmo pode ser feita através de queimadores industriais adaptados para a combustão dos resíduos líquidos. Seja qual for o método: queimador industrial ou injeção em câmara de combustão, um elemento chave no bom desempenho da combustão de líquidos é o atomizador, pois a atomização é responsável pela geração de área interfacial para transferência de calor e massa, necessária à volatilização dos líquidos para a combustão. A Fig. 6-21 apresenta o princípio de um atomizador de líquido assistido por ar comprimido ou vapor.

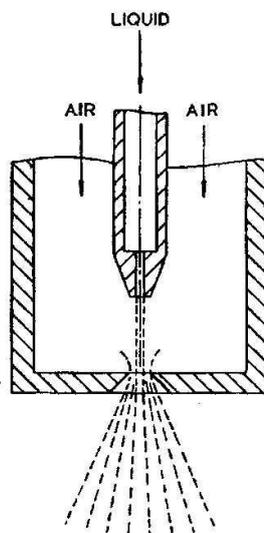


Figure 7.1 Airblast atomizer.

Figura 6-21: Atomizador de líquido com auxílio de ar comprimido. (fonte: Chigier, 1981)

Este é o tipo mais utilizado para a atomização de líquidos de alta viscosidade, caso típico dos óleos combustíveis industriais e de alguns resíduos líquidos de refinaria ou petroquímica. A geração de gotas é um complexo fenômeno onde a tensão de cisalhamento entre os fluidos envolvidos é responsável pela formação de ligamentos do líquido e posterior quebra destes ligamentos originando as gotas. A Fig. 6-22 apresenta um esquema da formação de gotas em um atomizador de dois fluidos.

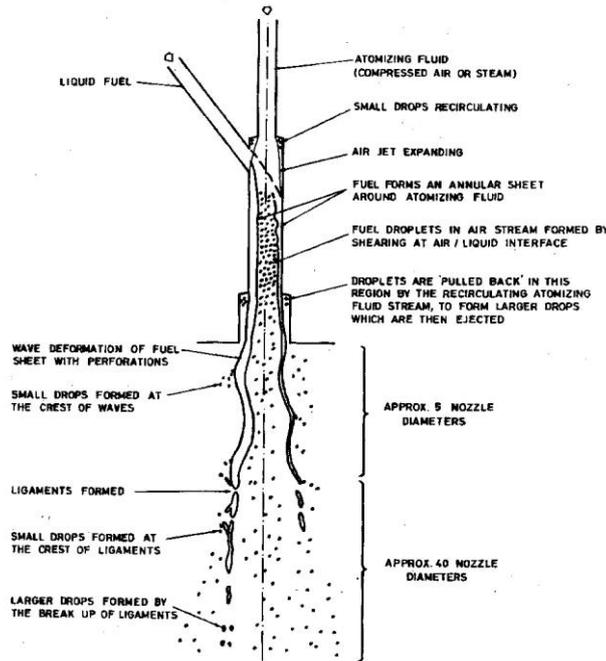


Figura 6-22: Atomização de líquido com fluido auxiliar. (fonte: Chigier, 1981).

A interação do jato de gotas com o ar de combustão é responsável pela formação da chama. O jato de ar primário é normalmente envolvente do jato de líquido pulverizado e através da zona de recirculação provocada pela quantidade de movimento tangencial em queimadores com swirl, é realizada a mistura do líquido pulverizado com o ar e com gases de combustão que retornam da zona de queima. Estes mecanismos produzem o aquecimento da gota para sua volatilização e a ignição da mistura de ar/combustível. A estabilização da chama é obtida principalmente pela zona de recirculação. Um esquema da formação de chama é apresentado na Fig. 6-23

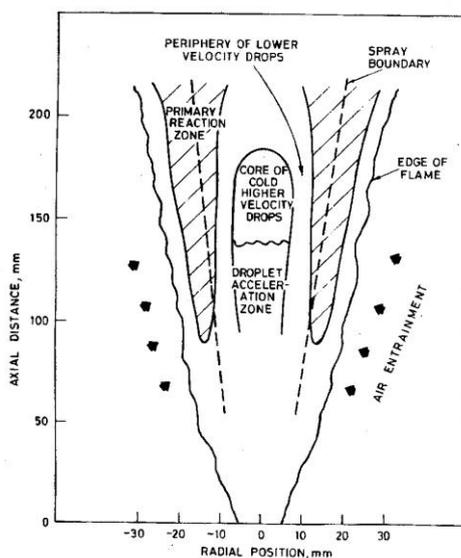


Figura 6-23: Esquema da atomização de combustível e interação com o ar de combustão para formação da chama. (fonte: Chigier, 1981).

Diversos fatores influenciam o diâmetro médio Sauter (SMD) das gotas geradas em um atomizador de dois fluidos. A Fig. 6-24 apresenta variação do diâmetro SMD com a relação ar de atomização/líquido, para diversas descargas de líquido em um mesmo atomizador. Observa-se que a partir de certa relação, o diâmetro SMD permanece constante, independente da relação ar/líquido.

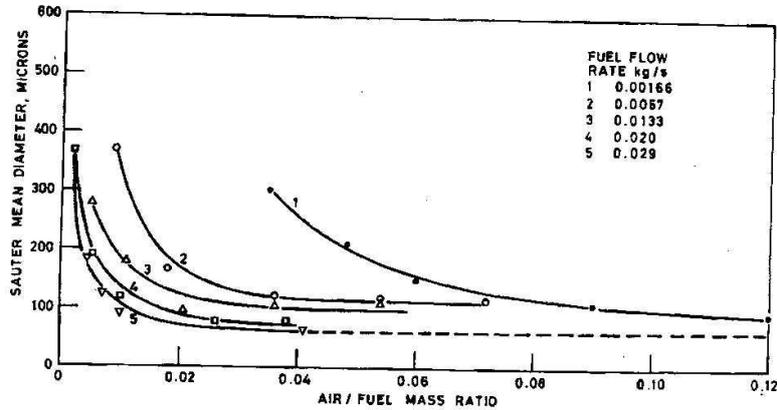


Figura 6-24: Variação do diâmetro SMD das gotas em função de diversas relações ar de atomização/combustível em um bico atomizador de dois fluidos (fonte: Chigier, 1981).

Outro parâmetro importante na atomização é a viscosidade do líquido. A Fig. 6-25 apresenta a variação do diâmetro SMD em relação à viscosidade do fluido e em função de diversas velocidades de saída do ar de atomização. Devido à existência de diversos parâmetros que influenciam no desempenho do atomizador, a seleção ou projeto do mesmo não é uma tarefa trivial, sendo uma etapa importante do projeto de um sistema para incineração de resíduos líquidos.

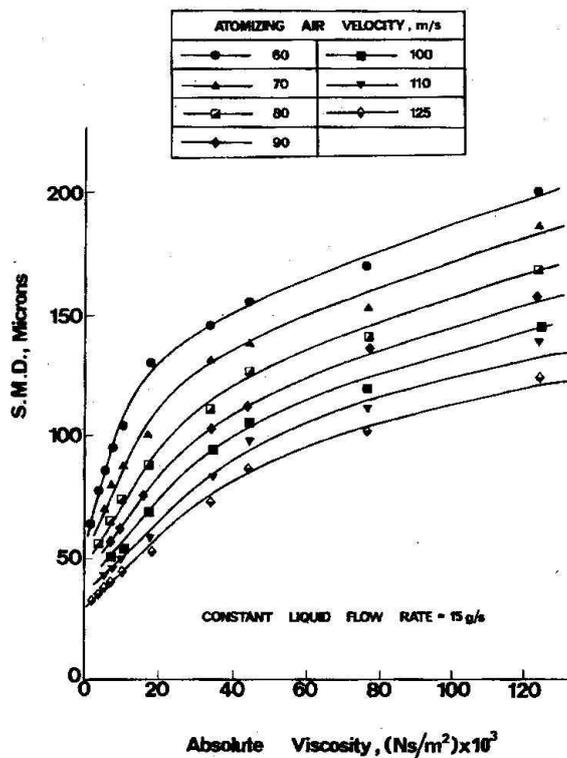


Figure 7.5 Mean drop size in airblast atomizer as function of variation of liquid velocity. (Lefebvre, 1978.)

Figura 6-25: Variação do diâmetro SMD em função da viscosidade para diversas velocidades do ar de atomização. (fonte: Chigier).

6.8 INCINERAÇÃO DE EFLUENTES GASOSOS CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Diversas tecnologias são utilizadas para o tratamento de efluentes gasosos contaminados com COVs (compostos orgânicos voláteis), sendo que estas podem ser agrupadas em dois principais grupos (Dueso, 1994):

- Técnicas de destruição
- Oxidação térmica
- Tratamento biológico
- Técnicas de recuperação
- Absorção
- Adsorção
- Separação por membrana
- Condensação

A escolha da tecnologia depende obviamente de fatores técnicos e econômicos. As técnicas de recuperação são atrativas quando o resíduo a ser recuperado tem valor econômico, tanto pelo custo unitário comercial do mesmo quanto pela quantidade a ser recuperada, a fim de ser retornado o capital investido. A pureza do composto a ser recuperado também tem importância: é mais barato e mais fácil recuperar um único composto do que obter diversos compostos de uma mistura destes.

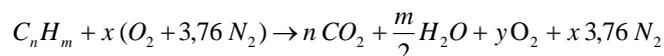
A emissão de COVs de forma dispersa e em pequena quantidade já descarta, de imediato, a aplicação de técnicas de recuperação. Assim, as técnicas de destruição são mais adequadas para o tratamento de COVs em pequenas quantidades absolutas. A emissão dispersa é uma característica complicadora para a solução do problema ambiental, pois além do sistema de tratamento final há a necessidade de um sistema de captação e de envio das diversas correntes de efluentes gasosos ao equipamento de tratamento. É o caso, por exemplo, quando a maioria das emissões de COVs é composta por emissões fugitivas.

O processo de tratamento biológico de COVs ainda está em estágio de desenvolvimento tecnológico, os exemplos de aplicações práticas são poucos e existem ainda restrições quanto aos tipos de compostos ou às misturas de compostos que podem ser destruídos por esta técnica.

Como técnica de destruição, a oxidação térmica, também denominada incineração, é considerada como uma técnica universal, devido a sua grande abrangência de COVs que podem ser tratados e à sua flexibilidade de operação.

6.8.1 Oxidação térmica de COVs

A oxidação térmica de COVs é um processo de combustão dos compostos orgânicos onde estes são oxidados resultando em dióxido de carbono e água, segundo uma reação genérica:



Eventualmente, o composto orgânico é oxigenado, mas os produtos de combustão são os mesmos, alterando apenas os índices estequiométricos da reação acima. A reação de oxidação é exotérmica, mas devido às baixas concentrações típicas dos COVs nas correntes gasosas, raramente a combustão é auto-sustentável, sendo necessária a utilização de combustível adicional para manter as boas condições de combustão e obter-se uma alta eficiência de destruição.

A baixa concentração típica de COVs em efluentes gasosos tem, geralmente, como uma das razões questões de segurança: é preciso manter-se a concentração dos compostos orgânicos abaixo do Limite Mínimo de Explosividade (LME), a fim de evitar-se a ocorrência de incêndios ou explosões. Valores típicos de LME são da ordem de 1 a 2% em volume para hidrocarbonetos, mas cada composto específico tem seu LME. Em geral, isto significa um conteúdo de energia da ordem de 1,92 kJ/m³ nas condições ambientes (Niessen, 2002).

Dois parâmetros importantes caracterizam a incineração de compostos orgânicos em relação a sua eficiência de destruição: a temperatura mínima de reação e o tempo de residência nesta temperatura. Em geral, para obtenção de 99,99% de destruição a temperatura mínima que garante este resultado é da ordem de 850 °C e o tempo de residência da ordem de 1 a 2 segundos, como podem ser observados na Tab. 6-1, para alguns compostos orgânicos selecionados.

O aquecimento do efluente gasoso contaminado até esta temperatura implica em considerável consumo de combustível e em suas respectivas emissões associadas (carbono de efeito estufa, óxidos de nitrogênio, material particulado, etc.) que deve ser considerado na análise de viabilidade técnica e ambiental de um sistema de oxidação térmica de COVs.

A fim de reduzir o consumo de combustível para o processo de oxidação térmica, duas técnicas podem ser utilizadas alternativamente ou em conjunto:

- A oxidação catalítica
- A recuperação de energia.

Tabela 6-1: Temperatura mínima (°C) para 99,99% de destruição em função do tempo de residência para alguns compostos selecionados (Santoreli, Reynolds e Theodore, 2000).

composto	tempo de residência	
	1 s	2 s
benzeno	733	717
etanol	708	680
etil mercaptana	414	373
metil etil cetona	699	675
tolueno	727	702
acetato de vinila	662	629
cloreto de metila	869	823
acrilonitrila	729	703

6.8.2 Oxidação catalítica de COVs

Catalisadores reduzem a temperatura mínima de reação para oxidação de compostos orgânicos. As Fig. 6-26 e 27 apresentam exemplos da eficiência de destruição de compostos como auxílio de catalisador em função da temperatura. Orgânicos alifáticos necessitam de maiores temperaturas que ésteres, alcoóis e cetonas. Alguns alifáticos não são destruídos em baixa temperatura com o auxílio de catalisador, tal como o propano e etano, que necessitam de temperaturas maiores que 500 °C para 99% de destruição. Esta característica especial tem que ser considerada na escolha, por exemplo, do combustível auxiliar, a fim de não aumentar as emissões de propano, ou etano, por exemplo, devido à queima do combustível.

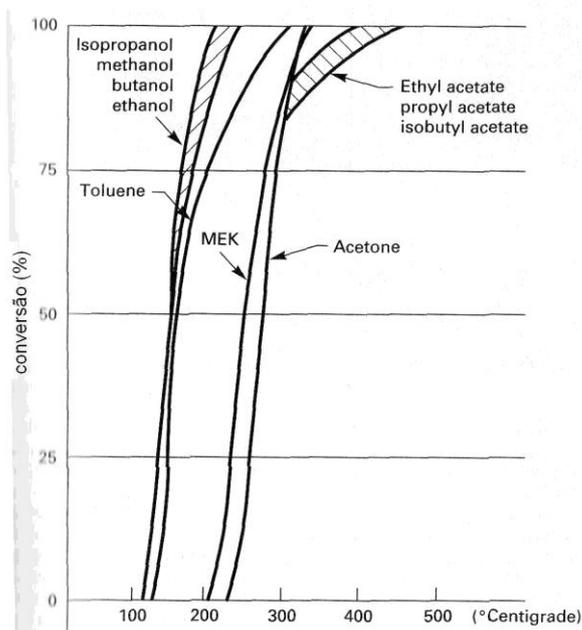


Figura 6-26: Eficiência de conversão em função da temperatura, para alguns compostos (ésteres, alcoóis, cetonas e aromáticos), (Anguil, 1998).

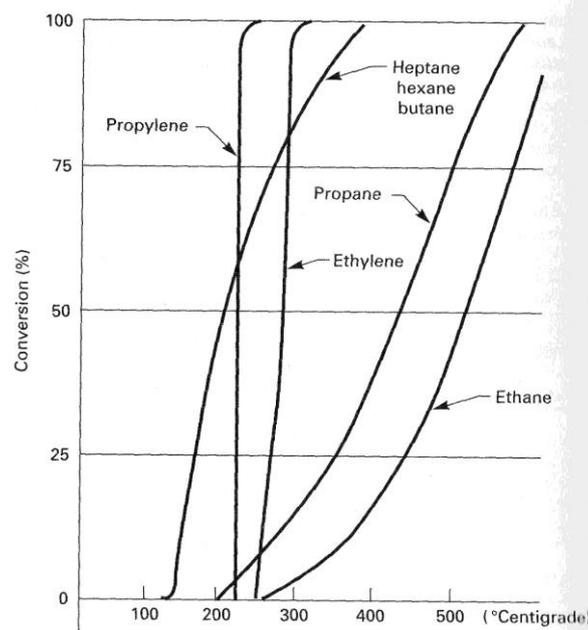


Figura 6-27: Eficiência de conversão em função da temperatura, para alguns compostos alifáticos, (Anguil, 1998).

O tempo de residência também tem influencia na eficiência de destruição com auxílio de catalisador. A Fig. 6-28 apresenta a variação da eficiência de conversão para tolueno em função da temperatura e da descarga de efluentes gasosos o que para um mesmo volume de câmara de reação significa variação do tempo de residência (Gillaux, Hermia e Vigneron, 1994).

A concentração do COV também apresenta influencia da eficiência de conversão, porém não há uma regra generalizada. A influencia da concentração pode apresentar efeitos opostos para diferentes compostos. A Fig. 6-29 apresenta o efeito da concentração de tolueno e de n-hexano na eficiência de conversão, em função da temperatura. Maiores concentrações de tolueno necessitam maiores temperaturas de reação para a mesma eficiência de conversão, enquanto ocorre o contrário para n-hexano (Gillaux, Hermia e Vigneron, 1994).

Os catalisadores são geralmente metais nobres (platina, paládio, ródio, etc.) depositados sobre um substrato cerâmico ou metálico, e uma camada intermediária auxiliar de óxido de alumínio. Esta composição no entanto, depende do fabricante e da tecnologia de catálise e pode ser um pouco diferente.

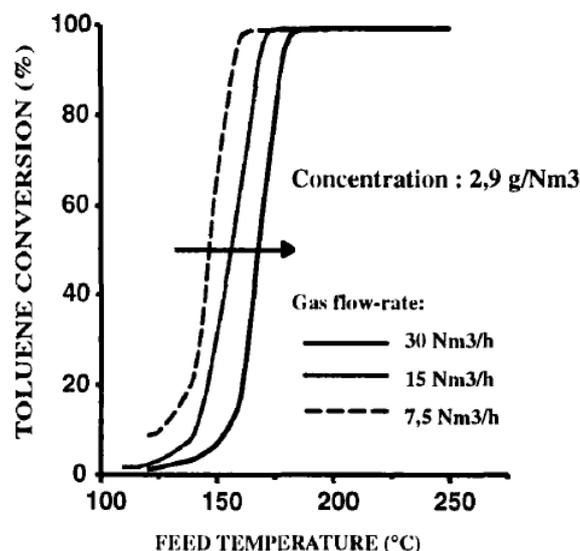


Figura 6-28: Influência da temperatura e da descarga de efluentes gasosos na eficiência de conversão de tolueno com o auxílio de catalisador (Gillaux, Hermia e Vigneron, 1994).

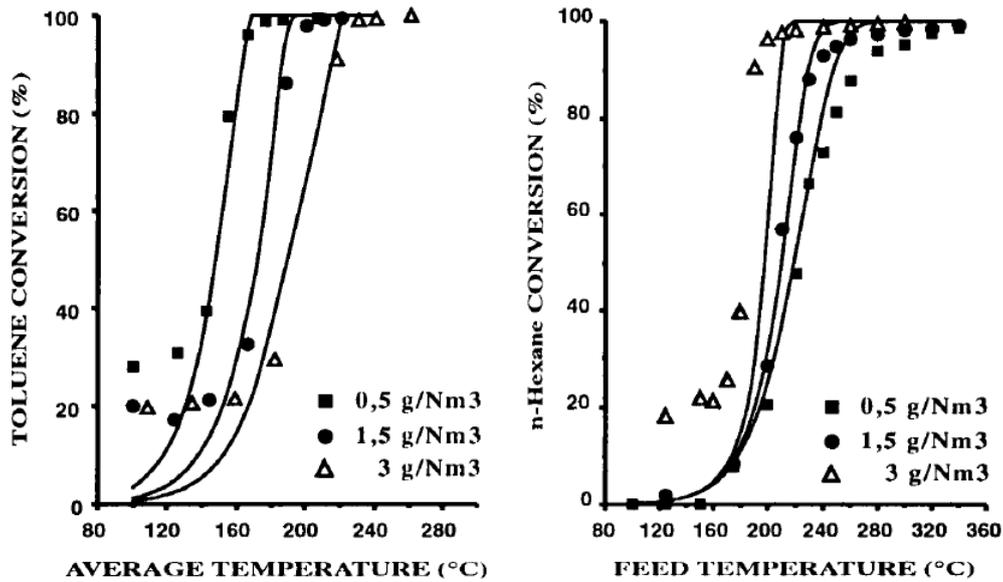


Figura 6-29: Influência da concentração na eficiência de conversão de tolueno e de n-hexano em função da temperatura (Gillaux, Hermia e Vigneron, 1994).

6.8.3 Sistemas para oxidação térmica de VOCs

Em geral, podemos listar quatro sistemas de oxidação térmica de VOCs:

- Oxidação térmica recuperativa
- Oxidação térmica regenerativa
- Oxidação catalítica recuperativa
- Oxidação catalítica regenerativa

Um incinerador térmico recuperativo de VOCs é uma câmara de combustão que recebe os efluentes gasosos contaminados já pré-aquecidos através de um recuperador de calor tubular na saída da câmara onde os produtos da combustão fornecem calor ao efluente à montante do incinerador, Fig. 6-30.

O incinerador regenerativo possui também um sistema de pré-aquecimento do efluente contaminado através de um recuperador de calor regenerativo, com matriz cerâmica e dupla câmara de regeneração, conforme Fig. 6-31.

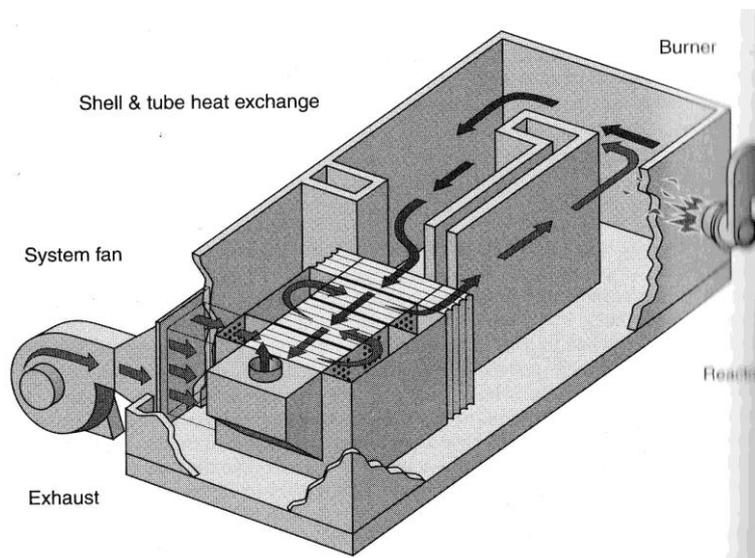


Figura 6-30: Incinerador térmico recuperativo.

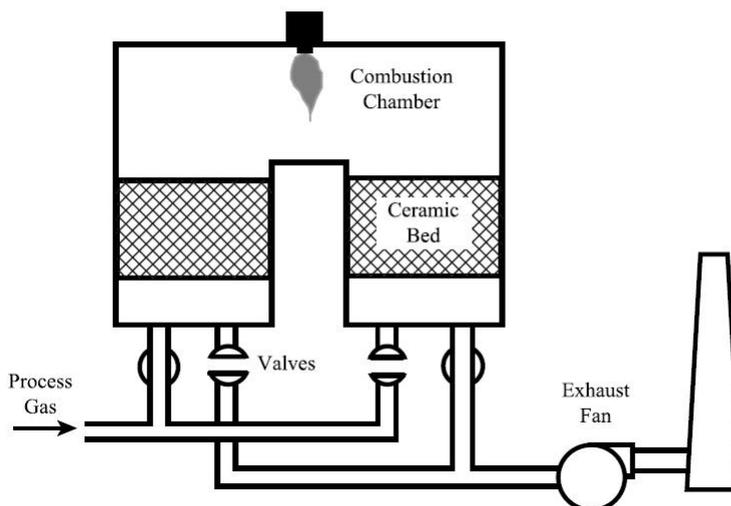


Figura 6-31: Esquema de um incinerador térmico regenerativo com dupla câmara de regeneração (Schnelle e Brown, 2002).

Enquanto um leito de regeneração é aquecido pelos produtos de combustão saindo da câmara de combustão, o outro leito pré-aquece os gases contaminados. Através de um sistema de controle da alternância entre aquecimento e regeneração, obtém-se alta eficiência de recuperação de calor, reduzindo significativamente o consumo de combustível. Durante a operação de inversão de funções (aquecimento/regeneração) é inevitável a emissão de COV acumulado no leito de aquecimento e que não passará pela câmara de combustão, pois a operação de alternância das válvulas desvia o escoamento para o outro leito. Isto produz um pico de emissões intermitente durante a alternância dos regeneradores. A fim de evitar esta emissão intermitente, uma terceira câmara de regeneração é adicionada e que servirá como câmara de purga durante a mudança de posições das válvulas de fluxo.

Os incineradores regenerativos são muito eficientes, no entanto, ocupam um maior espaço físico por conta dos leitos cerâmicos e do volume da câmara de combustão, que tem o dobro de volume necessário comparado a um incinerador térmico recuperativo.

Os incineradores catalíticos utilizam um leito de catalisadores para promover a reação de oxidação. Operam a temperaturas de 250 a 400 °C e tempo de residência menor (0,5 a 1 s) que o incinerador térmico. Podem utilizar sistemas de recuperação de calor por trocadores do tipo casco e tubos ou regenerativos, da mesma forma que os incineradores térmicos. A Fig. 6-32 apresenta um esquema de um incinerador catalítico recuperativo (Anguil, 1998).

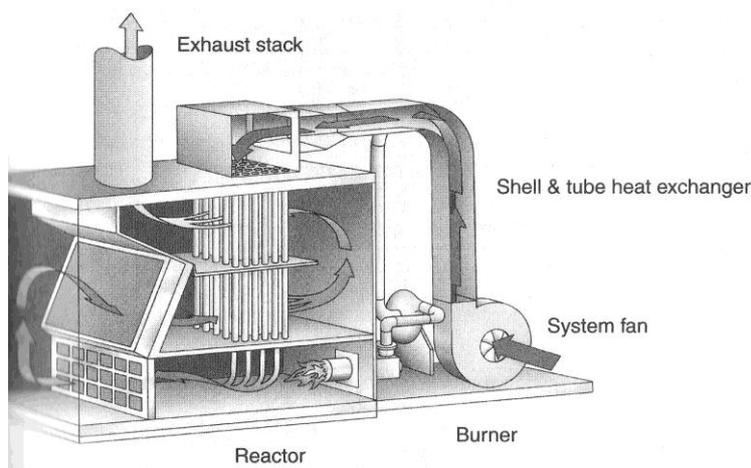


Figura 6-32: Incinerador catalítico recuperativo.

Seja qual for o sistema de oxidação de COVs (regenerativo ou catalítico) existe sempre a possibilidade de geração de energia a partir dos gases de exaustão do incinerador. A geração de energia menos atrativa no caso da oxidação catalítica devido às baixas temperaturas de exaustão dos gases, mas pode ser muito interessante no caso de sistemas regenerativos ou até mesmo sem regeneração. A aplicação da recuperação de calor, no entanto, não pode ser o sistema principal de geração de energia de uma planta, pois não é possível acoplar a demanda de energia com as necessidades de oxidação de COVs. Assim, o sistema de geração de energia a partir de incineradores de gases e voláteis fica sendo

sempre um sistema auxiliar ao sistema principal de geração de energia. A Fig. 6-33 (Bannai *et al.*, 2006) apresenta duas alternativas, a título de comparação, de um sistema de recuperação de calor a partir da incineração de voláteis em ma fábrica.

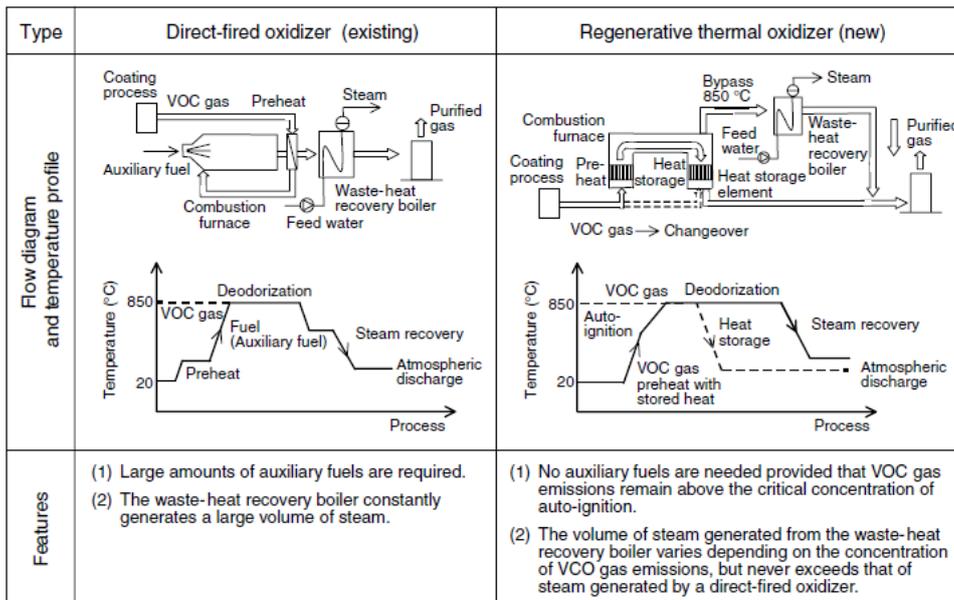


Figura 6-33: Comparação de sistemas de oxidação térmica com e sem regenerador. (Fonte: Bannai et ali., 2006)

A integração como o sistema de geração pode melhorar bastante a utilização da energia recuperada. Na Fig. 6-34 é apresentada uma possibilidade de integração do sistema de incineração a uma planta de geração de energia por ciclo combinado, onde a recuperação de calor se dá através do reaquecimento de vapor superaquecido para injeção direta em um ciclo de turbina a gás. Outras possibilidades de integração são possíveis, incluindo o acoplamento de uma caldeira de recuperação de calor dos gases de exaustão do incinerador de gases ou voláteis.

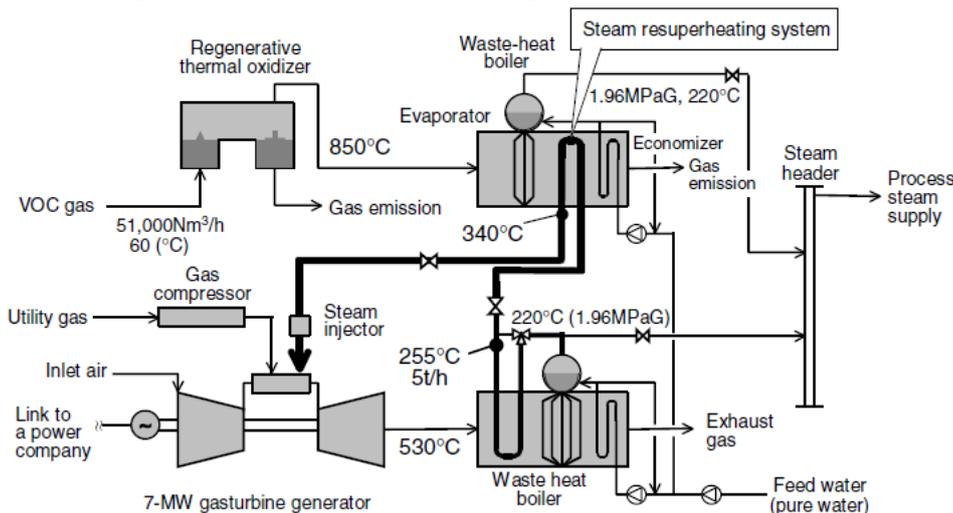


Figura 6-34: Integração de um sistema de incineração de gases com sistema de geração de energia por turbina à gás e caldeira de vapor (Bannai et ali., 2006)

6.9 REFERENCIAS

Anguil, G.,1998, Thermal Oxidation (sec. 8.4) em Rafson, H.J. (editor), Odor and VOC Control Handbook, McGraw Hill, N.York.

Bannai, M. et al, 2006, Development of efficiency-enhanced cogeneration system utilizing hogh-temperature exhaust-gas from a regenerative thermal oxidizer for waste volatile-organic-compound gases, Applied Energy, vol. 83, 929-942.

Beér, J.M., e Chigier, N.A., 1972, “Combustion Aerodynamics”, Applied Sc. Publ., London, 264 pg.

- Beltagui, S.A., Maccallum, N.R.L., 1976, "The Modelling of Vane-Swirled Flames in Furnaces", *J. Inst. Fuel*, vol. 69, pp. 193-200.
- Beltagui, S.A., Maccallum, N.R.L., 1976, "Aerodynamics of Vane-Swirled Flames in Furnaces", *J. Inst. Fuel*, vol. 69, pp. 183-193.
- Bose, D. and Senkan, S.M.; 1983, "On the Combustion of Chlorinated Hydrocarbons, I. Trichloroethylene", *Combustion Sci. Technology*, vol. 35.
- Bowman, C.T., 1975, "Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 1, n. 1, pp. 33-45.
- Carroll, G.J. et alii, 1992, "Pilot-Scale Evaluation of An Incinerability Ranking System for Hazardous Organic Compounds", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 42, no. 11, p. 1430-1436.
- Chigier, N.A., 1981, *Energy, combustion and environment*, McGrawHill, N.York.
- Claypole, T.C., Syred, N., 1982, "The Stabilization of Flames in Swirl Combustors", *J. Inst. Energy*, march, pp. 14-19.
- Cooper, C.D., Alley, F.C. e Overcamp, T.J., 1982, "Hydrocarbon Vapor Incineration Kinetics", *Environmental Progress*, vol. 1, n. 2, p. 129-133.
- Cundy, V.A. et alii, 1991, Rotary Kiln Incineration of Dichloromethane and Xylene: A Comparison of Incinerability Characteristics Under Various Operating Conditions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 41, p. 1084-94.
- Dellinger, B. e Hall, D.L., 1986, "Surrogate Compounds for Monitoring the Effectiveness of Incineration Systems", *J. of the Air Poll. Control Assoc.*, vol. 36, no. 2, p. 179-183.
- Dellinger, B., Taylor, P.H. e Lee, C.C., 1993, Stability-Based Hazardous Organic Waste Incinerability Ranking; *Air & Waste*, vol. 43, p. 203-207.
- Dempsey, C.R. e Oppelt, E.T., 1993, Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update; *Air & Waste*, vol. 43, p. 25-73.
- Dueso, N., 1994, Volatile Organic Compounds Treatment Techniques, em Vigneron et al (editores), *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, Elsevier, Amsterdam.
- El-Mahallawy, F.M. et alii, 1977, "Effect of Combustion and Similarity Between Hot and Cold Flow Patterns in a Cylindrical Oil Fired Furnace", in *Flow, Mixing and Heat Transfer in Furnaces*, K.H.Khalil(ed.), Pergamon Press, Oxford, 248 p.
- Field, M.A. et alii, 1967, "Combustion of Pulverised Coal", *The British Coal Utilisation Research Assoc.*, Surrey, England, 413 p.
- Gillaux, J, Hermia, J, e Vigneron, S., 1994, Catalytic Incineration applied to organic coating lines, em Vigneron et al (editores), *Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries*, Elsevier, Amsterdam.
- Graham, J.L., Hall, D.L. and Dellinger, B.; 1986, "Laboratory Investigation of Thermal Degradation of a Mixture of Hazardous Organic Compounds. 1.", *Env. Sci. Technology*, vol 20, n. 7.
- Khalil, E.E., 1977, "Numerical Computations of Turbulent Swirling Flames in Axisymmetric Combustors", in *Flow, Mixing and Heat Transfer in Furnaces*, K.H.Khalil(ed.), Pergamon Press, Oxford, 248 p.
- La Fond, R. et alii; 1985, "Evaluation of Continuous Performance Monitoring Techniques for Hazardous Waste Incinerators", *JAPCA*, vol. 35, n. 6.
- Lee, K.C., et alii, 1982, "Revised Predictive Models for Thermal Destruction of Dilute Organic Vapors and Some Theoretical Explanation", Paper n. 82-5.3, *Air Pollution Control Association Annual Meeting*, New Orleans.
- Lee, K.C.; 1987, "Incineration of Hazardous Waste - Critical Review Discussion Papers", *JAPCA*, vol 37, n. 9.
- Lee, K.C.; 1988, "Research Areas for Improved Incineration System Performance", *JAPCA*, vol 38, n. 12.
- Lester, T.W. et alii; 1991, "Rotary Kiln Incineration. Comparison and Scaling of Field-Scale and Pilot-Scale Contaminant Evolution Rates from Sorbent Beds", *Env. Sci. Technology*, vol. 25, n. 6.
- Levenspiel, O., 1972, "Engenharia das Reações Químicas", Ed, Edgard Blucher, São Paulo, 481 p.
- Moneib, H.A. et alii, 1977, "Theoretical Investigation of the Effect of Combustion Air Swirl on The Characteristics of the Central Recirculation Zone in Furnaces", in *Flow, Mixing and Heat Transfer in Furnaces*, K.H.Khalil(ed.), Pergamon Press, Oxford, 248 p.
- Niessen, W.R., 2002, *Combustion and Incineration Processes*, Marcel Dekker Inc., N. York, 698 pgs.
- Oppelt, E.T.; 1987, "Incineration of Hazardous Waste - A Critical Review", *JAPCA*, vol 37, n. 5.
- Pratt, D.T., 1976, "Mixing and Chemical Reaction in Continuous Combustion", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 1, pp. 73-86.
- Risk, N.H. e Mongia, H.C., 1993, "Semi-Analytical Correlations for Nox, CO, and UHC Emissions", *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, vol. 115, p. 612-619.
- Risk, N.H. e Mongia, H.C., 1993, "Three Dimensional Gas Turbine Combustor Emissions Modeling", *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, vol. 115, p. 603-611.
- Risk, N.H. e Mongia, H.C., 1995, "A Semi-Analytical Emission Model for Diffusion Flame, Rich/Lean and Premixed Lean Combustors", *J. of Eng. for Gas Turbines and Power*, vol. 117, p. 290-301.

- Roesler, J.F., Yetter, R. A. e Dryer, F.L., 1995, "Kinetic Interactions of CO, Nox , and HCl Emissions in a Postcombustion Gases", *Combustion and Flame*, vol. 100, p. 495-504.
- Santoreli, J.J., Reynolds, J. e Theodore, L., 2000, *Introduction to Hazardous Waste Incineration*, J, Wiley, N.York, 635 pgs.
- Schnelle, K.B. e Brown, C.A., 2002, *Air Pollution Control Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton.
- Senkan,S.M.; 1988,"Thermal Destruction of Hazardous Wastes", *Env. Sci. Techonology*, vol. 22, n. 4.
- Staley, L.J. et alli, 1989, "On the Relationships Between CO, POHC, and PIC Emissions from a Simulated Hazardous Waste Incinerator", *J. of Air Poll. Control Assoc.*, vol. 39, p.321-327.
- Styles, A.C., Syred, N., Najim, S.A., 1979, "A Study of Modulatable Cyclone Combustors Using Gaseous Fuel", *J. Inst. Energy*, december, pp. 159-168
- Taylor, P.H. e Dellinger, B., 1988, "Thermal Degradation Characteristics of Chloromethane Mixtures", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, n. 4, p.438-447.
- Taylor,P.H., Dellinger,B. and Lee,C.C., 1990, "Developement of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability", *Env. Sci. Technology*, vol. 24, n.3.
- Tessitore, J.L. and Cross, F.L.; 1988,"Incineration of Hospital Infectious Waste", *Pollution Eng.*, nov.
- Theodore, L., Reynolds, J., 1987, "Introduction to Hazardous Waste Incineration", John Wiley & Sons, N.York, 463 p.
- Weber,R., Dugué,J., 1992, "Combustion Accelerated Swirling Flows in High Confinements", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 18,n.4, pp. 349-367.
- Wen, C.Y. e Fan, L.T.; 1975, *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*; Marcel Dekker Inc., 570 p., New York
- Williams, J.D., Becker, A.R., Girovich, M.J., 1988, "3-D Flow Modeling of a Hazardous Waste Incinerator", *J. of Air Pollut. Control Assoc.*,Vol. 38 n. 8, pp. 1050-53.
- Wolsteinholme, P., 1998, *Foul Air Collection and Conveyance* (cap. 7) em Rafson, H.J. (editor); *Odor and VOC Control Handbook*, McGraw Hill, N.York.
- Wood, R.W. et alii, 1989, "Rotary Kiln Incinerators: The Right Regime", *Mechanical Engineering*, setembro, p. 78-81.
- Yang, Y., Reuter, M.A. e Hartman, D.T.M., 2003, CFD modelling for control of hazardous waste incinerator, *Control Eng Practice*, vol. 11, 93-101

7 CAPÍTULO VII – ATERRO ENERGÉTICO

Adriano Viana Ensinas,

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas

Waldir Antonio Bizzo, bizzo@fem.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica

7.1 INTRODUÇÃO

Dentre as várias alternativas para a disposição final do lixo urbano conhecidas, a prática de utilização de áreas para aterramento do lixo ainda é a mais comum, devido principalmente ao seu baixo custo, a facilidade de execução e a grande capacidade de absorção de resíduos quando comparada às outras formas de destinação final como a incineração: a compostagem e a reciclagem.

Os primeiros projetos de aproveitamento de biogás em aterros foram implantados ainda na década de 1970 nos Estados Unidos, como medidas de controle das emissões descontroladas de metano nesses locais e também como uma nova fonte de energia em meio às crises do petróleo daquela época. Posteriormente novos projetos surgiram em outros países, principalmente na Europa, sendo que atualmente mais de 500 aterros no mundo possuem plantas de aproveitamento do biogás. Os tipos de aproveitamentos energéticos e as finalidades dos projetos são diversos, sendo as mais comuns a geração de energia elétrica e o uso direto como combustível para veículos e indústrias.

A concepção de aterros sanitários que visam além do armazenamento correto do lixo, o aproveitamento do biogás gerado ao longo do tempo, possibilita uma maior eficiência na produção e captação do metano gerado na massa de lixo. Uma rede de drenos de biogás previamente instalada que atinja todas as camadas de lixo, diminui os custos da implantação de novos drenos após o encerramento do aterro.

A impermeabilização eficiente da base e da cobertura do aterro possibilita condições adequadas para a degradação da matéria orgânica, aumentando conseqüentemente a produção de biogás. Além disso, a divisão do aterro em partes ainda na fase de projeto, prevendo o encerramento de uma área para o início da deposição na área subseqüente permite que o biogás seja explorado antes mesmo do esgotamento da capacidade total do aterro.

7.2 COMPOSIÇÃO DO LIXO URBANO

A composição do lixo urbano acompanha diretamente as modificações econômicas e as transformações tecnológicas, que vêm influenciando o modo de vida dos centros urbanos em um ritmo cada vez mais acelerado, gerando conseqüentemente mais resíduos.

Novas matérias primas passam a integrar os processos produtivos, com novos produtos e subprodutos, alterando a composição do lixo urbano, que passa cada vez mais a ser composto por embalagens e produtos artificiais, acompanhando o desenvolvimento econômico e conseqüentemente o aumento do consumo de bens industrializados pela população.

Nos países desenvolvidos, devido ao alto grau de industrialização, nota-se uma predominância de materiais como papel, metal, plástico e vidro, característicos de produtos industrializados e suas respectivas embalagens. Além disso, a quantidade de lixo gerado apresenta-se muito maior que em países em desenvolvimento, devido ao maior poder aquisitivo da população. A Tab. 7-1 apresenta a composição do lixo urbano em diferentes cidades brasileiras.

Tabela 7-1: Composição percentual média do lixo domiciliar em cidades brasileiras. Fonte: D' Almeida e Vilhena (2000)

<i>Materiais</i>	<i>São Paulo</i>	<i>Rio de Janeiro</i>	<i>Salvador</i>	<i>Porto Alegre</i>	<i>Fortaleza</i>
Papel/ Papelão	18,8	22,2	16,2	22,1	22,6
Plásticos	22,9	16,8	17,1	9,0	8,2
Vidro	1,5	3,7	2,9	9,2	3,3
Metal	3,0	2,8	3,7	4,7	7,3
Outros	53,8	54,6	60,2	55,0	58,6

7.3 ATERROS SANITÁRIOS

O aterro constitui uma forma de destinação final do lixo largamente utilizada nos dias atuais, em virtude de sua simplicidade de execução, seu baixo custo e capacidade de absorção diária de grande quantidade de resíduos, quando comparado às demais formas de tratamento do lixo. Contudo existem fatores limitantes a essa prática como a redução

da disponibilidade de áreas próximas aos centros urbanos, os riscos ambientais associados à infiltração do chorume e a emissão descontrolada de biogás.

A Fig. 7-1 apresenta um esquema de um aterro sanitário com os diversos sistemas de controle ambiental e as etapas de operação. Um aterro sanitário segue normas técnicas de construção e deve apresentar drenagem de chorume, de biogás e de águas superficiais, impermeabilização da base do terreno e camada de cobertura final. As etapas básicas de operação são a chegada, pesagem e descarregamento do lixo na frente de descarga, seguida da compactação e da cobertura do lixo depositado, preparando assim o terreno para recebimento de uma nova camada de resíduos até que se atinja a cota final de projeto.

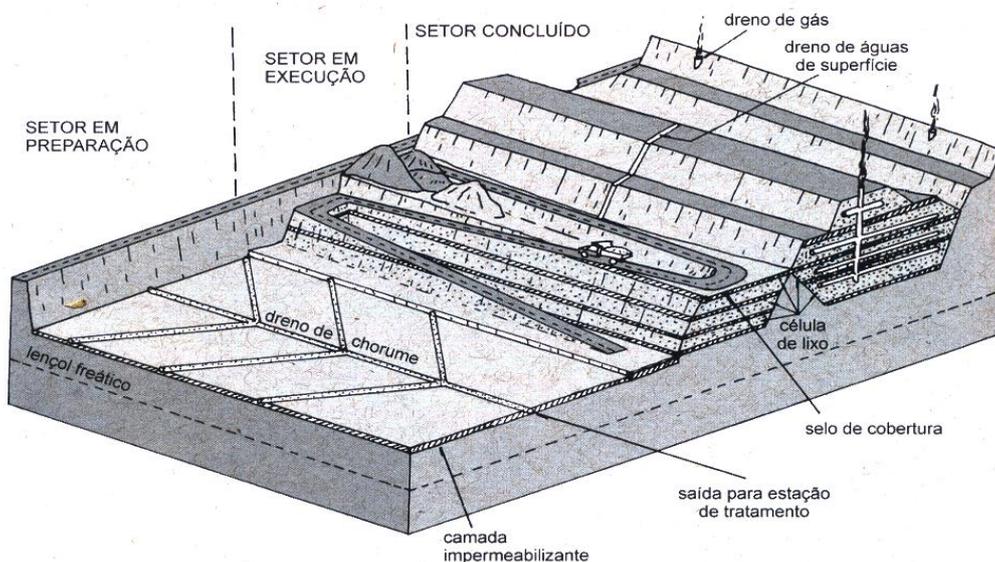


Figura 7-1: Esquema de construção e operação de um aterro sanitário. Fonte: D' Almeida e Vilhena (2000)

Segundo D'Almeida e Vilhena (2000) os aterros podem ser assim classificados em:

- Lixões: forma inadequada de deposição final de resíduos sólidos, que se caracteriza pela simples descarga sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública.
- Aterros controlados: técnica de disposição de resíduos sólidos que utiliza alguns princípios de engenharia para confinar os resíduos, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho. Geralmente não dispõe de impermeabilização de base, nem de sistemas de tratamento de percolato ou do biogás gerado.
- Aterros sanitários: técnica de disposição de resíduos no solo baseada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais.

7.4 BIOGÁS DE ATERRO

O aterramento do lixo é apontado juntamente com o tratamento anaeróbico de esgotos domésticos e efluentes industriais, como uma das maiores fontes de metano liberado para a atmosfera, contribuindo assim para o agravamento do efeito estufa. Segundo IPCC (1996) os aterros são responsáveis por cerca de 5 a 20% do total de metano liberado por fontes com origem em atividade humanas.

Além dos danos causados pelo agravamento do efeito estufa, o biogás gerado pelos aterros e “lixões” pode representar riscos para o ambiente local quando não controlado devidamente, podendo migrar lateralmente para áreas próximas ou mesmo emanar pela superfície, causando prejuízos à saúde humana e à vegetação, decorrentes da formação de ozônio de baixa altitude ou da exposição a alguns constituintes do biogás que podem causar câncer e outras doenças que atacam fígado, rins, pulmões e o sistema nervoso central. Ainda segundo USEPA (1991) devido às altas concentrações de gás metano no biogás, existe o risco de incêndios e explosões em instalações próximas aos aterros. Outro efeito negativo da emissão descontrolada de biogás, é o inconveniente causado por odores desagradáveis que segundo o mesmo autor, levam a distúrbios emocionais em indivíduos que residem em áreas próximas aos aterros e favorecem a desvalorização das propriedades.

7.4.1 Formação do biogás no aterro

O lixo ao ser depositado em aterros permanece um período de tempo descoberto e em contato com o ar atmosférico, até ser compactado e coberto. Neste período já se constata a emissão de compostos voláteis que constituem a massa do resíduo. Esses compostos continuarão a ser emitidos mesmo após a aplicação do material de cobertura e o fechamento da célula do aterro. A formação e a taxa de geração dos principais constituintes do gás de aterro são variáveis ao longo do tempo e segue várias fases distintas que podem ser observadas na Fig. 7-2.

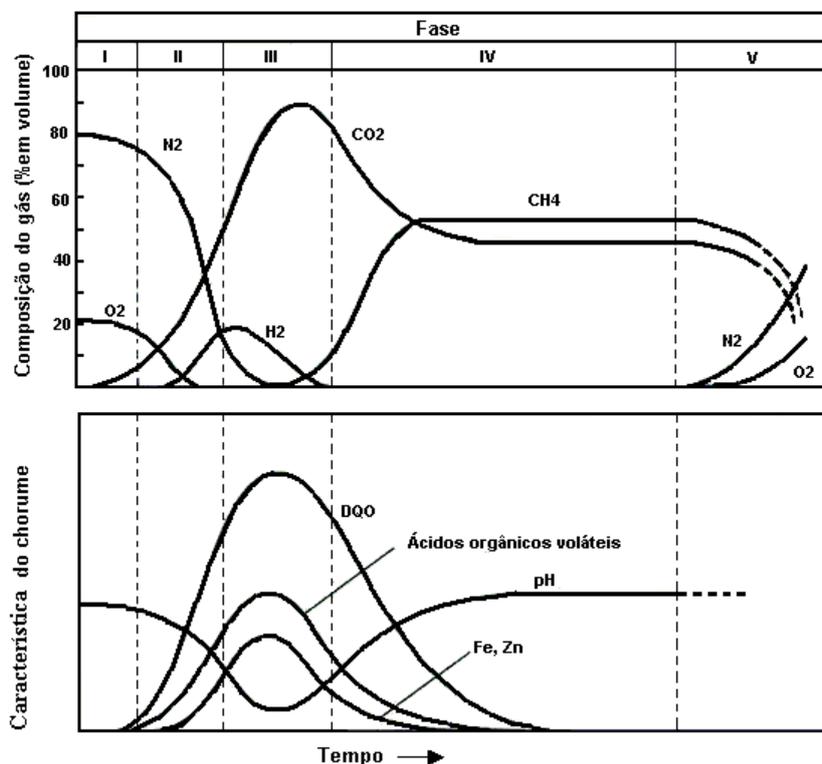


Figura 7-2: Fases de formação do biogás de aterro. Adaptado de Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993)

As diversas fases apresentadas na figura anterior são descritas a seguir (TCHOBANOGLIOUS, THEISEN & VINIL, 1993):

- Fase I (Ajuste inicial): A decomposição biológica da matéria orgânica ocorre principalmente em condições aeróbias, devido à presença de certa quantidade de ar no interior do aterro. A principal fonte de microorganismos para a decomposição aeróbia e anaeróbia nessa fase é a terra que é usada como material de cobertura para divisão das células do aterro e como camada final.
- Fase II (Transição): a quantidade de oxigênio decai e as reações anaeróbias se desenvolvem. Nitratos e sulfatos que podem servir como receptores de elétrons nas reações biológicas de conversão. As reações de redução podem ser monitoradas medindo-se o potencial de óxido-redução do lixo, ocorrendo aproximadamente entre -50 a -100 milivolts para nitratos e sulfatos. A produção do metano ocorre com valores entre -150 a -300 milivolts. Com a continuidade da queda do potencial de óxido-redução os microorganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono iniciam a conversão do material orgânico complexo em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários. Nesta fase o pH do chorume começa a cair devido à presença de ácidos orgânicos e pelo efeito das elevadas concentrações de CO2 dentro do aterro.
- Fase III (Ácida): as reações iniciadas na fase de transição são aceleradas com a produção de quantidades significativas de ácidos orgânicos e quantidades menores de gás hidrogênio. A primeira das três etapas do processo envolve transformação enzimática (hidrólise) dos compostos de maior massa molecular (lipídeos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos) em compostos apropriados para o uso como fonte de energia pelos microorganismos. A segunda etapa do processo (acidogênese) envolve a conversão microbiológica dos compostos resultantes da primeira etapa em compostos intermediários com massa molecular menor, como o ácido acético (CH3COOH) e pequenas concentrações de outros ácidos mais complexos. O dióxido de carbono é

o principal gás gerado durante esta fase e os microorganismos envolvidos nesta conversão, descritos como não-metanogênicos, são constituídos por bactérias anaeróbias estritas e facultativas. As demandas bioquímica (DBO) e química de oxigênio (DQO) e a condutividade do chorume aumentam significativamente durante esta fase devido à dissolução de ácidos orgânicos no chorume. Também devido ao baixo pH, constituintes inorgânicos como os metais pesados serão solubilizados.

- Fase IV (Metanogênica): nesta fase predominam microrganismos estritamente anaeróbios, denominados metanogênicos, que convertem ácido acético e gás hidrogênio em CH₄ e CO₂. A formação do metano e dos ácidos prossegue simultaneamente, embora a taxa de formação dos ácidos seja reduzida consideravelmente. O pH do chorume nesta fase tende a ser mais básico, na faixa de 6,8 a 8,0.
- Fase V (Maturação): Esta fase ocorre após grande quantidade do material orgânico ter sido biodegradado e convertido em CH₄ e CO₂ durante a fase metanogênica. Como a umidade continua a migrar pela massa de lixo, porções de material biodegradável ainda não convertidos acabam reagindo. A taxa de geração do gás diminui consideravelmente pois a maioria dos nutrientes disponíveis foi consumida nas fases anteriores e os substratos que restam no aterro são de degradação lenta. Dependendo das medidas no fechamento do aterro, pequenas quantidades de nitrogênio e oxigênio podem ser encontradas no gás do aterro.

Segundo Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993) a duração de cada fase na produção do gás do aterro depende da distribuição da matéria orgânica no aterro, da disponibilidade de nutrientes, do teor de umidade do lixo e do grau de compactação inicial do lixo.

Diversos fatores influenciam a taxa de geração do gás de aterro (USEPA, 1991):

- Composição do lixo: quanto a maior a porcentagem de materiais biodegradáveis, maior a taxa de geração de gases. O lixo destinado aos aterros pode ter uma composição variada ao longo do ano dependendo do clima e dos hábitos de consumo da população local.
- Umidade do lixo: uma umidade alta (60 a 90 %) pode aumentar a geração de biogás. A construção do aterro com baixa permeabilidade para controle da formação do chorume mantém a umidade do lixo baixa e prejudica a formação de biogás.
- Idade do lixo: a geração do biogás segue as fases de decomposição do lixo descritas anteriormente. A duração de cada fase e o tempo de produção de metano, dependem de condições específicas de cada aterro.
- Temperatura do aterro: a produção de metano é afetada pela temperatura. A temperatura ideal para a digestão anaeróbia está entre 29 e 38°C para as bactérias mesofílicas e entre 49 e 70°C para as termofílicas. Abaixo de 10°C há uma queda brusca na taxa de geração do gás metano.
- pH do aterro: o pH ótimo para a produção do metano está entre 7.0 e 7.2. Inicialmente os aterros apresentam pH ácido, que tende a aproximar-se da neutralidade a partir da fase metanogênica.

Mecanismos de produção do biogás de aterro

Segundo a USEPA (1991) a produção do biogás pode ser realizada a partir da vaporização, decomposição biológica e reações químicas. A vaporização é a mudança de estado líquido para gasoso que ocorre até que se atinja concentrações de equilíbrio nos gases do aterro. A decomposição biológica ocorre quando compostos orgânicos de grande massa molecular são decompostos por bactérias, gerando compostos voláteis. A reação química ocorre como resultado do contato entre o lixo e os gases reativos gerados no aterro.

Alguns fatores podem influenciar os mecanismos de produção dos gases. A vaporização depende da pressão parcial e concentração dos componentes orgânicos, além da temperatura e pressão no aterro. As reações químicas dependem da composição do lixo e da temperatura. A decomposição biológica depende da disponibilidade de nutrientes para as bactérias, da composição do lixo, da idade do aterro, da umidade, da presença de oxigênio, da temperatura e do pH do lixo no aterro (USEPA, 1991).

Variação da produção de biogás de aterro

Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993) classificam os resíduos orgânicos como materiais de decomposição rápida (de alguns meses a 5 anos) e degradação lenta (entre 5 e 50 anos), sendo que em condições, normais a taxa de decomposição atinge um pico entre o primeiro e o segundo ano e diminui continuamente por mais de 25 anos. A Tab. 7-2 apresenta a classificação desses resíduos normalmente encontrados no lixo urbano.

Rovers et al. (1977) apud Bingemer & Crutzen (1987) afirmam que restos de alimentos e resíduos de jardim levam de 1 a 5 anos para se decompor, papéis cerca de 5 a 20 anos e a fração de 70% da madeira que não inclui a lignina demora de 20 a 100 anos para se decompor. A fração de 30% de lignina da madeira, os plásticos e as borrachas são consideradas não biodegradáveis ou com taxas de decaimento muito lentas (Kollmann & Cote, 1968 apud Bingemer & Crutzen, 1987).

Tabela 7-2: Componentes do lixo urbano de biodegradação rápida e lenta. Adaptado de Tchobanoglous, Theisen & Vinil, 1993

Componente do lixo orgânico	Rapidamente Biodegradável	Lentamente Biodegradável
Restos de alimentos	✓	
Jornais	✓	
Papel de escritório	✓	
Papelão	✓	
Plásticos*		
Resíduos Têxteis		✓
Borrachas		✓
Couro		✓
Folhas e grama	✓	
Madeira		✓

*plásticos são geralmente considerados não-biodegradáveis

Composição do biogás de aterro

O biogás de aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos é composto por vários gases, sendo o gás metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂) seus principais constituintes. A Tab. 7-3 apresenta os valores típicos de sua composição. Segundo Tabasaran (1982) e Gunnerson & Stuckey (1986) apud Bingemer & Crutzen, (1987), a pequena diferença existente entre a concentração de gás metano e dióxido de carbono encontrada no biogás se deve à dissolução de parte do CO₂ na fração aquosa da massa de lixo. Em Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993) é apresentada a composição detalhada dos traços de gases presentes na maioria dos aterros de resíduos sólidos urbanos. A Tab. 7-4 mostra o resultado de análises realizadas em 66 aterros da Califórnia, EUA.

Tabela 7-3: Composição básica do biogás de aterro. Fonte: Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993)

Composição	Porcentagem (Base seca)
Metano	45-60
Dióxido de Carbono	40-60
Nitrogênio	2-5
Oxigênio	0,1-1,0
Enxofre, Mercaptanas	0-1,0
Amônia	0,1-1,0
Hidrogênio	0-0,2
Monóxido de Carbono	0-0,2
Gases em menor concentração	0,01-0,6

7.5 CAPTAÇÃO E CONVERSÃO ENERGÉTICA DE BIOGÁS DE ATERRO

Os projetos de recuperação do biogás de aterro têm como finalidade principal o aproveitamento da energia contida nesse produto da decomposição do lixo. A conversão desse gás pode ser feita de modo a atender diversas necessidades energéticas, como a geração de eletricidade, a geração de vapor ou mesmo o uso direto como combustível automotivo.

Cada instalação de aproveitamento dos gases em aterros tem suas particularidades, dependendo da localização, das necessidades energéticas locais, do investimento financeiro disponível e da legislação vigente, sendo importante a avaliação prévia das diversas possibilidades de aproveitamento antes de uma decisão final para o projeto.

Os aterros possuem geralmente sistemas de coleta do biogás gerado na decomposição do lixo. Existem dois tipos básicos de sistemas de coleta: passivo e ativo. O sistema passivo tem a finalidade de drenar os gases para a atmosfera evitando a emissão descontrolada pela superfície, além de impedir que haja migração dos gases para as áreas vizinhas ao aterro através do solo, evitando potencial risco de explosão. O sistema ativo inclui exaustores e compressores e é usado em projetos de aproveitamento energético do biogás.

Diversos aproveitamentos do biogás podem ser realizados para geração de calor, trabalho mecânico e eletricidade, utilizando-se caldeiras, motores de combustão interna, turbinas a gás, células combustíveis e outros conversores de energia.

O uso direto do biogás de aterro pode ser realizado para abastecimento de uma rede local de gás canalizado ou diretamente para alguma aplicação específica em processos industriais. Nesses casos o biogás serve como combustível auxiliar ou como substituto de algum derivado de petróleo.

Outra possibilidade de aproveitamento do biogás é o seu uso em pequenas aplicações como no aquecimento de estufas, acompanhado pela recuperação do dióxido de carbono resultante da queima nas caldeiras, que pode ser reutilizado para favorecer o crescimento das plantas quando diluído à frações que não afetem o desenvolvimento dos vegetais (USEPA, 1998).

Há ainda a possibilidade do uso do gás na evaporação do chorume gerado no aterro, com sistemas de queima do gás metano e coleta do vapor de chorume resultante, que pode ainda ser aproveitado como gás combustível juntamente com o gás do aterro não usado (USEPA, 1998).

Tabela 7-4: Traços de gases encontrados em aterros da Califórnia, EUA. Tchobanoglous, Theisen & Vinil (1993)

Composto	Concentração Máxima (ppbV)
Diclorometano	620.000
Tolueno	280.000
Acetona	240.000
Acetato de Vinila	240.000
Tetracloroetileno	180.000
Metil Etil Cetona	130.000
Etil Benzeno	87.500
Estirenos	87.000
Benzeno	39.000
Xilenos	38.000
1,1 -Dicloroetano	36.000
Tricloroetileno	32.000
Cloreto de Vinila	32.000
Cloreto de Dietileno	20.000
1,1,2,2-Tetracloroetano	16.000
1,1,1-Tricloroetano	14.500
Clorofórmio	12.000
1,1 - Dicloroetano	4.000
Dicloreto de Etileno	2.100
Cloro benzeno	1.640
Trans-1,2-Dicloroetano	850

Caldeiras

Algumas considerações devem ser feitas para o uso direto do gás em caldeiras, a fim de assegurar o funcionamento adequado do sistema. A adaptação desses equipamentos para uso do gás de aterro pode ser realizada com pequenas modificações, buscando a adequação às características do novo combustível.

Os níveis de umidade do gás devem ser controlados com a instalação de purgadores e linhas de condensado para impedir danos aos equipamentos e problemas na operação das caldeiras. A vazão de gás deve ser aumentada com a instalação de uma válvula de controle do combustível mais adequada, uma vez que o gás de aterro possui menor quantidade de metano que o gás natural, sendo necessária uma maior quantidade de gás. A instabilidade da chama, decorrentes da menor concentração de metano e das flutuações na composição do gás podem ser controladas com a instalação de sensores ultravioletas que monitoram a chama da caldeira impedindo que esta apague, com o uso de um sistema de combustível auxiliar como back-up em situações de variação na chama (USEPA, 2001).

A corrosão é outro problema para a adaptação de caldeira para gás de aterro, uma vez que compostos de cloro nos gases de exaustão comprometem pré-aquecedores de ar, dutos e outros componentes do equipamento. O revestimento do pré-aquecedor e da chaminé com material anti-corrosivo, o controle da temperatura dos gases de exaustão acima do ponto de orvalho e a circulação adequada da água podem reduzir os efeitos corrosivos. A formação de depósitos de sílica, ferro, enxofre e cloro que se acumulam no pré-aquecedor, e dutos de exaustão pode ser evitada com uma manutenção regular (USEPA, 2001).

Motores de Combustão Interna

O uso de motores de combustão interna é a alternativa mais utilizada no aproveitamento de gases de aterro pelo seu baixo custo, facilidade de operação e manutenção. São indicados para projetos em aterros com potencial acima de 800 kW (USEPA, 2002a).

Altas eficiências são obtidas principalmente em aplicação de cogeração com aproveitamento do calor perdido pelo motor no sistema de resfriamento para geração de água aquecida ou nos gases de exaustão para produção de vapor de baixa pressão, além da geração de eletricidade a partir do acoplamento do motor a um gerador elétrico.

Outra vantagem desses equipamentos é a flexibilidade na implantação do sistema de geração, que pode ser de pequeno porte e ser ampliado com o aumento da quantidade de gás produzido ao longo da vida útil do aterro, instalando-se para isso novos motores.

O uso desses equipamentos com modernos sistemas de controle de emissão de poluentes pode favorecer a instalação de grandes plantas de geração de energia em aterros localizados em áreas de restrição de emissão de poluentes.

A Fig. 7-3 apresenta um conjunto de motores à gás com potencia de 950 kW cada, em uma planta de geração de energia por biogás de aterro.



Figura 7-3: Conjunto de motores à biogás em um usina termoeletrica (fonte: Biogás Ambiental)

Turbinas a Gás

As turbinas a gás são usadas em grandes aterros, com projetos de 3 a 4 MW no mínimo (USEPA, 2002a). A economia na geração de energia e a eficiência do sistema aumentam de acordo com a escala do projeto, podendo ser uma alternativa mais adequada para grandes plantas de geração.

As eficiências podem ser aumentadas chegando a 40 % quando são utilizadas plantas de ciclo-combinado, com recuperação do calor perdido. No entanto esses equipamentos têm eficiências bem reduzidas quando trabalham em carga parcial. Uma vantagem dessas turbinas é a maior resistência à corrosão quando comparadas aos motores de combustão interna, além dos custos mais baixos de operação e de manutenção (USEPA 1996a).

Microturbinas

As microturbinas são equipamentos mais recentes e menos empregados no aproveitamento de gás de aterro. Suas aplicações são geralmente em projetos de pequeno porte com menos de 1 MW de potência, atendendo à demanda de eletricidade do próprio aterro ou de locais próximos. Existe a possibilidade do uso de grupos desses equipamentos com potências de 30 a 100 kW cada, flexibilizando o uso do gás da maneira mais conveniente de acordo com a necessidade local, sendo assim uma alternativa interessante quando há pequena vazão de gás e os motores de combustão interna ou turbinas a gás de grande porte são inadequados. Após a diminuição considerável da produção de biogás do aterro, as microturbinas podem ser transferidas para outro local sem grandes dificuldades por serem de pequeno porte. Em grandes projetos, onde há biogás que não está sendo consumido, microturbinas podem ser instaladas atendendo esse excedente de energia que está sendo perdido.

A presença de gases com baixo teor de metano não representa um problema, pois esses equipamentos funcionam adequadamente com teores menores que 35% de metano no biogás (USEPA, 2002a). Um dos problemas das microturbinas é a sua baixa eficiência em relação a Motores de Combustão Interna e Turbinas a Gás maiores, sendo seu consumo de combustível 35% maior por kWh produzido (USEPA, 2002a).

Sistema de captação e preparação do biogás

A captação e preparação do biogás para conversão à energia têm tanta importância quanto os sistemas de conversão (turbinas ou motores). Um sistema captação e preparação deve incluir:

- Dutos de captação no aterro
- Sistema de impermeabilização
- *Manifold* de recebimento do gás
- Sistema de resfriamento e coleta de condensados do biogás
- Sopradores de gás
- Sistema de medição, controle e instrumentação
- Sistema de queimadores de emergência *flares*

O biogás é produzido em todo o volume da massa de lixo aterrada. Um sistema de dutos de captação é então necessário para recolher o biogás produzido e direcioná-lo a usina termoe elétrica. A impermeabilização também deve ser melhorada, a fim de minimizar as perdas de biogás através do solo de cobertura. Normalmente este sistema compreende uma cobertura com solo de baixa permeabilidade (argila, por exemplo) e uma manta de polímero sobre o solo, acrescida de uma pequena espessura de solo para proteção mecânica. A Fig. 7-4 apresenta um esquema de dreno para captação de biogás na massa de lixo aterrada e a Fig. 7-5 mostra uma planta completa de captação de gás em um aterro sanitário.

O sistema de resfriamento é necessário para condensar a umidade arrastada pelo biogás e condicionar o gás combustível a temperatura constante para alimentação aos motores. Na eventualidade de parada ou pane dos motores, um sistema de *flare* queima o biogás não utilizado, evitando a emissão de metano à atmosfera.

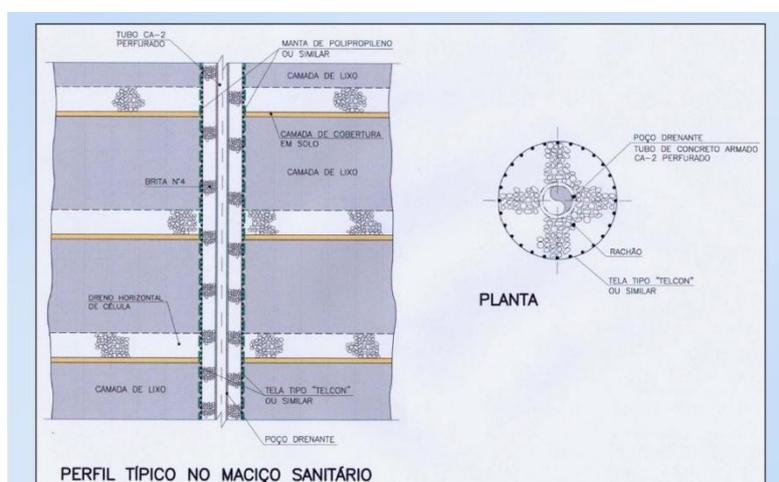


Figura 7-4: Esquema de um dreno de gás para captação do biogás. (fonte: Biogás Ambiental)

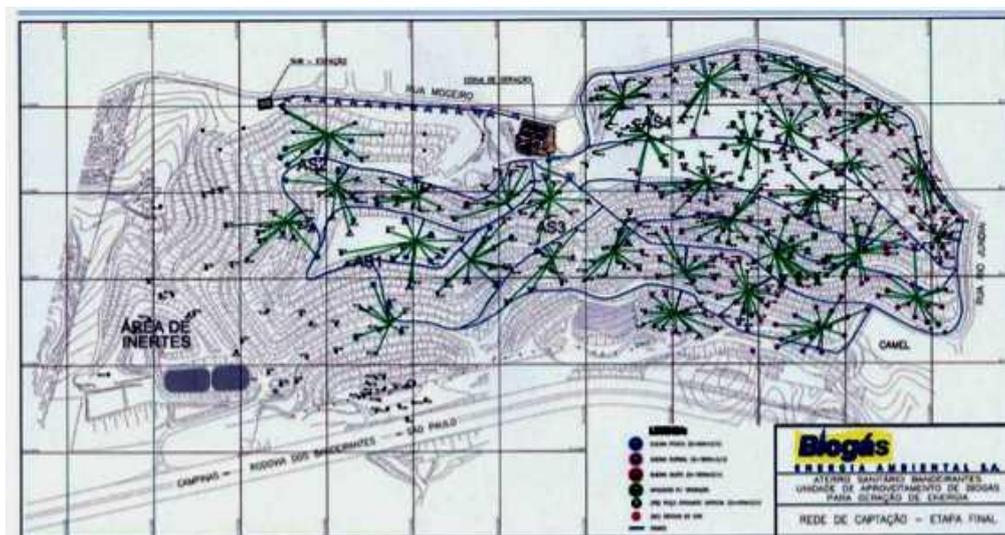


Figura 7-5: Esquema de uma planta de captação de biogás em aterro sanitário. (fonte: Biogás Ambiental).

7.6 PROJETOS DE APROVEITAMENTO DE BIOGÁS DE ATERRO

O uso do gás gerado em aterros sanitários apresenta-se como uma realidade, tendo aplicações diversas em cerca de 20 países do mundo, principalmente na Europa, Estados Unidos e Canadá (EUROPA, 2003). O primeiro projeto de recuperação do gás de aterro para geração de energia foi realizado em Rolling Hills, Califórnia, no aterro Palos Verdes em 1975. O gás era coletado, purificado e vendido para a Companhia de Gás “Southern California”. Outros projetos foram implantados ainda na mesma década como: Mountain View em 1978 e Monterey Park em 1979. O primeiro projeto com aproveitamento do gás em caldeira entrou em operação no início da década de 1980, sendo o primeiro aproveitamento do gás para geração de eletricidade realizado em Battleboro, Vermont, em 1982 (USEPA, 1996b).

Segundo Lagerkvist (1995), a Europa em 1995 contava com vários países que já possuíam projetos de aproveitamento energético do biogás instalados, entre eles a Alemanha com 112 plantas, a Suécia com 56 plantas, Holanda com 22 plantas além da Noruega e Dinamarca com 9 plantas cada. No Reino Unido os projetos de aproveitamento do gás de aterro foram iniciados em 1981 com o uso comercial do biogás, substituindo combustíveis fósseis (Moss et al., 1991). Em janeiro de 1993 já existiam no país cerca de 13 projetos com uso direto do biogás e 42 instalações gerando 72 MW de eletricidade (Brown & Maunder, 1994). Também são encontrados projetos de uso do biogás de aterros em outros países como a Lituânia (Katina & Skema, 2001) e a Jordânia (Al-Dabbas, 1998), ambos buscando a redução das emissões de gases de efeito estufa e a substituição de fontes de energia fósseis.

No Brasil poucos projetos de recuperação dos gases de aterros sanitários foram implantados. Como exemplo, A Usina Termoeletrica Bandeirantes tem potencia nominal de 20 MW, a partir do biogás gerado pelo aterro Bandeirantes em São Paulo, SP. Segundo Cantanhade et al.(1978), o potencial teórico máximo de produção do gás baseado em experimentos realizados nos Estados Unidos é de 250 m³ por tonelada de resíduo. Em estudo de campo no Aterro Cajú no Rio de Janeiro os valores variaram de 60 m³ a 190 m³ por tonelada de resíduos.

Mais recentemente alguns projetos foram implantados, utilizando financiamentos externos através do mercado de créditos de carbono do chamado Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), previsto no protocolo de Kyoto. O primeiro deles refere-se ao aproveitamento do gás gerado em um aterro localizado na cidade de Tremembé, no Estado de São Paulo, onde a empresa SASA Sistemas Ambientais, que gerencia o local, utiliza o gás desde 2001, para evaporação do chorume do aterro (Escobar, 2002). Um novo projeto prevê a geração de 50 a 80 mil kWh/mês de energia elétrica para suprimento do próprio aterro, que consome em média 30 mil kWh/mês, sendo o excedente vendido à distribuidora de eletricidade (Juliani, 2002).

Segundo um estudo encomendado pelo Ministério do Meio Ambiente à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), o Brasil possui um potencial de 300 a 400 MW através do aproveitamento do biogás de aterro sanitário das regiões metropolitanas. Foram levantados cerca de 110 municípios com mais de 300 mil habitantes, cujos aterros oferecem condições para a produção de eletricidade.

7.6.1 Estimativas teóricas da produção de biogás de aterro

Algumas metodologias para estimativas teórica da produção de gás metano em locais de deposição de resíduos sólidos urbanos são encontradas na literatura. Esses métodos variam em suas considerações, em sua complexidade e na quantidade de dados que necessitam.

Em IPCC (1996) é apresentada uma metodologia de fácil aplicação para cálculo de emissão de metano a partir de resíduos sólidos para países ou regiões específicas. Esse método, que segue a Equação 1, envolve a estimativa da quantidade de carbono orgânico degradável presente no lixo, calculando assim a quantidade de metano que pode ser gerada por determinada quantidade de resíduo depositado, considerando diferentes categorias de resíduos sólidos domésticos. São necessários dados estatísticos de população e sobre os resíduos sólidos urbanos. Caso não haja dados disponíveis para o cálculo no país, poderão ser usados dados padronizados fornecidos pelo IPCC, mas a qualidade dos resultados pode ser prejudicada.

$$E_{CH_4} = (\text{PopUrb} \times \text{Taxa RSD} \times \text{RSDf} \times \text{Lo} - \text{R}) \times (1 - \text{OX}) \quad (\text{E 7-1})$$

Sendo:

E_{CH_4} : emissão de gás metano (t de CH₄/ano)

PopUrb: população urbana (nº de habitantes)

Taxa RSD: taxa de geração de resíduos sólidos domésticos por habitante por ano (t de RSD/habitante x ano)

RSDf: fração de resíduos sólidos domésticos que é depositada em locais adequados de disposição final de lixo (%)

Lo: potencial de geração de metano do lixo (t de CH₄/ t de lixo)

R: metano aproveitado (t de CH₄/ano)

OX: fator de oxidação de metano na superfície do aterro (%)

O potencial de geração de metano a partir do lixo (L_o) pode ser obtido pela metodologia apresentada em IPCC (1996), que segue a Eq. 7-2.

$$L_o = FCM \times COD \times COD_f \times F \times (16/12) \quad (E\ 7-2)$$

Sendo:

- Lo: potencial de geração de metano do lixo (t de CH_4 / t de lixo);
- FCM: fator de correção de metano;
- COD: carbono orgânico degradável (t de C/ t lixo);
- COD_f: fração de COD dissociada;
- F: fração em volume de metano no biogás;
- (16/12): fator de conversão de carbono em metano (t de CH_4 / t de C).

O fator de correção de carbono (FCM), que avalia a qualidade do aterramento do lixo, considera o fato do resíduo aterrado de forma inadequada produzir menor quantidade de metano em relação aquele destinado a locais adequados, onde uma maior parte do lixo é decomposta em condições anaeróbias. Os valores recomendados pelo IPCC para este fator estão apresentados na Tab. 7-5.

Tabela 7-5: Fator de correção de metano para as condições do aterro

Tipo de Local	FCM – Fator de correção de metano
Adequado*	1,0
Inadequado – profundo (> 5 m de lixo)	0,8
Inadequado – raso (< 5 m de lixo)	0,4

*Locais adequados devem ter deposição controlada do lixo contando com material de cobertura, compactação mecânica e nivelamento do terreno.

O cálculo da quantidade de carbono orgânico degradável (COD) segue a Eq. 7-3 e é baseado na composição do lixo e na quantidade de carbono em cada componente da massa de resíduo como apresentado em IPCC (1996). Na Tab. 7-6 são encontrados os valores de COD para diferentes componentes do lixo.

Tabela 7-6: Teor de carbono orgânico degradável para cada componente do lixo. Birgerner & Crutzen (1987)

Componente	Porcentagem COD (em massa)
A) papel e papelão	40
B) resíduos de parques e jardins	17
C) restos de alimentos	15
D) tecidos	40
E) madeira*	30

* excluindo fração de lignina que se decompõe muito lentamente.

$$COD = (0,4 \times A) + (0,17 \times B) + (0,15 \times C) + (0,40 \times D) + (0,3 \times E) \quad (E\ 7-3)$$

sendo:

- A: fração de papel e papelão no lixo
- B: fração de resíduos de parques e jardins no lixo
- C: fração de restos de alimentos no lixo
- D: fração de tecidos no lixo
- E: fração de madeira no lixo

A fração de COD dissociada (COD_f), segundo Birgerner & Crutzen (1987) indica a fração de carbono que é disponível para a decomposição bioquímica, e pode ser obtida pela Eq. 7-4.

$$COD_f = 0,014 T + 0,28 \quad (E\ 7-4)$$

sendo T: temperatura na zona anaeróbia (°C).

Birgerner & Crutzen (1987) afirmam que o restante é assimilado no material celular dos microorganismos durante a degradação da matéria orgânica. Outro método, denominado “Método de Decaimento de Primeira Ordem”, é apresentado em USEPA (1991), no qual é considerado o fato do gás metano ser emitido por longos períodos de tempo, considerando assim vários fatores que influenciam a taxa de geração do mesmo. Esse método, que pode ser usado para estimativas de casos individuais ou para regiões e países, está apresentado na Eq. 7-5.

$$Q = L_o \cdot R \cdot (e^{-kc} - e^{-kt}) \quad (E\ 7-5)$$

sendo:

- Q: geração de metano no ano (m^3/ano)
- Lo: Potencial de geração de metano do lixo (m^3/t de lixo)
- R: média anual de deposição do lixo durante a vida útil do aterro (t/ano)
- k: constante de decaimento (ano^{-1})
- c: tempo desde o fechamento do aterro (anos)
- t: tempo de desde a abertura do aterro (anos)

Segundo USEPA (1991) o fator “Lo” depende da composição do lixo e das condições do aterro para o processo de metanização, estando os valores encontrados na literatura entre 6,2 e 270 m^3 de CH_4/t de lixo para aterros americanos.

A constante de decaimento (k) está relacionada com o tempo necessário para a fração de carbono orgânico degradável (COD) do lixo, decair para metade de sua massa inicial, podendo ser obtida por processo iterativo quando são conhecidas a vazão de gás metano do aterro, o valor de Lo e a quantidade e o tempo de deposição do lixo no local. Segundo IPCC (1996) esta constante é estabelecida seguindo a Equação 6:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (\text{E 7-6})$$

Sendo:

- k: constante de decaimento (ano^{-1})
- $t_{1/2}$: tempo para a fração de COD decair pela metade em massa (anos)

O valor de “k” segundo USEPA (1991), depende de vários fatores como o teor de umidade do lixo, a disponibilidade de nutrientes para a metanogênese e o pH. Em geral, teores de umidade até 60% e pH entre 6,6 e 7,4 promovem o aumento da taxa de geração de metano. Os valores encontrados na literatura encontram-se dentro de uma faixa de 0,003 a 0,21/ano (USEPA, 1991).

Quanto há dados suficientes quanto a disposição dos resíduos sólidos urbanos nos locais de destinação, uma derivação da Equação 5 pode ser empregada, considerando a quantidade de lixo depositada em cada ano (IPCC, 1996). A variável t é substituída por T-x na Eq. 7-7, representando o número de anos que o lixo esteve depositado.

$$Q_{T,x} = k \cdot R_x \cdot Lo \cdot e^{k(T-x)} \quad (\text{E 7-7})$$

sendo:

- $Q_{T,x}$: quantidade de metano gerado no ano em vigência “T” pelo resíduos “Rx” (m^3/ano)
- k: constante de decaimento (ano^{-1})
- R_x : quantidade de lixo depositado no ano x (t)
- Lo: potencial de geração de metano do lixo (m^3/t de lixo)
- T: ano em vigência
- x: ano de deposição do lixo no aterro

Para estimar a emissão total de metano pelo lixo depositado no aterro durante todos os anos deve ser usada a Eq. 7-8 (IPCC, 1996):

$$Q_T = \sum Q_{T,x} \quad (\text{E 7-8})$$

Para x= ano inicial até T.

sendo:

- Q_T : quantidade total de gás metano gerado (m^3/ano)

Segundo Oonk & Boon (1995) em geral um aterro projetado com drenos de biogás verticais ou horizontais, com espaçamento inferior a 70 m entre os drenos e camada de cobertura de solo argiloso ou manta sintética impermeável tem eficiência de coleta de aproximadamente 55%, sendo este valor adaptado para cada caso de acordo com os seguintes itens:

- Presença de camada sintética impermeável na cobertura proporciona uma eficiência de coleta de 60 a 95% dependendo da possibilidade de migração do biogás pelo solo;
- Presença de solo argiloso na cobertura proporciona eficiência de coleta de 60 a 75% dependendo da espessura da camada, da idade do aterro e da possibilidade de migração do biogás;
- Distâncias entre os drenos maiores que 100 m reduzem de 5 a 10 % a eficiência do sistema de coleta;
- Taludes com mais de 40° de inclinação reduzem de 5 a 10% a eficiência do sistema de coleta;
- Camada de lixo maior que 20 metros aumenta a eficiência de 5 a 10 %.
- Espessura da camada de lixo menor que 10 m reduz a eficiência em 5 %.

7.7 PREVISÃO DA PRODUÇÃO DE METANO EM UM ATERRO SANITÁRIO EXISTENTE: ESTUDO DE CASO

Um estudo experimental sobre a produção de biogás foi feito no aterro Delta, no município de Campinas (Ensinas, 2003). A partir das medições de velocidade e temperatura para determinação da vazão e da coleta de amostras de biogás para obtenção do teor de metano, foi possível calcular a vazão de biogás e gás metano para o sistema de coleta presente no aterro Delta. A Tab. 7-7 apresenta estes resultados.

Tabela 7-7: Vazão total de biogás e gás metano do aterro Delta

Vazão total de biogás (Nm ³ /h)	1.649,70
Vazão total gás de metano (Nm ³ /h)	930,72
Vazão média de biogás por dreno (Nm ³ /h)	15,56
Vazão média de gás metano por dreno (Nm ³ /h)	8,78

Nas medições realizadas foram constatadas grandes variações na vazão de biogás de drenos próximos, o que indica a existência de rotas preferenciais de escoamento possivelmente devido ao rompimento ou entupimento de dutos e às ligações horizontais com os drenos de chorume, que não foram localizadas devido à falta de documentação.

Esses resultados mostram que a vazão de biogás depende não só dos fatores que promovem a biodegradação adequada da matéria orgânica, como também das condições do sistema de drenagem que passa a ser uma variável de influência muito importante. A ineficiência do sistema de coleta apresentada em alguns drenos pode promover tanto a migração de biogás para regiões fora do aterro como um aumento da pressão interna do aterro, levando à instabilidade do maciço de lixo, rompimento da camada de cobertura do aterro e conseqüentemente perda de biogás que poderia ser aproveitado com um sistema mais eficiente.

A razão da quantidade de biogás medido no aterro pela quantidade de lixo presente no local na época das medições está apresentada na Tab. 7-8, juntamente com cálculo feito para outros aterros com dados encontrados na literatura.

Tabela 7-8: Comparação dos resultados obtidos para vários aterros no Brasil e no exterior

Nome do aterro / País onde se localiza	Possui recuperação de biogás?	Condição do aterro	Produção de biogás por tonelada de lixo no aterro (10 ⁻⁴ m ³ /h t de lixo)
<i>Delta / Brasil</i>	<i>Não</i>	<i>Em operação</i>	<i>6,345</i>
Bandeirantes / Brasil	Não	Em operação (até 1997)	7,160
Metropolitano de Salvador (Células 1 a 4) / Brasil	Não	Em operação (até 2002)	7,254
Veendam 2 / Alemanha	Sim	Encerrado em 1993	3,857
Schinnen / Alemanha	Sim	Encerrado em 1993	4,755
Schyndel / Alemanha	Sim	Encerrado em 1992	8,443
Bavel 3 / Alemanha	Sim	Encerrado em 1992	3,158
*Landfill 1 / Holanda	Sim	Em operação (até 1995)	2,070
*Landfill 2 / Holanda	Sim	Em operação (até 1995)	4,410
*Landfill 3 / Holanda	Não	Em operação (até 1995)	6,194

* os nomes dos aterros seguem a denominação apresentada em Oonk & Boon (1995)

Após as correções devido à presença de ar nas amostras, as análises realizadas mostraram a composição média do biogás apresentada na Tab. 7-9. Foram desconsideradas as amostras que não indicaram presença de CH₄ ou CO₂, assumindo-se que a grande diluição de ar prejudicou a análise da fração de biogás.

Tabela 7-9: Composição média do biogás coletado no aterro Delta

Componente	Teor (%)
CH ₄	55,13
CO ₂	44,16
H ₂	0,71

*** não foi detectada a presença de monóxido de carbono em nenhuma das amostras**

Os valores do teor de metano variaram entre 50,78 e 67,43 % quando consideradas as amostras na fase metanogênica, ou seja, aquelas com teores CH₄ maiores que os de CO₂ e presença de gás hidrogênio abaixo de 1 %. As análises de H₂S realizadas em 18 drenos de biogás não detectaram a presença deste composto em nenhuma das amostras, para um limite de detecção mínimo de 10 ppm. Esse resultado se assemelha aquele encontrado no aterro Metropolitano Centro de Salvador onde foram detectadas amostras com 6 e 14 ppm de H₂S (VEGA Salvador, 2002). No entanto difere dos teores detectados nos aterros Vila Albertina, Santo Amaro e Bandeirantes na cidade de São Paulo que apresentaram teores máximos de H₂S de 39, 29 e 30 ppm respectivamente (USEPA, 1997b).

Estimativas da produção futura de gás metano no aterro

Seguindo a metodologia do IPCC foram estimados os valores de produção de gás metano no aterro Delta ao longo dos anos. Para isso foram calculados o potencial de geração de metano do lixo de Campinas e a vida útil do aterro.

Potencial de geração de gás metano (L₀) do lixo de Campinas

O valor calculado de 198,8 kg COD/ t de lixo é superior àquele apresentado por Oonk & Boom (1998) que encontrou o valor de 138 kg de Carbono Orgânico Degradável por tonelada de lixo doméstico na Alemanha. O valor aqui encontrado está dentro do esperado, pois naquele país a quantidade de material orgânico nos resíduos domésticos é menor que em Campinas, contando com maiores quantidades de plástico, metais e outros materiais que não se degradam ou o fazem a taxas muito lentas.

O valor de COD_f foi estimado para uma temperatura no interior do aterro de 35°C, como recomendam Gunnerson & Stuckey (1986) citado por Birgemer & Crutzen (1987). Segundo Rettenberger & Tabasaran (1980) citado por Birgemer & Crutzen (1987), a temperatura no interior do aterro depende da atividade microbológica e é independente da temperatura ambiente para profundidades maiores que 2 m. Em IPCC (1996) o valor de 0,77 para o COD_f é considerado padrão quando não é incluída a fração de lignina da madeira.

Adotando-se uma fração em volume do metano no biogás de 55 % como mostrado nas análises realizadas com o biogás no aterro Delta, obteve-se um valor de L₀ para o lixo de Campinas de 156,9 m³/t que está dentro da faixa de 140 a 180 m³/t de lixo recomendada por USEPA (1996a).

Cálculo da vida útil do aterro

A vida útil do aterro foi estimada baseada na curva de crescimento das quantidades de lixo recebida no aterro apresentada na Fig. 7-6 e no volume final de projeto e na densidade das células de lixo apresentados em PMC (2003b).

Curvas de produção de metano e potencial energético do aterro

Utilizando cálculo iterativo, foi estimado o valor de "k", a constante de decaimento da produção de metano, comparando-se o histórico da deposição de lixo no aterro com a produção atual, medida, de biogás e metano. Sendo assim, foi obtido o valor de "k" de 0,0283/ano para o aterro Delta por processo iterativo até a obtenção do valor de produção de metano medido no décimo primeiro ano de operação do aterro. Pode-se assim gerar a curva de produção de

gás metano ao longo do tempo apresentada na Fig. 7-7. Segundo USEPA (1997a) são recomendados valores de “k” de 0,04/ano para locais com índice pluviométrico acima de 635 mm/ano, como é o caso de Campinas com índice médio de 1430 mm/ano (CEPAGRI, 2003).

Observa-se que a produção de metano é prolongada para constantes de decaimento menores, podendo perdurar por até mais de 100 anos após o fechamento do aterro. O aproveitamento energético do metano gerado em aterros requer valores mínimos de produção para que seja viável economicamente, portanto muitas vezes é interessante que as taxas de degradação do material sejam aumentadas, o que pode ser realizado, por exemplo, com a re-injeção do chorume no aterro, que aumenta o teor de umidade da massa de lixo e acelera as reações de degradação. Em Pohland & Al-Yousfi (1994) e Townsend et al.(1996) são apresentados estudos que comprovam a aceleração no processo de biodegradação do aterro com o uso da técnica de recirculação de chorume.

Dependendo da finalidade do uso do biogás, a produção mais prolongada é mais interessante, tendo assim uma produção menor, mas que assegura o fluxo de metano por mais tempo. Aplicações como a evaporação de chorume ou mesmo o fornecimento de energia para o próprio aterro se enquadram neste caso.

A partir dos valores de produção de metano encontrados foi gerada uma curva de potência elétrica fornecida pelo biogás do aterro Delta apresentada na Fig. 7-8 considerando uma eficiência de coleta do biogás próxima de 100%. Assumiu-se que o biogás passa por um processo de separação para que somente o gás metano seja aproveitado fornecendo assim um combustível de PCI de 35,9 MJ/Nm³. Foi adotada uma eficiência de conversão em motor de combustão interna acoplado a um gerador elétrico de 33% e uma capacidade de geração de eletricidade anual de 88% devido às perdas e paradas para manutenção dos equipamentos (USEPA, 1996a).

- Para a eficiência de coleta de biogás de 100% devem ser realizadas diversas melhorias no aterro Delta visando à implantação de um sistema de coleta ativo eficiente, que maximize a sucção do biogás sem a penetração de ar no interior da massa de lixo.

Segundo Oonk & Boom (1995), que realizou estudos em aterros na Alemanha, sistemas ativos de aproveitamento do biogás, com cobertura de terra, atingem entre 50 e 75% de eficiência de coleta e aqueles com camadas de solo argiloso ou mantas de PEAD como cobertura podem chegar próximo de 100% de coleta de biogás.

Simulação de projeto de geração de energia elétrica no aterro Delta

O dimensionamento de um projeto de aproveitamento de biogás em aterros para geração de energia elétrica deve considerar o fato da produção de biogás ser variável ao longo do tempo, buscando assim uma maximização da produção

de energia e do uso do biogás. Além disso, devem ser considerados fatores como os custos dos equipamentos necessários, o preço de venda da eletricidade e as penalidades previstas em contrato por interrupções na geração de energia.

Segundo USEPA (1996a) dois cenários de produção opostos podem ser usados para dimensionamento do projeto. O primeiro prevê equipamentos que atendam um fluxo mínimo de biogás, garantindo o abastecimento de combustível e promovendo o funcionamento da planta à plena carga por mais tempo. Por outro lado isso ocasiona a perda de parte do biogás em momentos de produção acima da capacidade de projeto. O segundo cenário prevê equipamentos dimensionados para o máximo fluxo de biogás, considerando assim que a planta funcione em carga parcial e consuma todo o biogás gerado pelo aterro, mas com o risco de insuficiência de combustível e interrupção na geração de eletricidade. Neste segundo caso o uso de motores de combustão interna é preferível em relação às turbinas a gás, pois funcionam melhor em carga parcial.

Alternativa no dimensionamento de projetos de biogás é o uso de unidades de geração de eletricidade menores que possam ser instaladas ou removidas de acordo com a produção de biogás no aterro. Isso favorece a maximização do uso do biogás e da geração de energia, embora leve ao aumento dos custos de instalação em relação aos projetos não modulares (USEPA, 1996a).

Para o caso do aterro Delta foi prevista uma instalação com unidades de geração de 1 MW modulares que podem ser arranjadas de acordo com a produção de biogás do aterro. Devido à seqüência de deposição do lixo aleatória com várias partes do aterro ainda em operação e com a necessidade de algumas medidas para maximização da coleta de biogás, o funcionamento de uma planta de geração só poderia ocorrer após o fechamento do local.

Sendo assim para que o biogás seja aproveitado ao máximo, o projeto deve ter início em 2007, um ano após o fechamento do aterro que ocorreria em 2006, atingindo assim a máxima vazão de biogás. A Fig. 7-9 apresenta as etapas de aproveitamento considerando um projeto que utilize grupos moto-geradores que operem a plena carga enquanto houver produção de biogás suficiente.

Figura 7-9: Simulação das etapas de aproveitamento do biogás do aterro para geração de energia elétrica com motores a plena carga.

Como a previsão da produção de biogás ao longo do tempo apresenta muitas incertezas quanto ao fluxo de biogás gerado, um cenário conservador como este pode garantir o fornecimento de energia elétrica de forma constante por longos períodos. A energia elétrica fornecida pelo aterro em um projeto como este seria suficiente, por exemplo, para abastecer 8.200 residências com um consumo médio de 350 kWh/mês durante os quatro primeiros anos de funcionamento da planta. Para uma média de 4 a 5 pessoas/residência, o aproveitamento do biogás do aterro poderia atender a uma população de 32.800 à 41.000 pessoas em sua primeira etapa, sendo este número reduzido posteriormente com a queda na produção de energia no aterro.

Segundo a previsão aqui apresentada, cerca de 2.000 residências poderiam ter sua demanda de eletricidade atendida pela energia gerada no aterro durante 58 anos caso as condições de degradação do lixo se mantenham ao longo deste período.

Outra simulação foi realizada com o uso dos motores funcionando em carga parcial para que o máximo de biogás seja aproveitado. Assim teríamos uma produção de energia elétrica variável ao longo do tempo, dependendo da

produção do aterro em cada momento. A Fig. 7-10 mostra as etapas de funcionamento dos motores para a curva de produção de biogás.

Figura 7-10: Simulação das etapas de aproveitamento do biogás do aterro para geração de energia elétrica com motores em carga parcial

Esta simulação também contou com o uso de motores de 1 MW prevendo que o último estágio opere com até 50% de sua carga total. Segundo as previsões fornecidas pela curva de produção, em 2080 se atingiria uma produção insuficiente para funcionamento do motor.

7.8 REFERENCIAS

- AL-DABBAS, Moh'd, A.F. Reduction of methane emissions and utilization of municipal waste for energy in Amman. *Renewable Energy*, v.14, n° 1-4, pp. 427-434, 1998.
- BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*, v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- BROWN, K.A. & MAUNDER, D.H. Exploitation of landfill gas: a UK perspective. *Water Science & Technology*. v. 30, n°12, pp 143-151. 1994.
- CANTANHEDE, L.G.; GIMENO, A.; GOMES, A.P.; LEITE, L. E. H. B.; MOREIRA, M.R. & HEYNEMANN, P. U. Aproveitamento de Potencial Energético de Resíduos Sólidos no Rio de Janeiro. In: Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária Y Ambiental, 16. 19 a 24 fev 1978. Santo Domingo, República Dominicana.
- Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura da Unicamp (CEPAGRI). Dados da estação meteorológica do CEPAGRI. 2003.
- D'ALMEIDA, M.L.O. & VILHENA, A. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. 2° ed. São Paulo: IPT/CEMPRE. 2000. 370 p.
- Ensinas, A.V., 2003, Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas - SP, dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.
- ESCOBAR, Herton. No combate ao efeito estufa, Brasil sai na frente. *O Estado de São Paulo*, 08 set. 2002.
- EUROPA, Portal da União Européia. Disponível no site: <http://europa.eu.int>. Acesso em 20 mai 2003.
- GUNNERSON, C.G. & STUCKEY, D.C.. Anaerobic digestion. Tech. Pap. 49, World Bank. Washington, D.C. 1986. apud BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*, v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- International Panel on Climate Change (IPCC). Guidelines for National Greenhouse Inventories: Reference Manual (Vol.3). 1996. Disponível no site: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs6>. Acesso em: 20 fev. 2003
- JULIANI, Denise. Brasileiras competem em concorrência holandesa. *Gazeta Mercantil*. 2 de setembro 2002.
- KATINAS, Vladislovas & SKEMA, Romualdas. Renewable energy in Lithuania. *Energy Police* 29, pp. 811-816, 2001.
- KOLLMANN, F.F.P.& COTÉ Jr., W.A. Principles of wood science technology, Springer, Berlin v. 1, 592 p. 1968. apud BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*. v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- LAGERKVIST, A. The landfill gas activity of the IEA bioenergy agreement. *Biomass and Bioenergy*, v.9 n° 1-5, pp 399-413. 1995.

- MOSS, H.D.T. The commercial use of landfill gas in the United Kingdom. In: Proceedings of the institution of mechanical engineers. 15-17 april 1991. Dusseldorf. Engineering for profit from waste. European Conference.
- OONK, J. & BOON, A. Landfill gas formation, recovery and emissions. – Institute of Environmental and Energy Technology (TNO). R95-203. Apeldoorn, The Netherlands, 1995.
- POHLAND, F.G. & AL-YOUSFI, B. Design and operation of landfill for optimum stabilization and biogas production. *Water Science Technology*. v. 30, n° 12, pp 117-124. 1994.
- Prefeitura Municipal de Campinas (PMC). Departamento de Limpeza Urbana (DLU). Estimativa de cálculo da vida útil do aterro sanitário municipal Delta A, Relatório Técnico, Maio de 2003 b.
- RETTENBERGER, G. & TABASARAN, °. Untersuchungen zur Entstehung, Austbreitung und Ableitung von Zersetzungsgasen in Abfallablagerungen. Rep. 103 02 207, 249pp., Umweltbundesamt, Berlin, 1980. apud BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*, v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- ROVERS, F.A., TREMBLAY, J.J. & MOOIJ, H.; Procedures for landfill gas monitoring and control, Proceedings of an international seminar, Rep. Eps 4-EC-77-4, Fish and Environ. Can., Waste Manage. Br., Ottawa, Ontario, 1977. apud BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*, v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- TABASARAN, O. Abfallbeseitigung und abfallwirtschaft. VDI Verlag, Dusseldorf, 280 p. 1982. apud BIRGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. The production of methane from solid wastes. *Journal of geophysical research*, v. 92, n° D2, pp 2181-2187. 1987.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H. & VINIL, S. Integrated solid waste management. Engineering principles and management issues. Irwin MacGraw-Hill. 1993. 978p.
- TOWNSEND, T.G. et al. Acceleration of landfill stabilization using leachate recycle, *Journal of Environmental Engineering*. pp. 263-268. 1996.
- United States Environment Protection Agency (USEPA). Adapting boilers to utilize landfill gas: Feasible and cost-effective. Office of Air and Radiation. Jan. 2001. EPA 430-F-01-006.
- United States Environment Protection Agency (USEPA). Air Emissions from Municipal Solid Waste Landfills – Background Information for Proposed Standards and Guidelines. Emission Standards Division. March 1991. EPA-450/3-90-011a.
- United States Environment Protection Agency (USEPA). Emerging technologies for the management and utilization of landfill gas. Office of Research and Development. January, 1998. EPA 68-D30035.
- United States Environment Protection Agency (USEPA). Powering microturbines with landfill gas, Mar. 2002 a, EPA430—02-012 DRAFT
- United States Environment Protection Agency (USEPA). Turning a liability into an asset: A landfill gas-to-energy project development handbook. Sep. 1996 a, EPA 430-B-96-0004. 139p
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). About LMOP. Disponível em: <http://www.epa.gov/lmop/about.htm>. Acesso em 21 nov. 2002 b.

8 CAPÍTULO VIII – CONTROLE DE EMISSÕES

Regina Muniz Moreira, regina@enq.ufsc.br;

Silvia Layara Floriani Andersen, si_layara@yahoo.com.br;

Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos,
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário – Trindade, 88040-900 Florianópolis - SC

8.1 CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES PARA O AR, PARA A ÁGUA E SOLO

A redução da poluição envolve o uso de processos, práticas ou produtos que permitam reduzir/eliminar a geração/toxicidade dos poluentes e dos resíduos obtidos através da:

- Seleção de processos que não incluam o poluente ou os seus precursores;
- Adoção de processos que minimizem a geração do poluente;
- Substituição do processo por outro que não origine o poluente;
- Diminuição do consumo de produtos que originem poluentes;
- Remoção do poluente do efluente do processo.

O rápido desenvolvimento da combustão e incineração de resíduos tem contribuído para o aumento das emissões atmosféricas de NO_x , SO_x , material particulado, CO , e outros poluentes. Para o controle da poluição podem ser aplicadas técnicas de controle/modificação do processo de combustão ou tecnologias de pós-tratamento.

As emissões do processo de combustão podem ser classificadas como:

- - Emissões atmosféricas: produtos que deixam o local do processo através do ar, tais como o material particulado, NO_x , SO_x , compostos clorados e fluorados inorgânicos (HCl , HF), monóxido de carbono, dioxinas e furanos, odores;
- - Emissões em correntes líquidas: produtos que deixam o local do processo através das correntes de água, como os efluentes líquidos provenientes dos lavadores de gases;
- - Resíduos sólidos: produtos que deixam o local do processo na forma sólida e são dispostas em aterros industriais/sanitários, tais como as cinzas e escórias, e o lodo do tratamento dos efluentes líquidos;
- - Emissões térmicas: energia que aumenta a temperatura do meio circundante.

Neste capítulo são apresentados os principais processos de remoção e controle de poluentes atmosféricos presentes nos gases de combustão (material particulado, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, gases ácidos e dioxinas) e a destinação final dos resíduos sólidos (cinzas e escórias).

8.2 CONTROLE DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO

Material particulado inclui a fuligem, poeira, gotas de líquido e outras partículas sólidas emitidas diretamente ao ar, resultantes da combustão. As partículas são formadas na atmosfera pela condensação ou transformação dos gases emitidos, e tem tamanhos que variam de 10^{-3} a $500 \mu\text{m}$. Devido ao pequeno tamanho, essas partículas podem permanecer em suspensão na atmosfera por períodos indefinidos de tempo; partículas maiores depositam-se rapidamente e permanecem por muito pouco tempo na atmosfera. Para as maiores partículas, a velocidade de deposição (Tab. 8.1) é usada como parâmetro de projeto. No caso das partículas muito pequenas, a separação gravitacional não pode ser aplicada e um campo elétrico ou centrífugo é utilizado como força motriz.

Tabela 8-1: Valores típicos de velocidade de deposição de material particulado (Carvalho Jr e Lacava, 2003)

Tamanho, μm	Velocidade de deposição, cm/s	Características do movimento
$< 0,1$	4×10^{-5} (para partículas de $0,1 \mu\text{m}$)	Movimento aleatório, semelhante ao de moléculas de gás
$0,1 - 20$	4×10^{-3} (para partículas de $1 \mu\text{m}$)	Partículas seguem o movimento do gás no qual se encontram
> 20	30 (para partículas de $100 \mu\text{m}$)	Partículas depositam-se facilmente

A eficiência de coleta exigida para atender a legislação ambiental é o fator principal para a seleção dos equipamentos para a remoção de poluentes atmosféricos. Para os tipos de coletores de material particulado comumente utilizado (Tab. 8.2), a eficiência de coleta depende da distribuição do tamanho das partículas presentes no gás a ser tratado. A seguir, os principais tipos de equipamentos de separação de material particulado serão discutidos.

8.2.1 Lavadores de Gases

Os lavadores de gases formam uma classe de equipamentos que usa um líquido (normalmente água) para realizar a coleta de pós ou névoas. Estes equipamentos têm sido largamente utilizados e inúmeros tipos de lavadores são oferecidos comercialmente. O controle da emissão de poluentes particulados utilizando-se os lavadores de gases envolve o contato dos gases com o líquido (geralmente água ou uma solução aquosa). As partículas são transferidas da corrente gasosa para o líquido de lavagem via mecanismos de impactação inercial, deposição gravitacional, interceptação ou difusão browniana. Para partículas maiores que 0,5 μm , a impactação inercial é o mecanismo predominante, enquanto que para partículas com diâmetros muito pequenos, a difusão browniana é o principal mecanismo (Fernandes e Damasceno, 2010).

8-2: Eficiência (%) de coleta de material particulado em função do tamanho das partículas (CETESB, 1987)

Tipo de equipamento	Faixa de tamanho de partículas (μm)				
	0-5	5-10	10-20	20-44	> 44
Câmara de sedimentação (Com chicanas)	7,5	22,0	43,0	80,0	90,0
Ciclone de baixa pressão	12,0	33,0	57,0	82,0	91,0
Ciclone de alta pressão	40,0	79,0	92,0	95,0	97,0
Multiciclone	25,0	54,0	74,0	95,0	98,0
Lavador Venturi	95,0	99,5	100,0	100,0	100,0
Precipitador eletrostático	97,0	99,0	99,5	100,0	100,0
Filtro de tecido	99,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A grande diversidade de tipos de lavadores de gases é devido às diferenças na configuração ou princípio de operação. Alguns tipos de lavadores de gases são: Lavador Venturi; Lavador ciclônico; Lavador de filtro úmido; Lavador de bandeja e pratos; Lavador de leito móvel; Lavador de spray.

Lavadores Venturi

Os lavadores Venturi são os mais amplamente utilizados e consistem em um tubo, de seção circular ou retangular, com uma constrição do tipo Venturi (Fig. 8-1), apresentando três partes distintas: seção convergente, garganta e seção divergente.

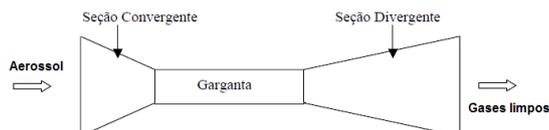


Figura 8-1: Esquema do lavador Venturi (Lisboa e Schirmer, 2010)

O gás contaminado entra no equipamento pela seção convergente e é acelerado devido à constrição na seção de escoamento, atinge altas velocidades na garganta, seguida de uma seção de desaceleração na seção divergente. Em geral, o Venturi é dimensionado de modo que o gás atinja uma velocidade superficial na garganta na faixa de 45 a 80 m.s^{-1} . O líquido pode ser introduzido em algum lugar ao longo do Venturi, mas geralmente é injetado por orifícios feitos nas paredes do equipamento, usualmente na garganta, ou em tubos colocados no interior do equipamento. Ao passar pelos orifícios, o líquido assume a forma de jatos. Algumas vezes, o líquido pode ser injetado na forma de filme aderido à parede através de paredes porosas, vertedouros, orifícios ou fendas que irrigam diretamente a parede.

Inicialmente, toda massa líquida injetada está concentrada em corpos contínuos, como filme ou jato. Porém, devido à alta energia cinética proporcionada pelo gás, o líquido é rapidamente atomizado. Devido à força de arraste do gás, os jatos seguem trajetórias curvadas antes de serem completamente atomizados em muitas gotículas (Fig. 8-2).



Figura 8-2: Ilustração do lavador Venturihttp://www.deltaducon.com.br/produtos/_tipos_lavadores.html

A velocidade das gotículas recém-formadas é, em média, muito menor do que a do gás; então, a velocidade relativa gás-gota produz o arraste sobre as gotas, responsável por sua aceleração/desaceleração. O escoamento no interior do equipamento é turbulento, facilitando assim a mistura entre as fases. As gotas espalham-se rapidamente no interior do lavador, atingindo concentração praticamente uniforme após a injeção.

Durante o seu movimento, uma fração de gotas atinge as paredes, depositando-se na forma de filmes. Entretanto, a ação do gás sobre a superfície do filme ocasiona a atomização parcial do líquido, formando gotas que se deslocam na direção do núcleo de escoamento. Desta forma, ocorre a contínua transferência de massa de líquido do centro para a parede e vice-versa.

Independentemente do sistema de injeção de líquido, o escoamento bifásico nos lavadores Venturi é anular, com gotas escoando no centro de um anel de filme líquido aderido à parede do lavador. A transferência de massa entre as fases gasosa e líquida e a coleta de material particulado são favorecidas com o aumento da área superficial do líquido, (como consequência da atomização) e com o aumento da velocidade do gás (Lisboa e Schirmer, 2010).

Vantagens do Lavador Venturi

- É um equipamento compacto, pois opera a altas velocidades de gás, não necessitando de um grande volume de líquido;
- Baixo custo inicial para a instalação do equipamento;
- A água de lavagem pode ser reutilizada;
- Remove simultaneamente o material particulado e outros gases poluentes;
- Apresentam alta eficiência de coleta na remoção de partículas com diâmetros entre 0,5 e 5 μm (Tab. 4.2).

Desvantagens do Lavador Venturi

- Alto custo operacional, devido ao alto consumo de energia, atribuído à alta queda de pressão total que é, em geral, superior a de outros tipos de lavadores;
- Podem surgir problemas de corrosão;
- Aumento da umidade no gás tratado. O vapor de líquido presente no gás de saída, ao encontrar uma atmosfera mais fria, pode condensar, formando uma névoa visível e densa, que pode ter um impacto visual negativo;
- Após a lavagem do gás, o efluente líquido gerado no processo deve ser adequadamente tratado e descartado, pois pode conter metais pesados ou outros poluentes.

Modelos de eficiência de coleta

O desempenho de um lavador Venturi depende: do tipo de injeção de líquido, da distribuição do tamanho das gotas, da distribuição do tamanho de partículas, da razão volumétrica líquido-gás, da velocidade do gás na garganta e da configuração geométrica do lavador. A maior parte da coleta acontece na garganta devido à presença de um alto grau de turbulência causada por grandes valores de velocidades relativas entre as gotas e as partículas. A Tab. 8-3 resume os diferentes modelos propostos na literatura para a determinação da eficiência de coleta de lavadores Venturi.

Tabela 8-3: Modelos para o cálculo da eficiência de coleta

Modelo	Equações	Observações
Lei de Potência	$\eta = 1 - \exp(-\alpha \Delta P^\gamma)$ α e γ são características do tipo de pó, da temperatura do fluido e do tipo de lavador usado.	A lei de potência não representa uma relação exata, mas pode dar boas aproximações.
Modelo de Taheri & Haines	$\eta = 1 - \exp(a_1 \Delta P + a_2)$ a_1 e a_2 são dependentes do sistema de injeção de líquido.	
Modelo de Hesketh	$\eta = 1 - \exp(9270 \Delta P^{-1.43})$; onde ΔP deve estar em Pascal.	Válida para partículas com tamanho inferior a 5 μm .
Modelo de Johnstone	$\eta_{d_p} = 1 - \exp\left(-k \frac{Q_L}{Q_G} \sqrt{\psi}\right)$; k tem valores entre 13 e 27; $\psi = \frac{C d_p^2 V_G \rho_p}{18 \mu_G D}$ onde ρ_p - massa específica das partículas; d_p - diâmetro das partículas; V_G - velocidade do gás na garganta; D - diâmetro da gota; μ_G - viscosidade do gás; C é o fator de Cunningham (fator de correção em decorrência do deslizamento entre a partícula e o gás, dado por: $C = 1 + 1,6 \cdot 10^{-5}/d_p$	Predomina o mecanismo de impactação inercial.

Tabela 8-3. Modelos para o cálculo da eficiência de coleta (continuação)		
<i>Modelo</i>	<i>Equações</i>	<i>Observações</i>
Modelo de Calvert	$\eta_{(dp)} = 1 - \exp \left[\frac{2Q_L V_G \rho_L D}{55 Q_G \mu_G} F(\psi, f) \right]$ <p>Onde Q_L é a vazão de líquido, V_G é a velocidade do gás na garganta, ρ_L é a densidade do líquido, Q_G é a vazão do gás, μ_G é a viscosidade do gás, e ψ é o parâmetro de impactação inercial dado por:</p> $F(\psi, f) = \frac{1}{2\psi} \left[-0,7 - 2\psi f + 1,4 \ln \left(\frac{2\psi f + 0,7}{0,7} \right) + \left(\frac{0,49}{0,7 + 2\psi f} \right) \right]$	
Modelo de Yung	$\frac{\ln(1-\eta)}{B_y} = \frac{\left[4\Psi U^{1,5} + 4,2U^{0,5} - 5,02\Psi^{0,5} \left(U + \frac{0,7}{\Psi} \tan^{-1} \left(\frac{\Psi U}{0,7} \right)^{0,5} \right) \right]}{\Psi U + 0,7} - \left[\frac{4\Psi + 4,2 - 5,02\Psi^{0,5} \left(1 + \frac{0,7}{\Psi} \right) \tan^{-1} \left(\frac{\Psi}{0,7} \right)^{0,5}}{\Psi + 0,7} \right]$ <p>onde $U = 1 - \frac{V_{D,SG}}{V_G}$ e $B_y = \frac{Q_L \rho_L}{Q_G \rho_G C_{D0}}$</p> <p>$C_{D0}$ é o coeficiente de arraste na entrada da garganta; este é obtido através da curva padrão encontrada na literatura; e VD,SG é a velocidade da gota na saída da garganta, dada por $V_{DS,G} = 2(1 - X^2 + X\sqrt{X^2 - 1})$; onde $X = 1 + \frac{3L_G C_{D0} \rho_G}{16D \rho_L}$, sendo L_G o comprimento da garganta</p>	
Modelo de Boll	$\eta = 1 - \exp \left(- \frac{3Q_L}{2Q_G D} \int_0^t \eta V_G - V_D dt \right)$ $a_D = \frac{3C_D \rho_G}{4D_D \rho_L} (V_G - V_D) V_G - V_D $ $V_D = V_{Di} + \int_0^t a_D dt$ $x = x_i + \int_0^t V_D dt$	Depois da atomização do líquido, o modelo assume que cada gota acelera e desacelera em resposta à força de arraste do gás. Assume escoamento unidimensional para o gás e gotas paralelo ao eixo do lavador Venturi.

Para a determinação do tamanho da gota (D_D) utiliza-se a equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**:

$$D_D = \frac{58600}{V_C} \left(\sqrt{\frac{\sigma}{\rho_L}} \right) + 597 \left(\frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \sigma}} \right)^{0,45} \left(\frac{1000Q_L}{Q_C} \right)^{1,5} \quad (E 8-1)$$

onde: D_D é o diâmetro da gota em μm , σ é a tensão superficial do líquido e todos os parâmetros devem ser usados em unidades CGS. Para as condições típicas com o ar e a água em condições padrão, podem ser encontradas equações simplificadas deste modelo **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, onde os parâmetros podem ser usados em unidades do sistema internacional:

$$D_D (cm) = \frac{50}{V_G (cm/s)} + 91,8 \left(\frac{Q_L (m^3)}{Q_G (m^3)} \right)^{1,5} \quad (E 8-2)$$

Ciclones

Ciclones são largamente empregados para separar e coletar material particulado por ação da força centrífuga, que pode variar entre 5 a 2500 vezes o peso das partículas. São equipamentos estacionários, e, portanto, não oferecem dificuldades para operações em altas temperaturas (1.000 °C) e elevadas pressões (50 atm). O fluxo de gás das partículas é introduzido para o corpo do ciclone com a velocidade de 15 a 25 m/s, onde sofre a movimentação em espiral (Fig. 4.3). Desta forma, as partículas são deslocadas pela força centrífuga para a parede do ciclone e em sequência, para a caixa de coleta dos particulados.

Estes equipamentos apresentam eficiência de captura de partículas relativamente elevada, mas as configurações tradicionais têm como principal limitação a eficiência de captura relativamente baixa para partículas com diâmetro inferior a cerca de 5 µm.

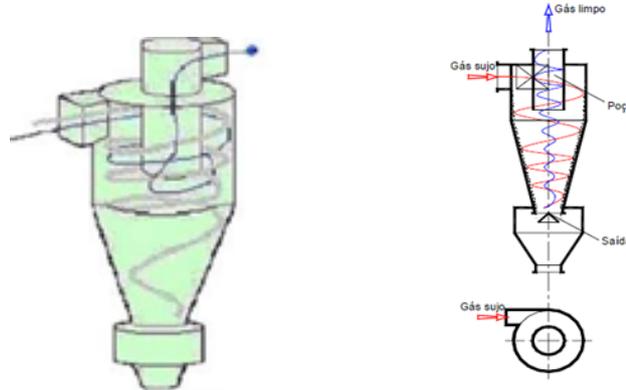


Figura 8-3: Padrão de escoamento no ciclone (Lisboa e Schirmer, 2010)

A maior parte dos modelos matemáticos usados para o projeto de ciclones depende de correlações empíricas e semi-empíricas. Como exemplo, tem-se: ciclone de alta eficiência, Lapple, Smith, Wilson & Harris; ciclone German Z; ciclone *aerojet*; Kim & Lee (Chibante, 2010).

As principais características dos separadores ciclônicos são: eficiência de coleta, eficiência de fracionamento, diâmetro de corte e queda de pressão. O diâmetro de corte (D_{pc}) é definido como o tamanho da partícula que é removido com 50% de eficiência. Sendo assim, as partículas com diâmetros maiores do que o diâmetro de corte serão coletadas com eficiência maior que 50%.

Ciclone Lapple

Para dimensionar o ciclone podemos utilizar a relação empírica de Rosin, Rammler e Intelmann, na qual o diâmetro de corte é calculado pela relação E 8-3:

$$D_{pc} = \sqrt{\frac{9\mu B}{10\pi V(\rho_s - \rho)}} \quad (E\ 8-3)$$

B = Largura do duto de entrada do ciclone;

V = Velocidade de entrada do gás no ciclone baseada na área B.H (recomenda-se usar 15 m.s⁻¹);

μ = Viscosidade do gás;

ρ = Densidade do gás;

ρ_s = Densidade do sólido.

Para o dimensionamento do ciclone é considerada a relação entre o diâmetro igual a quatro vezes a largura da entrada (B=D_{ciclone}/4).

Da equação proposta por Rosin e colaboradores E 8-4, tem-se que:

$$D_{ciclone} = 13,96 \frac{V(\rho_s - \rho)D_{pc}^2}{\mu} \quad (E\ 8-4)$$

Para uma dada eficiência de coleta para as partículas de diâmetro D determina-se o valor D/D_{pc} na curva de eficiência como exemplificado na Fig. 8-4:

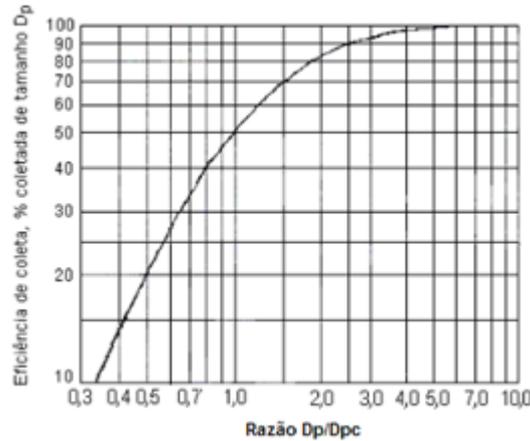


Figura 8-4: Eficiência de coleta de partículas em função da razão D_p/D_{pc} (Lapple, 1951)

A partir do conhecimento da razão D_p/D_{pc} , determina-se D_{pc} e pode-se calcular o diâmetro do ciclone ($D_{ciclone}$) e finalmente as demais dimensões podem ser especificadas pelas relações de geometria (Fig. VI.5):

$$L = 2D_{ciclone} ; z = 2D_{ciclone} ; D_s = D_{ciclone}/2 ; J = D_{ciclone}/4 ; B = D_{ciclone}/4 \text{ e } H = D_{ciclone}/2$$

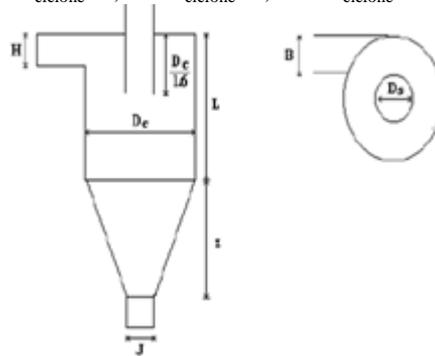


Figura 8-5: Relação entre as dimensões do ciclone Lapple

A altura do duto na entrada pode ser calculada por: $H=Q/B.V$. Koch & Licht (1977) propuseram um modelo para o cálculo do rendimento do ciclone, dado pela Eq. 8-5:

$$\eta = 1 - \exp \left[-2 \left[\frac{GQ\tau_p}{D_c^3} (n+1) \right]^{0,5} \right] \quad (E 8-5)$$

onde: $\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu}$; $G = 8 \frac{K_c D_c^4}{H^2 B^2}$

O volume total do ciclone é K_c ; D_c é o diâmetro do ciclone; H e B são a altura e largura do duto de entrada no ciclone. O valor de n é estimado como uma função do diâmetro do ciclone e da temperatura do gás, com D_c em pés e T em °C Eq.8-6:

$$n = 1 - \left[1 - 0,566 D_c^{0,14} \right] \left[\frac{T + 273}{294,4} \right]^{0,3} \quad (E 8-6)$$

Para a adequação da descrição de um ciclone, torna-se necessário especificar as dimensões D_c , Z , L , H , B , J e D_s , de forma tal que: $L = 2D_{ciclone}$; $z = 2D_{ciclone}$; $D_s = D_{ciclone}/2$; $J = D_{ciclone}/4$; $B = D_{ciclone}/4$ e $H = D_{ciclone}/2$ (Ciclone Lapple).

- $H < D_c/1,6$ – previne o curto-circuito
- $B < 1/2 (D_c - D_s)$ (evita contrações bruscas)
- $D_c/1,6 + 1 \leq (Z+L)$ (para manter o vórtex dentro do ciclone)
- $D_c/1,6 < L$
- $L < (Z+L)$
- $\Delta P < 0,254 \text{ mca}$

De acordo com Koch & Licht (1977), a eficiência de coleta aumenta com o aumento da concentração de material particulado do ciclone, com a densidade dos sólidos, com a velocidade de entrada do gás e com o aumento do comprimento do corpo do ciclone. Por outro lado, a eficiência de coleta diminui com o aumento da viscosidade do gás, do diâmetro do corpo do ciclone, do diâmetro do duto de saída e da largura do duto de entrada.

Para a estimativa da perda de carga no ciclone utilizam-se as Eq 8-7 e 8-8:

$$\Delta P = \left(\frac{\rho_f v_i^2}{2g} \right) \left(\frac{N_H}{\rho_{H_2O}} \right) \quad (E 8-7)$$

$$N_H = K \frac{BH}{D_s^2} \quad (E 8-8)$$

onde K é igual a 16 (quando existe ventilador) ou K =7,5 se a entrada de ar é neutra. A planilha eletrônica desenvolvida por Esco Engineering é útil no dimensionamento de ciclones de diferentes geometrias:

CYCLONE DESIGN AND ANALYSIS

Esco Engineering

179 Lansdowne Avenue, Kingsville, Ontario N9Y 3J2 Canada

Contact:

Neil Stone, Chief Engineer

e-mail

jnstone@mnsi.net

Website

www.mnsi.net/~pas/esco.htm

8.2.2 Filtros de Manga

Num filtro de mangas (Fig. 8.6), a mistura gasosa que contém partículas passa através de um tecido permeável ao gás, retendo as partículas em sua superfície. Em intervalos regulares de tempo, as partículas aderidas são retiradas para evitar a formação de uma camada muito espessa, o que dificultará a passagem do gás (aumento da perda de carga).

No início do processo de filtração, as partículas colidem com as fibras do meio filtrante, onde ficam aderidas. À medida que o processo continua, a camada de partículas coletadas aumenta tornando-se, então, o meio de coleta. Em determinado momento, torna-se necessária a remoção das partículas coletadas, para impedir a redução da eficiência do processo.

Os mecanismos envolvidos na coleta de partículas em filtros de tecido são principalmente a impactação inercial, a difusão, a atração eletrostática e a força gravitacional e secundariamente, a interceptação. O filtro de tecido é enquadrado na categoria dos de alta eficiência de coleta, alcançando, em alguns casos, a valores superiores a 99,9%. Podem trabalhar com cargas de pó de até 2.300 g.m⁻³ e temperaturas de até 260 C.

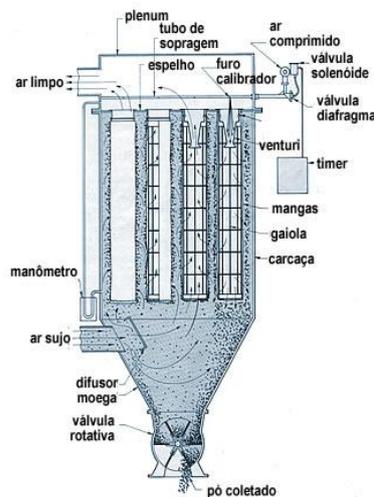


Figura 8-6: Filtro de manga, <http://www.deltaducon.com.br/produtos/filtrosdemangas.html>

Os filtros de tecido são classificados primeiramente segundo o formato do meio filtrante, ou seja: *tipo manga* ou *tipo envelope*.

Filtro de manga tem a forma de saco alongado, tubular. Segundo o mecanismo de limpeza das mangas os filtros de manga podem ser classificados como:

- *sacudimento mecânico*: neste método, o pó é removido por agitação mecânica, horizontal ou vertical; o sacudimento mecânico não tem muito êxito quando o material particulado consiste de partículas aderentes, pois a agitação excessiva pode fazer com que as mangas girem ou se soltem dos ganchos de sustentação. O ar normalmente penetra pela parte interna, quando a boca do saco fica embaixo, e sai deixando as impurezas do lado de dentro (Fig. 8-7).

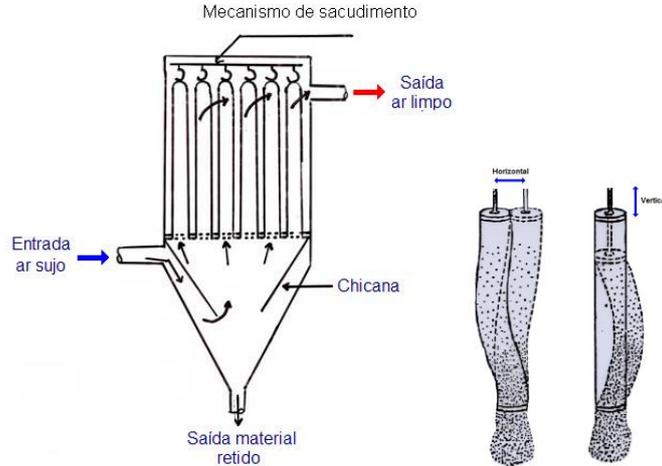


Figura 8-7: Filtro de mangas com sistema de limpeza por sacudimento (Filtro de mangas com entrada interna)

- Ar reverso: neste caso, as partículas se desprendem do tecido pela inversão no sentido do fluxo de ar. É mais utilizado quando operado com baixas vazões.
- Jato pulsante de ar comprimido: é o sistema mais utilizado em relação aos demais; comumente, um tubo de Venturi acoplado ao topo de cada manga gera um jato de ar que percorre (como uma onda) toda a extensão da manga, expandindo-a e fazendo com que a camada aderida ao tecido se desprenda do mesmo (Fig. 8-8). Neste tipo de filtro o ar normalmente penetra pela parte interna, o ar poluído é empurrado de fora pra dentro, deixando o material particulado aderido à parede externa do saco. Para que não ocorra estrangulamento dos sacos os mesmos possuem uma estrutura metálica de suporte. Este último tipo de limpeza é o que tem sido mais utilizado atualmente, pois apresenta a vantagem de exigir uma área de filtragem menor que os que utilizam por sacudimento mecânico ou ar reverso, possibilitando limpeza contínua e automática das mangas.

Os filtros de mangas com a tecnologia de limpeza jato-pulsante apresentam largas vantagens em relação aos ciclones. Como eles são reguláveis, suas capacidades de retenção de partículas podem ser aprimoradas. Além disso, eles absorvem perturbações nos valores das variáveis de projeto, mantendo a mesma eficiência de retenção, somente variando a perda de carga.

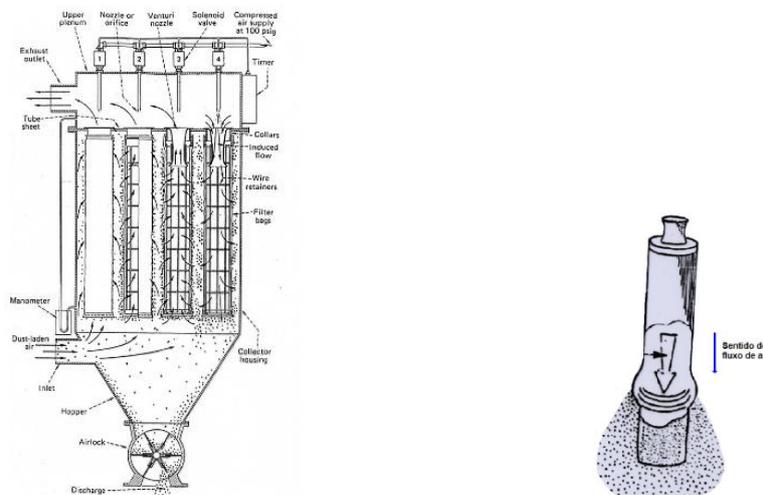


Figura 8-8: Filtro de mangas com sistema de limpeza por jato pulsante

Os filtros de manga são geralmente dispostos em baterias ou conjuntos, de modo a conseguir a área de filtração necessária. Na Fig. 8-9 é possível observar dois mecanismos de captura de partículas através do uso de não-tecidos agulhados como elementos filtrantes (mangas). À esquerda, impactação, que viabiliza filtros com limpeza on-line e à direita, adsorção física, que viabiliza filtros com limpeza off-line ou híbrida. Na limpeza on-line a velocidade ascendente dos gases se contrapõe à velocidade terminal das partículas.

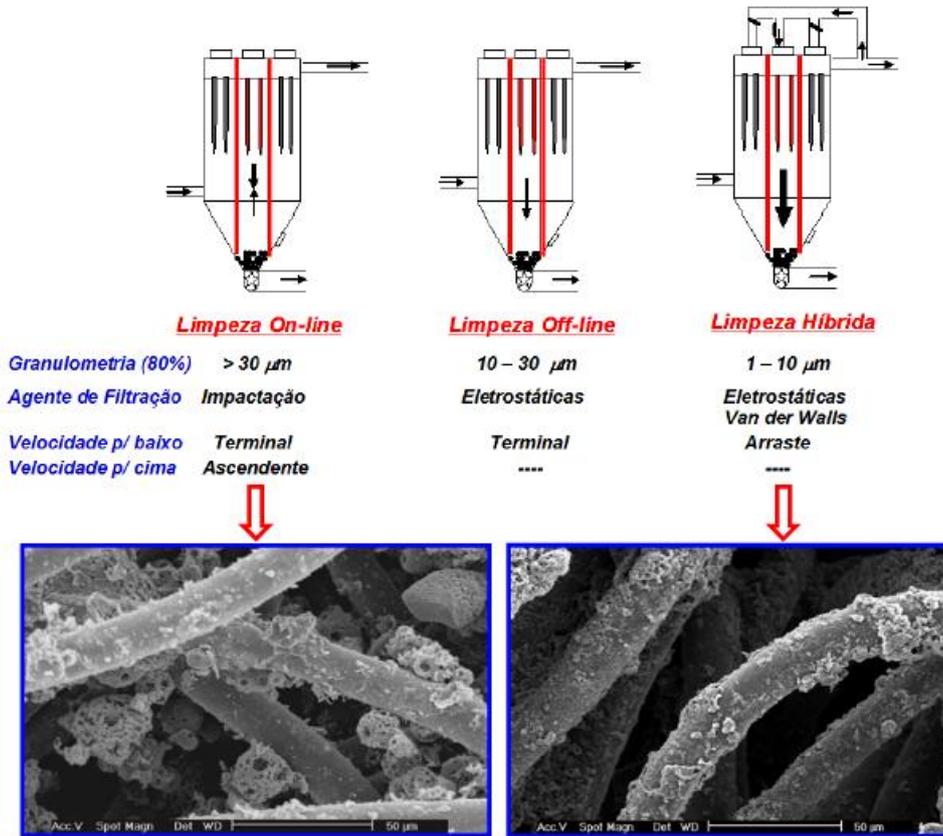


Figura 8-9: Critérios técnicos para escolha do método de limpeza jato pulsante. (Fonte: Pacheco, 2008)

A vida útil dos elementos filtrantes é de 1 a 2 anos para filtros com tecnologia de alta pressão de limpeza (4,5 a 6 bar) e de 2 a 4 anos para filtros com tecnologia de baixa pressão de limpeza (1 a 2 bar). Por definição, a filtração por filtros de mangas é seca, ou seja, não podem acontecer condensações nas mangas.

Filtro tipo envelope: Quando a concentração de partículas é muito elevada, usa-se, antes do filtro, um separador do tipo inercial para retenção das partículas maiores (Fig. 8-10).

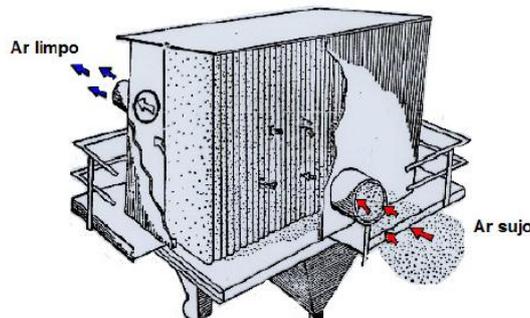


Figura 8-10: Filtro tipo envelope

A escolha do meio filtrante a ser utilizado dependerá das características do gás transportador (temperatura, umidade, alcalinidade e acidez), das características das partículas a serem filtradas (concentração, distribuição de tamanhos, abrasividade) do tipo de limpeza a ser utilizado, do custo e da disponibilidade do mercado. A Tab. 8-4 apresenta as características dos meios filtrantes mais usuais disponíveis no mercado para filtros de mangas.

Tabela 8-4: Materiais usados em filtros industriais

Fibra	T fusão [°C]	T max de operação [°C]	Resist. a ácidos	Resist. a álcalis	Resist. a abrasão e flexão
Algodão	Decompõe a 150	82	Ruim	Muito boa	Muito bom
Creslon	246	121	Bom em ácidos minerais	Bom em álcalis fracos	Bom a muito bom
Dracon	250	135	Bom para a maior parte dos ácidos minerais. Dissolve em H ₂ SO ₄ conc.	Bom em álcalis fracos, razoável em forte	Muito bom
Dynel	162	71	Pouco efeito mesmo em alta concentração	Pouco efeito mesmo em alta concentração	Razoável a bom
Fiberglass	798	237	Razoável a boa	Razoável a boa	Razoável
Fibra de vidro	800	-	Razoável a boa	Razoável a boa	Razoável
Lã	300	93	Muito Boa	Ruim	Razoável a bom
Nilon G.G	250	93	Razoável	Excelente	Excelente
Niomex	257	218	Bom	Excelente a baixas temperaturas	Excelente
Orlon	250	126	Boa a excelente em ácidos minerais	Razoável para álcalis fracos	Bom
Poliéster HT-1	371	204	Melhor que Orlon e Dracon	Não tão boa quanto o Nylon, melhor que Orlon e Dracon	Bom
Poliamida	250	-	Razoável	Excelente	Excelente
Polipropileno	167	93	Excelente	Excelente	Excelente
Teflon	Decompõe a 400	260 mas emite gases tóxicos a 232	Inerte, exceto o flúor	Inerte exceto o cloro e flúor e metais alcalinos fundidos	Razoável

Os filtros de tecido removem partículas de tamanho superior 0,1 µm presente na fuligem e poeiras eficientemente. Os materiais tradicionalmente usados na fabricação de pano são o algodão e a lã, desde que utilizados em temperaturas de até 82 e 90 °C, respectivamente. Para temperaturas mais elevadas e poluentes agressivos a esses materiais, utilizam-se outros meios filtrantes como poliamida, poliéster, polipropileno, fios metálicos, fibras de vidro, etc..

Dimensionamento de filtros de manga: O projeto de equipamentos de controle tipo filtro de tecido envolve a escolha do tipo de filtro a ser utilizado (manga ou envelope), a escolha do sistema de limpeza, o meio filtrante a ser utilizado e o dimensionamento da área de filtragem necessária. O fluxo gasoso deve ser adequadamente condicionado (temperatura e umidade) antes de entrar no filtro de tecido. O dimensionamento da área filtrante depende da velocidade de filtragem (razão vazão de gás/área filtrante) recomendada para cada caso.

Para limpeza por sacudimento mecânico os valores variam de 0,3 m.min⁻¹ a 1 m.min⁻¹. Para limpeza por jato reverso com meio filtrante tipo feltro, os valores variam de 2 m.min⁻¹ a 5 m.min⁻¹. Os valores mais baixos devem ser utilizados para os casos de altas concentrações de partículas ou partículas muito pequenas, como por exemplo, fuligem contendo metais. A área de filtragem necessária deve levar em consideração também a condição do meio filtrante no momento da limpeza. Se a limpeza for feita com o filtro em operação, a área de filtragem deve ser calculada em relação às unidades que permanecerem em operação de forma a não exceder a velocidade de filtragem recomendada.

Vantagens:

- Proporciona altas eficiências de coleta, alcançando 99,9%;
- Pouco sensível a flutuação de vazão e concentração;
- Coleta a seco possibilitando recuperação fácil do material;
- Não apresenta problemas de resíduos líquidos;
- Manutenção e operação simples;
- Perda de carga e custo de operação moderados;
- - vida útil longa, chega a 20 anos.

Desvantagens

- Temperatura máxima restringida pelo material da manga;
- Custo de manutenção alto;
- Pode requerer tratamento especial das mangas para determinadas aplicações;
- Espaço requerido razoável especialmente no caso de limpeza por fluxo reverso (por que a velocidade é menor)
- Localização das mangas furadas relativamente difícil;
- Não pode ser utilizado em condições onde haja condições de condensação de umidade.

8.2.3 Precipitadores eletrostáticos

Os precipitadores eletrostáticos (Fig. 8-11) são usados há muitos anos como um meio efetivo para o controle de material particulado em emissões atmosféricas. Exibem qualidades superiores a outros tipos de filtros:

- Baixa potência elétrica para seu funcionamento;
- Baixa perda de carga no escoamento;
- Alta eficiência (99 -99,9%) de retenção de material particulado, mesmo para partículas menores do que $0,3\mu\text{m}$;
- Simplicidade de manutenção e baixos custos operacionais

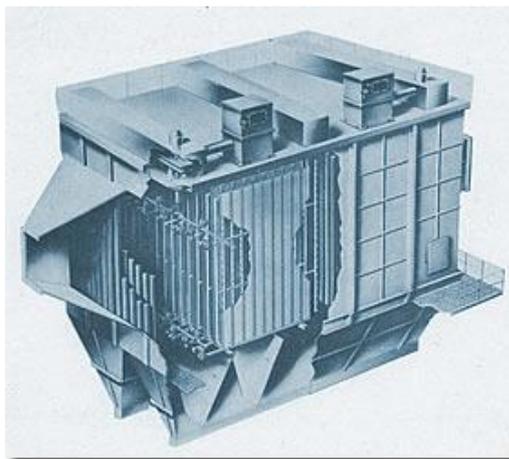


Figura 8-11: Precipitador eletrostático. http://www.deltaducon.com.br/produtos/_filtroselestaticos.html

O mecanismo de coleta principal é a força elétrica. O processo de precipitação eletrostática se inicia com a formação de íons gasosos pela descarga do corona de alta voltagem no eletrodo de descarga. A seguir as partículas sólidas e/ou líquidas são carregadas eletricamente pelo bombardeamento dos íons gasosos ou elétrons. O campo elétrico existente entre o eletrodo de descarga e o eletrodo de coleta faz com que a partícula carregada migre para o eletrodo de polaridade oposta, descarregue a sua carga, ficando coletada (Fig. 8-12).

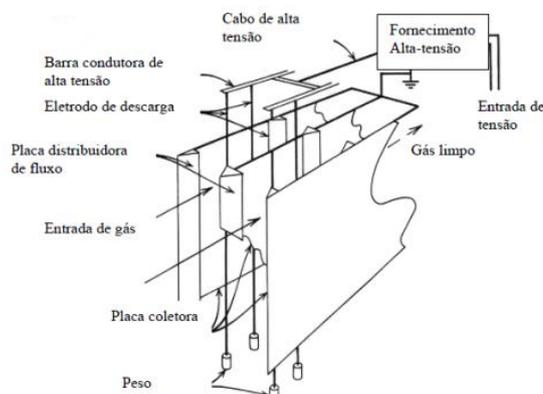


Figura 8-12: Esquema simplificado do processo em um precipitador eletrostático (Fonte: Lora, 2000)

Periodicamente a camada de partícula se desprende do eletrodo de coleta, pela ação do sistema de "limpeza" e por gravidade se deposita na tremonha de recolhimento de onde então é transportada para o local de armazenamento para

posterior condicionamento e/ou reutilização e/o reposição final. O processo de carregamento e coleta de partícula é mostrado abaixo (Fig. 8-13).

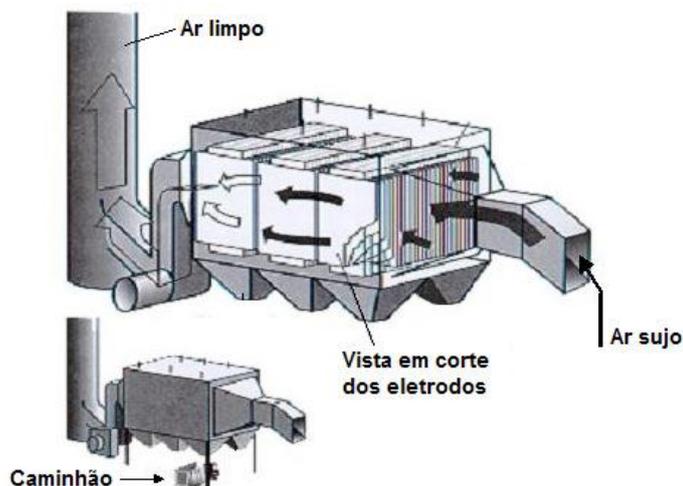


Figura 8-13: Processo de purificação do ar em um precipitador eletrostático e disposição final (Fonte: Lora, 2000)

Princípio de funcionamento do precipitador eletrostático: Nos precipitadores eletrostáticos ocorrem simultaneamente processos elétricos, de transporte e mecânicos. Na região e entrada dos precipitadores, as partículas são carregadas eletricamente por íons gerados nas regiões de descarga elétrica. As partículas assim carregadas são atraídas pelas placas coletoras através de forças elétricas onde se depositam, criando uma camada. A espessura desta camada tende a aumentar continuamente, diminuindo a eficiência do precipitador. Assim, torna-se necessário sacudir as placas coletoras periodicamente, para se evitar uma queda grande da eficiência e para a remoção final do particulado assim precipitado. A Fig. 8-14 esquematiza o princípio de funcionamento de um precipitador eletrostático.

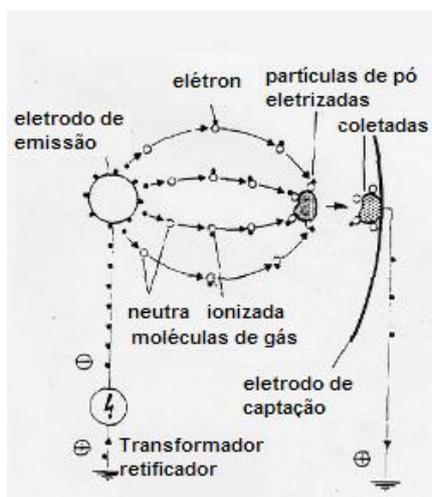


Figura 8-14: Princípio de coleta (www.cbcsa.com.br)

A descarga corona resultante ioniza as moléculas dos gases presentes entre os eletrodos de captação e os eletrodos de emissão. As moléculas ionizadas em movimento colidem com as partículas de pó presentes nos gases de combustão, eletrizando-as, em sua grande maioria, negativamente. As partículas ionizadas negativamente são atraídas aos eletrodos de captação e as carregadas positivamente são atraídas aos eletrodos de emissão, devido às forças elétricas resultantes do campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

No precipitador eletrostático tipo seco, a Fig. 8-15 esquematiza o processo de coleta e remoção de particulado. As partículas contidas nos gases e retidas nos eletrodos de captação são removidas através de um sistema de batimento mecânico (martelos articulados por braços e escalonados em eixos, em movimento rotativo) acionados externamente à carcaça do equipamento, por meio de moto-redutores (Fig. 8-16).

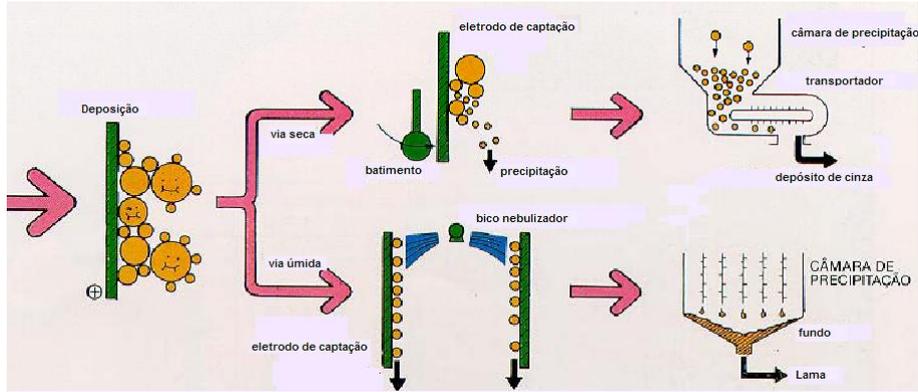


Figura 8-15: Esquema do processo de coleta e remoção de pó (www.cbcsa.com.br)

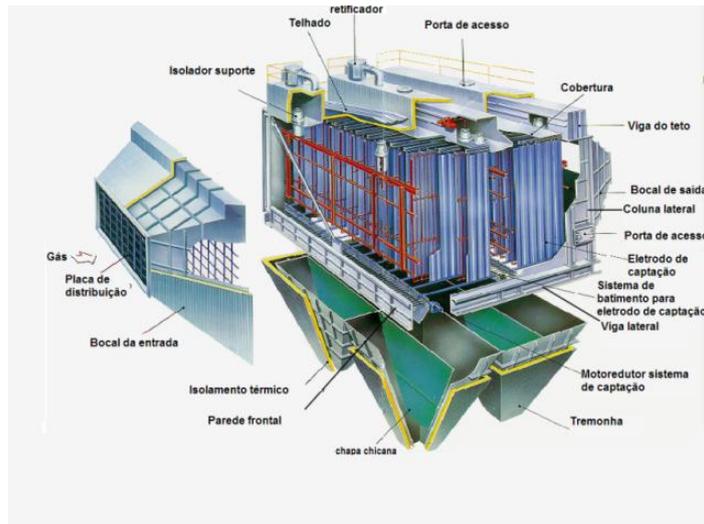


Figura 8-16: Vista explodida de um precipitador eletrostático. <http://www.cbcsa.com.br/precipitador.asp>

Tipos de precipitadores eletrostáticos

- De placa e arame: o fluxo de gás passa entre placas metálicas paralelas e os arames suspensos entre as placas constituem os eletrodos de descarga de alta voltagem. Os eletrodos recebem uma polaridade negativa, e cada arame estabelece uma zona de carga através da qual passam as partículas, absorvendo parte dos íons (Fig. 8-17).

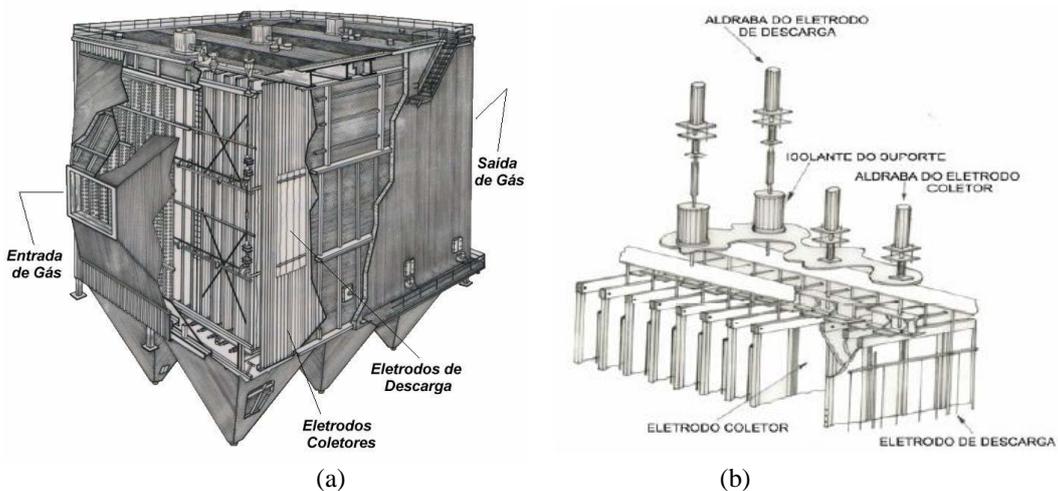


Figura 8-17: Precipitador eletrostático de placa e arame (a) e disposição dos eletrodos coletores e de descarga em um precipitador de placa e arame (b) (Fonte: Silva, 2000)

- De placas planas: podem ser usados na coleta de partículas provenientes de incineradores. Nestes precipitadores, o eletrodo coletor de alta voltagem é rodeado por agulhas em suas bordas laterais, que geram o efeito corona e o campo eletrostático (Fig. 8-18).

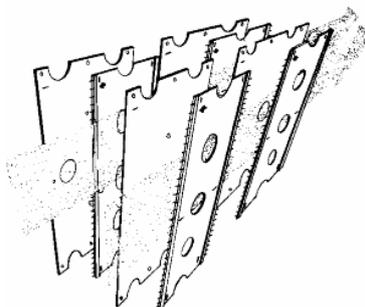


Figura 8-18: Disposição dos eletrodos no precipitador de placas planas (Cortesia da United McGill)

- Precipitador úmido: é o mais eficiente para remover partículas com características aglomerantes. São ideais para separar aerossóis, particulado extremamente fino e emissões saturadas de água contendo óleo ou borra. Outro efeito positivo é a aglutinação de elementos tóxicos como HCl, SO₂, NaCl e HF (Fig. 8-19).



Figura 8-19: Precipitador eletrostático úmido (<http://www.bernauer.com.br>)

8.3 CONTROLE DE GASES ÁCIDOS

8.3.1 Lavadores secos

As principais fontes de emissões gasosas de HCl e SO₂ são os incineradores de resíduos sólidos urbanos e hospitalares e os processos de queima de combustíveis fósseis, assim como alguns processos térmicos. Os resíduos sólidos que, quando incinerados, mais contribuem para a emissão de HCl e SO₂ são os compostos clorados, orgânicos e inorgânicos (PVC, PCBs, KCl, NaCl,...), os combustíveis e os resíduos que incorporam enxofre. Os valores típicos de concentração dos gases ácidos nos efluentes gasosos das principais fontes de emissão destes gases, podem ser de ≈ 10 ou entre 400 e 2000 ppm para o HCl, e entre 500 e 2000 ppm ou de 150 a 600 ppm para o SO₂, dependendo da fonte ser um processo de queima de combustíveis fósseis ou um incinerador de resíduos sólidos urbanos e hospitalares, respectivamente.

A lavagem de gases recorrendo a sistemas secos data dos anos 60 tendo sofrido avanços significativos desde os finais dos anos 80. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) considerou a lavagem de gases, por aplicação de métodos secos, como a melhor tecnologia disponível (BACT) para o controle de gases ácidos em grandes unidades. Esta técnica baseia-se no princípio de injetar o reagente sólido finamente dividido, normalmente um composto alcalino, diretamente no gás a purificar, ocorrendo então uma reação do tipo gás-sólido na superfície e/ou no interior das partículas do reagente sólido.

Os parâmetros que afetam a eficiência de remoção e a conversão do reagente sólido são: a temperatura no ponto de injeção do reagente sólido, a sua quantidade e as características (porosidade, tamanho das partículas e área superficial), a umidade relativa, o tempo de contato entre o reagente sólido e o poluente a remover e a concentração do poluente.

Os resíduos produzidos nos sistemas de lavagem a seco encontram-se no estado sólido, sendo então necessário proceder à remoção destes na corrente gasosa purificada. O sistema de despoeiramento, que se encontrará instalado a jusante do sistema de lavagem do gás, removerá as partículas sólidas resultantes (normalmente apenas parcialmente convertidas) (Fig. 8-20).

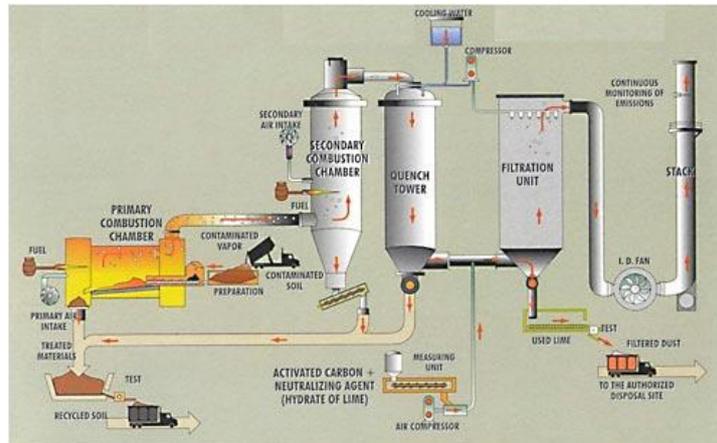


Figura 8-20: Técnicas de redução das emissões de enxofre aplicadas a uma planta industrial
<http://floorscrubbers.com/2011/05/14/dry-scrubber/>

Usualmente é utilizado como sistema de despoeiramento um filtro de mangas ou um precipitador eletrostático. Em geral o filtro de mangas resulta em maior eficiência de remoção de partículas, uma vez que o contato entre o gás e o reagente sólido é contínuo neste equipamento, e conseqüentemente o tempo de reação é maior.

Os métodos a seco eliminam alguns dos problemas verificados nos sistemas a úmido (por exemplo: a existência de um resíduo líquido para tratar, a corrosão, a formação da nuvem de vapor) e semi-secos (entupimento dos dispersores de distribuição da suspensão de reagente sólido), além de serem relativamente simples em termos de implementação e de operacionalidade, apresentarem menor custo de implementação e necessitarem de menores áreas.

No entanto, também apresentam limitações associadas ao fato do tempo de contato entre as fases (gás/sólido) ser muito curto (na ordem dos segundos ou até inferior) e em alguns casos verificar-se o bloqueio da estrutura porosa do reagente sólido pelo produto sólido formado durante a reação, levando a que a conversão do reagente sólido seja baixa ($\approx 25\%$). Assim, é necessário alimentar quantidades de reagente sólido significativamente superiores às estabelecidas pela estequiometria da reação.

A reutilização do reagente sólido, já parcialmente convertido e que foi capturado no sistema de despoeiramento, na etapa de lavagem do gás aumenta significativamente o desempenho deste tipo de processos. Quando comparados com os sistemas de lavagem a seco tradicionais, os processos com reutilização de sólido apresentam sistematicamente eficiências de remoção superiores, associadas a menores consumos de reagente.

Os gases que normalmente são removidos por aplicação de métodos de lavagem a seco são os gases ácidos, HCl, SO₂, H₂S e HF. Os reagentes mais utilizados nos processos de lavagem de gases ácidos são os compostos de cálcio, CaCO₃, CaO e Ca(OH)₂, devido à sua comprovada eficácia neste tipo de tratamento e ao baixo custo que lhes está associado.

As principais reações que ocorrem nestes processos de lavagem, para os gases ácidos HCl e SO₂, são as seguintes:



A injeção de reagente sólido alcalino pode ser efetuada a altas (800-1200 °C) temperaturas, diretamente no forno de combustão/incineração, moderadas (500-600 °C) ou a baixas (< 150 °C). Quando efetuada a baixas temperaturas o reagente sólido é injetado na tubagem condutora ao equipamento de controle de partículas, sendo importante garantir uma elevada umidade relativa do gás e a sua temperatura próxima da temperatura de saturação.

O uso de compostos de sódio, especialmente NaHCO₃, para a lavagem de gases tem vindo a demonstrar ser uma alternativa aos compostos de cálcio, uma vez que se consegue alcançar eficiências de remoção elevadas (na ordem dos 90%) com baixas razões reagente sólido/reagente gasoso, assim como a redução parcial dos NO_x. No entanto, os custos associados a estes reagentes são mais elevados, cerca de três vezes superiores, assim como a temperatura de operação requerida e o resíduo final obtido apresenta uma maior dificuldade de tratamento e deposição final devido à presença de sais de sódio solúveis.

8.3.2 Remoção de HCl em emissões gasosas

A eficiência do processo de lavagem de HCl com compostos de cálcio é influenciada, além da temperatura, da umidade relativa e do tempo de reação, por vários fatores associados à fase gasosa (composição da mistura gasosa, vazão volumétrica de gás, concentração de HCl) e ao reagente sólido (composição, porosidade, diâmetro das partículas e área superficial). A eficiência da lavagem de gases contendo HCl, através da adição de partículas sólidas de compostos de cálcio aumenta com a temperatura na gama das médias/altas temperaturas, e para temperaturas baixas (<150 °C) a conversão mais elevada para o reagente sólido é obtida na presença de elevada concentração de umidade no gás.

Para temperaturas inferiores a 150 °C e na ausência de umidade do gás, a conversão do reagente sólido é muitas vezes inferior a 10% e inferior a 30% na presença de umidade. De uma forma generalizada a diminuição do tamanho das partículas e o aumento da sua área superficial permite incrementar a conversão do reagente sólido. No entanto, não tem sido observado diferenças significativas na conversão do reagente sólido utilizando partículas com tamanho na faixa 2 a 60 µm e a área superficial específica de 5 a 40 m².g⁻¹.

8.3.3 Remoção simultânea de HCl e SO₂ em emissões gasosas

A principal aplicação dos métodos de lavagem de gases tem sido a dessulfurização (*FGD*), ou seja, a redução de SO₂ nas emissões gasosas. São numerosos os estudos publicados relativos à dessulfurização de gases através de métodos de lavagem a seco e semi-seco utilizando compostos de cálcio como reagente alcalino.

Em escala laboratorial, diversos estudos demonstraram que os processos secos ou semi-secos de dessulfurização com Ca(OH)₂ são favorecidos (incremento na remoção de SO₂) quando o HCl se encontra presente em baixas concentrações (<500 ppm) ou quando é adicionado CaCl₂ ao reagente sólido embora, normalmente, a influência do CaCl₂ seja menos significativa quando comparada com a presença de HCl. No entanto, a presença de SO₂ nos processos de remoção de HCl não tem efeito significativo na eficiência de remoção do HCl, assim como na conversão do reagente sólido.

8.4 CONTROLE DE DIOXINAS

É possível minimizar a formação e emissão de dioxinas e furanos a partir da adoção de procedimentos para que se obtenha um processo de combustão adequado, tais como: controle da quantidade e distribuição do ar, utilização de combustível auxiliar, quando necessário, controle da temperatura e da taxa de alimentação de resíduos e baixa geração de material particulado. Outros fatores destacados são: o controle dos níveis de cloro nos resíduos a serem incinerados; a manutenção de temperaturas elevadas na câmara de combustão de gases (na faixa de 1.900 a 2.000 °C) e o rápido resfriamento (com pequeno tempo de residência) dos gases de pós-combustão a temperaturas abaixo de 260 °C.

Porém, deve-se considerar que essa técnica pode ser conflitante com a estratégia de recuperação de energia. Acrescenta, ainda, que caso o resfriamento não seja possível, um adequado sistema de tratamento dos gases removerá as dioxinas juntamente com o material particulado.

Tem também sido relatado que a presença de enxofre pode inibir a formação de dioxinas e furanos. Há estudos que sugerem que os resíduos sólidos possam ser incinerados juntamente com carvão, uma vez que este último contém alto teor de enxofre. Outras estratégias também têm sido propostas, como a injeção de amônia após a câmara de combustão e a utilização de lavador a seco com solução de cal e filtro de mangas podem controlar a formação das dioxinas.

Injeção de carvão ativado: a injeção de carvão ativado pulverizado é praticada em incineradores de resíduos municipais e hospitalares em alguns países da Europa e nos Estados Unidos. O carvão ativado pulverizado (CAP) é injetado na corrente dos gases em uma localização do duto precedendo o equipamento de controle de particulados, o qual pode ser um precipitador ou um filtro. O sorvente CAP adsorve dioxinas e furanos, bem como outros contaminantes como o mercúrio, no duto dos gases. O carvão saturado é posteriormente retido no equipamento de controle de particulados. Grande remoção de dioxinas e mercúrio é obtida com um filtro comparativamente ao precipitador, pois isto é devido ao contato aumentado entre as partículas e o gás na torta do filtro segundo a superfície

do pano (U.S Enviromental Protection Agency, 2004). A injeção de carvão ativado (ICA) é a mais estudada das tecnologias de controle específico para dioxinas e mercúrio devido a sua alta eficiência. A Fig. 8-21 mostra um esquema da injeção de carbono ativado para o controle de dioxinas e mercúrio.

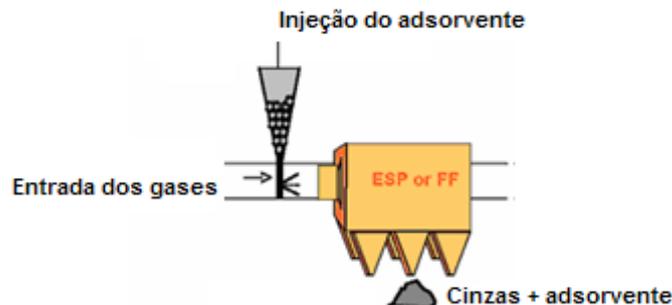


Figura 8-21: Esquema de Injeção de Carbono Ativado para Controle de dioxinas e mercúrio. Fonte: U.S EPA (2004)

Compósitos de carvão ativado+polipropileno tem também demonstrado ser bons resultados no processo de adsorção de dioxinas. PCDD/F são adsorvidos nestes polímeros em lavadores de gases, onde as temperaturas operacionais típicas situam-se na faixa de 60 – 70 °C. Um pequeno aumento desta temperatura, ou se a concentração de dioxinas nos gases for reduzida, PCDD/F's previamente adsorvidas podem ser desorvidos para a fase gasosa e aumentar a sua concentração nas emissões. A inclusão de uma coluna empacotada no próprio lavador de gases, que contenha polipropileno misturado a carvão ativado pode fornecer um meio sorvente sólido para a remoção seletiva de PCDD/F (Hg não seria adsorvido na coluna empacotada). Este material, após a saturação, deve ser trocado periodicamente.

Processos de oxidação catalítica são também propostos para a destruição de dioxinas. A Fig. 8-22 mostra o esquema da planta de incineração de resíduos de Bolzano (Itália), que combina o processo de redução catalítica de NO_x com a oxidação catalítica de dioxinas.

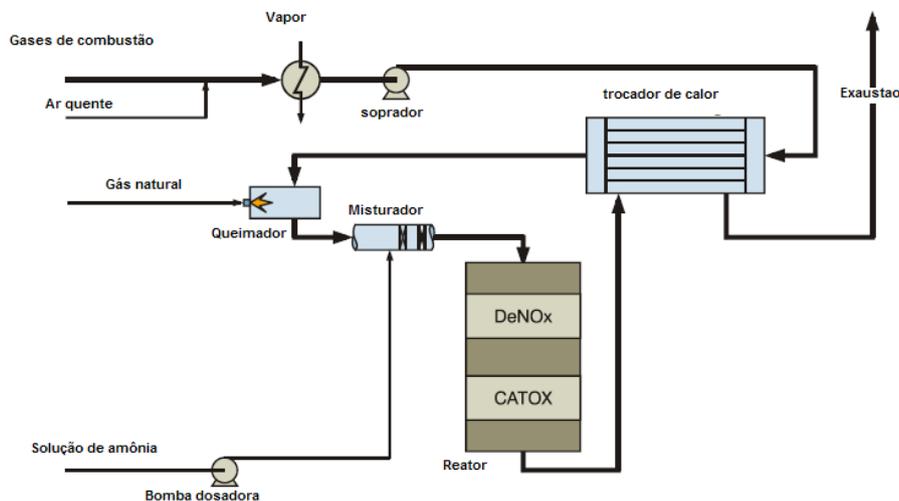


Figura 8-22: Esquema do processo combinado de remoção de NO_x e dioxinas da planta de incineração de resíduos de Bolzano (Itália) (Jensen et al., 2000).

Os gases de combustão previamente tratados em lavadores de gases são preaquecidos em várias etapas. Primeiramente, adiciona-se ar quente para aumentar a temperatura e evitar a condensação e corrosão no sistema. Em seguida, os gases são ainda aquecidos em trocadores de calor e em queimador de gás natural. Solução de amônia é usada como agente redutor e injetado no reator catalítico, que contém um leito duplo de catalisador para redução catalítica do NO_x (DNX®) e outro leito contendo o catalisador (CMK®) para a oxidação catalítica de dioxinas. Nesta planta de incineração, os resultados típicos do gás à entrada e saída do reator catalítico são mostrados na Tab. 8-5

Tabela 8-5: Eficiência de remoção de NO_x e dioxinas através de processos catalíticos (Jensen et al., 2000)

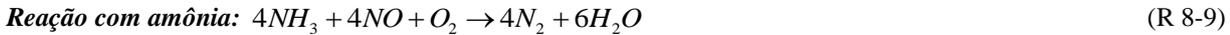
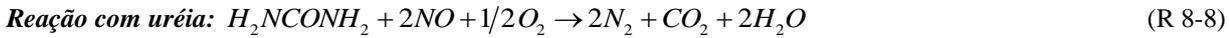
Parâmetro	Entrada	Saída
Vazão de gás de combustão	117.000 Nm ³ /h	117.000 Nm ³ /h
Dioxinas*	3 ng/Nm ³	0.1 ng/Nm ³
NO _x	500 mg/Nm ³	70 mg/Nm ³

* equivalentes TCDD

8.5 REDUÇÃO SELETIVA DE NO_x

8.5.1 Redução Seletiva não catalítica (SNCR)

No processo de SNCR, NO_x é reduzido para N₂ pela reação com NH₃ ou uréia (CO(NH₂)₂) a altas temperaturas (900 a 1000°C), de acordo com as reações 8-8 e 8-9.



Acima de 1000°C, amônia é oxidada e formam-se óxidos de nitrogênio (Fig. VI.23). Às temperaturas mais baixas, a velocidade da reação de redução de NO_x diminui, causando o escapamento de amônia que pode resultar na formação de sais de amônia no percurso do gás de combustão e produzir problemas secundários. Portanto, o escapamento de amônia deve ser mantido num mínimo. Essas reações são semelhantes se forem usados catalisadores e também acontece numa janela de temperatura limitada.

O objetivo das tecnologias de controle de NO_x é alcançar alta redução do NO_x com mínimo consumo de reagente, mantendo também um mínimo escapamento de amônia. Isto somente pode ser conseguido com uma correta distribuição dos reagentes nos gases de combustão na temperatura correta. Os processos SNCR baseados no uso da uréia consistem em 4 etapas:

- Distribuição e mistura das gotas de líquido na corrente dos gases de combustão
- Evaporação da água na qual os reagentes estão diluídos
- Decomposição dos reagentes em espécies reativas
- Reação em fase gasosa entre NH₂ and NO_x

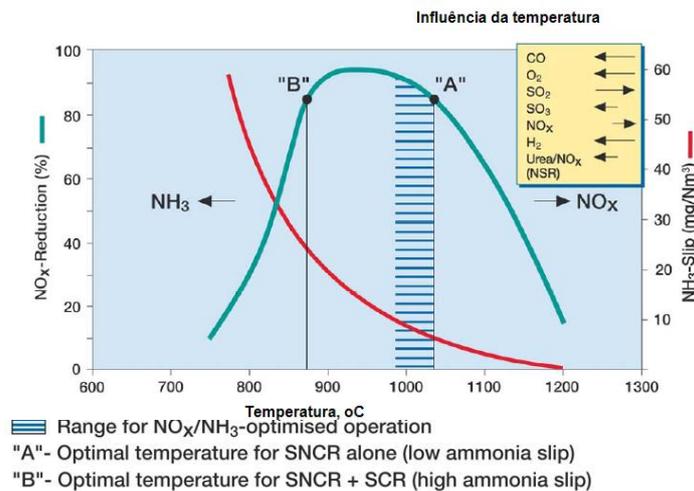


Figura 8-23: Influência da temperatura na redução de NO_x Bernd von der Heide, *SNCR Process - Best Available Technology for NO_x Reduction in Waste To Energy Plants, POWER-GEN Europe Milan, 3 – 5 June 2008*

Além da distribuição e mistura nos gases da combustão, o tamanho das gotas é muito importante para os resultados do processo. Gotas muito pequenas evaporariam muito rápido e possivelmente levam a reação à temperatura muito alta, de forma que mais NO_x seria formado. Gotas muito grandes evaporariam muito lentamente, de forma que a reação ocorreria fora da janela de temperatura, levando ao escapamento de amônia, e diminuindo a redução de NO_x.

A principal diferença entre os agentes redutores (amônia ou uréia) é mostrada simplificada na Fig. 8-24. Uréia dissolvida em água pode ser decomposto em espécies reativas NH₂ após a evaporação da água. O local nos gases de combustão onde a reação ocorre pode ser definido a seguir por meio do tamanho da gota de água e a penetração resultante. Se a gota de água é grande o suficiente, é possível a injeção da solução em um ponto mais quente para que ocorra a redução de NO_x, pois a reação ocorrerá num ponto mais frio nos gases de combustão. A água de diluição garante uma alta profundidade, consumo baixo de energia e pode resfriar os gases de combustão para a temperatura desejada, caso seja necessário.

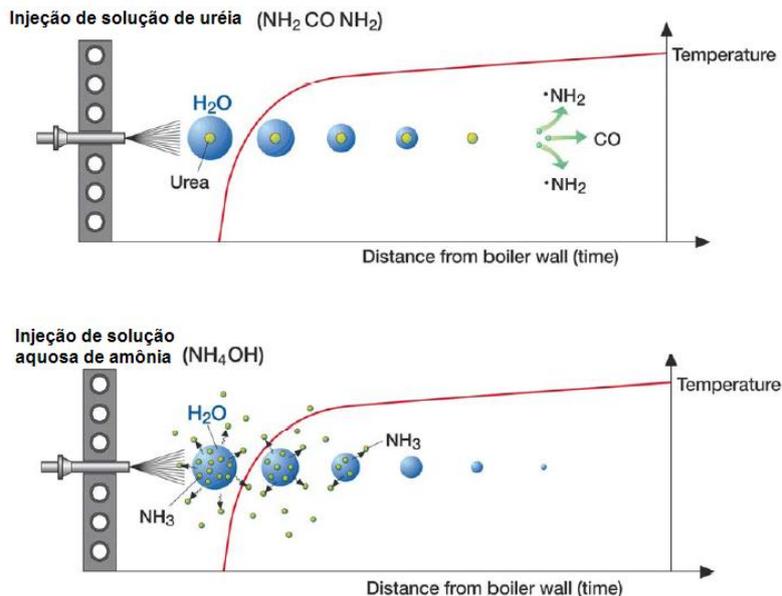


Figura 8-24: Redução de NO_x com uréia e com amônia. Bernd von der Heide, *SNCR Process - Best Available Technology for NO_x Reduction in Waste To Energy Plants, POWER-GEN Europe Milan, 3 – 5 June 2008*

Por outro lado, em plantas que usam solução aquosa de amônia, a amônia evapora imediatamente assim que é alimentada. Para garantir uma profundidade de penetração, uma maior quantidade de energia é necessária devido à menor massa de amônia na forma gasosa em comparação com uma gota de água. Em plantas antigas isso é feito pelo aumento do volume de ar ou vapor utilizado como meio de condução. No entanto, uma distribuição homogênea é muito difícil de obter uma vez que os gases de combustão são muito viscosos e, em geral, é difícil misturar gases diferentes. Esta desvantagem, que muitas vezes causaram um escapamento maior de amônia em plantas com amônia, podem ser compensadas se for usada água de diluição como meio de transporte também para a amônia.

Com o maior fluxo mássico de massa da água, uma pressão mais negativa negativa é obtida na corrente de jato, após o bico comparada com o ar comprimido ou vapor isoladamente (Fig. 8-25). Devido à pressão negativa, o gás de combustão é succionado na corrente gasosa juntamente com a amônia e são então misturados, Neste conceito, são obtidos bons com relação à redução de NO_x e escapamento de amônia.

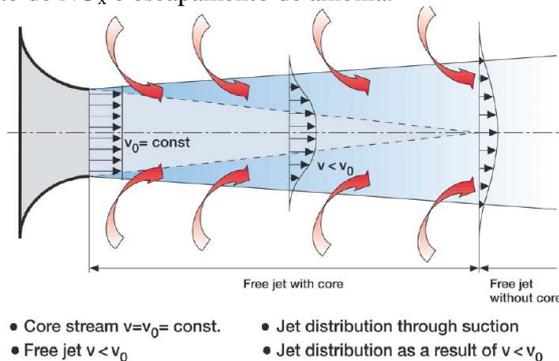


Figura 8-25: Mistura dos gases no jato livre. Bernd von der Heide, *SNCR Process - Best Available Technology for NO_x Reduction in Waste To Energy Plants, POWER-GEN Europe Milan, 3 – 5 June 2008*

A amônia é um gás tóxico e facilmente inflamável, facilmente solúvel em água à temperatura ambiente. Os operadores consideram a água com a concentração de amônia pouco menos de 25% ser a solução ideal. No entanto, se a temperatura aumenta, o amônia evapora rapidamente da água. A 38 °C a pressão parcial de amônia é aproximadamente 1 bar, e portanto, requer condições rigorosas de segurança de armazenamento, que incluem equipamentos e válvulas de segurança, sensores de amônia, indicadores luminosos de direção de fuga em caso de vazamento, corta-chamas, lavalhos e chuveiros de emergência, etc.

Devido à ligação química da molécula de amônia em uréia, soluções de ureia podem ser aquecido até 106 °C sem evaporação da amônia. Por outro lado, a decomposição da uréia em amônia e gás carbônico não inicia abaixo de 130 °C e atinge o seu máximo em cerca de 380 °C. Essas altas temperaturas não são alcançados quando os produtos químicos estão armazenados, e portanto, não são necessárias tantas precauções como no caso da solução aquosa de amônia.

Para plantas projetadas para a remoção de $\text{NO}_x < 200 \text{ mg.Nm}^{-3}$, o processo simplificado é mostrado no esquema da Fig. 8-26, usando uréia ou amônia como redutor, de forma a remover 60% do NO_x .

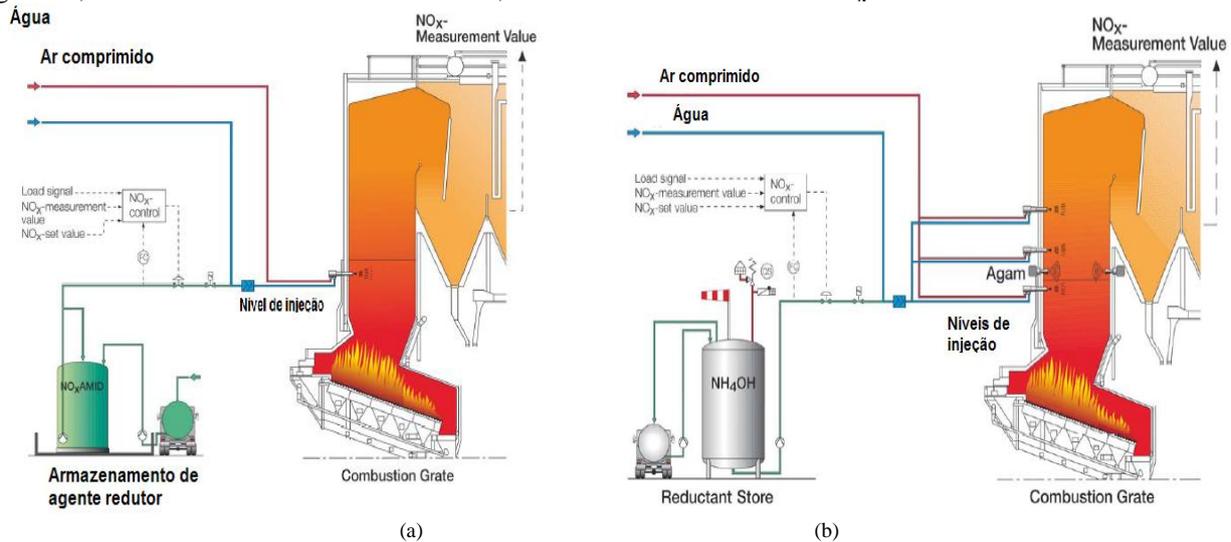


Figura 8-26: Esquema do processo SNCR com uréia (a) e com amônia (b). Bernd von der Heide, SNCR Process - Best Available Technology for NO_x Reduction in Waste To Energy Plants, POWER-GEN Europe Milan, 3 – 5 June 2008

Neste conceito, podem ser obtidas concentrações de NO_x na faixa de $120\text{-}150 \text{ mg.Nm}^{-3}$ e escapamento de amônia de 10 a 15 mg.Nm^{-3} , se a injeção for realizada de forma tal que a janela de temperatura possa ser coberta. Variações de temperatura e instabilidades, que causam insuficiente redução em uma área, são compensadas por velocidades de redução mais altas em outras áreas. Podem ser também utilizadas injeções em dois níveis, que podem operar alternativamente, dependendo da temperatura média no final da câmara de combustão.

Em aplicações práticas, NH_3 é injetada nos gases mais próximo da zona de combustão do que sistemas catalíticos. A eficiência do processo de SNCR depende de vários fatores incluindo a temperatura, concentração de NO_x , mistura do gás com o fluxo de reagente, razão NH_3/NO_x e tempo de reação. Em aplicações práticas é essencial a obtenção de uma distribuição uniforme do aditivo nos gases dentro de uma zona de temperatura apropriada. Geralmente eficiências de remoção de NO_x de 30 a 70% são reportadas, mas eficiências superiores a 80% podem ser alcançadas.

O processo de SNCR é mais adequado para o uso em plantas existentes, visto que o mesmo não necessita de leito catalítico. Apenas equipamentos de armazenagem e injeção são necessários, resultando em um menor custo capital comparado a sistemas catalíticos.

Quando a amônia é injetada na região de pós-chama, onde a temperatura é mais baixa, há uma predominância de redução do NO para N_2 . As reações de redução do tipo $\text{NH}_i + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \dots$ ($i = 0, 1$ e 2) não apresentam grande importância nas regiões onde a temperatura é próxima à temperatura de chama adiabática, pois, as reações de oxidação das espécies NH_i em favor da formação de NO são favorecidas nessa condição. No entanto, para o caso de amônia injetada na região de pós-chama, o NO pode ser reduzido pelas reações abaixo:



As reações acima são consideradas o principal mecanismo de conversão do NO em N_2 . A performance geral deste processo com amônia é bem reportada na literatura (Tab. 8-6).

Apesar de ser não ser um processo novo, ainda existem desafios na aplicação da SNCR, em relação aos vários aspectos e características do processo: O intervalo de temperatura no qual as reações ocorrem causam a redução do NO é bem estreita (Fig. 8-27). A redução do NO pela amônia é mais eficiente na faixa de temperatura entre 927°C e 977°C , ou seja, muito próximo à condição de temperatura da região onde foi injetada a amônia para o caso exibido como exemplo. Apesar do resultado positivo, é preciso levar em conta o preço da amônia no custo de operação e o nível de emissão de NO_x que se deseja alcançar, além de sua toxicidade.

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

Tabela 8-6: Performance geral do processo SNCR reportada na literatura (Tayyeb Javed et al., 2007)

Investigated by	Year of Invest!	Sys. **	Range T (°C)	Optimum T (°C)	Max. (%)Red	R*	NO _x (ppm)	Time (s)	Oxygen (%)
Lyon	1975	[A]	925-1045	980	>90	1.5	1020	0.075	0.5-2.2
Muzio et al.	1976	[B]	700-1100	970	~78	1.0	300	0.50	4.0
Muzio et al.	1978	[C]	870-1065	940-1000#	55-65#	1.0	500	>1.0	5.0
Lyon	1979	[A]	800-1070	950	>90	1.7	220	0.20	2.0
Banna et al.	1981	[D]	+++	947	90	2.0	1450	~0.01	φ = 0.88%
Lucas and Brown	1982	[E]	830-1025	951	>95	4.4	510	0.04	φ = 0.83%
Hurst	1983	[A]	850-1050	950	>95	2.0	1000	0.80	4.0
Lodder and Lefers	1985	[F]	827-1077	1000-1025	75	1.5	345	>1.0	1.0
Mittlebach and Voge	1986	[G]	1000-1100	1000-1050	50	1.0	700	0.6	15
Chen et al.	1988	[H]	890-1070	970	60	1.5	240	~1.0	~4.0
Wenli et al.	1989	[A]	700-1000	960	65	1.0	500	0.076	4.0
Jodal et al.	1990	[I]	800-1050	950	70	1.3	~450	0.25	4.0
Robin et al.	1991	[J]	940-1040	985	40	1.0	~225	>1.0	3.0
Robin et al.	1991	[K]	880-1150	1000	67	1.0	400	>1.0	2.4
Teixeria et al.	1991	[L]	750-1050\$	925	50	2.0	125	0.5	+++
Sowa et al.	1992	[A]	790-1040	955	>90	2.0	400	0.50	3.0
Muris et al.	1994	[A]	427-1027	1210	>95	1.5	500	0.60	2.0
Caton et al.	1995	[M]	900-1100	1025	98	1.5	330	2.1	15
Gentemann et al	2001	[M]	525-1025	850	85	1.8	420	1.3-2.1	13

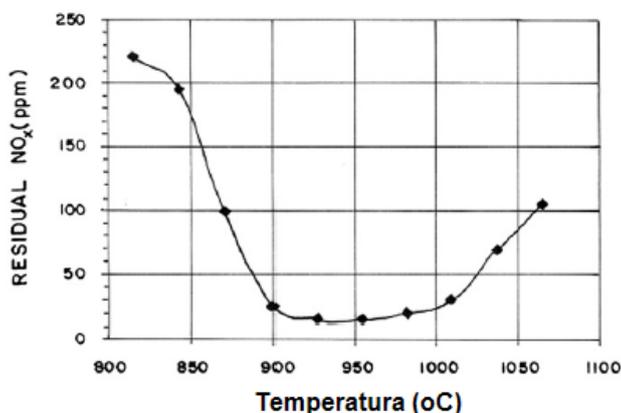


Figura 8-27: Janela de temperatura do processo SNCR usando amônia na razão molar NH₃/NO_x=1,5 (Tayyeb Javed et al., 2007)

A reação do NO é iniciada pela reação do NH₃ com radicais hidroxila através da reação 8-13:



Na ausência de vapor de água, o radical NH₂ pode também ser formado pela reação do NH₃ com um átomo de oxigênio:



O radical amidogen (NH₂) é altamente seletivo para NO e causa a redução global na temperatura ótima mesmo numa atmosfera oxidante. O mecanismo pode ser explicado em termos da concentração dos radicais HO ou pela dominância das reações de cadeia em cadeia (propagação e terminação). NO é removido principalmente pelas reações:



Estas duas reações são dependentes da reação que forma NH₂, que por sua vez, depende das concentrações de OH e O. Isto indica que a velocidade global da reação seria auto-sustentada somente se as reações NH₂+NO regenerarem os radicais OH e O direta ou indiretamente, para a continuidade das reações.

Abaixo da temperatura ótima ($T < 730 \text{ }^\circ\text{C}$), as reações que produzem os radicais OH e O são muito lentas, portanto a concentração dos radicais OH e O é pequena. Sendo assim, as reações (8-17) e (8-18) limitam a velocidade global do processo.



Acima da temperatura ótima ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), a concentração de radicais OH aumenta significativamente, e a reação: $\text{NH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ compete com a reação $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Uma vez que o radical NH é formado, a alta temperatura, a sequência das reações de oxidação leva diretamente à formação de NO:



Embora a literatura reporte valores de redução de NOx superiores a 80%, em geral os percentuais de redução situam-se entre 35 -60% em média, com razão molar amônia-NO igual a 2 em diferentes condições operacionais.

Percentuais de redução maiores podem ser obtidas em condições operacionais adequadas. Isso significa que, mesmo após a aplicação do processo SNCR, os gases deixam o sistema de exaustão com 40-65% do NOx inicial. Este processo pode ser combinado com outras tecnologias, tais como: redução catalítica seletiva, requeima, SNCR assistido por plasma, SNCR assistido por feixe de elétrons ou radiação, SNCR com injeção em vários estágios (Tayyeb Javed et al., 2007).

8.5.2 Redução catalítica seletiva

Outro processo tecnológico muito utilizado atualmente é o de redução catalítica de óxidos de nitrogênio (processo SCR), que consiste em injetar amônia (NH_3) no fluxo dos gases para transformar cataliticamente os óxidos de nitrogênio em nitrogênio e água.

A quantidade de amônia necessária para a redução dos óxidos de nitrogênio é misturada ao fluxo gasoso antes de sua entrada no reator. O fluxo gasoso, por meio de divisórias, é dividido em partes iguais na seção transversal do reator e percorre as diversas camadas de catalisador (Fig. 8-28).

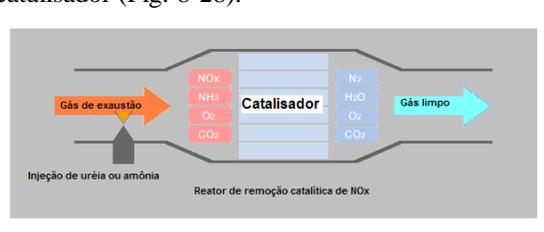
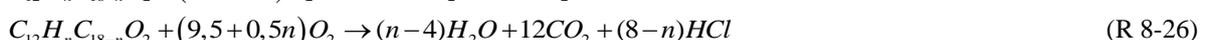
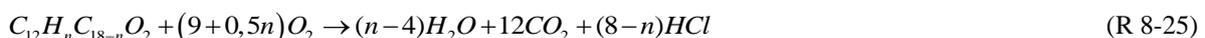


Figura 8-28: Esquema do reator de remoção catalítica de NOx. http://www.s-plantech.co.jp/e/service/engineering/clean_air03.html

As reações químicas que se processam sobre o catalisador são:



No processo catalítico, pode também ocorrer a destruição (oxidação de dioxinas e furanos policlorados, de acordo com as reações:



A amônia é quimissorvida na superfície ativa do catalisador, onde esta reage com o NO_x . A eficiência de remoção de NO_x de sistemas de SCR é de 70 a 90%. Vários catalisadores diferentes, operando sob diferentes faixas de temperatura encontram-se disponíveis. A Figura 8-29 esquematiza o processo de SCR com o sistema de alta-névoa.

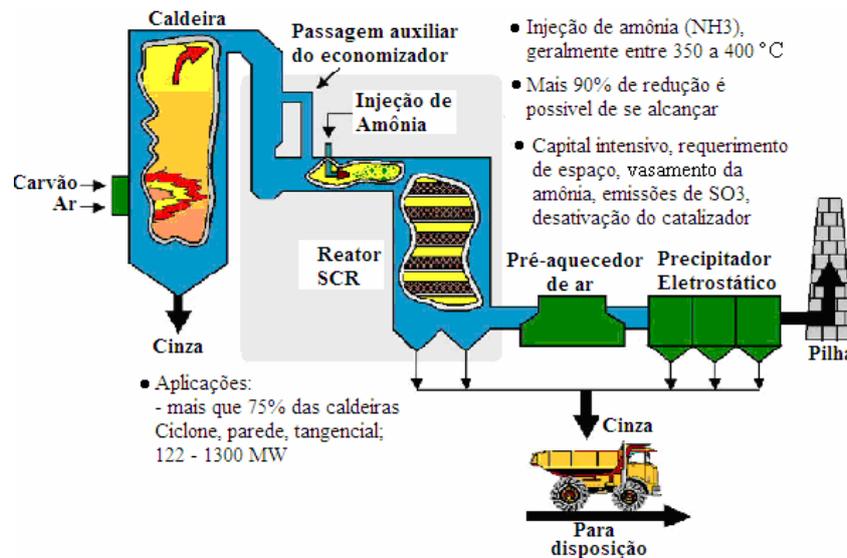


Figura 8-29: Esquema do Processo de SCR (Fonte: Coal Utilization Research Council, 2004)

A maioria dos catalisadores usados consiste de misturas de vanádio e titânio (dióxido de titânio (TiO_2), trióxido de tungstênio (WO_3), pentóxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de molibdênio (MoO_3)). Portanto, a composição final do catalisador consiste de muitos metais ativos e materiais suporte. A geometria do catalisador pode ser uma placa plana ou pode ser em forma de colméia (Fig. 8-30).



Figura 8-30: Catalisador tipo colméia para a SCR. (Fonte: Jensen et al., 2000).

A temperatura típica de operação dos processos SCR situam-se na faixa de 200-550oC. Entretanto, para o tratamento dos gases contendo também SO_x , deve-se evitar operar a baixas temperaturas devido ao risco de condensação de sulfato de amônio na superfície interna do catalisador, ou seja, quanto maior a concentração de SO_x mais alta deve ser a faixa de temperatura.

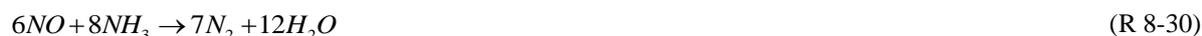
Em aplicações industriais, o leito catalítico pode ser instalado em diferentes configurações:

- Sistema alta-névoa: antes do precipitador eletrostático e da unidade de FDG.
- Sistema baixa-névoa: após o precipitador eletrostático, mas antes da unidade FDG.
- Sistema cauda-final: após o precipitador e a unidade FDG.

O sistema de alta névoa é atualmente o mais amplamente usado, pois neste o reagente é vaporizado, diluído com o ar e injetado nos gases à frente do leito catalítico.

A eficiência de um sistema de redução catalítica seletiva depende: do tipo de catalisador; da área superficial do catalisador; do tempo de residência dos gases no leito catalítico; da quantidade de amônia injetada; da intensidade da mistura entre os gases de combustão e amônia injetada; da quantidade de enxofre presente no combustível. Em geral, a eficiência de remoção desse processo está na faixa de 42% a 90%, para gases com teor de NO_x entre 25 e 270 ppm (base volumétrica) e vazões entre 10.000 e 1.200.000 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A redução catalítica seletiva é um processo mais caro que a redução não catalítica, sendo justificado seu uso em processos em que um grande volume de gases de combustão é emitido na atmosfera (Busca et al., 1998).



8.6 PROCESSOS DE CONTROLE DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DURANTE A COMBUSTÃO

8.6.1 Recirculação dos gases

A técnica de recirculação dos gases de combustão baseia-se na presença de um diluente na região de chama para controlar a temperatura e a formação de NO_x , principalmente pelo mecanismo térmico. Parte dos gases de saída da câmara é retornada para a região de chama, pré-misturada com ar oxidante em uma concentração de 10% a 20% (base volumétrica). Em concentrações próximas de 20%, a recirculação dos gases consegue reduzir em até 80% a emissão de NO_x . A recirculação introduz na região de chama principalmente os gases N_2 , CO_2 e H_2O em temperatura mais baixa. Ao serem aquecidos, esses gases absorvem energia, diminuindo a temperatura na região de chama. Esse processo torna-se mais efetivo quando as moléculas de CO_2 e H_2O começam a sofrer dissociação, pois passam a absorver mais energia. O fator limitante da utilização dessa técnica é que a recirculação dos gases deve preservar a estabilidade da chama, ou seja, esse processo não pode ser realizado indiscriminadamente.

A distribuição do calor na fornalha pode ser afetada pela quantidade de gases, sendo que uma recirculação excessiva leva a uma instabilidade de chama e aumento da temperatura da corrente. A recirculação sozinha apresenta uma baixa eficiência na redução de NO_x , sendo necessário a sua utilização em conjunto com outros métodos de controle de NO_x . Cabe destacar que o processo de recirculação é usado como um condutor do combustível para a combustão secundária com a finalidade de aumentar a penetração e mistura na zona de combustão secundária.

8.6.2 Combustão estagiada

A combustão estagiada envolve a injeção fracionada do combustível ou do oxidante. Consiste na combinação de regiões ricas e pobres na câmara, evitando condições favoráveis de temperatura e concentrações para formação de NO . Essa técnica apresenta bons resultados para combustão de hidrocarbonetos com ar, inclusive para as situações em que o ar é pré-aquecido acima de 1.000 °C e elevadas emissões de NO_x são normalmente encontradas.

Desta forma, tem-se uma zona de combustão primária pobre, onde a temperatura seja desfavorável à formação de NO , e uma zona secundária de queima onde o combustível a atinja gradativamente. Assim, não se permite que os gases de combustão permaneçam em temperatura elevada por muito tempo, desfavorecendo a formação de NO_x . Melhores resultados são alcançados para baixas razões de equivalência na primeira zona de queima, onde tanto a formação de NO como as de fuligem e CO são baixas. No entanto, a operação em condição extremamente pobre na zona primária esbarra em alguns problemas operacionais. Chamas com baixa razão de equivalência, em geral, são mais suscetíveis às instabilidades de combustão.

8.7 DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LÍQUIDOS

8.7.1 Escória e cinzas

As cinzas são produtos da incineração e constituem-se da porção inorgânica e da matéria não-combustível. Há dois tipos de cinzas: as de fundo que são resultantes da combustão e consistem nos materiais não-combustíveis (escória) e as cinzas suspensas retidas pelo sistema de controle das emissões gasosas (cinzas volantes). As primeiras correspondem de 75 a 90% de toda cinza gerada dependendo do tipo das instalações e do tipo de combustível.

Um dos aspectos importantes do ponto de vista ambiental relacionado com a disposição final das cinzas, é a presença de metais pesados e outros materiais orgânicos não destruídos, presentes mesmo que em níveis de traço. A destinação a aterros requereria que fossem realizados testes para a sua caracterização, principalmente o de lixiviação que irá medir os contaminantes no extrato dos resíduos, antes de se definir a solução a ser adotada.

As cinzas e escórias provenientes do processo de tratamento térmico, são consideradas como Classe I – Perigoso, para fins de disposição final, especialmente as cinzas por possuírem maior concentração de metais pesados do que a escória. Por ser um resíduo classificado como perigoso, tem-se que:

Os cuidados com a escória e as cinzas são necessários desde o seu manejo na usina de incineração até a sua correta disposição ou estabilização. O método mais corrente de disposição é o que se dá através do seu apropriado aterramento: ou de maneira individual (um aterro específico para escória e outro aterro específico para cinzas), ou de maneira conjunta (um aterro para a mistura de escória e de cinzas), ou ainda através da codisposição com resíduos sólidos.

Ao se aterrar escória e/ou cinzas, as precauções são tomadas em função da sua potencial periculosidade no que se refere à contaminação de solos e aquíferos devido à solubilização e lixiviação dos seus contaminantes. A escória não deve ser disposta em aterros sanitários juntamente com os resíduos sólidos domésticos.

8.7.2 Efluentes líquidos

Quanto aos efluentes líquidos provenientes dos lavadores de gases também é necessário que seja implantado um tratamento específico. Os resíduos gerados nesse processo de tratamento (lodo), muitas vezes, recebem a mesma destinação conferida às cinzas volantes.

8.8 REFERÊNCIAS

- Abad E, Adrados M A Caixach J, Rivera J, 2002, Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant, *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 92-99.
- Bernd von der Heide, 2008, “SNCR Process - Best Available Technology for NOx Reduction in Waste to Energy Plants”. POWER-GEN Europe Milan.
- Busca G. et al., 1998. “Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NOx by ammonia over oxide catalysts: A review”. *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 18 pp.1-36.
- Carvalho, J.A.Jr., Lacava P., 2003, “Emissões em processos de combustão”. Editora UNESP, São Paulo.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1987. “Apostila do curso de seleção de equipamentos de controle da poluição do ar”. São Paulo, 45p.
- Chibante C.M.A, 2010. “Aplicação de Ciclones de Recirculação à Lavagem de Gases Ácidos”. Tese, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Coal Utilization Research Council, 2004. *05 de junho de 2011*. <www.coal.org/>
- Doyle J.B., Hagel D, “Dry Scrubber 20 Years Later”. Babcock & Wilcox. <<http://www.babcock.com/library/pdf/BR-1692.pdf>>
- Fernandes M.O., Damasceno J.R., 2010. “Efeitos das vazões de líquido e de gás e do comprimento da garganta na eficiência global de coleta de lavadores Venturi”. *Revista Horizonte Científico*.
- Hartenstein H-U, 2002, Dioxin Abatement Strategies and Mass Balance at a Municipal Waste Management Plant, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 36, pp. 92-99.
<http://www.cbcsa.com.br>, *05 de junho de 2011*.
<http://floorscrubbers.com/2011/05/14/dry-scrubber/> *05 de junho de 2011*
http://www.deltaducon.com.br/produtos/_filtroseletostaticos.html *05 de junho de 2011*.
<http://www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/viewfile/3782/2787>
http://www.s-plantech.co.jp/e/service/engineering/clean_air03.html *05 de junho de 2011*.
- Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration August, 2006. <ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf>
- Javeda, M.T., Irfana, N., Gibbs, B.M., 2007. “Control of combustion generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction”, vol. 83, pp. 251-289.
- Jensen A B, Jensen-Holm H, Schöter M, 2000, Catalytic removal of NOx, VOC and dioxin, *Proceedings of Pollutec 2000*, Lyon, France.
- Jones A C, 2010, *Thermal Processing of Waste*, J C Jones & Ventus Publishing ApS.
- Lapple, C.E., 1951. “Processes Use Many Collection Types”, *Chem. Eng.*, vol. 58, pp. 144.
- Leith, D., Licht, W., 1972. “The Collection Efficiency of Cyclone Type Particle Collectors – A New Theoretical Approach”, *AICHE Symp. Ser.*, vol. 126, pp. 196.
- Lisboa H.M., Schirmer W, 2010. “Controle da poluição atmosférica”, Unidade VII, *Controle da Poluição Atmosférica – ENS/UFSC*.
- Lora, E.L., 2000. “Controle da Poluição do Ar na Indústria Açucareira”. *Escola Federal De Engenharia De Itajubá*.
- Ozawa M, 2003, Determinação experimental da resistividade ôhmica de cinzas volantes para o projeto de precipitadores eletrostáticos, *Dissertação de Mestrado, USP*.
- Pacheco T. L., 2008. “Controle das emissões atmosféricas da combustão de biomassa” *Universidade de Caxias do Sul / RS (UCS)*.
- Saharin SB, 2006, Emissions reduction from an oil burner by air staging, *Doctoral Thesis, Universiti Teknologi Malaysia*.
- Yao Q, Li S-Q, Xu H-W, Zhuo J-K, Song Q, 2009, Studies on formation and control of combustion particulate matter in China: A review, *Energy*, vol. 34, pp. 1296–1309.