UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNÓLOGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Rodrigo Pereira Francisco

ESTUDO TERMOQUÍMICO DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS EM CALDEIRAS USANDO BALANÇOS DE ENERGIA

SÃO JOÃO DEL REI - MG
2012

RODRIGO PEREIRA FRANCISCO

ESTUDO TERMOQUÍMICO DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS EM CALDEIRAS USANDO BALANÇOS DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Em Associação Ampla entre o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e a Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia da Energia.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Neves Teixeira

SÃO JOÃO DEL REI - MG

2012

Francisco, Rodrigo Pereira
F818e Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia [manuscrito] / Rodrigo Pereira Francisco . – 2012.
144f.

Orientador: Flávio Neves Teixeira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São João del Rei. Departamento de Ciências Térmicas e dos Fluidos e Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Mecânica.

Referências: f. 145-148.

1. Caldeiras – Teses 2. Combustão - Teses 3. Poluentes - Teses 4. Estequiometria - Teses I. Teixeira, Flávio Neves o (Orientador) II. Universidade Federal de São João del Rei. Departamento de Ciência Térmicas e dos Fluidos III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Mecânica IV. Título

CDU: 620.9

Rodrigo Pereira Francisco

Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Em Associação Ampla entre o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e a Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia da Energia.

Aprovado em, 13 de janeiro de 2012

Banca Examinadora

Prof. Dr. Flávio Neves Teixeira
(Orientador, UFSJ).

Prof. Dr. Délson Luiz Módolo
(Examinador externo, UNIARARAS).

Prof. Dr. José Antônio da Silva
(Examinador interno, UFSJ).

São João Del Rei – MG

janeiro 2012

Dedicatória

À Deus, à Mariana, aos meus pais e irmãos.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, meu Criador e Mantenedor, Amigo Fiel para todas as horas, doador de toda inteligência, sabedoria e discernimento necessários em mais esta conquista. A Ti toda honra, toda glória e todo louvor por mais esta etapa cumprida e mais este sonho realizado.

À minha esposa, Mariana, pelo amor incondicional, pela compreensão nos momentos mais difíceis desta jornada, pelas orações a meu favor e pelo constante apoio e encorajamento nos momentos de desânimo.

Ao meu pai, Sebastião, e à minha mãe Aparecida, que mesmo na simplicidade se abnegaram e me proporcionaram a oportunidade de me graduar em Engenharia Mecânica e me incentivaram a sempre continuar lutando e buscando novos desafios na caminhada desta vida.

Aos meus queridos irmãos, Vitor, Wellington e Viviane, que torceram por mim em todos os momentos e me apoiaram totalmente na constante luta pelos meus objetivos.

Ao professor Flávio pelos bons momentos de orientação e mesmo no período de férias não mediu esforços para conquistarmos este objetivo.

Aos amigos Clodoaldo e Josiane, amigos tão chegados quanto irmãos.

A Universidade Federal de São João Del Rei pelo apoio financeiro e pela confiança em mim depositada como pesquisador vinculado a esta instituição.

A todos os professores e amigos do Programa de Mestrado em Engenharia de Energia da Universidade Federal de São João Del Rei.

Resumo

O processo de combustão é responsável por mais de 85% da energia utilizada pelo homem e está presente em quase todos os setores da sociedade em qualquer parte do mundo. No Brasil, estima-se que 80% da energia utilizada sejam oriundas da queima de derivados do petróleo, gás natural, carvão mineral, lenha, carvão vegetal e resíduos agroindustriais, ou seja, por processos de combustão. A desvantagem da utilização destes processos é a poluição do ar, tema que tem sido extensivamente pesquisado nas últimas décadas e caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais. O primeiro passo para aproveitar melhor esta forma de conversão de energia é conhecer como o processo de combustão acontece, quais as variáveis podem ser alteradas visando maior eficiência e redução na emissão de poluentes. Esta dissertação foi desenvolvida com este objetivo e para alcançá-lo desenvolveu-se um modelo para gerenciamento de combustão utilizando planilhas eletrônicas. Para construção do modelo utilizou-se uma equação de balanço estequiométrico e admitido alguns poluentes com sendo resultado do processo de combustão. Com isto foi possível balancear a equação utilizando o $\%O_2$ e CH_4 como dados de entrada e determinar pelo balanço o restante dos produtos. Com os resultados obtidos pelo balanço estequiométrico foi possível calcular as perdas de energia da caldeira. Com todos estes resultados na planilha realizou-se alterações sucessivas em parâmetros de entrada e foram plotados alguns gráficos de resultados.

Palavras-chave: caldeira, combustão, estequiometria, poluentes

ABSTRACT

The combustion process is responsible for more than 85% of the energy used by humans and is present in almost all sectors of society anywhere in the world. In Brazil, it is estimated that 80% of energy use are derived from the burning of oil, natural gas, coal, firewood, charcoal and agro-industrial residues, ie, by combustion processes. The disadvantage of using these processes is air pollution, a topic that has been extensively researched in recent decades and is characterized as a major factor in the pursuit of environmental preservation and implementation of sustainable development as its effects affect various forms of human health, ecosystems and materials. The first step to take advantage of this form of energy conversion is known as the combustion process takes place, which variables can be changed for greater efficiency and reduced emissions. This thesis was developed with this goal and to achieve it was developed a model for combustion management using spreadsheets. For constructing the model used was a stoichiometric balance equation and being admitted to some pollutants that result from the combustion process. With this it was possible to balance the equation using the% O_2 and CH_4 as input data and determine the balance of the remaining products. With the results obtained by the stoichiometric balance was possible to calculate energy losses of the boiler. With all these results on the worksheet was held successive changes in input parameters and graphs were plotted some results.

Keywords: boiler, combustion, stoichiometry, pollutants

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Gráfico da Oferta Mundial de Energia por Fonte em 2007 (Fonte BEN - 2010) 22

Figura 2 - Gráfico da Oferta Mundial de Energia por Fonte em 1973 (Fonte BEN - 2010) 23

Figura 3 - Gráfico da Oferta Interna de Energia (BEN - 2010) 24

Figura 4 - Gráfico da Evolução da Demanda de Energia por Fontes Renováveis e Não Renováveis em Minas Gerais (CEMIG - 2009) 25

Figura 5 - Gráfico da Demanda de Energia por Fonte em Minas Gerais em 2008 (Cemig 2009) 25

Figura 6 - Gráfico da Demanda de Energia por Setor em Minas Gerais em 2008 (Cemig 2009) 26

Figura 7 - Esquema da análise energética do processo de combustão (Lora, 2000) 51

Figura 8 - Perdas de calor em caldeiras (Lora, 2000) 52

Figura 9 - Esquema básico de uma caldeira flamotubular (Bega, 2003) 69

Figura 10 - Caldeira flamotubular típica (Bega, 2003) 69

Figura 11 - Caldeira Aquotubular Típica (Bega, 2003) 71

Figura 12 - Circulação em caldeira aquotubular (Bega, 2003) 72

Figura 13 - Caldeira utilizando superaquecedor, economizador e pré-aquecedor (Bega, 2003) 73

Figura 14 - Fontes de poluentes atmosféricos (Signoretti, 2008) 90

Figura 15 - Câmara de Sedimentação Gravitacional (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 100

Figura 16 - Ciclone (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 101

Figura 17 - Multiciclone (Lisboa e Schirmer, 2007) 102

Figura 18 - Lavador de gases tipo Spray (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 104

Figura 19 - Filtro tipo manga (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 107

Figura 20 - Filtro tipo envelope (Lisboa e Schirmer, 2007) 107

Figura 21 - Precipitador eletrostático (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 109

Figura 22 - Técnicas de redução das emissões de enxofre aplicadas a uma planta Industrial. (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 111

Figura 23 - Combustor de leito fluidizado (Carvalho Júnior e Lacava, 2003) 113

Figura 24 - Emissão de poluentes na combustão (Pinheiro e Valle, 1995) 116

Figura 25 - Gráfico de ajuste k_1 121

Figura 26 - Gráfico de ajuste k_2 122

Figura 27 - Gráfico de ajuste de k_3 123

Figura 28 - Gráfico do ajuste de k_4 124

Figura 29 - Características Técnicas Nominais para caldeiras AAlborg 127

Figura 30 - Volume de ar para combustão para diversos combustíveis 127

Figura 31 - Fatores de Emissão por combustível 128

Figura 32 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de óleo combustível 128

Figura 33 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de bagaço de cana-de-açucar 129

Figura 34 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de derivados de madeira 129

Figura 35 - Gráfico do % de excesso de ar em função do % de O_2 nos gases de exaustão para queima da lenha 130

Figura 36 - Gráfico da Temperatura adiabática de chama em função percentual de O_2 para queima da lenha 131

Figura 37 - Gráfico da concentração de CO em função da temperatura e percentual de O2 para queima da lenha 133

Figura 38 - Gráfico da concentração de NOx em função da temperatura e percentual de O2133

Figura 39 - Gráfico da emissão de CO em relação à temperatura adiabática de chama 134

Figura 40 - Gráfico da emissão de CO em relação à temperatura adiabática de chama 134

Figura 41 - Gráfico da concentração de SO_2 em função da temperatura e do combustível ... 135

Figura 42 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,7 Tad 137

Figura 43 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,8 Tad 138

Figura 44 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,9 Tad 139

Figura 45 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à Tad 140

Figura 46 - Gráfico das perdas de energia em função do % O2 nos gases..... 141

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Evolução da Oferta Interna de Energia por fonte (BEN-2010) [103 tep] 23

Tabela 2 - Evolução da Oferta Interna de Energia por Fonte (BEN – 2010) [%] 23

Tabela 3 - Classificação dos combustíveis segundo a origem (Teixeira e Lora, 2004) 41

Tabela 4 - Classificação dos combustíveis segundo o estado físico (Teixeira e Lora, 2004) .. 41

Tabela 5 - Conversões da composição elementar de uma base para outra 44

Tabela 6 - Poder calorífico de alguns gases (Teixeira e Lora, 2004) 47

Tabela 7 - Valores Usuais do coeficiente de excesso de ar (Considine, 1977) 55

Tabela 8 - Principais poluentes atmosféricos, origens e consequências (Mota, 1997) 88

Tabela 9 - Principais fontes de poluição atmosférica (Monteiro Júnior - 2008) 91

Tabela 10 - Concentração média de poluentes no ar limpo e contaminado (Lora e Teixeira, 2001) 92

Tabela 11 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA 003/90) 94

Tabela 12 - Padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo (Derisio, 1992) 94

Tabela 13 - Padrões de qualidade do ar adotados pela EPA (CETESB, 2010) 95

Tabela 14 - Valores de referência adotados pela União Européia (CETESB, 2010) 96

Tabela 15 - Limites máximos da concentração de poluentes no ar recomendados pela OMS (CETESB, 2010) 97

Tabela 16 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90) 97

Tabela 17 - Eficiência dos sistemas de controle de MP em função do tamanho das partículas (Lora, 2002) 99

Tabela 18 - Princípios físicos dos sistemas de controle de particulados (USArmy, 2003c) 99

Tabela 19 - Classificação dos métodos de controle das emissões de NOx (Lora, 2002) 114

Tabela 20 - Cálculo da constante de equilíbrio 1 (k1) 120

Tabela 21 - Cálculo da constante de equilíbrio 2 (k2) 121

Tabela 22 - Cálculo da constante de equilíbrio 3 (k3) 123

Tabela 23 - Cálculo da constante de equilírio 4 (k4) 124

Tabela 24 - Composição elementar combustíveis 135

Lista de Abreviaturas e Siglas

BEN - Balanço Energético Nacional

tep - tonelada equivalente de petróleo

CEMIG - Companhia Energética de Minas Gerais

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

CFB - Leito Fluidizado Circulante

BFB - Leito Fluidizado Borbulhante

SO_2 - Dióxido de Enxofre

NO - Monóxido de Nitrogênio

CO - Monóxido de Carbono

NOx - Óxidos de Nitrogênio

CO_2 - Dióxido de Carbono

NO_2 - Dióxido de Nitrogênio

BPF - Baixo Ponto de Fluidez

HU/UFMS - Hospital Universitário da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

N_2O - Óxido Nitroso

HCl -

O_2 - Oxigênio

CCT - Tecnologia do Carvão Limpo

C - Carbono

H - Hidrogênio

N - Nitrogênio

S - Enxofre

O - Oxigênio

H_2O - Água

N_2 - Nitrogênio

O_2 - Oxigênio

GNL - Gás Natural Liquefeito

ASTM - American Society for Testing and Materials

PCS - Poder Calorífico Superior

PCI - Poder Calorífico Inferior

kg - Quilograma

kJ - quilojoules

kcal - quilocalorias

m^3 - metro cúbico

MJ - Megajoule

Atm - atmosfera

K - Kelvin

kPa - quilopascal

ton – toneladas

Comb. - combustível

°C - graus Celsius

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

MP - Material Particulado

µm - micronmetros

VOC's - Compostos Orgânicos Voláteis

HC - Hidrocarbonetos

ppm - partes por milhão

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

MGA - Média Geométrica Anual

MAA - Média Aritmética Anual

EPA - Agência de Proteção Ambiental

OMS - Organização Mundial da Saúde

HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

BaP - Benzo(a) Pireno

MMT - Média Móvel Trimestral

MAT - Média Aritmética Trimestral

SNCR - Redução Seletiva Não Catalítica

SCR - Redução seletiva catalítica

kgf - quilograma força

cm – centímetro

PAN - peroxiacetil nitrato

Tad - Temperatura adiabática de chama

mg - miligrama

Nm^3 - normal metro cúbico

Φ - razão de equivalência

$(A/F)_{stoic}$ - razão ar combustível estequiométrica

(A/F) - razão ar combustível real

$(F/A)_{stoic}$ - razão combustível ar estequiométrica

(F/A) - razão combustível ar real

MWi - massa molecular do elemento i

MWmix - massa molecular da mistura

x_i - fração molar do elemento i

Y_i - fração mássica do elemento i

Σ - somatório

H - entalpia

h - entalpia específica

q_d - energia disponível na câmara de combustão

c_p - calor específico

T_{ref} - Temperatura de referência

Sumário

Dedicatória 5

Agradecimentos 6

Resumo 7

Palavras-chave: caldeira, combustão, estequiometria, poluentes 7

ABSTRACT 8

Lista de Tabelas 12

Lista de Abreviaturas e Siglas 14

Capítulo 1 - Considerações Iniciais 21

1.1 - Introdução 21

1.2 - Estrutura do Trabalho 28

1.3 - Revisão da Literatura 29

1.4 - Objetivo 35

Capítulo 2 - Fundamentos da Combustão 37

2.1 - Primeira lei da termodinâmica 37

2.2 - Misturas de gases ideais 38

2.3 - Combustíveis 40

2.3.1 - Composição química elementar 41

2.3.2 - Composição química imediata 42

2.3.3 - Tipos de base da composição elementar e imediata 42

2.4 - Entalpia absoluta e entalpia de formação 44

2.5 - Entalpia de combustão e poderes caloríficos 45

2.6 - Combustão 48

2.7 - Estequiometria 52

2.8 - Temperatura Adiabática de Chama 56

2.9 - Equilíbrio Químico 57

2.10 - Critério de Equilíbrio Químico 58

2.11 - Produtos de Combustão 61

Capítulo 3 - Caldeiras 63

3.1 - Caldeiras Flamotubular 68

3.2 - Caldeiras Aquotubulares 71

3.3 - Balanço térmico de caldeiras 74

3.4 - Tiragem 78

Capítulo 4 - Poluentes atmosféricos e seu controle 81

4.1 - Poluente Primário 83

4.2 - Poluente Secundário 84

4.3 - Poluentes primários e secundários e seus efeitos 84

4.3.1 - Material particulado (MP) 84

4.3.2 - Dióxido de Enxofre (SO_2) 84

4.3.3 - Trióxido de Enxofre (SO_3) 85

4.3.4 - Monóxido de carbono (CO) 85

4.3.5 - Dióxido de Carbono (CO_2) 86

4.3.6 - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's) 86

4.3.7 - Hidrocarbonetos (HC) 86

4.3.8 - Dióxido de Nitrogênio (NO_2) 86

4.3.9 - Ozônio (O_3) 87

4.4 - Fontes de Poluição 89

4.5 - Padrões de Qualidade do Ar 91

4.6 - Tecnologias para controle da poluição 98

4.6.1 - Material particulado (MP).....98

4.6.2 - Dióxido de Enxofre (SO_2).....110

4.6.3 - Óxidos de Nitrogênio (NO_x).....113

4.6.4 - Monóxido de Carbono (CO).....115

4.6.5 - Carbonos Orgânicos Voláteis (VOC's).....116

Capítulo 5 - Metodologia 118

5.1 - Equações Utilizadas para o balanço estequiométrico..... 118

Capítulo 6 - Resultados e discussão 130

6.1 - Influência do percentual de oxigênio nos gases de exaustão no excesso de ar e temperatura de chama 130

6.2 - Variação da concentração de poluentes em função do percentual oxigênio nos gases de exaustão..... 131

6.3 - Balanço térmico da caldeira em função do percentual de excesso de ar..... 140

Capítulo 7 - Conclusões e Recomendações 142

Referências Bibliográficas: 145

Capítulo 1 - Considerações Iniciais

1.1 - Introdução

Desde os primórdios, o fogo despertou o interesse do homem. Na pré-história, através do simples atrito entre pedras e madeiras, o homem passou a dominar o fogo. O fogo que outrora causava medo passou a ser utilizado em benefício da humanidade. Posteriormente, com o aprimoramento dos conhecimentos sobre a combustão, o homem aprendeu a fundir metais e a produzir ferramentas mais sofisticadas. Tal aprimoramento proporcionou a invenção de diversas máquinas culminando com a revolução industrial no século XVIII.

O desenvolvimento sustentável de uma nação, com melhoria de suas condições sociais, econômicas e ambientais é altamente dependente da disponibilidade e oferta de energia. Pela figura 1 observa-se que o processo de combustão é responsável por mais de 85% da energia utilizada pelo homem. Este processo permeia quase todos os setores de uma sociedade, em qualquer parte do mundo, independentemente do grau de desenvolvimento. Por isso mesmo a combustão é um processo estratégico para a economia dos países. No caso do Brasil, estima-se que 80% da energia utilizada no país sejam oriundas da queima de derivados do petróleo, gás natural, carvão mineral, lenha, carvão vegetal e resíduos agroindustriais, ou seja, por processos de combustão. A combustão tem enorme impacto na agricultura, no setor industrial, nos transportes e na geração de energia elétrica; portanto, no próprio desenvolvimento.

O Balanço Energético Nacional (BEN) de 2010 mostra que a oferta mundial de energia em 2007 de 12029 x 10^6 tep foi aproximadamente o dobro da oferta mundial em 1973 que foi de 6115 x 10^6 tep. As figuras 1 e 2 apresentam a oferta mundial de energia por fonte para estes dois anos. Através destas figuras pode-se notar a variação em porcentagem de algumas fontes, como o caso do gás natural e da energia nuclear que tiveram aumento de 4,9 e

5,0% respectivamente e também o petróleo que sofreu uma queda significativa de 46,1% para 34,0%.

No caso do Brasil, pode-se concluir através da Tabela 1 (Evolução da Oferta Interna de Energia por Fonte) tomando como referência os anos de 1970 e 2008 que a oferta de energia aumentou quase quatro vezes mais. No ano de 1973 a oferta de energia no Brasil era de aproximadamente 0,001% da oferta mundial. Já para o ano de 2007 este número subiu para próximo de 0,002%. Já pela Tabela 2 observa-se a evolução da oferta interna de energia por fonte em porcentagem entre os anos de 1940 até 2009. No Brasil há uma queda acentuada na oferta de lenha variando de 83,3% em 1940 para 10,1% em 2009. Já em contrapartida observa-se a variação em sentido oposto na oferta de petróleo, gás natural e derivados aumentando de 6,4% em 1940 para 46,6% em 2009. Há também um aumento bem significativo na oferta de energia hidráulica e nos produtos da cana.

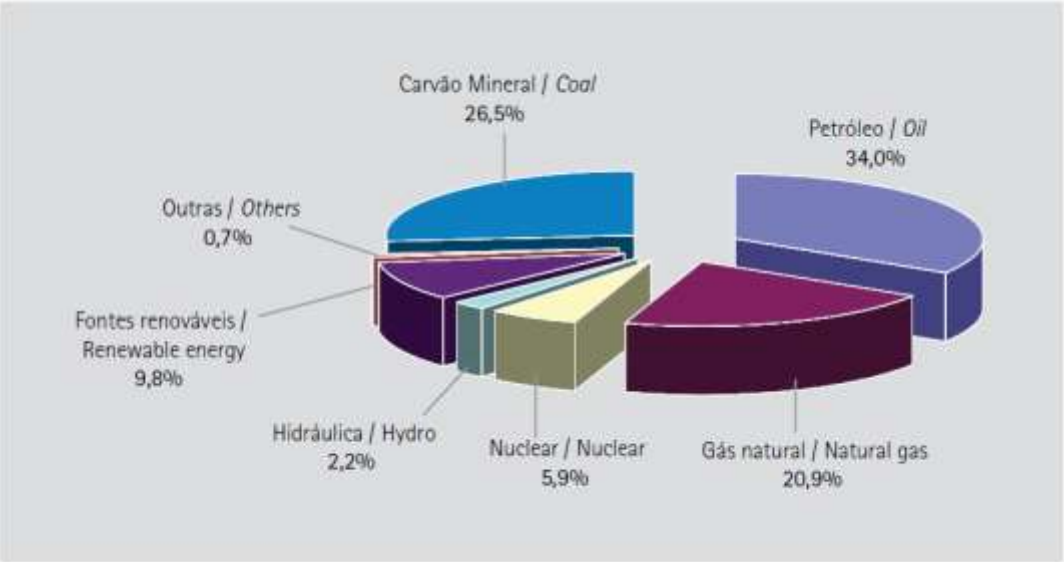

Figura 1 - Gráfico da Oferta Mundial de Energia por Fonte em 2007 (Fonte BEN - 2010)

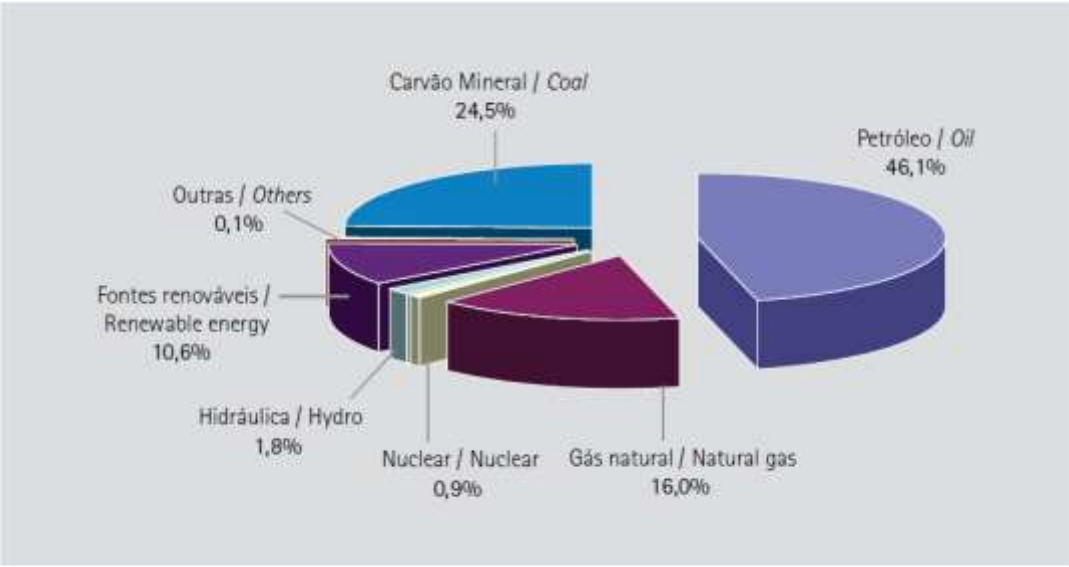

Figura 2 - Gráfico da Oferta Mundial de Energia por Fonte em 1973 (Fonte BEN - 2010)

Tabela 1 - Evolução da Oferta Interna de Energia por fonte (BEN-2010) Unidade: 10^3 tep

Fontes	**1940**	**1950**	**1960**	**1970**	**1980**	**1990**	**2000**	**2005**	**2008**	**2009**
Petróleo, Gás Natural e Deriv.	1.522	4.280	12.668	25.420	56.485	62.085	96.999	105.079	118.344	113.567
Carvão Mineral e Derivados	1.520	1.583	1.412	2.437	5.902	9.615	13.571	13.721	14.562	11.572
Hidráulica e Eletricidade	352	536	1.580	3.420	11.063	20.051	29.980	32.379	35.412	37.064
Lenha e Carvão Vegetal	19.795	25.987	31.431	31.852	31.083	28.537	23.060	28.468	29.268	24.610
Produtos da Cana	563	892	2.131	3.593	9.217	18.988	20.761	30.147	42.866	44.447
Outras[1]				223	1.010	2.724	6.245	8.869	12.185	12.670
Total	**23.752**	**33.278**	**49.222**	**66.945**	**114.761**	**142.000**	**190.615**	**218.663**	**252.638**	**243.930**

1: Inclui Outras Fontes Primárias Renováveis e Urânio

Tabela 2 - Evolução da Oferta Interna de Energia por Fonte (BEN - 2010) %

Fontes	**1940**	**1950**	**1960**	**1970**	**1980**	**1990**	**2000**	**2005**	**2008**	**2009**
Petróleo, Gás Natural e Deriv.	6,4	12,9	25,7	38,0	49,2	43,7	50,9	48,1	46,8	46,6
Carvão Mineral e Derivados	6,4	4,8	2,9	3,6	5,1	6,8	7,1	6,3	5,8	4,7
Hidráulica e Eletricidade	1,5	1,6	3,2	5,1	9,6	14,1	15,7	14,8	14,0	15,2
Lenha e Carvão Vegetal	83,3	78,1	63,9	47,6	27,1	20,1	12,1	13,0	11,6	10,1
Produtos da Cana	2,4	2,7	4,3	5,4	8,0	13,4	10,9	13,8	17,0	18,2
Outras[1]				0,3	0,9	1,9	3,3	4,1	4,8	5,2
Total	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**

1: Inclui Outras Fontes Primárias Renováveis e Urânio

Pela tabela 1 pode-se observar também o aumento progressivo na produção total de energia primária no Brasil. Nas fontes não renováveis há aumentos consecutivos em todos os anos apresentados, exceto de 2008 para 2009 que há uma ligeira queda na oferta. Nas fontes de energia renováveis também se pode observar um incremento ano a ano na oferta, exceto na Lenha e Carvão Vegetal que sofre queda consecutiva em alguns anos. Na figura 3, tem-se a confirmação que a demanda por energia apresenta-se em constante ascensão no Brasil e no mundo, seja pelo crescimento acelerado dos países em desenvolvimento e seus bilhões de habitantes, seja pela mudança de hábitos que as tecnologias modernas têm proporcionado às populações dos países desenvolvidos. Daí pode-se notar a necessidade de estudos e desenvolvimento de técnicas mais eficientes para a queima dos combustíveis para que haja um melhor aproveitamento da energia proveniente dos mesmos e também a mitigação das agressões ao meio ambiente.

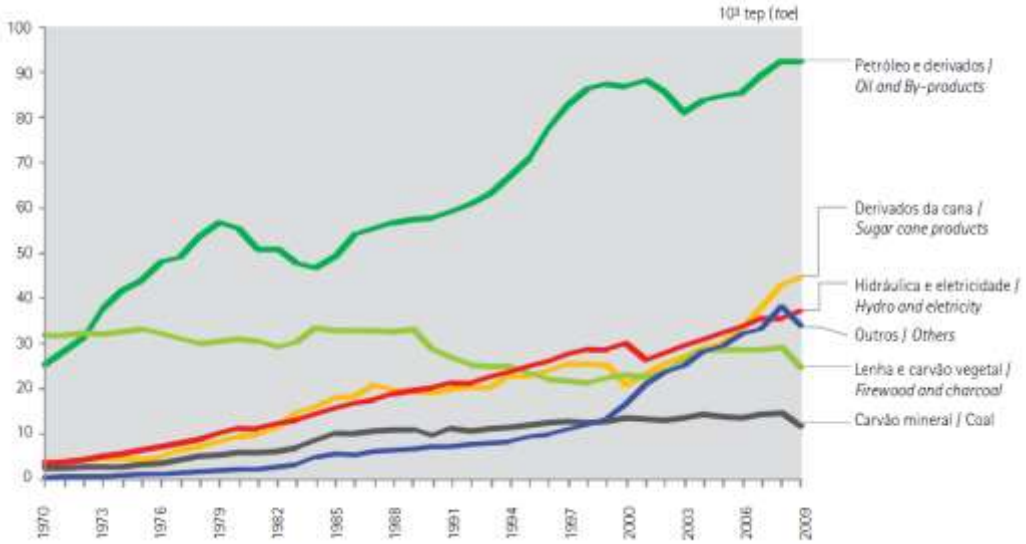

Figura 3 - Gráfico da Oferta Interna de Energia (BEN - 2010)

Na figura 4, dados apresentados por CEMIG (2009) mostram a Evolução da Demanda de Energia por Fontes Renováveis e Não Renováveis em Minas Gerais. A demanda total de energia em Minas Gerais, em 2008, alcançou 34,4 milhões de tep, valor equivalente a 13,5% da demanda total de energia no Brasil. No período 1978-2008, a demanda cresceu, no Estado,

a uma taxa média de 2,65% ao ano, e a variação ocorrida no Brasil foi de 2,97% para o mesmo período.

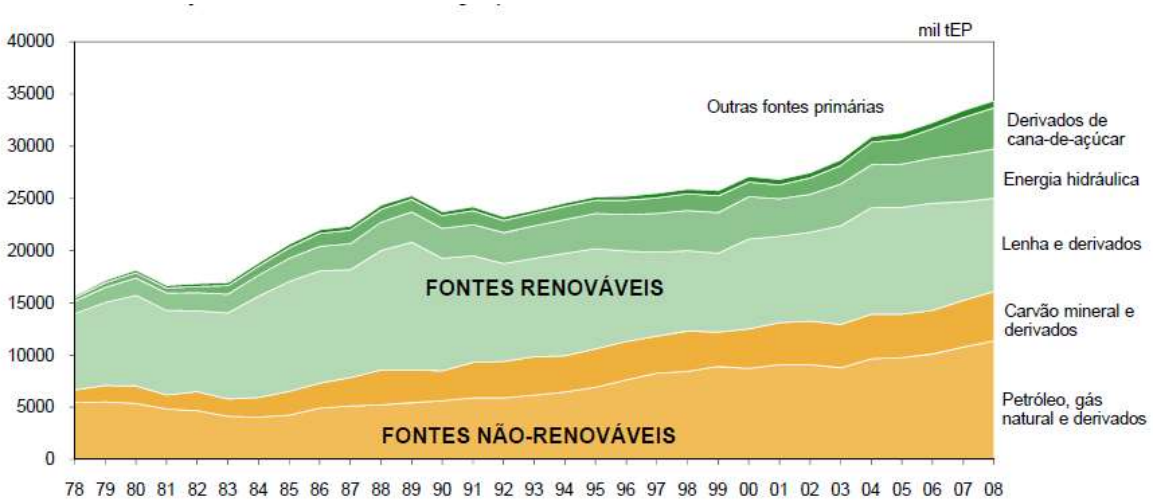

Figura 4 - Gráfico da Evolução da Demanda de Energia por Fontes Renováveis e Não Renováveis em Minas Gerais (CEMIG - 2009)

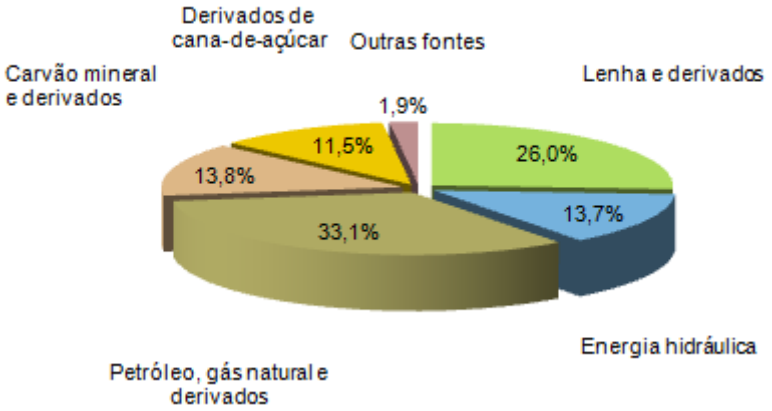

Figura 5 - Gráfico da Demanda de Energia por Fonte em Minas Gerais em 2008 (Cemig 2009)

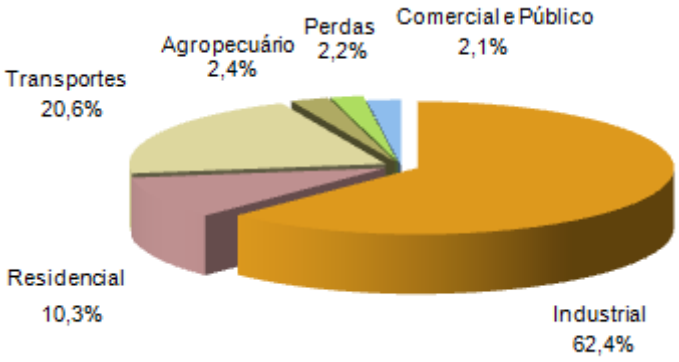

Figura 6 - Gráfico da Demanda de Energia por Setor em Minas Gerais em 2008 (Cemig 2009)

Pela figura 5 pode-se notar que petróleo, derivados e gás natural apresentam a maior participação na demanda total de energia do Estado em 2008, correspondendo a 33,1% do total. Em segundo lugar, encontram-se a lenha e seus derivados, que representam 26,0%. O carvão mineral e seus derivados comparecem com 13,8%, a energia hidráulica com 13,7%, derivados da cana-de-açúcar e demais fontes participam com 11,5 e 1,9%, respectivamente.

Já na figura 6 nota-se que o setor Industrial apresenta a maior demanda de energia do Estado, 21.424 mil tep, que representa 62,4% do total, com crescimento de 2,4% em relação a 2007. A demanda de lenha e derivados representa 31,4% do total da indústria, seguida pelo carvão mineral e seus derivados com 22,1%, petróleo, derivados e gás natural, 17,8%, derivados de cana-de-açúcar 13,8%, e energia hidráulica e outras fontes, com respectivamente, 12,0% e 2,9%.

Lenha, carvão mineral e seus derivados representam, juntos, 53,5% da demanda total do setor Industrial do Estado. Isso se deve, principalmente, à representatividade das siderurgias, no cenário mineiro, grandes consumidoras de carvão vegetal e coque de carvão mineral.

O setor Transportes ocupa a segunda posição em demanda de energia do Estado, sendo que, em 2008, a sua demanda, de 7.094 mil tep, representa 20,6% da demanda total. Nesse

setor, derivados de petróleo e gás natural, não-renováveis, representaram 86,0% do total. Em virtude dos impactos ambientais provocados pela queima de combustíveis fósseis e da dependência externa do petróleo, verifica-se a necessidade de formulação de políticas que incentivem maior eficiência energética, além da elevação da participação de combustíveis renováveis no setor.

O setor Residencial possui a terceira maior demanda de energia do Estado, 3.553 mil tep, que representa 10,3% do total, mantendo-se aproximadamente constante em relação a 2007. O principal energético demandado nesse setor é a lenha e seus derivados com 57,0% do total, seguido pelo petróleo e derivados com 23,7% e energia hidráulica, 18,3%. Cabe ressaltar que, em termos de energia útil, a lenha possui um equivalente energético aproximadamente oito vezes menor que o GLP.

O setor Agropecuário, em 2008, apresenta demanda de 832 mil tep, que representa 2,4% do total, com crescimento de 10,2% em relação ao ano anterior. Nesse setor, as fontes energéticas mais representativas foram petróleo, seus derivados e gás natural, com 69,9%, seguidos por energia hidráulica com 24,9%, lenha e derivados com 5,2%.

A ciência da combustão tem se tornado cada vez mais importante no século XXI devido ao crescente consumo de energia, aliado a necessidade do uso racional dos recursos energéticos. O aumento da demanda de energia decorre, principalmente, do crescimento populacional humano e da industrialização.

Apesar da indiscutível importância da combustão para a sociedade atual, também são notórios os riscos e destruições ao meio ambiente, decorrentes dos processos de combustão. Queimadas, esgotamento de recursos naturais, aquecimento global, degradação dos solos, poluição do ar e prejuízos a saúde pública são alguns dos malefícios que podem ser relacionados a processos de combustão.

Atualmente o uso em demasia de combustíveis fósseis, que levaram séculos para se formar, tem acarretado danos inegáveis à atmosfera e ao balanço térmico do planeta. Sendo assim, o grande desafio para a ciência da combustão é desenvolver meios, sistemas e equipamentos energeticamente mais eficientes, com baixo consumo de combustível, baixo custo, baixa emissão de poluentes e mais seguros.

1.2 - Estrutura do Trabalho

No capítulo 1 - Introdução é feito um breve comentário da situação energética do Brasil e do mundo. É apresentado um histórico da oferta energética por for fontes renováveis e não renováveis no Brasil e no mundo e também feito um comparativo da quantidade ofertada no Brasil em relação à quantidade do mundo. Na sequência é apresentada a evolução da demanda de energia para o estado de Minas Gerais e também a demanda por setor de consumo. Então é feito uma breve revisão da literatura onde são apresentados alguns trabalhos pertinentes ao tema abordado. Por fim são traçados os objetivos a serem alcançados com o presente trabalho.

No capítulo 2 - Fundamentos da Combustão é apresentado uma revisão teórica com respeito à combustão. Neste capítulo buscou-se elencar temas importantes para embasamento do trabalho, tais como: Primeira lei da Termodinâmica, Mistura de gases ideais, Combustíveis, Entalpia absoluta e entalpia de formação, Entalpia de combustão e poderes caloríficos, Combustão, Estequiometria, Temperatura adiabática de chama, Equilíbrio químico, Critério de equilíbrio químico e Produtos da combustão.

No capítulo 3 - Caldeiras define-se o que é uma caldeira ou gerador de vapor e também é apresentado algumas aplicações para o vapor gerado pelas caldeiras. A seguir é definido o que é caldeira flamotubular e aquatubular, suas peculiaridades, diferenças e

aplicações. Apresenta-se também uma metodologia de cálculo para o balanço térmico de caldeiras e também para cálculo de tiragem dos gases de exaustão.

No capítulo 4 - Poluentes atmosféricos e seu controle é apresentado a definição de poluente, poluente primário e secundário e mostra os vários tipos de poluentes emitidos por uma instalação de geração de vapor e seu efeito sobre a saúde humana. São apresentados também alguns padrões de qualidade do ar e também padrões para emissão destes poluentes. As fontes de emissão de poluentes e os métodos para controle de cada poluente são apresentados em seguida.

No capítulo 5 - Metodologia é mostrado as equações que foram utilizadas para construção do modelo de balanço de combustão e também as condições que serão utilizadas como dados de entrada da instalação de vapor, tais como: consumo de combustível, temperatura do ar de combustão e do combustível, combustível utilizado, composição do combustível, pressão e temperatura do vapor produzido pela instalação, pressão no interior da fornalha, temperatura da chama, etc.

No capítulo 6 - Resultados e discussão são apresentados alguns gráficos levantados com o modelo e feito algumas considerações sobre cada um deles.

No capítulo 7 - Conclusões e recomendações são apresentadas as conclusões obtidas com o presente trabalho e também algumas recomendações para trabalhos futuros.

1.3 - Revisão da Literatura

As reações de combustão estão presentes em muitos processos industriais de manufatura de produtos e também na geração de energia seja ela elétrica, mecânica ou térmica. Em muitos processos industriais tais como secagem de materiais cerâmicos, moldagem de polímeros, fundição de metais, tratamentos térmicos de peças metálicas,

produção e moldagem de vidro, manufatura de alimentos, etc., existe a queima de algum tipo de combustível. Em processos de geração de vapor, produção de energia elétrica (simples ou combinada), climatização de ambientes, dentre outros, a reação química de oxidação de uma determinada substância está presente. Visto ser grande a aplicação da combustão e não ser objetivo do presente trabalho mencionar todas as tecnologias de combustão, neste tópico faz-se uma breve revisão de alguns trabalhos desenvolvidos na área para geração de vapor na indústria.

Santos (1981) estudou a combustão em leito fluidizado para vários combustíveis. Em seu trabalho, desenvolveu testes de combustão com carvão mineral, carvão ativado, carvão vegetal siderúrgico, cavaco de madeira, sabugo de milho, serragem, casca de arroz e bagaço de cana. Para estes testes construiu e operou dois reatores de leito fluidizado. Discutiu-se a maneira pela qual as diversas propriedades dos diferentes combustíveis influenciaram no desempenho de um combustor de leito fluidizado. Verificou também que a queima de partículas grandes de combustíveis vegetais, como sabugos, ocorre com surpreendente facilidade, indicando esses combustíveis como de boa qualidade para a queima em queimadores de leito fluidizado.

Santos (1991) estudou os mecanismos da queima de combustíveis vegetais em leito fluidizado borbulhante. Desenvolveu um estudo experimental da distribuição de massa do combustível vegetal dentro do leito, utilizando para tanto um leito bidimensional transparente, sendo o combustível vegetal simulado por blocos cilíndricos de madeira com diferentes densidades e tamanhos. Estudou os fatores que determinam a taxa de queima do carbono fixo dos combustíveis vegetais. Analisou o efeito das condições de operação do leito fluidizado borbulhante, como temperatura do leito, velocidade superficial do gás, concentração de oxigênio e granulometria dos inertes. Neste trabalho abordou também o efeito das características físico-químicas dos diferentes combustíveis sobre a taxa de queima.

Rashidi (1997) descreveu um método de cálculo da composição de equilíbrio nos produtos de combustão. Em seu trabalho ele utiliza três métodos de solução para determinar a composição dos produtos de combustão. Primeiramente utilizou o método das substituições sucessivas, depois utilizou o método de Newton-Raphson e por último utilizou os dois métodos combinados. Para isto utilizou o balanço estequiométrico para determinar as primeiras equações de combustão e as demais utilizou o equilíbrio químico que é a condição em que a reação química produz e remove cada espécie a taxas iguais.

Lundqvist (1999) apresentou três casos diferentes de queima de combustíveis não convencionais em caldeiras de leito fluidizado. Discutiu a tecnologia aplicada, o combustível, a experiência operacional e algumas lições aprendidas. No primeiro caso apresentou a queima de resíduos de papel, carvão e pneus em uma caldeira CFB. No segundo caso apresentou a combustão de palha e carvão em uma caldeira CFB. Já no último caso apresentou a queima de resíduos de oliva em uma caldeira BFB.

Ribeiro (2002) estudou a influência do tipo de carvão e condições de operação no processo de combustão, através do desenvolvimento de um modelo de gerenciamento da combustão, para o qual foi desenvolvido um software específico. Também realizou testes experimentais em uma usina termelétrica a carvão pulverizado. Estudou as emissões dos poluentes SO_2 e NO como uma função da composição do carvão e realizou experimentos onde variou individualmente o coeficiente de excesso de ar analisando assim a influência desta variável nas emissões de CO e NO e a presença de carbono nas cinzas. Constatou através da análise dos gases de combustão, que a emissão de SO_2 é diretamente proporcional ao teor de enxofre do carvão. Nos testes experimentais, observou que o excesso de ar exerce uma pequena influência na formação do NO total proveniente da combustão de carvão, sendo que um aumento desta variável diminui a emissão do NO. Em relação à emissão de CO, constatou que houve uma formação significativa deste poluente quando se utilizou um

excesso de ar abaixo de 25% e a presença de carbono não queimado na cinza leve também foi diretamente influenciada pelo controle do excesso de ar.

Farias Júnior (2004) estudou a modelagem dinâmica de um combustor de gás natural em leito fluidizado. Realizou simulações para o caso de leito de partículas inertes através de diferentes modelos matemáticos para o combustor. Empregou modelos baseados na teoria das duas fases e um modelo baseado na teoria fluidodinâmica da fluidização na simulação do comportamento do sistema. O sistema foi considerado isotérmico e os balanços de massa e momento permitiram boa predição dos perfis de composição dos gases ao longo do leito. Através de perturbações aplicadas à entrada do sistema foi verificada a resposta dinâmica do processo. A importância do estudo desta tecnologia se justificou pelos baixos níveis de produção de NOx em sistemas de leito fluidizado.

Okano (2004) avaliou as concentrações de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), óxido de nitrogênio NO_X e o nível de ruído produzido por uma caldeira flamotubular horizontal com retorno de chama a óleo combustível BPF 2A do Hospital Universitário da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul antes de depois de a mesma ser reformada. O vapor saturado produzido pela caldeira do HU/UFMS atende a limpeza (lavanderia), nutrição (cozinha) e esterilização de equipamentos cirúrgicos (assepsia) do hospital. Compararam-se os dados obtidos antes e após a reforma da caldeira, e estes dados foram confrontados com a legislação pertinente para avaliar a qualidade do ar. Okano (2004) constatou que após a reforma da caldeira as concentrações de CO, CO_2, NO_2 e o nível de ruído da caldeira diminuíram, porém o de NO, NOx e a temperatura de combustão do óleo combustível aumentaram.

Abelha (2005) visou a determinação das condições de operação que poderiam trazer efeitos benéficos na eliminação dos resíduos e na utilização de biomassa para geração de energia, de uma forma ambientalmente aceitável, utilizando a tecnologia de leito fluidizado.

Segundo ele os sistemas de combustão em leito fluidizado são particularmente apropriados para a co-combustão devido à sua versatilidade quanto ao combustível utilizado. Este trabalho teve ainda como objetivo a determinação das condições de sinergia para minimização das emissões de alguns dos principais poluentes gasosos, nomeadamente CO, NO_X, N_2O, SO_2, HCl e mercúrio.

Castro (2005) apresentou uma análise experimental e teórico-numérica das características de combustão de madeiras brasileiras: pinho (Pinus elliot), ipê branco (Tabebuia roseo-alba), embaúba (Cecropia pachystachya) e eucalipto (Eucalyptus citriodora). Apresentou medidas de todas as fases de queima para amostras selecionadas das diversas madeiras. Testou cilindros e placas de madeira para fluxos de calor especificados em calorímetros cilíndricos e cônicos. São analisados os efeitos da orientação das fibras sobre a queima de placas planas em calorímetro cônico. Determinou a evolução das massas, as taxas de consumo, as taxas de consumo percentual instantâneo, tempos de ignição, tempos de fim de pirólise ou de fim da chama, emissões de gases (CO, CO_2, NO), concentrações de O_2 e temperaturas de exaustão para amostras cilíndricas das quatro espécies com diferentes teores de umidade e para amostras planas de pinho secas. Apresentou um modelo teórico-numérico simplificado e os resultados dele foram comparados a alguns dados experimentais.

Corá (2005) em seu trabalho descreveu as principais tecnologias para combustão do carvão e para o controle dos principais poluentes gerados pela mesma, as quais fazem parte do programa denominado de Tecnologia do Carvão Limpo (CCT), desenvolvido e aplicado pelos países que mais utilizam o carvão como combustível. Buscou a obtenção de conclusões sobre as tecnologias usadas atualmente, e também sobre tecnologias em estágios de pesquisa e desenvolvimento. No final do trabalho ele apresentou um exemplo de cálculo para comprovar a eficiência de uma das tecnologias com relação à emissão de poluentes.

Santos (2005) desenvolveu um modelo matemático para a combustão de partícula isolada de biomassa. Este modelo foi desenvolvido para se predizer tempos de queima, temperatura, reatividade da partícula bem como outros parâmetros importantes do processo, verificados na queima de sólidos. O modelo prediz a taxa de consumo da partícula para diferentes tamanhos de partícula e condições do ambiente. O modelo, adicionalmente, foi capaz de predizer a secagem da partícula e possível superposição das fases de volatilização e queima heterogênea, antes da ignição na fase gasosa. O modelo não trata da formação de cinza. Realizou um estudo paramétrico visando uma melhor compreensão da influência do tamanho da partícula, da temperatura e da composição do gás oxidante sob o processo de combustão. Observou que partículas grandes têm a queima controlada pela difusão do oxidante na camada limite enquanto as menores, em temperaturas elevadas, têm como fator limitante da queima a cinética das reações heterogêneas. A volatilização e a queima do sólido, por reações heterogêneas, acontecem simultaneamente na queima de partículas de diâmetros menores.

Macedo (2006) apresentou um estudo térmico e análise de emissões para a queima do lodo primário da estação de tratamento de efluentes da fabricação de papel e celulose diretamente em uma caldeira de biomassa à grelha. Além disso, mostrou outras tecnologias para queima de resíduo e controle de emissões de poluentes. Através do estudo térmico e da coleta de dados reais de trabalho da caldeira, obteve dados de eficiência para operação real da caldeira e uma projeção para queima do resíduo em vários cenários de queima. Desenvolveu um estudo de caso para a caldeira de biomassa da indústria Suzano Papel e Celulose.

Moreira (2007) realizou pesquisa bibliográfica e de campo, tendo como foco a concentração de poluentes atmosféricos monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), e óxido de nitrogênio (NO_x) emitidos por uma caldeira flamotubular horizontal com retorno de chama a gás natural

do Hospital Universitário da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, levantados a partir de medições realizadas com a utilização de equipamento analisador de poluentes atmosféricos (Texto 350 XL) e, os níveis de ruído emitidos, medidos com a utilização de um decibelímetro. Após este levantamento das emissões, Moreira comparou os dados obtidos com os dados levantados por Okano (2004), quando a caldeira operava com óleo combustível BPF 2A, e com a legislação em vigor com o objetivo de avaliar a qualidade do ar. Verificou-se que, no interior da chaminé, a troca do combustível proporcionou uma redução significativa na concentração dos poluentes medidos, tais como: CO, passou de 46,2 ppm para 1,2 ppm (-96,10 %); CO_2 passou de 6,9 % para 5,7 % (-17,39%); NO_2 passou de 0,3 ppm para 0,1 ppm (-66,67 %) e NO_x passou de 310,5 ppm para 22,6 ppm (-92,72 %).

DeFusco et al (2010) comparou as tecnologia de combustão em leito fluidizado para queima de combustíveis renováveis. Em seu trabalho fez uma breve descrição de ambas as tecnologias (leito fluidizado borbulhante (BFB) e leito fluidizado circulante (CFB)). Além de que realizou um estudo de caso comparando as tecnologias BFB e CFB para projetos de utilização de biomassa em grande escala.

1.4 - Objetivo

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo para análise da combustão que permita avaliar a combustão de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, e que possibilite ao usuário interferir nas condições de queima e através desta interferência analisar qual a melhor condição de queima para determinado combustível.

Conhecida a composição química do combustível (%C, %H, %N, %S, %O e %H_2O) e do oxidante (%N_2 e %O_2) e as condições ambientais locais, pode-se desenvolver balanços de massa, volume e energia capazes de predizer os fluxos gerados em base mássica e

volumétrica, o excesso de ar (condições estequiométricas e reais) e o coeficiente de diluição, a temperatura adiabática de chama, o poder calorífico, a eficiência de combustão e as concentrações dos poluentes formados. A equação a seguir mostra a equação global de combustão a ser considerada.

$$\boxed{\begin{aligned} &a(YC + YH + YO + YN + YS)_{Combustível} + Z(O_2 + 3{,}76N_2)_{Ar} \Rightarrow \\ &\Rightarrow bCO_2 + cH_2O + dO_2 + eN_2 + fCO + gNO + hNO_2 + iC_xH_y + jSO_2 + mH_2 \end{aligned}} \quad (1)$$

Com os resultados em mãos da quantidade de poluentes formados podemos determinar a capacidade volumétrica dos ventiladores de tiragem forçada ou induzida, bem como a dos motores que irão acionar tais ventiladores. Com base em uma metodologia de balanço térmico de caldeira, pode-se ainda determinar as perdas com gases de exaustão, com a umidade do ar e do combustível, com a combustão do hidrogênio, com a combustão incompleta e com o carbono não queimado nas cinzas e refugos, resultando nas perdas totais da caldeira e por consequência na determinação da eficiência da caldeira.

Capítulo 2 - Fundamentos da Combustão

2.1 - Primeira lei da termodinâmica

A Termodinâmica é definida como a ciência que estuda a energia, suas formas, transformações, e suas interações com a matéria. Dada a sua generalidade, a termodinâmica é a ciência básica que serve como um ponto de partida para o estudo de muitos problemas de engenharia, como é o caso da transferência calor, que se refere a como a energia passa de um material a uma determinada temperatura para outro material a uma temperatura diferente. Uma maneira de olhar a abrangência da termodinâmica nos estudos de engenharia é examinar seus diversos campos de aplicação. Estes incluem usinas de energia (combustíveis fósseis, fissão nuclear, fusão nuclear, solar, geotérmica, entre outras), máquinas (vapor, a gasolina, diesel, turbinas a gás e de propulsão, foguetes, entre outros.), ar condicionado e refrigeração de sistemas de todos os tipos, fogões, aquecedores e equipamentos de processo químico.

Conservação da energia é o princípio fundamental da primeira lei da termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica declara que a variação total de energia de um sistema fechado de massa e identidade fixa é igual à transferência de calor para o sistema da vizinhança menos o trabalho realizado pelo sistema em sua vizinhança, ou seja, para um mudança infinitesimal de estado, tem-se:

$$dE = \partial Q - \partial W \tag{2}$$

A energia total do sistema, E, inclui a energia interna, a energia cinética e a energia potencial. A energia é uma propriedade do sistema que é independente da trajetória percorrida de um estado para outro. Em contrapartida, a transferência de calor, ∂Q e

a transferência de trabalho, ∂W, para qualquer alteração no estado do sistema depende da maneira em que o estado do sistema é alterado. A mudança no sistema de energia é descrita por um diferencial total, dE. Para uma variação finita entre dois estados, 1 e 2, tem-se:

$$ {}_1Q_2 - {}_1W_2 = \Delta E_{1-2} \tag{3} $$

Para nosso estudo de combustão o nosso interesse se focalizará nas considerações para um volume de controle, no qual o fluido atravessa a fronteira do sistema. Em regime permanente a primeira lei é expressa como:

$$ \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} = \dot{m}\left[\left(h_o - h_i\right) + \frac{1}{2}\left(v_o^2 - v_i^2\right) + g\left(z_o - z_i\right)\right] \tag{4} $$

Onde os subscritos o e i representam as saídas e entradas, respectivamente, e $\dot{m}$ o fluxo de massa.

2.2 - Misturas de gases ideais

Dois conceitos importantes e úteis para caracterizar a composição de uma mistura são a fração molar e a fração mássica. Considere uma mistura multicomponente de gases composta de N_1 moles de espécies 1, N_2 moles de espécies 2, etc. A fração molar de espécies i, x_i, é definida como a fração do número total de espécies i dividido pelo número total de moles (Turns, 2000):

$$ x_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \ldots + N_i} = \frac{N_i}{N_{tot}} \tag{5} $$

De maneira semelhante, a fração em massa de espécies i, Y_i, é a quantidade de massa de espécies i dividida pela massa total da mistura:

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m_1 + m_2 + ... + m_i} = \frac{m_i}{m_{tot}} \tag{6}$$

Observe que, pela definição, a soma de todas as frações molares e mássicas constituintes deverá ser igual a 1:

$$\sum_i x_i = 1 \tag{7}$$

$$\sum_i Y_i = 1 \tag{8}$$

Fração molar e fração mássica são facilmente convertidas de uma para outra usando o peso molecular das espécies de interesse e da mistura:

$$Y_i = \frac{x_i MW_i}{MW_{mix}} \tag{9}$$

$$x_i = \frac{Y_i MW_{mix}}{MW_i} \tag{10}$$

A massa molecular da mistura, MW_{mix}, é facilmente calculada conhecendo-se ou as frações molares ou as frações mássicas:

$$MW_{mix} = \sum_i x_i MW_i \tag{11}$$

$$MW_{mix} = \frac{1}{\sum_i (Y_i / MW_i)} \tag{12}$$

2.3 - Combustíveis

Toda substância capaz de reagir com o oxigênio e liberar energia térmica é identificada como combustível sólido, líquido ou gasoso (Bazzo, 1995). Carvalho Júnior e McQuay (2007), definem combustível como uma substância química que, quando em contato com um oxidante, pode produzir uma reação exotérmica, ou seja, uma reação que libera energia na forma de calor. Para liberação da energia térmica a mistura combustível/oxidante sofre reações químicas que ocorrem com altas velocidades. Compostos formados por carbono e hidrogênio são tipicamente considerados bons combustíveis. Contudo na maior parte das vezes, carbono e hidrogênio ocorrem acompanhados de outros elementos, como enxofre, nitrogênio e mesmo oxigênio, além de pequenas quantidades de metais como vanádio e sódio. Sob certas condições, ferro, alumínio e outros compostos podem entrar na composição de combustíveis de aplicação particular.

Para que uma dada substância seja considerada um combustível industrial é necessário que ela exista em grandes quantidades, possua baixo custo e que seja aplicável no processo industrial em consideração. Um combustível pode conter uma porção incombustível, que não fornece calor durante a combustão. Esta porção é composta de umidade e cinzas. Em carvões minerais, por exemplo, o teor de umidade varia de 1 a 50% e o teor de cinzas de 2 a 30%. O combustível será de melhor qualidade quanto menor forem seus teores de umidade e cinzas. (Carvalho Júnior e McQuay - 2007).

Os combustíveis podem ser classificados segundo a origem ou método de obtenção (Tabela 3) e estado físico (Tabela 4).

Tabela 3 - Classificação dos combustíveis segundo a origem (Teixeira e Lora, 2004)

Origem	Combustível natural	Combustíveis derivados
Fósseis	petróleo	gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, óleos diesel, combustíveis e residuais
	carvões minerais	gases manufaturados, coque
	gás natural	gás natural liquefeito (GNL)
Naturais	resíduos agroindustriais	bagaço de cana, lixívia negra, casca de arroz
	lenha	carvão vegetal, gases manufaturados, metanol
	resíduos animais	biogás
Nucleares	Urânio	U-235, U-238
	Tório	Th-232

Tabela 4 - Classificação dos combustíveis segundo o estado físico (Teixeira e Lora, 2004)

Estado físico	Combustíveis
Sólidos	carvão mineral, carvão vegetal, xisto, turfa, lenha
Líquidos	gasolina, querosene, diesel, óleos combustíveis
Gasosos	gás natural, GLP, biogás

2.3.1 - Composição química elementar

A composição química elementar de uma amostra de combustível é o conteúdo, em percentual de massa ou volume, dos elementos químicos do combustível, ou seja, carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), cinzas (A) e umidade (W). Determina-se utilizando a Norma ASTM Standard Methods for the Ultimate Analysis of Coal and Coke, D3176-74 (ASTM, 1983 apud Teixeira e Lora, 2004).

É a característica técnica mais importante do combustível, constituindo a base para a análise dos processos de combustão (cálculo do volume de ar necessário para a combustão, da quantidade de gases gerada e da sua entalpia). Determina também o poder calorífico do

combustível, além de permitir avaliar o impacto ambiental da queima de um determinado energético.

2.3.2 - Composição química imediata

A composição química imediata de uma amostra de combustível é o conteúdo, em percentual de massa ou volume, de carbono fixo (F), voláteis (V), cinzas (A) e umidade (W). Determina-se utilizando as normas ASTM Standard Methods for the Ultimate Analysis of Coal and Coke, D3172-73 e D3175-73 (ASTM, 1983 apud Teixeira e Lora, 2004).

O conhecimento da composição química imediata é importante durante o cálculo do projeto da fornalha e das quantidades de ar primário e secundário necessários em função da percentagem de voláteis. Também o teor de voláteis tem um papel importante durante a ignição e as etapas iniciais da combustão de combustíveis sólidos.

Tanto no caso da composição elementar quanto da composição imediata, deve-se determinar o teor de umidade da amostra pela secagem, antes das respectivas análises, e pode ser realizado colocando-se a amostra até atingir o peso constante em uma estufa calibrada para 105 ± 4 °C, segundo o Método ASTM D3173-73 (ASTM, 1983 apud Teixeira e Lora, 2004).

2.3.3 - Tipos de base da composição elementar e imediata

2.3.3.1 - Base de trabalho ou base úmida

É o combustível tal como se utiliza, ou seja: considera-se a umidade e o teor de cinzas que ele possui no momento da queima.

elementar: $C^t + H^t + O^t + N^t + S^t + A^t + W^t = 100\%$ (13)

imediata: $F^t + V^t + A^t + W^t = 100\%$ (14)

2.3.3.2 - Base analítica

É o combustível tal qual é analisado no laboratório, sem umidade externa (W^{ext}).

elementar: $C^a + H^a + O^a + N^a + S^a + A^a + W^a = 100\%$ (15)

imediata: $F^a + V^a + A^a + W^a = 100\%$ (16)

sendo:

$W^t = W^{ext} + W^a$ (17)

A umidade externa é aquela que a amostra perde no trajeto até o laboratório, apenas sendo exposta ao ar ambiente de menor umidade.

2.3.3.3 - Base seca

É o combustível sem umidade, após ter sido colocado em estufa. Na literatura técnica geralmente os dados de composição elementar e imediata são apresentados em base seca, para torná-los de aplicação geral independentemente da umidade.

elementar: $C^s + H^s + O^s + N^s + S^s + A^s = 100\%$ (18)

imediata: $F^s + V^s + A^s = 100\%$ (19)

2.3.3.4 - Base combustível

É o combustível sem cinzas e sem umidade, considerando apenas os principais componentes a serem oxidados. Esta base é importante para o carvão mineral, onde amostras de uma mesma jazida diferenciam-se apenas pelo teor de cinzas e umidade.

elementar: $C^c + H^c + O^c + N^c + S^c = 100\%$ (20)

imediata: $F^c + V^c = 100\%$ (21)

Tabela 5 - Conversões da composição elementar de uma base para outra

Base do combustível conhecida	**Base do combustível que se deseja obter (multiplicar vezes)**		
	de Trabalho (úmida)	**Seca**	**Combustível**
de Trabalho (úmida)	1	$\frac{100}{100 - W^t}$	$\frac{100}{100 - W^t - A^t}$
Seca	$\frac{100 - W^t}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^s}$
Combustível	$\frac{100 - W^t - A^t}{100}$	$\frac{100 - A^s}{100}$	1

2.4 - Entalpia absoluta e entalpia de formação

Em se tratando com sistemas quimicamente reagentes, o conceito de entalpias absolutas é extremamente valoroso. Para quaisquer espécies, podemos definir uma entalpia absoluta (ou padronizada) que é a soma de uma entalpia que levamos em conta a energia associada com ligações químicas, e entalpia de formação, h_f, e uma entalpia que é associada apenas com a temperatura, a variação de entalpia sensível, Δh_s. Portanto podemos escrever a entalpia molar absoluta para espécies i como;

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}^0_{f,i}(T_{ref}) + \Delta\bar{h}_{s,i}(T_{ref}) \tag{22}$$

A temperatura de estado padrão é $T_{ref} = 25°C\,(298{,}15K)$, e pressão de estado padrão, $P_{ref} = P^0 = 1\,atm\,(101{,}325\,kPa)$.

Entalpia de formação é a energia liberada ou absorvida quando o composto é formado pelos seus elementos, estando ambos a T_{ref} e p_{ref}. A entalpia de formação é normalmente determinada pela aplicação de procedimentos da termodinâmica estatística usando dados observáveis de espectroscopia. Entalpia de formação é zero para elementos em seu estado natural, no estado referência de temperatura e pressão. Por exemplo, a 25°C e 1 atm, o oxigênio existe em moléculas diatômicas, então:

$$\left(\bar{h}^{0}_{f,O_2}\right)_{298} = 0 \tag{23}$$

onde o sobrescrito 0 é usado para denotar que o valor é para a pressão de estado padrão.

2.5 - Entalpia de combustão e poderes caloríficos

Entalpia de combustão é a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes quando ocorre uma combustão completa em determinada temperatura e pressão. Isto é:

$$\bar{h}_{RP} = \sum_{P} n_s \bar{h}_s - \sum_{R} n_e \bar{h}_e \tag{24}$$

Onde os n correspondem aos respectivos coeficientes na reação química que fornece os moles dos reagentes e produtos por mol de combustível.

O poder calorífico de um combustível é um número positivo e igual ao módulo da entalpia de combustão. É a quantidade de energia que é liberada durante a combustão completa da unidade de massa (1 kg) ou unidade de volume (1 m^3) do combustível podendo ser medida em kJ/kg, kcal/kg, kJ/m^3 ou kcal/m^3. Quando se considera o calor latente de vaporização do vapor de água gerado pela reação de combustão durante a queima do

combustível com o ar seco, refere-se ao poder calorífico superior (PCS) e quando não se considera este calor latente está se referindo ao poder calorífico inferior (PCI). Entretanto, em instalações industriais, geralmente a temperatura dos gases de saída é maior que a temperatura de condensação, portanto o calor latente não é possível de ser recuperado. Devido a esta consideração, o PCI é mais aplicado para os cálculos de rendimento e viabilidade econômica.

Portanto a diferença entre o poder calorífico superior e inferior é igual a entalpia de vaporização do vapor de água presente nos gases de combustão, vapor esse produzido pela queima de H_2 e, também proveniente da umidade presente no combustível. Tomando um valor de referência para essa entalpia da ordem de 2400 kJ/kg tem-se:

$$PCS - PCI = 2400(9H_2 + w) \tag{25}$$

Onde:

PCI = Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)

w = percentual de umidade

H_2 = percentual corrigido de hidrogênio (kg Hidrogênio/kg combustível)

Caso não se tenha informação sobre o PCS do combustível pode-se utilizar a fórmula de Dulong devendo ter o cuidado de usar os percentuais corrigidos se a análise for fornecida em base seca e sem cinzas:

$$PCS = 33950\,C + 144200\left(H_2 - \left(\frac{O_2}{8}\right)\right) + 9400\,S \tag{26}$$

Onde:

PCS = Poder Calorífico Superior (kJ/kg)

C = Teor de Carbono (kg Carbono/kg combustível)

S = Teor de Enxofre (kg Enxofre/kg combustível)

O_2 = Teor de Oxigênio (kg Oxigênio/kg combustível)

A determinação do PCS ou PCI de uma mistura de gases combustíveis é igual a soma do produto da fração mássica ou volumétrica de um componente individual pelo respectivo PCS ou PCI do componente. Dessa forma, se a composição conhecida está em base mássica, o PCS/PCI deve estar nas unidades kcal/kg ou kJ/kg ou outra unidade equivalente. Por outro lado, se a composição conhecida está em base volumétrica, o PCS/PCI deve estar nas unidades kcal/m^3 ou kJ/m^3 ou outra unidade equivalente, ou seja:

$$PCS^s = \sum_{i=1}^{n} PCS_i \cdot x_i \tag{27}$$

ou

$$PCI^s = \sum_{i=1}^{n} PCI_i \cdot x_i \tag{28}$$

sendo:

PCS^s = é o PCS em base seca;

PCI^s = é o PCI em base seca;

PCS_i = é o PCS de cada componente (Tabela 6);

PCI_i = é o PCI de cada componente (Tabela 6);

x_i = é a fração mássica ou volumétrica de cada componente.

Tabela 6 - Poder calorífico de alguns gases (Teixeira e Lora, 2004)

Gás	**PCS(MJ/m^3)**	**PCI (MJ/m^3)**
Metano (CH_4)	39,63	35,82
Etano (C_2H_6)	69,75	63,75
Propano (C_3H_8)	99,30	91,40
Butano (C_4H_{10})	128,00	118,00
Pentano (C_5H_{12})	158,20	146,00
Etileno (C_2H_4)	63,00	59,07
Propileno (C_3H_6)	92,10	86,01
Butileno (C_4H_8)	121,12	113,20

Penteno (C_5H_{10})	150,80	141,00
Benzeno (C_6H_6)	146,10	140,00
Acetileno (C_2H_2)	58,00	56,00
Monóxido de carbono (CO)	12,58	12,64
Hidrogênio (H_2)	12,72	10,80

2.6 - Combustão

Os processos de combustão tem sido e continuará a ser o principal gerador de energia para nossa civilização num futuro próximo. As reações de combustão são reações químicas exotérmicas que ocorrem quando os elementos presentes em um combustível reagem com o oxigênio, liberando grande quantidade de energia. O oxigênio necessário para a combustão é proveniente, geralmente, do ar atmosférico, o qual é constituído por cerca de 21% de O_2 e 79% de N_2 em volume. O oxigênio é o único elemento ativo no ar que combina com os elementos combustíveis do combustível para produzir calor, porém a grande quantidade de nitrogênio no ar não executa nenhum papel útil no processo de combustão, mas pode causar problemas de poluição do ar, especialmente quando a combustão não for adequadamente controlada.

Segundo Moran e Shapiro (2002), quando uma reação química acontece, as ligações entre as moléculas dos reagentes são quebradas e os átomos e elétrons rearranjam-se formando os produtos. Nas reações de combustão, a rápida oxidação dos elementos combustíveis do combustível resulta em uma liberação de energia à medida que os produtos de combustão são formados. Na maioria dos combustíveis os três principais elementos químicos que oxidam são o carbono, o hidrogênio e o enxofre. Na maioria das vezes, o enxofre praticamente não contribui para a liberação de energia, mas ele pode ser fonte significativa de problemas de poluição e corrosão.

As reações de combustão serão expressas por equações químicas sob a forma:

$$reagentes \rightarrow produtos \tag{29}$$

$$combustível + oxidante \rightarrow produtos \tag{30}$$

É necessário lembrar que ao lidar-se com reações químicas a massa se conserva: assim, toda a massa dos produtos é igual à massa dos reagentes. A massa total de cada elemento químico deve ser a mesma em ambos os lados da equação, muito embora os elementos existam como compostos químicos distintos na forma de reagentes e produtos. No entanto, o número de moles dos produtos pode ser diferente do número de moles dos reagentes.

Um processo de combustão é dito completo quando todo o carbono presente no combustível é queimado formando dióxido de carbono, todo o hidrogênio é queimado formando água, todo o enxofre é queimado formando dióxido de enxofre e todos os demais elementos combustíveis forem totalmente oxidados, sendo a quantidade de calor liberada em cada reação denominada de entalpia de combustão:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H1 = -\ 33900\ kJ/kg\ (25°C,\ 1\ atm) \tag{31}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H2 = -\ 141800\ kJ/kg\ (25°C,\ 1\ atm) \tag{32}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \Delta H3 = -\ 9200\ kJ/kg\ (25°C,\ 1\ atm) \tag{33}$$

O processo de combustão é dito incompleto quando estas condições não forem satisfeitas, quando nos produtos resultantes desta reação aparecem substâncias combustíveis como, por exemplo, carbono nas cinzas, escórias e fuligem; gases combustíveis como monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos na fumaça.

A reação de combustão incompleta do carbono presente no combustível é representada pela equação:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H4 = -\ 23906\ kJ/kg\ (25°C,\ 1\ atm) \tag{34}$$

O calor liberado na combustão completa de um combustível é aproveitado, em sua maioria, no aquecimento de um fluido, por exemplo, da água, em um gerador de vapor.

A análise energética de um sistema de combustão considera a energia associada aos fluxos de combustível e ar, reação química da combustão, transferência de calor para o fluido de trabalho e as perdas de energia representadas pelos gases de exaustão, cinzas, combustão parcial, purgas e fluxo de calor pelas fronteiras do equipamento (Ribeiro, 2002).

Por exemplo, baseado na Figura 7, o balanço térmico de uma caldeira deve considerar: a entrada energética ou "calor disponível" Q_d que na figura é equivalente ao poder calorífico do combustível (PCI^t); produção da caldeira (geração de vapor), uma vez queimado o combustível na fornalha, os produtos de combustão a alta temperatura cederão parte do calor disponível às diferentes superfícies de aquecimento: Q_e - energia absorvida pelas superfícies evaporativas, $Q_{aq.a}$ - energia absorvida no aquecedor de ar, Q_{ec} - energia absorvida no economizador e Q_{sa} - energia absorvida no superaquecedor. A soma Qe + Qec + Qsa constitui a fração do calor disponível aproveitada de uma maneira "útil", que é chamado de "calor útil"; e as perdas decorrentes do processo que são ilustradas na figura 8.

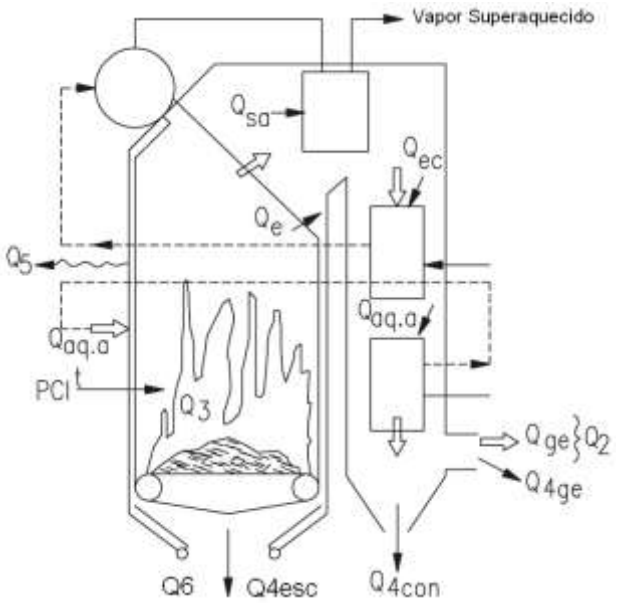

Figura 7 - Esquema da análise energética do processo de combustão (Lora, 2000)

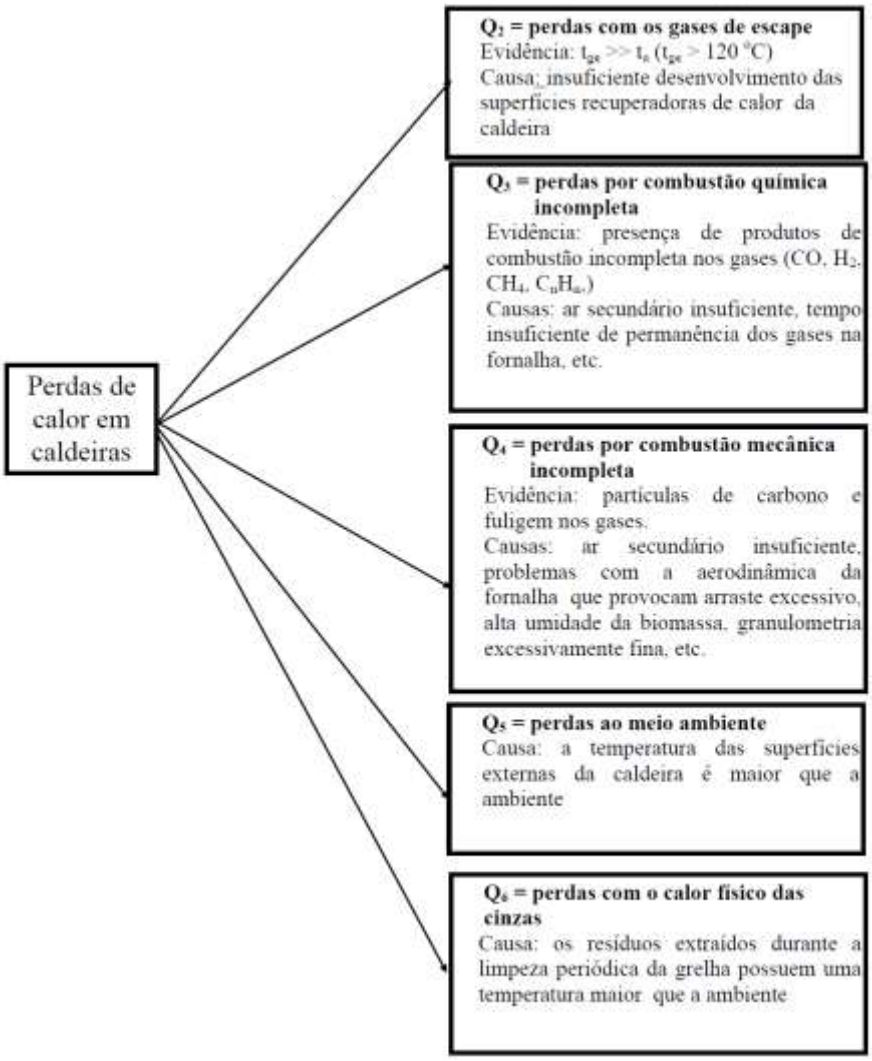

Figura 8 - Perdas de calor em caldeiras (Lora, 2000)

2.7 - Estequiometria

Dois parâmetros que são frequentemente utilizados para a determinação das quantidades de combustível e ar em processos de combustão são a razão ar-combustível e o seu inverso, a razão combustível-ar. A razão ar-combustível é simplesmente a razão entre a quantidade de ar em uma reação pela quantidade de combustível. Esta razão pode ser escrita em uma base molar (moles de ar dividido por moles de combustível) ou em uma base mássica (massa de ar dividida pela massa de combustível). A conversão entre estes valores é feita utilizando-se os pesos moleculares do ar m_{ar}, e do combustível m_{comb}. (Çengel, 2006)

$$\frac{massa\ de\ ar}{massa\ de\ combustível} = \frac{moles\ de\ ar \times m_{ar}}{moles\ de\ combustível \times m_{comb}}$$

$$\frac{massa\ de\ ar}{massa\ de\ combustível} = \frac{moles\ de\ ar}{moles\ de\ combustível}\left(\frac{m_{ar}}{m_{comb}}\right)$$

ou

$$A/F = \overline{A/F}\left(\frac{m_{ar}}{m_{comb}}\right) \tag{35}$$

Onde $\overline{A/F}$ é a razão ar-combustível em base molar e A/F é a razão em base mássica.

Segundo Turns (2000), a razão ar/combustível é dada por:

$$\left(A/F\right) = \frac{N_{ar}}{N_{comb}} \times \frac{m_{ar}}{m_{comb}} \tag{36}$$

Onde N_{ar} e N_{comb} são os números de moles de ar e combustível, respectivamente, na equação estequiométrica balanceada.

O suprimento de ar é composto por 21% de oxigênio (O_2) e o restante que é de 79% é o nitrogênio (N_2), o oxigênio é o único elemento ativo no ar que combina com os elementos combustíveis do combustível para produzir calor, a grande quantidade de nitrogênio no ar não executa nenhum papel útil no processo de combustão, mas pode causar problemas de poluição do ar, especialmente quando a combustão não for adequadamente controlada.

Todo processo de combustão deve atender a princípios que assegurem economia ou eficiência na queima de combustível (BAZZO, 1995). Entretanto, na prática, em condições normais de operação, é muito difícil o aproveitamento integral da energia disponível no combustível, razão pela qual se faz necessário um trabalho de otimização com vistas à minimização das perdas de energia envolvidas no processo de combustão.

Para que a combustão ocorra eficientemente são necessárias algumas condições:

a) Temperatura alta o suficiente para iniciar e manter a queima do combustível;

b) Mistura adequada do ar com o combustível;

c) Tempo suficiente para a ocorrência da reação de combustão.

A quantidade mínima de ar que fornece oxigênio suficiente para a combustão completa de todo o carbono, o hidrogênio e o enxofre presente no combustível é denominada quantidade teórica de ar ou estequiométrica. Para a combustão completa com a quantidade teórica de ar, os produtos consistiriam em dióxido de carbono, água, dióxido de enxofre, o nitrogênio que acompanha o oxigênio no ar e qualquer nitrogênio contido no combustível. Nenhum oxigênio livre apareceria nos produtos.

Normalmente, a quantidade de ar fornecida é maior ou menor que a quantidade teórica. A quantidade de ar que é de fato fornecida é comumente expressa em termos da percentagem de ar teórico. Por exemplo, 150% de ar teórico significam que o ar que foi de fato fornecido é 1,5 vezes a quantidade teórica de ar. De outra forma, a quantidade de ar fornecida pode ser expressa como uma percentagem de excesso ou uma percentagem de deficiência de ar. Assim, 150% de ar teórico são equivalentes a 50% de excesso de ar, e 80% de ar teórico é o mesmo que 20% de deficiência de ar.

Para Pinheiro e Molina (1995), o excesso de ar é fator determinante da eficiência da combustão, pois controla o volume, temperatura e entalpia dos produtos da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável, por que diminui a temperatura da chama retardando a reação de combustão, aumenta as perdas de calor devido à entalpia dos gases efluentes, reduzindo a eficiência global do sistema de combustão, além de diminuir o comprimento da chama. Por outro lado, ar em quantidade inferior ao ar teórico necessário deve ser evitado, pois propiciam a combustão incompleta - uma parte do carbono se une ao oxigênio para formar o monóxido de carbono (CO) e não o dióxido de carbono (CO_2), e o aparecimento de fuligem nos gases de combustão.

O valor ótimo do excesso de ar é aquele onde estas duas influências estão em equilíbrio, suficientemente baixo para minimizar a perda de calor pelos gases efluentes, sem

produzir combustão incompleta. Assim, o valor ótimo depende da eficiência de combustão aceitável e dos limites de poluição impostos para NOx e CO, e é obtido experimentalmente pela análise dos produtos da combustão durante o ajuste do equipamento de combustão. (Pinheiro e Molina -1995).

Tabela 7 - Valores Usuais do coeficiente de excesso de ar (Considine, 1977)

Combustível	**Tipo de Fornalha ou queimador**	**α**
Carvão pulverizado	Aquatubular completa Aquatubular parcial fundo seco	1,15 - 1,20 1,15 - 1,40
Carvão britado	Fornalha ciclone	1,10 - 1,15
Carvão	Grelha Fixa Grelha Vibratória Grelha Rotativa Grelha Fixa alimentação por baixo	1,30 - 1,60 1,30 - 1,60 1,15 - 1,50 1,20 - 1,50
Óleo Combustível	Queimadores de óleo tipo registro Queimadores Multicombustível	1,05 - 1,15 1,05 - 1,20
Resíduo Ácido	Queimadores chama plana a vapor	1,10 - 1,15
Gás Natural Gás Coqueria	Queimadores tipo registro Queimadores multicombustível	1,05 - 1,10 1,07 - 1,12
Gás Alto Forno	Queimadores de bocal intertubos	1,15 - 1,18
Madeira	Grelha	1,20 - 1,25
Bagaço	Todas as fornalhas	1,25 - 1,35
Licor Negro	Fornalhas Recuperação Kraft e Soda	1,05 - 1,07

Segundo Pera (1990), o consumo de combustível cresce na razão inversa do excesso de ar. Valores acima do indicado significam a introdução de um volume a mais de ar comburente contendo mais oxigênio e nitrogênio, os quais se tornarão inertes e subtrairão energia do sistema à saída dos gases à custa da energia liberada do combustível.

Pelas razões apresentadas acima é necessário realizar o controle da combustão que tem por objetivo assegurar uma mistura eficaz do comburente e combustível na dosagem correta, no tempo certo e na temperatura ideal, de modo a garantir a queima completa do mesmo, ou seja, a liberação de toda energia contida no combustível.

Segundo Turns (2000), a razão de equivalência é o quociente entre a razão ar-combustível para a combustão completa com a quantidade teórica de ar e a verdadeira razão ar-combustível. Os reagentes formam uma mistura pobre quando a razão de equivalência é menor do que a unidade e quando esta razão for maior que a unidade os reagentes formam uma mistura rica. Assim podemos determinar a razão de equivalência como:

$$\Phi = \frac{(A/F)_{stoic}}{(A/F)} = \frac{\left(F/A\right)}{\left(F/A\right)_{stoic}} \tag{36}$$

2.8 - Temperatura Adiabática de Chama

Para Glassman (1987), os parâmetros mais essenciais para a avaliação de sistemas de combustão são a temperatura e a composição de equilíbrio dos produtos. Se todo o calor envolvido na reação é empregado exclusivamente para elevar a temperatura produto, esta temperatura é chamada de temperatura de chama adiabática. Moran e Shapiro (2002), esclarecem melhor e dizem que na ausência de quaisquer interações de trabalho e quaisquer variações na energia potencial e cinética, a energia química liberada durante o processo de combustão ou é perdida para as vizinhanças em forma de calor ou é utilizada internamente para elevar a temperatura dos produtos de combustão. Quanto menor a perda de calor para a vizinhança, maior o aumento da temperatura dos produtos de combustão. No caso limite de não haver nenhuma perda de calor para a vizinhança (Q = 0), a temperatura nos produtos de combustão atingirá um valor máximo, que é chamada de Temperatura Adiabática de Chama ou Temperatura de combustão Adiabática da reação.

A temperatura Adiabática de Chama de um processo de combustão fluxo permanente é determinada:

$$Q - W = H_{prod} - H_{reag} \tag{37}$$

Mas para temperatura adiabática de chama (Q = 0 e W = 0), assim, temos:

$$H_{prod} = H_{reag}$$

$$\sum N_p \left(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o\right)_p = \sum N_r \left(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o\right)_r \tag{38}$$

Onde N_p e N_r representam o número de moles dos produtos e dos reagentes respectivamente, $\bar{h}_f^o$ a entalpia de formação no estado padrão de referência, $\bar{h}$ entalpia sensível no estado especificado e $\bar{h}^o$ entalpia sensível no estado padrão de referência de 25°C e 1 atm.

De acordo com (Ribeiro, 2002) a temperatura adiabática de chama pode ser calculada pela seguinte equação:

$$T_{ad} = T_{ref} + \frac{q_d}{m_g \times Cp_g} \tag{39}$$

$$q_d = m_{comb} \cdot PCI_{comb} + m_{comb} \cdot Cp_{comb} \cdot (T_{comb} - T_{ref}) + m_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (T_{ar} - T_{ref}) \tag{40}$$

Onde: T_{ref} é a temperatura de referência em (K), q_d é a energia disponível na câmara de combustão (kcal/h), m_g é a vazão mássica dos gases de combustão em (kg/h), Cp_g Calor específico médio dos gases de combustão (kJ/kg.K), m_{comb} é a massa de combustível (kg), PCI_{comb} é o poder calorífico inferior do combustível (kJ/kg), Cp_{comb} é o calor específico do combustível (kJ/kg.K), T_{comb} é a temperatura do combustível (K), M_{ar} é a massa de ar (kg), Cp_{ar} é o calor específico do ar (kJ/kg.K) e T_{ar} é a temperatura do ar (K).

Na prática, entretanto, a temperatura adiabática de chama nunca é atingida em função da combustão parcial do combustível e pelo fenômeno da dissociação (Bazzo 1995).

2.9 - Equilíbrio Químico

Segundo Moran e Shapiro (2002), um sistema está em equilíbrio termodinâmico se, quando estiver isolado de suas vizinhanças, não houver variações observáveis macroscopicamente. Um requisito importante para o equilíbrio é que a temperatura seja uniforme em todo o sistema ou em cada parte do sistema em contato térmico. Se essa condição não for atendida, poderá ocorrer transferência de calor espontânea de um local para outro quando o sistema estiver isolado. Também não devem existir forças em desequilíbrio entre as partes do sistema. Essas condições asseguram que o sistema esta em equilíbrio térmico e mecânico, mas ainda há a possibilidade de que não exista equilíbrio completo. Há ainda a necessidade de saber se o sistema está em equilíbrio químico.

Segundo Rashidi (1997), equilíbrio químico é uma condição em que a reação química produz e remove cada espécie a taxas iguais. Na maior parte das estimações de desempenho de processos práticos de combustão a temperaturas elevadas, o equilíbrio químico é uma boa aproximação para estimar os gases de exaustão produzidos pela combustão de combustível e ar estando em equilíbrio químico.

De acordo com Turns (2000), em processos de combustão a temperaturas elevadas, os produtos de combustão não são uma mistura simples de produtos ideais, bem como é sugerido pelo balanço atômico usado para determinar a estequiometria. As maiores espécies se dissociam produzindo um montão de espécies menores. Por exemplo, os produtos de combustão ideais na queima de um hidrocarboneto com o ar são CO_2, H_2O, O_2 e N_2. Dissociação destas espécies produz as seguintes espécies: H_2, OH, CO, H, O N, NO, e outros possivelmente.

2.10 - Critério de Equilíbrio Químico

Segundo Borman e Ragland (1998), quando os produtos atingem equilíbrio químico o problema é determinar a composição dos produtos a uma dada temperatura e pressão e a uma dada composição reagente. A termodinâmica sozinha não consegue determinar quais espécies estarão nos produtos. Contudo, assumindo um dado conjunto de constituintes nos produtos, a termodinâmica pode determinar as proporções de cada espécie que existe na mistura em equilíbrio. Uma vez que a composição está determinada, as propriedades termodinâmicas da mistura tais como u, h, etc., podem ser calculadas.

Um caso importante segundo Moran e Shapiro (2002), para o estudo dos equilíbrios de fases e químico é aquele no qual a temperatura e a pressão estão fixas. Para esse caso é conveniente empregarmos a seguinte equação:

$$\mathrm{dG} - \mathrm{Vdp} + \mathrm{SdT} \leq 0 \tag{41}$$

Para o processo ocorrendo à temperatura e pressão especificadas $(dT = 0 \; e \; dp = 0)$, então teremos:

$$\mathrm{dG}]_{\mathrm{T,p}} \leq 0 \tag{42}$$

Ainda segundo Moran e Shapiro (2002) essa desigualdade indica que a função de Gibbs de um sistema a T e p fixas diminui durante um processo irreversível. Cada passo neste processo resulta numa diminuição na função de Gibbs do sistema e traz o sistema para perto do equilíbrio. O estado de equilíbrio é aquele que tem o valor mínimo da função de Gibbs. Desta forma quando tivermos $dG]_{T,p} = 0$, teremos o equilíbrio.

Nas condições de equilíbrio químico, a proporção entre as quantidades da substância reagente pode ser calculada a partir da constante de equilíbrio, a qual é função unicamente da temperatura atingida (Ribeiro, 2002).

Para definirmos a constante de equilíbrio empregaremos uma reação geral envolvendo os componentes A, B, C e D a uma dada temperatura e pressão, submetidas a uma única reação química da forma:

$$v_A A + v_B B \Leftrightarrow v_C C + v_D D \tag{43}$$

onde os v são os coeficientes estequiométricos.

Para esta reação geral podemos definir a seguinte expressão:

$$-\frac{\Delta G^0}{R_u T} = \ln\left[\frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{v_C+v_D-v_A-v_B}\right] \tag{44}$$

$$-\frac{\Delta G^0}{R_u T} = \ln Kp\left(T\right) \tag{45}$$

onde: ΔG_T^0 é a variação da função de Gibbs no estado padrão, R_u é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Com esta expressão pode-se definir a constante de equilíbrio (kp) como sendo:

$$kp\left(T\right) = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}}\left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{v_C+v_D-v_A-v_B} \tag{46}$$

Onde: y são as frações molares de cada elemento.

2.11 - Produtos de Combustão

A combustão é o resultado de uma série de reações químicas muito complicadas e rápidas, e os produtos formados dependem de vários fatores. Quando se queima combustível no cilindro de um motor de combustão interna, os produtos da reação variam com a temperatura de com a pressão no cilindro. Em qualquer tipo de equipamento de combustão, o grau de mistura entre o combustível e o ar é um fator de controle nas reações que ocorrem uma vez que a mistura combustível e ar seja detonada. Muito embora a quantidade de ar suprida em um processo de combustão real possa exceder a quantidade teórica, não é raro que algum monóxido de carbono e carbono não queimado apareça nos produtos. Isso pode acontecer devido a mistura incompleta, tempo insuficiente para a combustão completa e outros fatores. Quando a quantidade de ar suprida é menor que a quantidade teórica, os produtos podem incluir CO_2 juntamente com CO, e também combustível não queimado.

Segundo Moran e Shapiro (2002), os produtos de combustão de um processo de combustão real e suas quantidades relativas somente podem ser determinados por medições.

Entre os vários dispositivos para a medição da composição dos produtos de combustão encontram-se o analisador de Orsat, o cromatógrafo de gás, o analisador infravermelho e o detector de ionização de chama. Dados obtidos através destes dispositivos podem ser utilizados para a determinação das frações molares dos produtos gasosos de combustão. As análises são frequentemente realizadas em base seca. Em uma análise de produtos a seco, as frações molares são fornecidas para todos os produtos gasosos com exceção do vapor d'água.

Já que água é formada na queima de combustíveis que possuem em sua composição hidrocarbonetos, a fração molar do vapor d'água nos produtos gasosos de combustão pode ser significativa. Se os produtos gasosos de combustão forem resfriados a uma pressão de mistura constante, a temperatura do ponto de orvalho pode ser atingida quando a água começa a se

condensar. Uma vez que a água depositada no coletor de descarga, silenciosos e em outras partes metálicas pode causar corrosão, o conhecimento da temperatura do ponto de orvalho é importante.

Capítulo 3 - Caldeiras

As primeiras máquinas destinadas a gerar vapor surgiram no início do século XVIII. A necessidade de se encontrar uma fonte de calor, que substituísse os inconvenientes apresentados pela queima direta do carvão fóssil, estimulou o desenvolvimento das unidades geradoras de vapor. A questão principal era captar a energia liberada pelo combustível numa unidade central e distribuí-la aos pontos de consumo da empresa. A idéia evoluiu aos dias de hoje, a ponto de tornar o vapor d'água indispensável em diversos setores industriais. Naturalmente que, com a mesma finalidade outros fluidos de trabalho poderiam ou podem ser empregados. Algumas unidades, por exemplo, são construídas para operarem com óleos minerais ou produtos orgânicos sintéticos. São fluidos identificados por altas temperaturas de ebulição (170 a 350°C) ou, no caso de óleos minerais, temperaturas em início de destilação (Bazzo, 1995).

A preferência pelo vapor como fluido de trabalho é justificada pelo seu alto calor específico, aliado à ampla disponibilidade da água no meio industrial. Atualmente o vapor é utilizado em larga escala, tanto para serviços de aquecimento, quanto para serviços de acionamento mecânico. Dependendo de sua aplicação, o vapor pode ser saturado ou superaquecido. A maioria dos processos industriais envolve o emprego de vapor saturado, com pressões inferiores mesmo a 10bar (1000 kPa). Por outro lado, serviços de acionamento mecânico envolvem o emprego de vapor superaquecido e as pressões de trabalho são normalmente maiores, em alguns casos alcançando valores supercríticos.

Torreira (1995), descreve caldeira a vapor como sendo um trocador de calor que produz vapor de água a pressão superior a pressão atmosférica a partir da energia térmica liberada pela queima de um combustível e um elemento comburente, na maioria das vezes ar,

constituído por diversos equipamentos associados e perfeitamente integrados para permitir a obtenção do maior rendimento térmico possível.

Segundo Tambellini (1992), esta definição compreende todos os tipos de geradores de vapor, sejam os que vaporizam água, mercúrio ou fluido de alta temperatura (fluido térmico), sendo que as caldeiras de vapor são as mais simples.

Para Lammers et al (2004), uma caldeira é um recipiente fechado em que a água, sob pressão, é transformada em vapor pela aplicação de calor. Na fornalha, a energia química do combustível é convertida em calor, e é função da caldeira transferir esse calor para a água da maneira mais eficiente. Assim, a função principal de uma caldeira é gerar vapor a pressões acima da pressão atmosférica, pela absorção do calor que é produzido pela queima de combustíveis.

Ainda segundo Lammers et al (2004), a caldeira ideal inclui:

1. Simplicidade na construção, excelente acabamento, materiais conducentes, manutenção de baixo custo, alta eficiência e alta disponibilidade

2. Concepção e construção ideais para acomodar a expansão e contração dos materiais.

3. Uma fornalha de configuração favorável à combustão eficiente e que permita a máxima taxa de transferência de calor.

4. Capacidade de resposta às demandas súbitas e condições adversas.

5. Acessibilidade para a limpeza e manutenção.

6. Tenha um fator de segurança que atenda às exigências.

As caldeiras podem ser utilizadas em diversos setores industriais, podendo utilizar diversos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos para a geração de vapor. O vapor produzido numa caldeira pode ser utilizado de diversas formas, dependendo do tipo de indústria e da região. Torreira (1995), lista diversos segmentos industriais e fases de processamento que utilizam vapor:

- Indústrias de bebidas: utilização do vapor para lavadoras de garrafas, tanques de xarope e pasteurização;

- Indústrias madeireiras: cozimento de toras, secagem de tábuas ou lâminas em estufas e em prensas para compensados;

- Indústrias de papel e celulose: cozimento de madeira nos biodigestores, secagem através de cilindros rotativos, secagem de cola na fabricação de papel corrugado;

- Curtumes: aquecimento de tanques d'água, secagem de couros, estufas e prensas;

- Indústrias de laticínios: pasteurização, esterilização de recipientes, fabricação de creme de leite, aquecimento de tanques d'água, produção de queijos e iogurtes;

- Frigoríficos: estufas para cozimento, digestores e prensa para extração de gordura;

- Indústria de doces: aquecimento de tanques de glicose, cozimento de massa em panela sob pressão e estufas;

- Indústrias de vulcanização e recauchutagem: estufas para secagem dos pneus, vulcanização e prensas;

- Indústrias químicas: autoclaves, tanques de armazenamento, reatores, vasos de pressão e trocadores de calor;

- Indústria Têxtil: tingimento e alvejamento de tecidos e secagem em estufas;

- Indústria de petróleo: refervedores, trocadores de calor, torres de fracionamento e destilação, fornos, vasos de pressão, reatores e turbinas;

- Indústria metalúrgica: banhos químicos, secagem e pinturas.

O vapor ainda pode ser utilizado nos segmentos de prestação de serviços (como hospitais, indústrias de refeição, hotéis e similares) para aplicação em lavanderias, cozinhas, conforto térmico e assepsia. Pode ainda ser utilizado no segmento de geração de energia elétrica, no qual o vapor no estado superaquecido move uma turbina e um gerador produzindo energia elétrica.

A caldeira deve ser projetada para absorver a quantidade máxima de calor liberado no processo de combustão. Este calor é transmitido para a caldeira por radiação, condução e convecção, e o percentual de cada um depende do projeto da caldeira.

O calor transferido por radiação é aquele irradiado a partir de uma fonte de calor para um corpo frio e depende da diferença de temperatura e da cor do corpo que recebe o calor. A absorção de calor radiante aumenta com a temperatura do forno e depende de muitos fatores, mas principalmente na área de tubos expostos ao calor.

O calor transferido por condução é aquele que passa para o tubo através do contato deste com os gases quentes. O calor passa de molécula para molécula do metal. A quantidade de absorção depende da condutividade ou qualidade de absorção de calor do material através do qual o calor deve passar.

O calor transferido por convecção é o calor transmitido dos gases quentes em movimento para os tubos da caldeira que estão à temperatura inferior. No projeto de uma caldeira, é dada especial consideração a cada forma de transmissão de calor. Na operação de caldeiras, todas as três formas de transmissão de calor ocorrem simultaneamente e não podem ser facilmente distinguidas umas das outras.

As caldeiras são construídas em uma variedade de tamanhos, formas e formas de adaptação às condições peculiar à planta individual e para atender a necessidades variadas. Com o aumento do custo do combustível, uma atenção maior está sendo dada para a melhoria da eficiência da combustão. Muitas são as caldeiras, projetadas para queimar combustíveis múltiplos, a fim de aproveitar o combustível disponível com maior benefício econômico.

As caldeiras podem ser classificadas de acordo com classes de pressão, grau de automatização, tipos de energia empregada e tipo de troca térmica.

Qualquer que seja o tipo de caldeira considerado sempre estará composta por três partes essenciais que são: a fornalha ou câmara de combustão, a câmara de líquido e a câmara

de vapor. Os condutos para descarga dos gases e a chaminé não formam parte integral da caldeira; constituem construções independentes que são adicionadas ao corpo resistente da mesma, não estando expostas à pressão do vapor.

A fornalha ou câmara de combustão é a parte da caldeira onde se queima o combustível utilizado para a produção do vapor. Quando a caldeira queima combustíveis líquidos, gases ou pulverizados, a fornalha está constituída por uma câmara no interior da qual, e mediante combustores ou queimadores é injetado o combustível gasoso, liquido ou pulverizado, que queima ao entrar em contato com o ar comburente que entra na fornalha através de portas especiais.

As câmaras de água e vapor constituem as superfícies internas da caldeira propriamente dita. São constituídas de recipientes metálicos herméticos de resistência adequada que adotam a forma de invólucros cilíndricos, coletores, tubos, etc., devidamente comunicados entre eles; na sua face interna contém a água a ser vaporizada, estando quase a totalidade da superfície externa em contato com as chamas ou gases da combustão. A parte inferior deste recipiente recebe o nome de câmara de líquido; o espaço limitado entre a superfície da água e a parte superior denomina-se câmara de vapor. Os condutos de fumaça e a chaminé, dispostos na parte final do percurso que seguem os gases no interior da caldeira, tem como objetivo conduzir para o exterior os produtos da combustão que transmitiram parte do seu calor para a água e vapor, através da superfície de aquecimento. A chaminé tem também a função de aumentar a velocidade de descarga dos gases, produzindo uma tiragem natural que promove a entrada de ar à fornalha acelerando assim a combustão.

De forma geral as caldeiras podem ser classificadas em flamotubulares e aquotubulares. Da idéia de direcionar os produtos quentes da combustão através de tubos dispostos no interior da caldeira surgiu o projeto da caldeira flamotubular que não somente aumenta a superfície de aquecimento exposta à água, como também produz uma distribuição

mais uniforme do vapor em geração através da massa de água. Em contraste com a idéia precedente, o projeto de caldeiras aquotubulares mostrou um ou mais coletores unidos por uma grande quantidade de tubos através dos quais circulava a mistura de água e vapor. O calor flui do exterior dos tubos para a mistura. Esta subdivisão das partes sob pressão tornou possível a obtenção de grandes capacidades e altas pressões.

3.1 - Caldeiras Flamotubular

Nas caldeiras flamotubulares os gases de combustão circulam por dentro dos tubos que estão envoltos pela água e sua aplicação é restrita apenas às operações que admitem o uso de vapor saturado. Segundo Lammers et al (2004), elas podem ser de queima interna ou queima externa. Caldeira de queima interna são aquelas em que a câmara de combustão e a grelha são colocadas no interior do reservatório da caldeira. Caldeiras flamotubulares de queima externa são aquelas em que o conjunto contendo a fornalha e as grelhas são separadas do corpo da caldeira. Caldeiras flamotubulares são classificadas como verticais e horizontais.

De acordo com Bizzo (2003), 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 possuem diversos passes de gases, sendo mais comum uma fornalha e dois passes de gases.

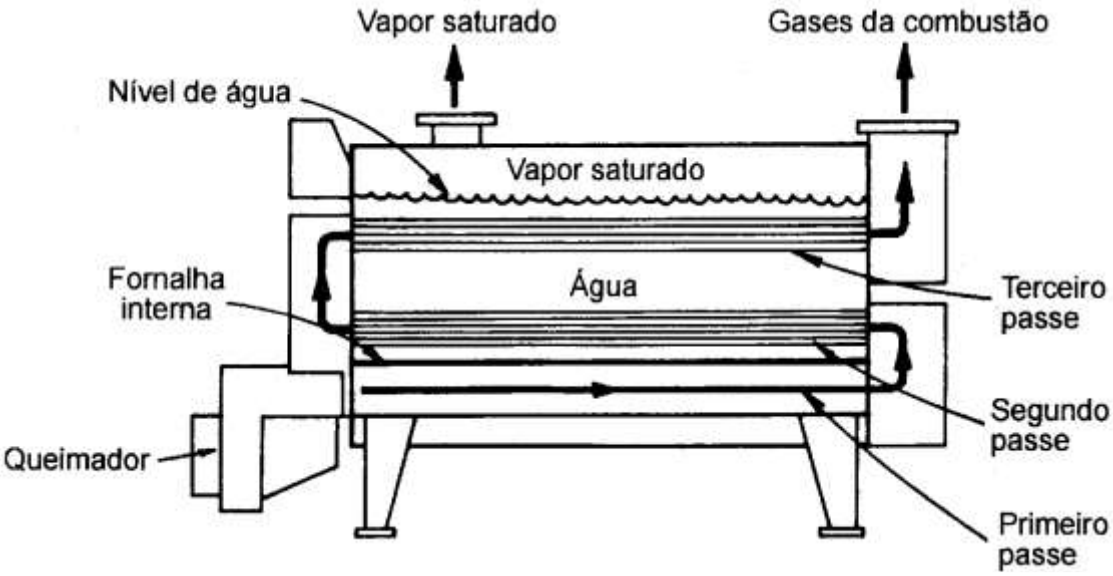

Figura 9 - Esquema básico de uma caldeira flamotubular (Bega, 2003)

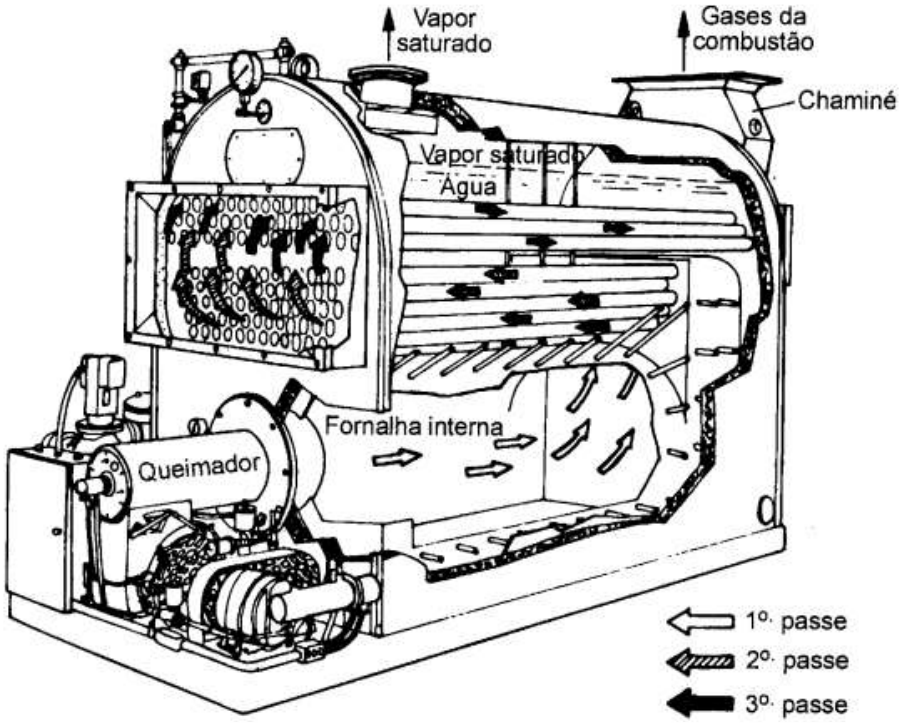

Figura 10 - Caldeira flamotubular típica (Bega, 2003)

As fornalhas das caldeiras flamotubulares devem ser dimensionadas para que a combustão ocorra completamente no seu interior, para não haver reversão de chama que vá

atingir diretamente os espelhos, diminuindo a vida útil da caldeira. A fornalha também se constitui de um corpo cilíndrico e está completamente imersa em água. Pela sua própria concepção, caldeiras flamotubulares modernas só queimam combustíveis líquidos ou gasosos, devido à dificuldade de se instalar grelhas para combustíveis sólidos. Algumas caldeiras flamotubulares de pequena capacidade queimam combustíveis sólidos através de adaptação de grelhas na fornalha, porém são limitadas ao tamanho necessário da área de grelha (Bizzo, 2003).

Desde as primeiras caldeiras do século XVII, até os modelos atuais, as caldeiras flamotubulares passaram por sucessivos desenvolvimentos até a atual concepção de uma fornalha e mais dois passes de gases de combustão. A grande aceitação deste tipo para pequenas capacidades está associada principalmente no seu baixo custo de construção, em comparação com uma aquotubular de mesma capacidade. Por outro lado, o grande volume de água que acondiciona limita, por questões de segurança, as pressões de trabalho e a qualidade do vapor na condição de vapor saturado. A eficiência térmica destas caldeiras está na faixa de 80 a 90%, sendo difícil se atingir maiores valores pela dificuldade de se acrescentar equipamentos adicionais de recuperação de calor (Bizzo, 2003).

Como dito anteriormente, caldeiras flamotubulares geram somente vapor saturado, não possuindo superaquecedor. Por gerarem apenas vapor saturado, seu uso está limitado a empresas onde o vapor é utilizado somente para aquecimento. Possui como desvantagem partida lenta, pressão de trabalho limitada, deficiência na circulação de água e dificuldade de instalação de equipamentos auxiliares. Porém, apresentam como vantagens um menor custo de geração que as aquotubulares para capacidades de até 20 ton/hora de vapor, possuem uma maior eficiência de troca de calor por área de troca térmica que as aquotubulares, apresentam melhor capacidade de reação a mudanças bruscas de carga pelo sistema consumidor e, são de construção e manutenção bem mais simples (Lagemann e Salles, 2006).

3.2 - Caldeiras Aquotubulares

As caldeiras aquotubulares tem uso mais abrangente, atendendo, desde pequenas fábricas, até grandes centrais termelétricas. Caldeiras aquotubulares são aquelas em que os produtos da combustão passa em torno de tubos contendo água. Os tubos são interligados aos seguintes tubulões de água:

- o tubulão superior, onde se dá a separação entre a fase líquida e o vapor;

- o tubulão inferior, onde é feita a decantação e purga dos sólidos em suspensão.

O tubulão de superior (também chamado de tubulão de vapor) tem seu nível de água controlado em cerca de 50% e o inferior trabalha totalmente cheio de água (Bega, 2003).

Conforme mostrado na figura 11, o aquecimento dos tubos e da água existente em seu interior é feito com o calor gerado pela queima do combustível com o ar de combustão.

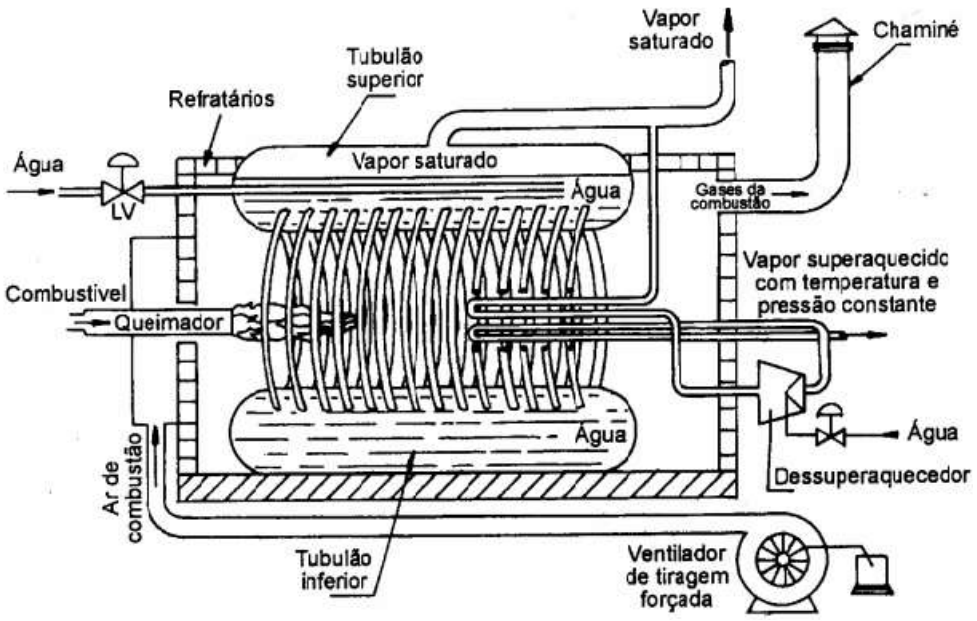

Figura 11 - Caldeira Aquotubular Típica (Bega, 2003)

Pela figura 12, pode-se notar que com o aquecimento a água circula resfriando os tubos, aquecendo-se e liberando vapor no tubulão superior. À medida que ocorre a liberação

do vapor, adiciona-se água no tubulão superior através da válvula localizada na entrada do tubo distribuidor. A água fria adicionada no tubulão superior desce, através dos tubos descendentes, para o tubulão inferior e a quente sobe, através dos tubos ascendentes, para o tubulão superior devido à diferença de densidade (efeito termossifão).

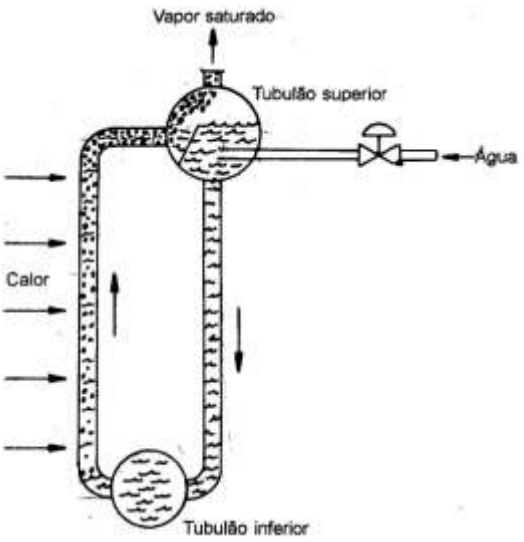

Figura 12 - Circulação em caldeira aquotubular (Bega, 2003)

O vapor gerado no tubulão superior é saturado; caso se queira vapor com temperatura acima de sua temperatura de saturação, deve ser instalados superaquecedores para gerar vapor superaquecido. Os superaquecedores são constituídos por feixes de tubos em forma de serpentina, sendo classificados, quanto à transferência de calor, como de radiação, de convecção ou combinados.

Para reduzir as perdas de calor com os gases da combustão, deve-se adicionar acessórios de aproveitamento de calor. O economizador e o pré-aquecedor de ar são as formas usuais de aproveitamento de calor na caldeira.

Conforme mostrado na figura 13, no economizador os gases da combustão têm contato com a superfície de transferência de calor na forma de tubos d'água dos quais flui a água de

alimentação. Como os gases de combustão estão em maior temperatura que a água, o gás é resfriado e a água é aquecida.

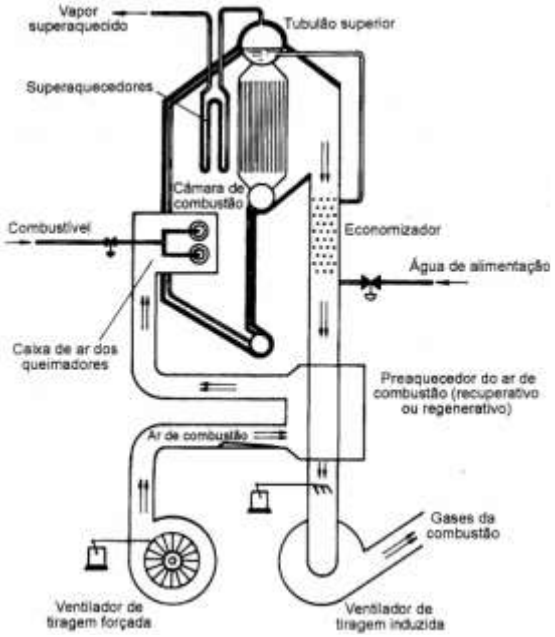

Figura 13 - Caldeira utilizando superaquecedor, economizador e pré-aquecedor (Bega, 2003)

Os tubos são geralmente curvados e montados de modo a garantir uma circulação eficiente da água. As caldeiras aquotubulares de tubos curvados permitem maior versatilidade de projeto. Unidos a tambores por solda ou por expansão de suas extremidades, os tubos curvados possibilitam a construção de unidades mais compactas, com maior capacidade de produção e maior pressão de vapor. A opção por feixes de tubos retos é uma característica de projeto das caldeiras mais antigas. Apesar de limitadas em sua capacidade de geração de vapor e de apresentarem menor rendimento térmico, as caldeiras aquotubulares de tubos retos tem a vantagem de apresentarem menores gastos com manutenção e de exigirem menor rigor no tratamento químico da água. Dada à maior complexidade construtiva em relação às caldeiras flamotubulares, as aquotubulares são preferidas somente para maiores capacidades

de produção de vapor e pressão, exatamente onde o custo de fabricação das flamotubulares começa a aumentar desproporcionalmente.

As aquotubulares são de utilização mais ampla, pois possuem vasos pressurizados internamente de menores dimensões relativas, viabilizando tecnicamente e economicamente o uso de maiores espessuras e consequentemente atingirem pressões mais elevadas. Outro ponto importante é que devido a sua concepção de projeto é possível ser incorporado uma seção de superaquecimento do vapor, o que torna possível a utilização do vapor para obtenção de trabalho mecânico através de máquinas de transformação (Brambilla, 2007).

As caldeiras aquotubulares possuem partida mais rápida e utiliza uma área proporcionalmente menor para a mesma quantidade de vapor gerado que uma caldeira flamotubular. Porém, possui como desvantagens, a necessidade de um tratamento meticuloso da água de alimentação, construção complexa, custo elevado e necessidade de operadores mais qualificados (Lagemann e Salles, 2006).

3.3 - Balanço térmico de caldeiras

As caldeiras utilizam a energia liberada na queima de combustíveis para gerar o vapor. Portanto é de suma importância verificar eventuais perdas e má utilização dessa energia, que representa um custo razoável no sistema gerador de vapor. Para tal são desenvolvidos modelos de balanço térmico de caldeiras que mostram a forma como a energia está sendo utilizada e perdida. Este procedimento baseou-se na Apostila de Máquinas Térmicas I, do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São João del-Rei (Lima, 2003).

Para se avaliar o rendimento da caldeira, primeiro é necessário o conhecimento da energia fornecida à mesma baseada na energia química do combustível PCI_{comb}, bem como a produção de energia na forma de vapor. A diferença entre estas duas fontes são as perdas

totais da caldeira. Estas são determinadas como perdas com gases exaustão secos, perdas com a umidade do combustível, perdas pela combustão do H_2, perdas com a umidade do ar, perdas por combustão química incompleta, perdas com o carbono não queimado nos refugos, perdas por radiação e por infiltração de ar e vazamento de gases.

A entrada de energia na caldeira é o próprio poder calorífico do combustível. A energia produzida na caldeira é:

$$e_1 = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_f} \cdot (h_s - h_w) \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{47}$$

Sendo que $\dot{m}_s$ representa a vazão em massa de vapor, $\dot{m}_f$ a vazão em massa de combustível, h_s a entalpia do vapor e h_w a entalpia da água de alimentação da caldeira.

Logo as perdas totais são PCI – e1, e assim a eficiência de primeira lei η_{en} da caldeira será:

$$\eta_{en} = \frac{e_1}{PCI} \tag{48}$$

A primeira a ser avaliada é a perda devido à temperatura dos gases secos, pois esta é mais elevada do que a temperatura do ar ambiente.

$$e_2 = m_{dg} \cdot c_{pg} \cdot (t_g - t_a) \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{49}$$

Sendo e_2 as perdas com gases de exaustão secos [kJ/kg de combustível], m_{dg} a massa de gases secos [kg gases secos/kg combustível], c_{pg} o calor específico médio dos gases secos [kJ/kg gases secos*k], adotados de acordo com Lima (2003) como 1,005 kJ/kg*K e t_g e t_a as temperaturas dos gases secos e ar ambiente [°C], respectivamente.

A massa de gases secos é a diferença entre a massa de gases úmidos (m_{wg}) e a umidade dos gases (m_w). Assim:

$$m_{dg} = m_{wg} - m_w \tag{50}$$

O cálculo da massa de gases úmidos é realizado baseado na relação ar-combustível, na umidade do ar e na massa de refugos, conforme equação abaixo:

$$m_{wg} = m_f + (1 + w) \cdot m_a - m_r \quad \left[\frac{\text{kg de gases úmidos}}{\text{kg combustível}} \right] \tag{51}$$

Sendo w a umidade do ar, m_a a massa de ar seco e, $(1+w)*m_a = m_a$ real ou total e, m_f a parcela de combustível queimado com o ar considerado, de modo que m_a/m_f é a relação ar-combustível. O percentual de refugos no combustível, m_r, é dados por:

$$m_r = \frac{\text{vazão em massa de refugos}}{\text{vazão em massa de combustível}} \quad \left[\frac{\text{kg refugos}}{\text{kg combustível}} \right] \tag{52}$$

O vapor de água nos gases representa a umidade dos gases considerada a partir da combustão do hidrogênio e da umidade presente no ar:

$$m_w = 9 \cdot y_H + (m_a \cdot w_a) \tag{53}$$

Sendo que y_H representa o percentual de hidrogênio no combustível.

A seguir é calculada a perda devido à umidade presente no combustível, e_3:

$$e_3 = w_f \cdot (hv - hf) \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg combustível}} \right] \tag{54}$$

Onde w_f representa o percentual de umidade do combustível, h_v a entalpia do vapor superaquecido presente nos gases à temperatura t_g e, à pressão parcial desse vapor (normalmente se usa de acordo com Lima (2003) um estado representativo a 10 kPa e t_g) e, h_f a entalpia do líquido saturado na temperatura de admissão do ar.

A energia perdida nos gases em forma de vapor de água formado pela combustão do hidrogênio é calculada a seguir:

$$e_4 = 9 \cdot y_{H,r} \cdot (h_v - h_f) \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg combustível}} \right] \tag{55}$$

Sendo $y_{H,r}$ a quantidade de hidrogênio real, ou seja, a diferença entre a quantidade de hidrogênio no combustível e a umidade do combustível, y_{wf}.

$$y_{H,r} = y_H - \left(\frac{y_{wf}}{9} \right) \tag{56}$$

Outra parcela de perda é aquela associada ao superaquecimento da água (vapor) presente no ar via umidade do ar:

$$e_5 = m_a \cdot w \cdot c_{pv} \cdot (tg - ta) \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{57}$$

onde m_a é a massa de ar seco, w a umidade absoluta do ar e,c_{pv} o calor específico do vapor de água, aqui adotado como 1,909 kJ/kg*k (Lima, 2003).

A perda por combustão incompleta é calculada a partir do carbono não queimado e do monóxido de carbono (CO) presente nos gases.

$$e_6 = \left[\frac{\%CO}{\%CO_2 + \%CO} \right] \cdot m_{cb} \cdot PCI_{CO} \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{58}$$

onde %CO e $\%CO_2$ a fração de monóxido de carbono e dióxido de carbono presente nos gases de exaustão, respectivamente, m_{cb} a massa de carbono efetivamente queimado e PCI_{CO} o poder calorífico do monóxido de carbono, cujo valor adotado é PCI_{CO} = 23.560 kJ/kg. O valor de m_{cb} é calculado como:

$$y_{cb} = y_c - y_{cub} \tag{59}$$

onde y_c é a quantidade de carbono presente no combustível e y_{cub} a massa de carbono não queimado, determinada a partir de:

$$m_{cub} = (m_r - m_{ash}) \cdot \%\,refugos\ e\ cinzas \tag{60}$$

Onde m_r é a massa de refugos, m_{ash} a massa de cinzas do combustível e %refugos e cinzas representam o percentual de combustível nos refugos e cinzas.

O valor da perda pelo carbono não queimado presente nas cinzas determina-se como:

$$e_7 = m_{cub} \cdot PCI_C \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{61}$$

Onde m_{cub} é a massa de carbono não queimado presente nos refugos e cinzas e PCI_C é o poder calorífico inferior do carbono, cujo valor adotado é PCI_C = 32.750 kJ/kg.

Finalmente as perdas por radiação, infiltração de ar e fuga de gases, entre outras de difícil mensuração pode ser avaliada como:

$$e_8 = PCI_{comb} - (e1 + \sum_{i=2}^{7} perdas) \left[\frac{kJ}{kg\ combustível} \right] \tag{62}$$

3.4 - Tiragem

A movimentação do ar e dos gases de combustão em sistemas geradores de vapor é realizada naturalmente ou artificialmente. A tiragem artificial é garantida pela ação de ventiladores centrífugos, associada ao efeito de sucção da chaminé. De acordo com o tipo de instalação, a câmara de combustão pode operar em depressão ou pressurizada. Já na tiragem natural, a câmara de combustão opera sempre em depressão, garantindo desta forma o suprimento adequado de ar e a remoção dos gases unicamente pela ação da chaminé. De acordo com Bazzo (1992), sua aplicação se restringe a um pequeno número de caldeiras, com características construtivas que não impliquem em altas perdas de carga ao fluxo de gases.

Com o surgimento de geradores de vapor de maior produção, envolvendo grandes feixes tubulares e a instalação de dispositivos complementares, as perdas de carga assumiram valores tais, que tornaram inviável seu funcionamento apenas com tiragem natural. Na tiragem artificial, as perdas de carga são superadas pela ação combinada da chaminé e ventiladores. Os ventiladores são instalados de modo a permitir perfeito controle do processo de tiragem e da própria pressão no interior da câmara de combustão. A tiragem artificial pode ser forçada, induzida ou balanceada dependendo da localização dos ventiladores no sistema.

Para cálculo das vazões dos ventiladores utiliza-se o procedimento adotado por Lima (2003) na Apostila de Máquinas Térmicas I, do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São João del-Rei.

Segundo Lima (2003), um parâmetro importante desses equipamentos é a sua eficiência definida por η_{MECH} = trabalho ideal / trabalho real, uma vez que são máquinas consumidoras de trabalho. Os ventiladores de ar de combustão normalmente são centrífugos, com elevadas vazões e acréscimos de pressão da ordem de 15 a 20 kPa. Desde que o acréscimo de pressão é relativamente pequeno o escoamento pode ser considerado incompressível.

No sistema de ventilação forçada o fluxo mínimo de ar é dado pelo produto da relação ar/combustível real e a vazão em massa de combustível ($\dot{m}_f$):

$$Vazão_{VTF} = \dot{m}_f \times \left(A/F \right)_{m,real,u} \tag{63}$$

Normalmente se faz uma correção da ordem de 20 e até 40% nessa vazão para suprir vazamentos de ar nos dutos do sistema e, mesmo garantir condições aceitáveis nos parâmetros da combustão. Note-se que deve ser usada a relação em base massa e computada a umidade do ar (Lima, 2003).

Já os ventiladores de tiragem induzida normalmente retiram os gases da combustão para a chaminé. Isso produz uma depressão na câmara de combustão. Normalmente a vazão desse equipamento é cerca de 10% maior que a do ventilador de tiragem forçada. A vazão mínima desse equipamento é:

$$Vazão_{VTI} = \dot{m}_f \times \left[\left(A/F \right)_{m,real,u} + 1 - R \right] \tag{64}$$

Onde R é a fração de refugos quando houver. Da mesma forma que o ventilador de tiragem forçada essa vazão deve ser corrigida de 20% ou mais para manter as condições da câmara de combustão sobre controle.

Pode-se ainda calcular as vazões volumétricas de cada ventilador considerando a massa específica de cada fluído nos respectivos ventiladores.

$$Vazão_{VOL} = \dot{m}_{fluido} \times \left(\frac{RU \times T}{p \times MM_{fluido}} \right) \tag{65}$$

Onde: $\dot{m}_{fluido}$ é a massa do fluido que atravessa o ventilador, RU é a constante universal dos gases, T é a temperatura, p é a pressão e MM_{fluido} é a massa molecular do fluido. No caso do ventilador de tiragem forçada que opera com o ar úmido essa equação deve ser corrigida para:

$$QFD = \dot{m}_F \times \left(A/F \right)_{m,real,u} \times \{[(RU \times T)/p] \times [(1/28{,}97) + (\omega/18{,}016)]\} \quad (66)$$

Onde ω representa a umidade absoluta do ar (kg de água / kg de ar seco).

Capítulo 4 - Poluentes atmosféricos e seu controle

A poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas e caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais.

No princípio da era industrial, pensava-se que a atmosfera era suficientemente grande e que os problemas de poluição do ar gerados pela ação antropogênica ficariam restritos aos ambientes fechados ou áreas muito próximas das fontes de poluição. Muito se avançou na avaliação dos problemas de poluição do ar em diferentes escalas de influência, desde áreas próximas de zonas industriais, grandes centros urbanos, transporte entre regiões, até a contaminação em escala global; como por exemplo, os efeitos sobre a camada de ozônio na estratosfera e o efeito estufa, que podem inclusive provocar alterações climáticas no planeta (CETESB, 2002).

A poluição é parte integrante da sociedade industrial, isto é, uma das conseqüências da geração de energia útil pelo processo de combustão. Seus efeitos no meio ambiente estão ligados a problemas de ordem política, social e econômica. As emissões de um processo podem ser classificadas como (Wark & Warner, 1976 apud Carvalho Júnior e Lacava, 2003):

a) Emissões atmosféricas: produtos que deixam o local do processo através do ar;

b) Emissões em correntes líquidas: produtos que deixam o local do processo através das correntes de água;

c) Resíduos sólidos: produtos que deixam o local do processo na forma sólida;

d) Emissões térmicas: energia que aumenta a temperatura do meio circundante.

Em contraste com as emissões em correntes líquidas e os resíduos sólidos de uma indústria, os poluentes atmosféricos possuem um grande volume por unidade de massa e, uma

vez lançados na atmosfera, misturam-se com o ar e são levados pelas correntes de vento, em um movimento basicamente não controlável. Freqüentemente pode-se ver e sentir o cheiro dos poluentes atmosféricos, e não é necessário dispor de uma instrumentação exótica para verificar sua presença em muitos locais.

De acordo com Carvalho Júnior e Lacava (2003), pode-se afirmar que uma das maiores fontes de emissão de poluentes são os gases resultantes de dispositivos que aproveitam a energia térmica liberada pelas reações de combustão. Apesar de o homem utilizar a combustão como fonte de energia há milênios, a emissão de poluentes só ganhou destaque no cenário mundial a partir do início da década de 1970. A despeito das preocupações com o meio ambiente começarem a ganhar corpo há cerca de trinta anos, muitas questões e dificuldades tecnológicas ainda não foram vencidas.

Poluente atmosférico é toda substância sólida, líquida ou gasosa que afeta prejudicialmente o meio ambiente após mudanças químicas na atmosfera ou pela ação sinergética com outras substâncias (BRETSCHNEIDER e KURFÜRST, 1987 apud Monteiro Júnior, 2008).

A Resolução CONAMA n° 03 de 1990 estende este conceito através de uma definição que incorpora a variável energia como possível poluente. Assim, de acordo com CONAMA (1990), poluente atmosférico é "... qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

• impróprio e nocivo ou ofensivo à saúde;

• inconveniente ao bem-estar público;

• danoso aos materiais, à fauna e flora;

• prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade, e às atividades normais da comunidade”.

Esses poluentes causam prejuízo à composição química da atmosfera com as seguintes consequências:

• prejuízo à saúde e bem estar dos homens e dos animais;

• dano ao meio ambiente (natural, residencial ou área de trabalho) e efeitos sobre a sociedade que podem ou não ser expressos financeiramente;

• efeitos que conduzam a deterioração da qualidade de vida em conforto, como por exemplo, a diminuição da visibilidade.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como sólidos, líquidos ou gasosos, de acordo com seu estado de agregação. Na prática estes três grupos podem ser combinados de acordo com alguns pontos de vista.

Os poluentes podem ainda ser classificados de primários e secundários de acordo com o momento em que se formam. Sendo assim, o poluente formado inicialmente, de acordo com o tipo de processo químico envolvido na reação, pode ser:

• Primário

• Secundário

4.1 - Poluente Primário

São os poluentes gerados inicialmente e lançados na atmosfera, proporcionando condições para outras reações (secundárias), capazes de afetar a estrutura dos componentes gasosos atmosféricos. Os principais poluentes são: Material particulado, SOx, NOx, CO, CO_2, VOC's e O_3. Estes poluentes são resultado de ações naturais, como no caso de vulcões; ou de ações antropogênicas, como no caso de geração de energia através de centrais termelétricas à base de combustível fóssil.

4.2 - Poluente Secundário

Estes poluentes são formados através da reação dos poluentes primários com gases ou água presentes na atmosfera, essa última sob a forma de vapor ou líquido, através das chuvas. Os principais são: H_2SO_4, HNO_3, HCl e O_3.

4.3 - Poluentes primários e secundários e seus efeitos

4.3.1 - Material particulado (MP)

Segundo Braga et al. (2002), o material particulado é uma mistura de partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar, sendo que sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão. Okano (2004) define material particulado como uma grande variedade de sólidos, gotas de líquidos que são aspersos no ar, através do processo de combustão. O material particulado é a forma de poluição mais comumente perceptível, pela interferência na visibilidade. Os veículos com motor a diesel emitem fuligem e materiais particulados na atmosfera. As partículas mais prejudiciais à saúde são as de diâmetro menor que 5 μm, que chegam aos alvéolos pulmonares e são chamadas de inaláveis. Estas partículas aumentam a mortalidade geral, podem adsorver e carrear poluentes tóxicos para as partes profundas do aparelho respiratório e, na presença de SO_2, aumenta a incidência e a severidade de doenças respiratórias, reduz a visibilidade, suja materiais e construções.

4.3.2 - Dióxido de Enxofre (SO_2)

Formado na combustão do petróleo, do carvão e de combustíveis fósseis, sendo um dos principais formadores da chuva ácida. Agrava sintomas de doenças cardíacas e pulmonares, é broncoconstritor, especialmente em combinação com outros poluentes, aumenta a incidência de doenças respiratórias agudas, é tóxico para plantas, estraga pinturas, causa a erosão de estátuas e monumentos, corrói metais, danifica tecidos, diminui a visibilidade e forma chuva ácida.

4.3.3 - Trióxido de Enxofre (SO_3)

Também gerado durante a queima de carvão e produtos de petróleo, fundição de minérios de enxofre, na indústria de papel e polpa de celulose e em outras operações industriais. O trióxido de enxofre se dissolve prontamente em água para formar o ácido sulfúrico, que é um ácido capaz de atacar tecidos respiratórios. Também é um dos responsáveis pela chuva ácida.

4.3.4 - Monóxido de carbono (CO)

Origina-se da queima incompleta de combustíveis fósseis, tendo como sua principal fonte de emissão os veículos automotores. É o mais abundante poluente atmosférico, sendo altamente nocivo à saúde em ambientes fechados, como túneis e garagens. Sendo um dos mais perigosos tóxicos respiratórios, interfere no transporte de oxigênio pelo sangue, diminui reflexos e afeta a discriminação temporal; a exposição a longo prazo é suspeita de agravar arteriosclerose e doenças vasculares.

4.3.5 - Dióxido de Carbono (CO_2)

É um componente natural do ar atmosférico cujas concentrações vêm sendo aumentadas pelas crescentes queimadas e uso de combustíveis fósseis. Não sendo um gás tóxico, a não ser em concentrações muito elevadas, o aumento de sua concentração na atmosfera é prejudicial devido a suas propriedades de gás estufa.

4.3.6 - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's)

Os VOC's são hidrocarbonetos do tipo aldeídos, cetonas, solventes clorados, substâncias refrigerantes, etc.

4.3.7 - Hidrocarbonetos (HC)

Os hidrocarbonetos que são emitidos pelos veículos e por combustão incompleta, produzem uma série de substâncias químicas geradas na atmosfera terrestre em presença de radiação solar. Estas substâncias chamadas de oxidantes fotoquímicas são o ozônio (O_3) e o PAN (peroxiacetil nitrato). A mistura de O_3, PAN e outros contaminantes do ar, formam o smog fotoquímico. Tais oxidantes são removidos da atmosfera por reações com a vegetação e o solo.

4.3.8 - Dióxido de Nitrogênio (NO_2)

Altas concentrações podem ser fatais, em concentrações baixas pode aumentar a suscetibilidade a infecções, pode irritar os pulmões, causar bronquite e pneumonia. Tóxico

para as plantas, causa redução no crescimento e na fertilidade das sementes, quando presente em altas concentrações causa coloração marrom na atmosfera, precursor da chuva ácida, participa do SMOG fotoquímico formando O_3.

4.3.9 - Ozônio (O_3)

O ozônio é um gás composto de três átomos de oxigênio, sem cor e com um característico cheiro de ar fresco, geralmente percebido durante tempestades com trovoadas. Existem três fontes naturais de ozônio. A principal delas esta na estratosfera, onde a produção de ozônio decorre da reação fotoquímica da luz ultravioleta com o oxigênio. O ozônio é também produzido por relâmpagos, porém essa é uma fonte menor. A terceira forma de produzir ozônio é através de reações fotoquímicas que envolvem o óxido de nitrogênio e hidrocarbonetos naturalmente emitidos pela vegetação. Embora nas camadas superiores da atmosfera o ozônio seja benéfico, nas camadas inferiores seus efeitos nocivos são sentidos pelas plantas e pelo próprio homem. Este gás irrita as mucosas do sistema respiratório, causando tosse e prejuízo à função pulmonar, reduz a resistência a gripes e outras doenças como pneumonia, pode agravar doenças do coração, asma, bronquites e enfisema, danifica materiais como a borracha e pintura, causa danos à agricultura e a vegetação em geral.

Na tabela 8, são apresentados os principais poluentes atmosféricos, suas origens e conseqüências.

Tabela 8 - Principais poluentes atmosféricos, origens e consequências (Mota, 1997)

Poluente	Origens	Conseqüências
Monóxido de Carbono	- Veículos automotores - Combustão incompleta do carvão e petróleo	- afeta a capacidade de oxigenação da hemoglobina, asfixia
Óxidos de Enxofre	- Queima de combustíveis fósseis - Queima de carvão - Processos industriais	- Danos ao aparelho respiratório - Corrosão do ferro, aço, mármore - Danos às plantas (amarelecimento e morte) - Chuvas ácidas
Óxidos de Nitrogênio	- Veículos automotores - Processos industriais - Queima de combustíveis fósseis	- Tóxicos ao homem, irritação da mucosa, carcinogênicos - Danos às plantas - Reagem com os hidrocarbonetos produzindo oxidantes fotoquímicos - Chuvas ácidas
Hidrocarbonetos	- Veículos automotores - Processos industriais - Queima de combustíveis fósseis	- Carcinogênicos - Reagem com os hidrocarbonetos produzindo oxidantes fotoquímicos
Oxidantes Fotoquímicos, principalmente o ozônio	- Reação dos óxidos de nitrogênio com os hidrocarbonetos, na presença de luz solar	- Irritação severa dos olhos e pulmões - Nocivos às plantas - Deterioração da borracha, de produtos sintéticos, etc.
Material particulado	- Veículos automotores - Processos industriais	- Redução da visibilidade - Sujeira de roupas, prédios, monumentos (paisagem) - Carreiam poluentes tóxicos para os pulmões
Dióxido de Carbono	- Queima do petróleo e carvão - Queima da biomassa - Desmatamento	- Efeito estufa
Gás Sulfídrico	- Decomposição anaeróbica - Indústrias Químicas	- Odor desagradável
Clorofluorcarbonos	- Refrigeração - Sprays - Fabricação de espumas plásticas - Solventes usados na limpeza de circuitos eletrônicos	- Destruição da camada de ozônio - Câncer de pele - Catarata - Danos à vegetação

4.4 - Fontes de Poluição

As formas de emissão de poluentes são classificadas de acordo com a origem do poluente em naturais (como as emissões vulcânicas, os incêndios florestais, os aerossóis dos oceanos, etc.), ou de origem antropogênica, que resultam das inúmeras atividades humanas.

Em algumas situações, torna-se difícil a classificação de uma fonte como natural ou antropogênica. Stern, 1984 apud Monteiro Júnior, 2008, assinalou que se, por exemplo, uma atividade humana resultasse na remoção da camada superficial da Terra e, posteriormente, o particulado ali formado fosse carregado pelo vento para outra região onde as pessoas sofressem o prejuízo, ficaria difícil decidir se o evento é natural ou resultante da atividade humana. A correta definição dependeria do tempo de análise. Ou no caso dos incêndios florestais com produção de emissões bastante significativas, que podem ser de origem natural ou antropogênica.

Fonte de poluição atmosférica é um conceito amplo que, segundo BRETSCHNEIDER e KURFÜRST (1987), pode ser definido como:

• um local do qual escapam substâncias poluentes (chaminés, dutos, descargas de ar, etc.);

• processos e/ou equipamentos de produção (caldeiras, fornos, linhas de produção, câmaras de combustão, etc.);

• uma área, como conjunto de pontos e/ou processos e equipamentos numa região específica, capaz de liberar matéria ou energia para a atmosfera, tornando-a poluída.

As emissões das fontes naturais ocorrem com frequência diferente daquela de fontes antropogênicas, porém são bastante significativas e muitas vezes superam as emissões de origem antrópicas.

As fontes mais comuns de poluição do ar são as atividades vulcânicas e industriais, combustões de todo tipo, emissão de resíduos de combustíveis por veículos automotivos e a emissão de rejeitos químicos, muitas vezes tóxicos, por fábricas e laboratórios. A figura 14 apresenta uma classificação de poluentes atmosféricos primários e secundários, segundo o tipo de fonte de emissão, em estacionárias ou móveis.

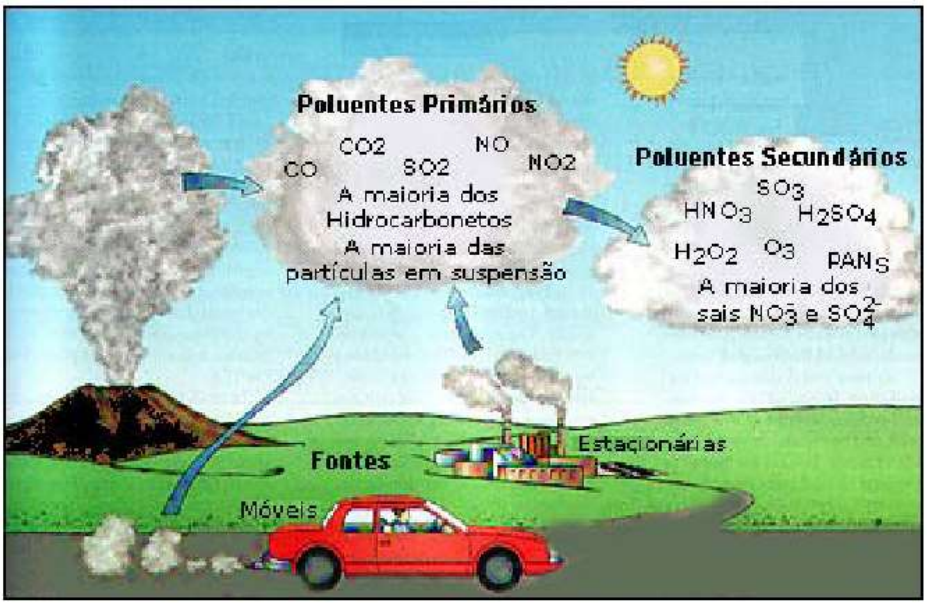

Figura 14 - Fontes de poluentes atmosféricos (Signoretti, 2008)

As várias fontes de poluição do ar podem ser classificadas do seguinte modo (Cavalcanti 2003 apud Monteiro Júnior, 2008):

- Fontes estacionárias ou fontes fixas: que podem ser subdivididas em dois grupos: um abrangendo atividades pouco representativas nas áreas urbanas, como queimadas, lavanderias e queima de combustíveis em padarias, hotéis e outras atividades consideradas não industriais; outro formado por atividades individualmente significativas, em vista à variedade ou intensidade de poluentes emitidos, como a poluição dos processos industriais.

- Fontes móveis: são todos os meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre que utilizam motores à combustão como força motriz.

- Fontes naturais: são todos os processos naturais de emissão que vêm ocorrendo durante milhares de anos, como atividades vulcânicas, os aerossóis marinhos, a liberação de hidrocarbonetos pelas plantas, a ação eólica entre outros. A tabela a seguir enquadra as fontes descritas e apresenta os principais poluentes resultantes da queima de combustíveis nestas fontes.

Tabela 9 - Principais fontes de poluição atmosférica (Monteiro Júnior - 2008)

Fontes		Poluentes
Classificação	Tipo	
Fontes Estacionárias	Combustão	Material particulado
		Dióxido de enxofre e trióxido de enxofre
		Monóxido de carbono
		Hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio
	Processo Industrial	Material particulado (fumos, poeiras e névoas)
		Gases: SO_2, SO_3, HCl e Hidrocarbonetos
		Mercaptans, HF, H_2S, NO_x
	Queima de Resíduos Sólidos	Material particulado
		Gases: SO_2, SO_3, HCl, NO_x
	Outros	Hidrocarbonetos, material particulado
Fontes Móveis	Veículos automotores	Material particulado, monóxido de carbono,
		Óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e óxidos de enxofre
	Aviões e barcos	Óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio
	Locomotivas, etc	Ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e aldeídos
Fontes Naturais		Material particulado - poeiras
		Gases - SO_2, SO_3, HCl, NOx, hidrocarbonetos
Reações Químicas		Poluentes secundários - O_3 , aldeídos
		Ácidos orgânicos, nitratos orgânicos
		Aerossol fotoquímico, etc.

4.5 - Padrões de Qualidade do Ar

De acordo com Derísio (1992), “um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas”. Os padrões já estabelecidos baseiam-se em estudos sobre

o efeito dos diferentes poluentes e prevêem uma margem de segurança, baseados em dados medidos de concentração de poluentes no ar e suas conseqüências.

Na tabela 10 são apresentados dados sobre a concentração média de poluentes em uma atmosfera limpa e em uma contaminada. Pode-se notar que os valores correspondentes ao ar contaminado são superiores àqueles correspondentes ao ar limpo. Considerando este problema, as organizações ambientais começaram a atentar para a padronização das concentrações de poluentes na atmosfera, estabelecendo padrões de qualidade do ar.

Tabela 10 - Concentração média de poluentes no ar limpo e contaminado (Lora e Teixeira, 2001)

Poluente	Concentração (ppm)	
	Ar limpo	Ar contaminado
SO_2	0,001 - 0,01	0,02 - 0,2
CO	0,12	1 - 10
NO	0,00001 - 0,00005	0,05 - 0,75
NO_2	0,0001 - 0,0005	0,05 - 0,25
O_3	0,02 - 0,08	0,1 - 0,5

CETESB (2002), define os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar, que são:

– fornecer dados para ativar ações de emergência durante períodos de estagnação atmosférica, quando os níveis de poluentes na atmosfera possam representar risco à saúde pública;

– avaliar a qualidade do ar à luz de limites estabelecidos para proteger a saúde e o bem estar das pessoas;

– acompanhar as tendências e mudanças na qualidade do ar devidas às alterações nas emissões dos poluentes.

Para atingir esses objetivos, torna-se necessária a fixação de padrões de qualidade do ar. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.

Através da Portaria Normativa n.º 348 de 14/03/90 o IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM 0231 de 27/04/76. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram submetidos ao CONAMA em 28/06/90 e transformados na Resolução CONAMA n.º 03/90.

São estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados a áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc.). Não se aplicam, pelo menos em curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados os padrões primários.

A tabela 11 apresenta os padrões nacionais de qualidade do ar segundo a resolução do CONAMA 03/90.

Tabela 11 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA 003/90)

Poluente	Tempo de amostragem	Primário µg/m³	Secundário µg/m³	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas[1]	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA[2]	80	60	
Partículas inaláveis	24 horas[1]	150	150	Separação inercial/filtração
	MAA[3]	50	50	
Fumaça	24 horas[1]	150	100	Refletância
	MAA[3]	60	40	
Dióxido de enxofre	24 horas[1]	365	100	Pararosanilina
	MAA[3]	80	40	
Dióxido de nitrogênio	1 hora[1]	320	190	Quimiluminescência
	MAA[3]	100	100	
Monóxido de carbono	1 hora[1]	40000	40000	Infravermelho não dispersivo
		35ppm	35ppm	
	8 horas[1]	10000	10000	
		9ppm	9ppm	
Ozônio	1 hora[1]	160	160	Quimiluminescência

1- Não deve ser excedido mais que urna vez ao ano.
2- Média geométrica anual.
3- Média aritmética anual.

Os padrões de qualidade do ar são o objetivo a ser atingido, mediante a estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão, e deverão orientar a elaboração de Planos Regionais de controle de poluição do ar. Por exemplo, o Estado de São Paulo tem os seus próprios padrões de qualidade do ar conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 12 - Padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo (Derisio, 1992)

Poluente	**Tempo de amostragem**	**Padrão, µg/m³**	**Método de medição**
Partículas totais em suspensão	24 horas[1]	240	Amostrador de grandes volumes
	MGA[2]	80	
Dióxido de enxofre	24 horas[1]	365	Pararosanilina
	MAA[3]	80	
Monóxido de carbono	1 hora[1]	40000	Infravermelho não dispersivo
	8 horas[1]	10000	
Oxidantes fotoquímicos (ozônio)	1 hora[1]	160	Quimiluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que urna vez ao ano.
2 - Média geométrica anual.
3 - Média aritmética anual.

Na Tabela 13 são apresentados como referência internacional os padrões de qualidade do ar adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Já na tabela 14 os valores de referência adotados pela União Européia, e em seguida, na Tabela 15, os limites máximos de concentração para os principais poluentes recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Tabela 13 - Padrões de qualidade do ar adotados pela EPA (CETESB, 2010)

Poluente	**Padrão Primário**		**Padrão Secundário**	
	Tempo de amostragem	**Concentração**	**Tempo de amostragem**	**Concentração**
Chumbo	MMT	0,15μg/m^3 [1]	O mesmo que o primário	
	MAT	1,5μg/m^3	O mesmo que o primário	
Dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas[2]	0,14ppm	3 horas[2]	0,5ppm
	MAA	0,03ppm		
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 hora[3]	0,100ppm	--	
	MAA	0,053ppm	O mesmo que o primário	
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora[2]	35ppm	--	
	8 horas[2]	9ppm		
Ozônio (O_3)	1 hora[4]	0,12ppm	O mesmo que o primário	
	8 horas[5]	0,08ppm	O mesmo que o primário	
	8 horas[6]	0,075ppm	O mesmo que o primário	
Partículas inaláveis (MP_{10})	24 horas[7]	150μg/m^3	O mesmo que o primário	
Partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$)	24 horas[8]	35μg/m^3	O mesmo que o primário	
	MAA[9]	15μg/m^3	O mesmo que o primário	

1 - Regulamento final assinado em 15 de outubro de 2008.
2 - Não deve ser excedido mais de uma vez por ano.
3 - Para atender a este padrão, a média de 3 anos do percentil 98 da máxima média de 1 hora diária, em cada monitor numa determinada área, não deve exceder 0,100ppm (Efetivo em 22 de janeiro de 2010)
4 - (a) a EPA revogou o padrão do ozônio de 1 hora em todas as áreas, embora algumas áreas continuem obrigadas a atender este padrão
(b) o padrão é atendido quando o número esperado de dias por ano civil com concentrações médias horárias máximas acima de 0,12 ppm é <= 1.
5 - (a) Padrão de 2008 - Para atender a este padrão, a média de 3 anos dos valores da quarta maior máxima diária das concentrações médias de 8 horas de ozônio medidas em cada monitor, dentro de uma área específica, a cada ano, não deve exceder 0,08 ppm
(b) O padrão de 1997 – e as regras de implementação desse padrão – permanecerão válidas para finalidades da implementação, enquanto a EPA elabora regulamentação para tratar da transição do padrão de ozônio de 1997 para o padrão de 2008.
(c) A EPA está em processo de reconsideração destes padrões (estabelecido em março de 2008)
6 - Para atender a este padrão, a média de 3 anos dos valores da quarta maior máxima diária das concentrações médias de 8 horas de ozônio medidas em cada monitor, dentro de uma área específica, a cada ano, não deve exceder 0,075 ppm. (Efetivo em 27 de maio de 2008)
7 - Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano na média de 3 anos.
8 - Para atender a este padrão, a média de 3 anos do percentil 98 das concentrações de 24 horas de cada monitor localizado em função de um aglomerado populacional dentro de uma área não deve exceder 35 μg/m3 (válido desde 17 de dezembro de 2006).
9 - Para atender a este padrão, a média de 3 anos das concentrações médias anuais ponderadas de MP2,5 a partir de monitores únicos ou múltiplos (visando condição da comunidade) não deve exceder 15,0 μg/m3.
Padrão Primário - estabelece limites para proteger a saúde pública, incluindo a saúde da população "sensível" como asmáticos , crianças e idosos
Padrão Secundário - estabelece limites para proteger o bem estar da população, incluindo proteção contra a redução da visibilidade, danos a animais, colheita, vegetação e edificações.

Tabela 14 - Valores de referência adotados pela União Européia (CETESB, 2010)

Poluente	Concen-tração	Tempo de amos-tragem	Prazo legal	Ultrapas-sagens permiti-das/ano
Dióxido de enxofre (SO_2)	350µg/m^3	1 hora	Valor limite a partir de 01/01/2005	24
	125µg/m^3	24 horas	Valor limite a partir de 01/01/2005	3
Dióxido de nitrogênio (NO_2)	200µg/m^3	1 hora	Valor limite a partir de 01/01/2010	18
	40µg/m^3	1 ano	Valor limite a partir de 01/01/2010	--
Partículas inaláveis (MP_{10})	50µg/m^3	24 horas	Valor limite a partir de 01/01/2005	35
	40µg/m^3	1 ano	Valor limite a partir de 01/01/2005	--
Partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$)	25µg/m^3	1 ano	Meta para 2010 com base nas médias de 2008, 2009 e 2010. Valor limite para 2015.	--
	20µg/m^3	1 ano	Meta para 2015, a ser confirmado em 2013. Valor limite para 2020.	--
Chumbo	0,5µg/m^3	1 ano	Valor limite a partir de 01/01/2005 (Limite aplicável à vizinhança de fontes industriais a partir de 01/01/2010. Entre 01/01/2005 e 31/12/2009 se aplica o valor limite de 1,0µg/m³)	--
Monóxido de Carbono (CO)	10 mg/m³	máxima médias 8 horas	Valor limite a partir de 01/01/2005	--
Benzeno (C6H6)	5 µg/m³	1 ano	Valor limite a partir de 01/01/2010	--
Ozônio (O3)	120 µg/m³	máxima médias 8 horas	Válido a partir de 01/01/2010	25 dias em 3 anos
	18.000 µg/m³ x h	maio a julho	Meta de AOT40 para 01/01/2010	média de 3 anos
Arsênio (As)	6 ng/m³	1 ano	Meta para 01/01/2012	--
Cádmio (Cd)	5 ng/m³	1 ano	Meta para 01/01/2012	--
Níquel (Ni)	20 ng/m³	1 ano	Meta para 01/01/2012	--
HPA[1]	1 ng/m³ (como BaP[2])	1 ano	Meta para 01/01/2012	--

1 - HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
2 - BaP - Benzo(a)Pireno [traçador de risco carcinogênico]

Tabela 15 - Limites máximos da concentração de poluentes no ar recomendados pela OMS (CETESB, 2010)

Poluentes	Concentração µg/m³	Tempo de Amostragem
Dióxido de enxofre	20	24 horas
	500	10 minutos
Dióxido de nitrogênio	200	1 hora
	40	Anual
Monóxido de carbono	10000	8 horas
	9ppm	
Ozônio	100	8 horas
Partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$)	10	Média Aritmética Anual
	25	24 horas (percentil 99)
Partículas inaláveis (MP_{10})	20	Anual
	50	24 horas (percentil 99)

1 - HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
2 - BaP - Benzo(a)Pireno [traçador de risco carcinogênico]

A resolução do CONAMA Nº 03 de 28/06/90 estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Esses critérios são apresentados na tabela 16. Ressalte-se que a declaração dos estados de atenção, alerta e emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes.

Tabela 16 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90)

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
partículas totais em suspensão (µg/m³) - 24 h	375	625	875
partículas inaláveis (µg/m³) - 24 h	250	420	500
Fumaça (µg/m³) - 24 h	250	420	500
dióxido de enxofre (µg/m³) - 24 h	800	1.600	2.100
SO_2 X PTS (µg/m³)(µg/m³) - 24 h	65.000	261.000	393.000
dióxido de nitrogênio (µg/m³) - 1 h	1.130	2.260	3.000
monóxido de carbono (ppm) - 8 h	15	30	40
Ozônio (µg/m³) - 1 h	400	800	1.000

4.6 - Tecnologias para controle da poluição

4.6.1 - Material particulado (MP)

Macedo (2006), define particulado como todo material que não foi transformado em gases no processo de combustão, derivando principalmente das partículas não queimadas do combustível que possuem um diâmetro menor que 10 μm e que são arrastadas juntamente com os gases de combustão. Particularmente, os particulados prejudicam o rendimento da caldeira por aderirem, muitas vezes, às paredes dos tubos de água, e também por saírem junto com os gases de exaustão pela chaminé.

Devido aos inúmeros inconvenientes causados pela presença de material particulado nos gases de exaustão de uma instalação de geração de vapor, torna-se necessário a instalação de equipamentos que complementem o processo, eliminando parte ou todos os elementos nocivos, viabilizando o funcionamento da instalação sob os aspectos ambientais de emissão. Estes equipamentos se dividem em cinco categorias principais, de acordo com seu princípio de funcionamento e da eficiência na coleta dos diversos tipos de particulados, de acordo com seu diâmetro médio de partículas. São eles:

- câmaras gravitacionais;
- ciclones;
- lavadores de gases;
- filtros;
- precipitadores eletrostáticos.

Na indústria e em outras atividades humanas, ocorrem emissões de particulados de diferentes características, como, dimensão, densidade e concentração. As dimensões constituem o parâmetro mais importante para definir o tipo de separador que é possível

utilizar com alta eficiência. A Tabela 17 apresenta a eficiência dos sistemas de controle de MP em função do tamanho das partículas.

Tabela 17 - Eficiência dos sistemas de controle de MP em função do tamanho das partículas (Lora, 2002)

Tipo de separador	Eficiência total, %		
	Pó grosso	Pó fino	Pó superfino
Ciclone convencional	84,60	65,30	22,40
Ciclones de alta eficiencia	93,90	84,20	52,30
Lavador tipo Venturi de média energia	99,94	99,80	99,30
Lavador tipo Venturi de alta energia	99,70	99,90	99,60
Filtro de mangas com limpeza por sacudimento mecânico	99,70	99,92	99,60
Filtro de mangas com limpeza com jato pulsante inverso	99,98	99,95	99,80
Precipitador eletrostático	99,50	98,50	94,80

Os diferentes sistemas de controle de particulados empregam princípios diversos entre si para retirar a partícula dos gases de combustão. As forças de interação entre os sistemas e as partículas estão discriminadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Princípios físicos dos sistemas de controle de particulados (USArmy, 2003c)

Separador	**Forças principais de separação**	**Superfícies de separação**
Câmara de sedimentação	Gravitacional	Plana
Separador ciclonico	Centrifuga	Cilíndrica
Precipitador eletrostático	Eletrostática	Plana ou cilíndrica
Filtro de mangas	Intercepção direta	Cilíndrica composta de um material têxtil e "*cake*" de partículas
Lavador de gás (scrubber)	Inercial	Esférica ou irregular
	Difusional	
	Intercepção direta	

4.6.1.1 - Câmara de Sedimentação Gravitacional

A câmara de sedimentação gravitacional é um equipamento de controle cujo mecanismo de coleta é a força gravitacional. Possui dimensões suficientemente grandes nas quais a velocidade da corrente gasosa se reduz, de forma que as partículas que se encontram em suspensão tenham tempo suficiente em depositar-se. Apresenta pouca importância em

termos de poluição do ar face à baixa eficiência para partículas menores que 40 μm. Seu uso mais comum é como pré-coletor que retira o particulado grosso diminuindo a sobrecarga do equipamento de controle final. Outra desvantagem é o espaço ocupado. O esquema de uma câmara de sedimentação gravitacional é apresentado na figura 15.

A câmara de sedimentação apresenta a vantagem da construção simples e baixa perda de carga, da ordem de 10 mm de coluna de água, reduzindo o custo de operação. Outra vantagem é a coleta a seco do material particulado. A eficiência de coleta de uma câmara gravitacional simples é dada por:

$$\eta = \lambda \frac{g.(\rho_p - \rho_g).L_C.B}{18\mu_g.Q}.d_p^2 \qquad (67)$$

Onde: d_p é o diâmetro da partícula (μm), g é a constante gravitacional (m/s^2), ρ_g é a densidade do gás (kg/ m^3), ρ_p é a densidade da partícula (kg/m^3), μ_g é a viscosidade do gás (Pa.s), Lc é o comprimento da câmara (m), B é a largura da câmara (m), Q é a vazão de gás (m^3/s) e λ é a constante empírica (em geral 0,5).

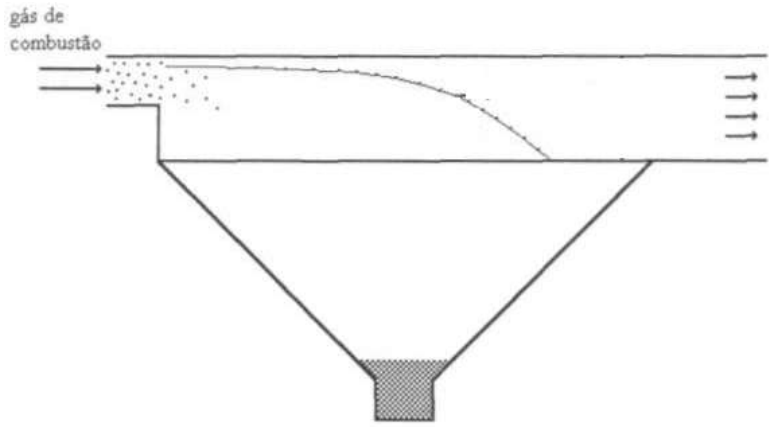

Figura 15 - Câmara de Sedimentação Gravitacional (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

Lisboa e Schirmer (2007), mencionam algumas vantagens e desvantagens da câmara de sedimentação gravitacional:

Vantagens:

- baixa perda de carga;
- projeto, construção e instalação simples;
- baixo custo de instalação e de manutenção;
- não tem limitação de temperatura, exceto pelo material de construção;
- coleta a seco: permite recuperação mais fácil.

Desvantagens:

- baixa eficiência para pequenas partículas (<10 μm)
- requer espaço relativamente grande para instalação.

4.6.1.2 - Ciclones

Ciclones são coletores que utilizam primariamente a força centrífuga para a coleta de partículas. Os ciclones podem ter entrada tangencial ou radial. São compostos por um corpo cônico cilíndrico, ao qual entram tangencialmente os gases a depurar, por uma abertura na parte superior do equipamento. As partículas, submetidas à força centrífuga no final de certo número de voltas chocam-se com a parede e terminam depositando-se na parte inferior do cone.

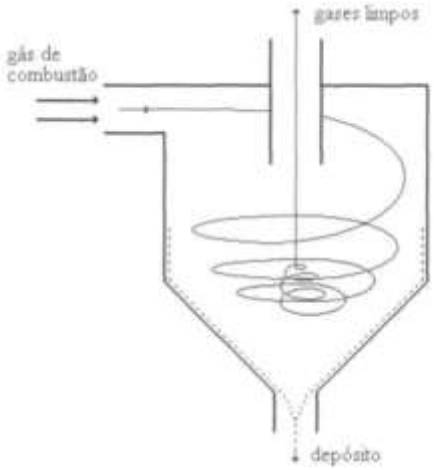

Figura 16 - Ciclone (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

Os ciclones são de grande uso em controle de poluição do ar, principalmente como pré-coletores. Devido a sua baixa eficiência para partículas pequenas, o seu uso nesses casos apresenta restrições face à impossibilidade de atender normas de emissão mais exigentes. Em geral são utilizados para a coleta de material particulado com diâmetro maior que 5 μm. Ciclones de pequeno diâmetro com entrada axial são utilizados em conjunto, trabalhando em paralelo, formando os multiciclones (figura 17).

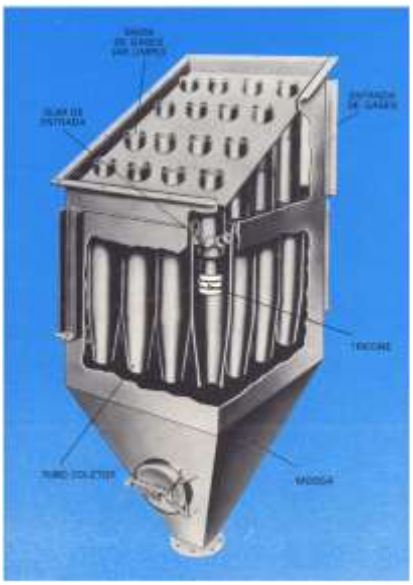

Figura 17 - Multiciclone (Lisboa e Schirmer, 2007)

Lisboa e Schirmer (2007), apresentam algumas vantagens e desvantagens dos ciclones:

Vantagens:

- baixo custo de construção e manutenção;
- perda de carga média a baixa;
- projeto relativamente simples e fácil de operar;
- exige espaço relativamente pequeno para instalação;

- não tem limitação de temperatura e pressão, exceto pelo material de construção (o ciclone serve como um excelente eliminador de fagulhas que podem incendiar filtros de tecido).

Desvantagens:

- baixa eficiência para partículas pequenas;
- possibilidade de entupimento no caso de partículas adesivas ou higroscópicas (mais sério em multiciclones);
- possibilidade de abrasão para determinadas partículas e determinadas velocidades;
- não deve ser utilizado para partículas adesivas.
- em geral necessita de segundo coletor para atender a emissão exigida.

4.6.1.3 - Lavadores de Gases

O gás é forçado através de uma aspersão de gotas, que colidem com o material particulado, aglomerando as partículas e tornando a coleta facilitada (gravitacional ou inercial). A remoção das partículas resulta da colisão com as gotículas de água. Os produtos de combustão fluem para cima e se encontram com partículas de água formadas por nebulizadores tipo pressão. Um eliminador de névoa no topo do dispositivo remove a água arrastada pelos gases. Os gases limpos saem pelo topo e a água com partículas é removida por baixo.

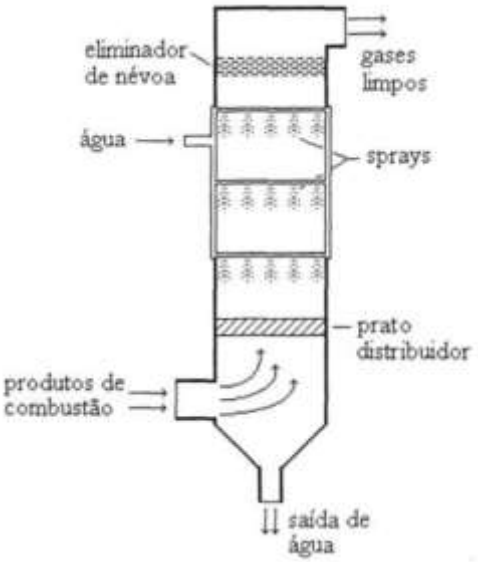

Figura 18 - Lavador de gases tipo Spray (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

O dispositivo é, em geral, eficiente para partículas de diâmetros superiores a 10µm. Altas eficiências podem ser obtidas para partículas de diâmetros tão pequenos quanto 1µm se a pressão do *spray* for elevada. São normalmente usados de 1 a 5 litros de água para limpar 4 m^3 de gás (Bailie, 1978 apud Carvalho Júnior e Lacava, 2003).

Lisboa e Schirmer (2007), citam algumas vantagens e desvantagens dos lavadores de gases:

Vantagens:

- Pode tratar particulado inflamável e explosivo;
- Absorção e remoção de particulados no mesmo equipamento;
- Variada eficiência de remoção;
- Neutralização de gases e particulados corrosivos;
- Resfriamento dos gases.
- podem ser utilizados em gases a altas temperaturas;
- podem ser utilizados para coleta de partículas adesivas (sticky);
- não há restrições de utilização quanto à umidade do efluente a ser tratado;

- em geral, podem controlar tanto gases como partículas;

- podem ser conseguidas altas eficiências de coleta.

Desvantagens:

- Corrosão;

- Poluição secundária (um efluente líquido a tratar);

- Contaminação das partículas (não recicláveis).

- apresentam alta perda de carga quando se necessita alta eficiência de coleta, o que implica em custo operacional mais alto;

- descarregam gases tratados úmidos o que implica em uso de materiais resistentes à corrosão;

- necessitam do uso de materiais resistentes à corrosão no lavador;

- possível formação de pluma visível proveniente da condensação da umidade contida nos gases;

- o material coletado (resíduo sólido) está na forma úmida e em geral necessita tratamento adequado para sua reutilização e/ou disposição adequada;

- apresenta elevado custo operacional decorrente de itens como:

. Necessidade de um sistema de ventilação mais potente para vencer as perdas de carga do sistema;

. Exigência de materiais estruturais mais "nobres" capazes de resistir à umidade (corrosão);

. Sistema de tratamento para o líquido absorvente e MP coletado.

4.6.1.4 - Filtros

Os filtros de tecido são os sistemas de filtragem mais comumente utilizados. Sua utilização se dá não só para o controle de poluição do ar, mas também como parte integrante do processo industrial, como é o caso do processo de produção do óxido de zinco.

O princípio de funcionamento de um filtro de tecido é simples. Trata-se da passagem da mistura gasosa que contém partículas através de um tecido, sendo que o gás atravessa os poros do tecido e as partículas, na sua maioria, ficam retidas na sua superfície, que de tempos em tempos tem que ser retiradas para evitar uma camada muito espessa, o que dificultará a passagem do gás (aumento da perda de carga). No começo do processo de filtragem a coleta se inicia com a colisão das partículas contra as fibras do meio filtrante e sua posterior aderência às mesmas. À medida que o processo continua a camada de partículas coletadas vai aumentando tornando-se, então, o meio de coleta. Em determinado momento, torna-se necessária a remoção das partículas coletadas, a fim de impedir a redução da eficiência do processo.

Os mecanismos envolvidos na coleta de partículas em filtros de tecido são principalmente a impactação inercial, difusão, atração eletrostática e a força gravitacional e secundariamente, a intercepção. O filtro de tecido é um equipamento enquadrado na categoria dos de alta eficiência de coleta, chegando, em alguns casos, a valores maiores que 99,9%.

Os filtros de tecido são classificados primeiramente segundo o formato do meio filtrante, a saber: tipo manga (figura 19) ou tipo envelope (figura 20).

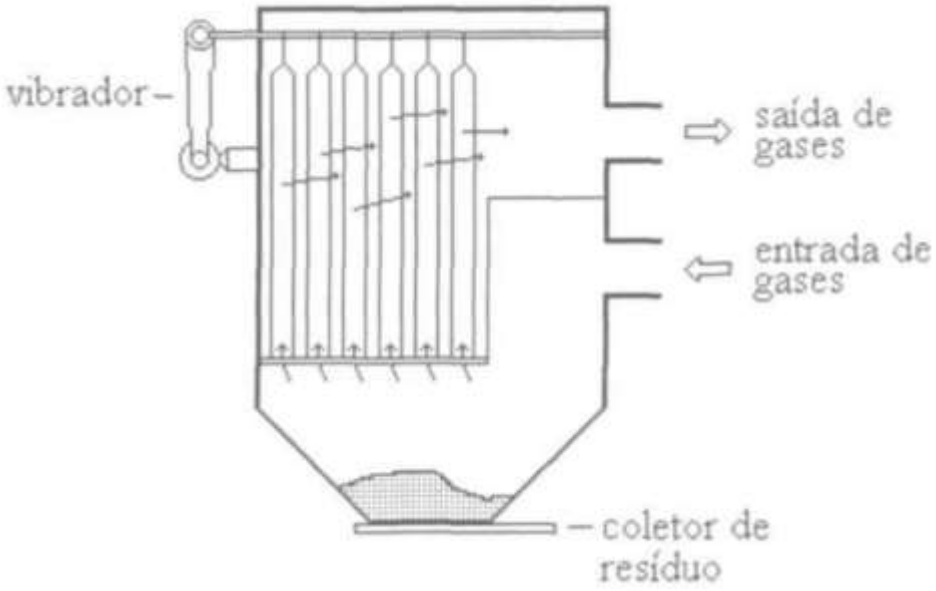

Figura 19 - Filtro tipo manga (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

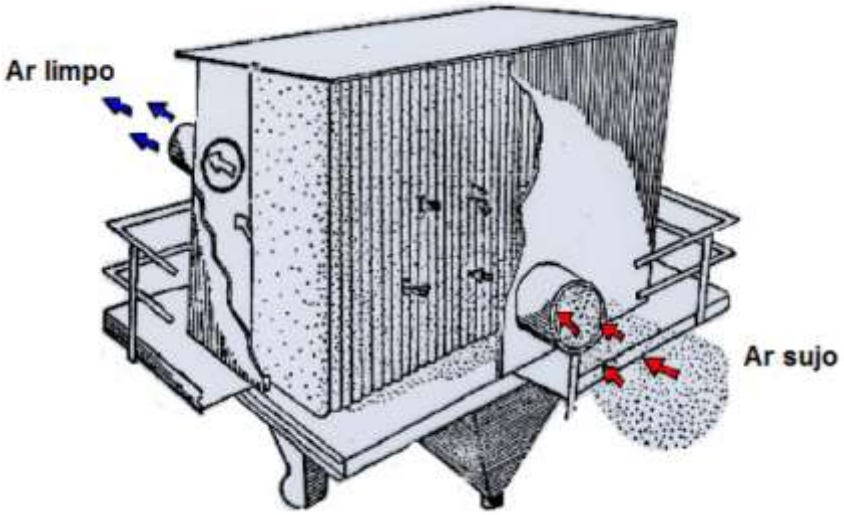

Figura 20 - Filtro tipo envelope (Lisboa e Schirmer, 2007)

Lisboa e Schirmer, 2007 mencionam algumas vantagens e desvantagens dos filtros:

Vantagens:

- proporcionam altas eficiências de coleta, chegando a mais de 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 simples;

- operação simples;

- perda de carga e custo de operação moderados;

- vida útil longa, podendo chegar aos 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 (porque a velocidade é menor)

- localização das mangas furadas relativamente difícil devido ao grande número de mangas por compartimento.

- não pode ser utilizado em condições onde haja condensação de umidade.

4.6.1.5 - Precipitador Eletrostático

Os precipitadores eletrostáticos vêm sendo utilizados há muitos anos como um meio efetivo para o controle de emissões atmosféricas na forma de partículas.

O mecanismo de coleta principal obviamente é a força elétrica. O processo de precipitação eletrostática se inicia com a formação de íons gasosos pela descarga 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. De tempos em tempos 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. A figura 21 apresenta o esquema de um precipitador eletrostático.

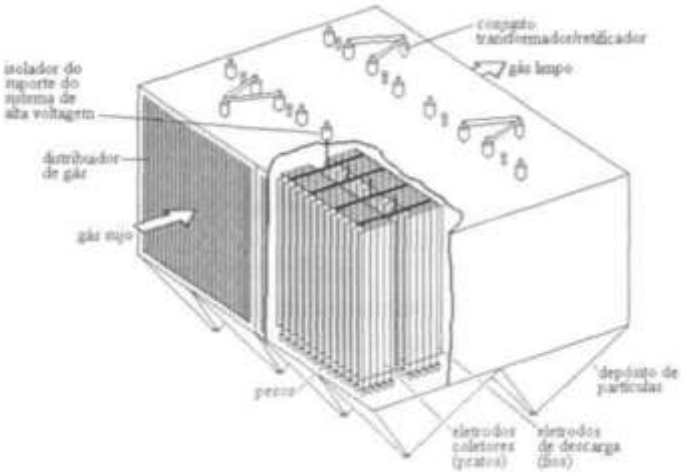

Figura 21 - Precipitador eletrostático (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

Lisboa e Schirmer (2007), apresentam algumas vantagens e desvantagens dos precipitadores eletrostáticos:

Vantagens:

- Alta eficiência de coleta. Pode exceder a 99,9%;

- Coleta partículas muito pequenas. Teoricamente não há limite inferior do tamanho de partícula possível de ser coletado;

- Baixo custo operacional;

- Baixa perda de carga.

- Existem poucas partes móveis o que implica em redução de manutenção;

- Podem coletar partículas sólidas ou líquidas que são difíceis de coletar por outros equipamentos;

- Podem operar a temperaturas de até 650ºC;

- A eficiência de coleta pode ser aumentada pela inclusão de novos módulos;

- Coleta o material a seco;

- Podem ser operados continuamente com pouca manutenção e por longos períodos de tempo;

- Pode processar altas vazões de gases e com uma ampla faixa de concentrações;

- Pode ser utilizado para gases a pressões de até 10 kgf/cm^2 e também em condições de vácuo;

- Vida útil longa, podendo chegar a mais de vinte anos.

Desvantagens:

- Investimento inicial alto;

- Exige grandes espaços para sua instalação, principalmente para precipitadores quentes;

- Apresenta riscos de explosões quando processa gases ou partículas combustíveis;

- Exige medidas especiais de segurança para evitar acidentes com alta voltagem;

- Alguns materiais são extremamente difíceis de coletar por apresentarem resistividade muito baixa ou muito alta;

- Não são adequados para casos que apresentam muita variação de condições, exigindo controle automático fino.

4.6.2 - Dióxido de Enxofre (SO_2)

A combustão de combustíveis fósseis para aquecimento e geração de energia é a maior fonte de emissões de SO_X para o ambiente. O SO_X é altamente solúvel na água e, portanto, é facilmente evaporado e absorvido pelas vias respiratórias. O controle de óxidos de enxofre

pode ser realizado através de várias tecnologias, sendo estas aplicáveis principalmente nas fases de combustão e de pós-combustão.

De acordo com Carvalho Júnior e Laçava (2003), existe uma diversidade muito grande de dispositivos para se reduzir e controlar a emissão de SO_2. Apesar disso, esses dispositivos se encaixam nos três conceitos básicos de atuação para controle desse poluente:

- a prevenção de sua formação, retirando o enxofre do combustível antes da queima, processo conhecido como dessulfurização do combustível;

- a atuação no processo de combustão de tal forma que um material absorvente reduza o SO_2 formado ainda na câmara de combustão;

- a "limpeza" do gás após a combustão usando material absorvente, processo conhecido como dessulfurização dos produtos de queima.

Na figura 22 é apresentado um resumo desses processos.

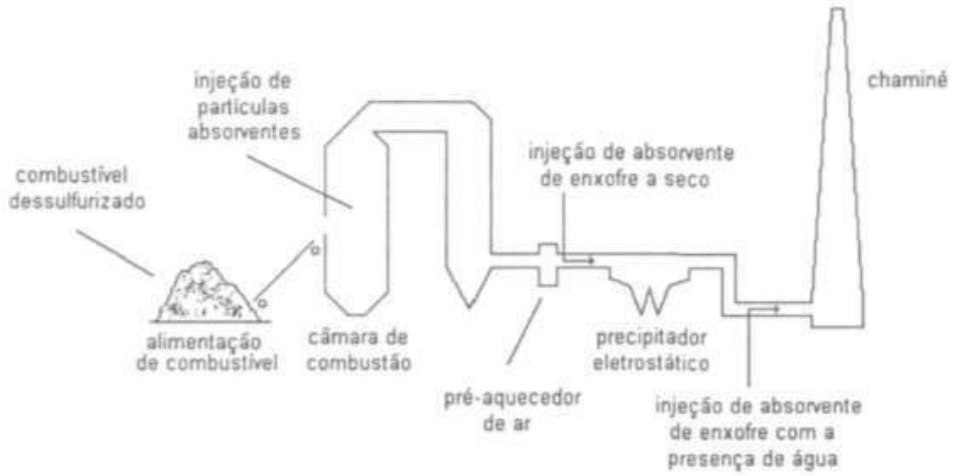

Figura 22 - Técnicas de redução das emissões de enxofre aplicadas a uma planta Industrial. (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

Para o caso de dessulfurização do carvão, primeiramente é necessário que este seja moído para que os cristais de pirita sejam liberados. Uma vez se apresentando em finas partículas, as diferenças de densidade, as características magnéticas, a condutividade, a

absorção de umidade etc. entre a matriz orgânica e a pirita fica evidente, podendo então algumas dessas diferenças ser utilizadas para a separação (Halstead, 1992 apud Carvalho Júnior e Lacava, 2003).

A dessulfurização do carvão ainda é uma técnica muito cara em comparação com a dessulfurização dos gases de combustão, principalmente pelo preparo do combustível e por sua perda ocasional durante o processo de separação. Contudo, uma especial atenção vem sendo dada a essa técnica em razão do potencial de se reduzir a metade a emissão de SO_2 sem alterar o processo industrial. O óleo residual pode ser dessulfurizado na própria refinaria por uma extensão de técnicas conhecidas, mas o custo dessas dessulfurização ainda é alto e, dependendo do mercado, o preço desse combustível pode torná-lo não competitivo. (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

Outro método usado para reduzir a emissão de SO_2 consiste na modificação do processo de queima. Um combustor do tipo leito fluidizado representa um exemplo de processo modificado. Nesse caso, um material absorvente que pode ser cal, pedra calcária ou dolomita é injetado direto na câmara de leito fluidizado onde o carvão é queimado. A figura 23 apresenta um combustor de leito fluidizado. Para que o processo de dessulfurização em um combustor de leito fluidizado seja adequado, é necessário um controle operacional preciso que evite o processo de desativar a reação de remoção decorrente da temperatura elevada. No entanto, esse controle é mais fácil nesse tipo de combustor do que nos de processo de queima convencional, pois há uma distribuição de temperatura mais uniforme na região de combustão.

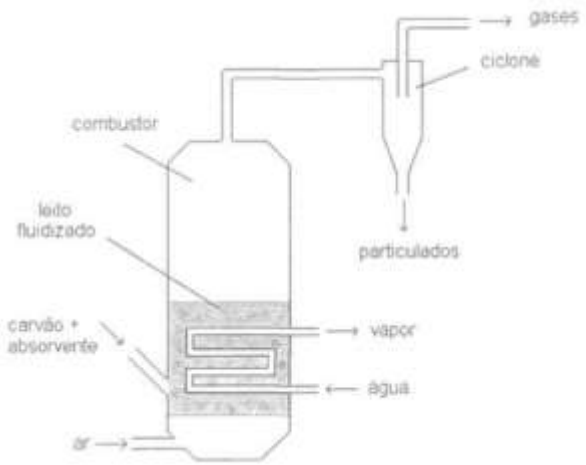

Figura 23 - Combustor de leito fluidizado (Carvalho Júnior e Lacava, 2003)

A maneira mais barata de controlar a emissão de SO_2 em uma câmara de combustão convencional seria a injeção do absorvente junto com os reagentes. O calcário injetado reage com o SO_2 e o particulado seco formado é coletado na seqüência junto com a fuligem em um precipitador eletrostático. Na prática, essa técnica só é eficiente quando utilizada em queimadores projetados para minimizar a emissão de NOx através do estagiamento da combustão.

Além da dessulfurização do combustível e do controle do processo de combustão, há no mercado uma quantidade considerável de sistemas de dessulfurização dos gases de combustão. A maior parte dos processos desenvolvidos envolve a lavagem dos produtos de combustão com um agente absorvente líquido/gasoso que contém cal, pedra calcária ou cinza alcalina.

4.6.3 - Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Existem três mecanismos principais de formação de NO_x durante o processo de combustão: térmico, rápido e combustível, neste último caso quando o NO_x é formado a partir

do nitrogênio contido no combustível. Nos mecanismos térmico e rápido é formado a partir do nitrogênio presente no ar de combustão. Segundo Teixeira e Lora (2004), a importância dos diferentes mecanismos de formação de NO_x depende dos seguintes parâmetros: temperatura da chama, teor de nitrogênio no combustível e parâmetros da fornalha como o coeficiente de excesso de ar.

As várias tecnologias de controle de óxidos de nitrogênio se resumem em dois métodos: métodos pré-combustão (preventivos) ou métodos pós-combustão (corretivos) conforme podem ser observados na Tabela 19. Analisando-se estes métodos, pode-se concluir que as principais medidas a serem tomadas referem-se ao controle da temperatura na fornalha e da relação ar/combustível (excesso de ar).

Tabela 19 - Classificação dos métodos de controle das emissões de NO_x (Lora, 2002)

Método	Tecnologia	Fundamentação
Métodos pré-combustão (preventivos)	Recirculação dos produtos da combustão	Redução da temperatura e concentração de oxigênio no núcleo da chama.
	Combustão por etapas	Idem.
	Queimadores com baixa emissão de NO_x (LNB)	Idem.
	Injeção de água e vapor	Idem.
	Combustão em leito fluidizado	Temperaturas de combustão menores que em sistemas convencionais para combustíveis sólidos pulverizados.
	Requeima	A requeima é uma modificação no processo de combustão que remove o NO_x dos produtos da combustão através do uso de um combustível como agente de redução.
Métodos pós-combustão (corretivos)	Redução seletiva não catalítica (SNCR)	Redução do NO_x até N_2 por injeção de amônia sem a utilização de catalisadores (alta temperatura dos gases).
	Redução seletiva catalítica (SCR)	Redução do NO_x até N_2 por injeção de amônia com a utilização de catalisadores (baixa temperatura dos gases).
	Injeção de ozônio (O_3)	Injeção de ozônio no fluxo de gases para formar N_2O_3 e N_2O_5, que são altamente solúveis em água, e dessa forma podem ser removidos em um lavador de gases.

4.6.4 - Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta. Não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia. Na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível, contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO. A formação de monóxido de carbono está diretamente relacionada com a mistura do combustível e do ar à temperatura de combustão, esta mistura tem que estar com a razão direcionada para o lado do ar, obtendo um excesso de ar que não se verifique emissões de CO nos gases de exaustão.

Pinheiro e Valle (1995) apresentam um gráfico (figura 24) com os limites ótimos do excesso de ar levando em consideração as emissões de monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Segundo os autores a dificuldade da análise e do controle do processo de combustão real é devido ao fato de que o coeficiente de excesso de ar afeta a eficiência e os níveis de emissão de maneiras diferentes e antagônicas. As curvas de emissão de NO_x e CO devem ser analisadas simultaneamente, pois a diminuição de um poluente pode levar ao aumento de formação do outro. Deve ser lembrado que, o teor de CO diminui rapidamente com o aumento do excesso de ar.

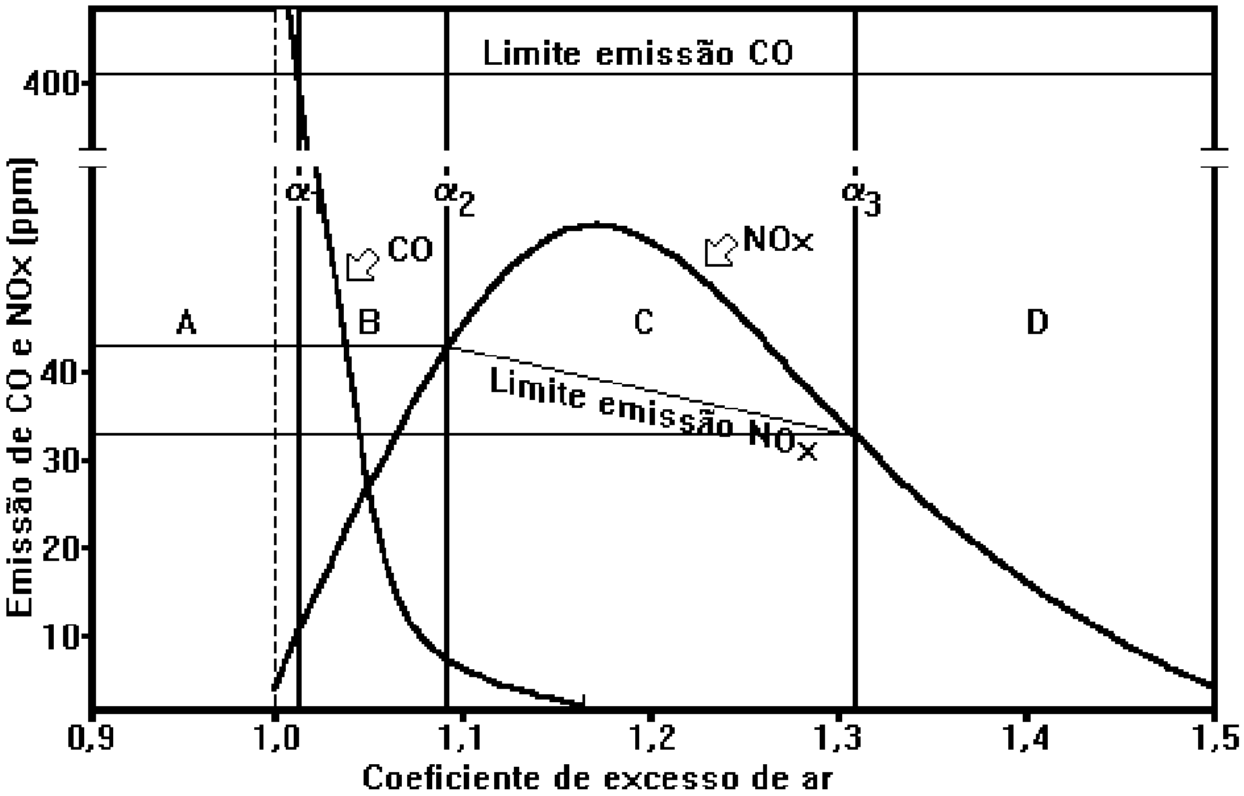

Figura 24 - Emissão de poluentes na combustão (Pinheiro e Valle, 1995)

A combustão com excesso de ar inferior a α_1 (faixa A), não é aceitável, porque o teor de CO nos produtos de combustão excede os limites. Com o excesso de ar entre α_1 e α_2 (faixa B), tem-se uma combustão quase completa e um baixo α. Esta faixa é ideal devido às baixas emissões de CO e NO_x, e à alta eficiência da combustão. Na faixa C, os níveis de emissão de NO_x excedem os limites da norma, e a operação só é possível com equipamentos de tratamento dos gases efluentes. A eficiência da combustão é inferior à da faixa B, mas ainda é aceitável. Na faixa D, os níveis de emissão de CO e NO_x encontram-se dentro dos limites, mas a eficiência é baixa (Pinheiro e Valle, 1995).

4.6.5 - Carbonos Orgânicos Voláteis (VOC's)

Os carbonos orgânicos voláteis são materiais que não foram queimados na fornalha, saindo nos gases de exaustão na forma de hidrocarbonetos, sendo expressos como CH_4 (metano). O controle de emissões de VOC é obtido pela manutenção do excesso de ar, garantindo oxigênio suficiente para oxidar todos os compostos de carbono em CO_2 (Kraft, 1998 apud Macedo 2006).

Capítulo 5 - Metodologia

Como mencionado anteriormente, a termodinâmica sozinha não consegue determinar quais espécies estarão nos produtos de combustão. Contudo, assumindo-se um dado conjunto de constituintes nos produtos, a termodinâmica pode determinar as proporções de cada espécie que existe na mistura em equilíbrio. Uma vez que a composição está determinada, as propriedades termodinâmicas da mistura tais como u, h, etc., podem ser calculadas.

Para determinar as frações molares de cada componente nos produtos da combustão primeiramente precisa-se assumir um dado conjunto de produtos como dito acima. No presente trabalho assumiu-se os seguintes componentes: CO_2, H_2O, O_2, N_2, CO, NO, NO_2, C_xH_y (CH_4), SO_2 e H_2. Para os cálculos adotou-se a composição elementar do combustível em base seca e livre de cinzas. A composição do comburente (ar) foi adotada como 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio. Com este conjunto determinado, pode-se então escrever a equação da combustão para realizar o balanço estequiométrico, como segue:

5.1 - Equações Utilizadas para o balanço estequiométrico

$$a \cdot (Y_C + Y_H + Y_O + Y_N + Y_S)_{comb} + Z \cdot (O_2 + 3{,}76 N_2)_{ar} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow b_{CO_2} + c_{H_2O} + d_{O_2} + e_{N_2} + f_{CO} + g_{NO} + h_{NO_2} + i_{C_X H_Y} + j_{SO_2} + m_{H_2} \quad (68)$$

Realizando o balanço estequiométrico da equação de combustão acima, de acordo com as composições dos reagentes e dos produtos, teremos as seguintes equações para determinar as incógnitas (a, z, b, c, e, f, g, h, j e m) sendo que d e i serão dados de entrada necessários para determinar as composições em volume dos produtos da combustão, pois se a fração de O_2 que é d e a fração de C_xH_y que é i não forem dados dificultaria muito a estimativa da composição dos produtos através das ferramentas de planilhas eletrônicas.

Balanço do Carbono:

$$aY_C = b + f + ix \quad (69)$$

Balanço do Hidrogênio:

$$aY_H = 2c + iy + 2m \tag{70}$$

Balanço do Oxigênio:

$$aY_O + 2z = 2b + c + 2d + f + g + 2h + 2j \tag{71}$$

Balanço do Nitrogênio:

$$aY_N + 7{,}52z = 2e + g + h \tag{72}$$

Balanço do Enxofre:

$$aY_S = j \quad \text{ou} \quad j = aY_S \tag{73}$$

Número total de moles (N):

$$N = b + c + d + e + f + g + h + i + j + m \tag{74}$$

Fazendo o número de moles igual a 1:

$$e = 1 - b - c - d - f - g - h - i - j - m \tag{75}$$

Como a equação principal de combustão possui 10 incógnitas, pois d e i serão dados de entrada, são necessárias 10 equações para determinar a composição dos produtos da combustão. Como visto acima, através das equações de balanço são determinadas 5 equações e ainda mais uma equação para (e) de acordo com Skreiberg (2002). Portanto ainda são necessárias mais 4 equações para determinar os produtos e estas serão determinadas através das constantes de equilíbrio.

As constantes de equilíbrio são:

Constante de equilíbrio 1 (k_1)

A constante de equilíbrio 1 é dada pela reação de dissociação da água, sendo:

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{76}$$

A constante de equilíbrio para esta reação será:

$$k_1 = \frac{m * d^{1/2}}{c} p^{1/2} \quad \rightarrow \quad m = \frac{k_1 c}{d^{1/2} p^{1/2}} \tag{77}$$

Onde :

$$C_1 = d^{1/2} p^{1/2} \tag{78}$$

Então,

$$m = \frac{k_1 c}{C_1} \tag{79}$$

Para o cálculo de k_1 tem-se a seguinte expressão:

$$k_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{R_u T}\right) \tag{80}$$

No presente trabalho as constantes de equilíbrio serão calculadas para o intervalo de temperatura de 500 a 2500K dados na tabela 20:

Tabela 20 - Cálculo da constante de equilíbrio 1 (k_1)

T (K)	$\Delta G°_T$	ln k_1	K_1
500	219085	-52,703	1,29E-23
600	214049	-42,909	2,32E-19
700	208861	-35,888	2,59E-16
800	203550	-30,604	5,12E-14
900	198141	-26,480	3,16E-12
1000	192652	-23,172	8,64E-11
1100	187100	-20,458	1,30E-09
1200	181497	-18,192	1,26E-08
1300	175852	-16,270	8,59E-08
1400	170172	-14,620	4,47E-07
1500	164464	-13,188	1,87E-06
1600	158733	-11,933	6,57E-06
1700	152983	-10,824	1,99E-05
1800	147216	-9,837	5,34E-05
1900	141435	-8,954	1,29E-04
2000	135643	-8,158	2,87E-04
2100	129841	-7,437	5,89E-04
2200	124030	-6,781	1,14E-03
2300	118211	-6,182	2,07E-03
2400	112386	-5,632	3,58E-03
2500	106555	-5,127	5,94E-03

Para temperaturas que se encontram nos intervalos, ex: entre 1000 e 1100, realizou-se um ajuste no gráfico determinando uma equação linear que define a constante de equilíbrio em função da temperatura. Desta forma a constante de equilíbrio será calculada de acordo com a temperatura adiabática de chama no intervalo de 1000 a 2500K. O gráfico apresentado na figura 25 mostra o ajuste para a constante de equilíbrio 1:

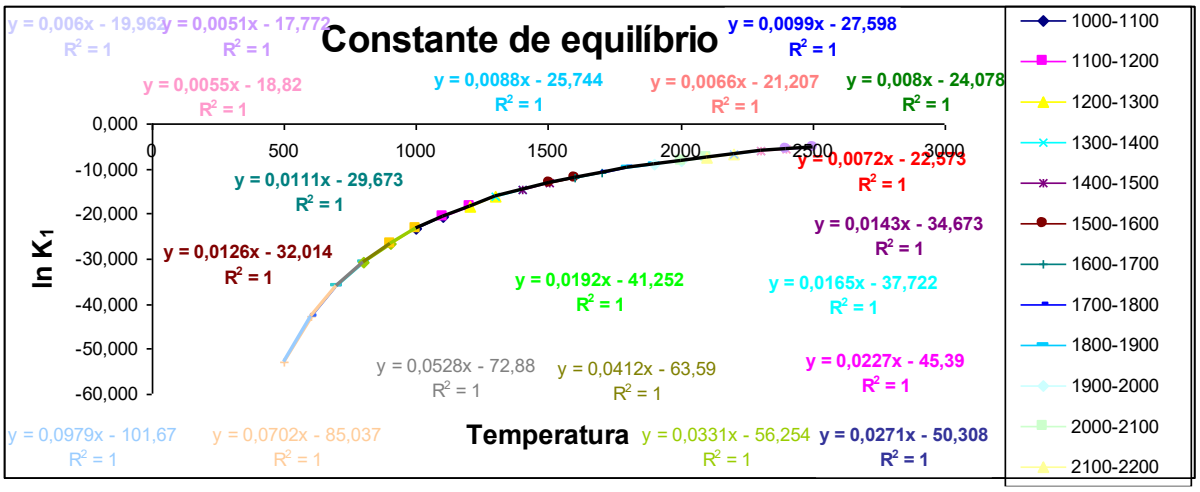

Figura 25 - Gráfico de ajuste k_1

Constante de Equilíbrio 2 (k_2)

Reação de dissociação do CO_2:

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2 \tag{81}$$

A constante de equilíbrio para esta reação será:

$$k_2 = \frac{fd^{1/2}}{b}p^{1/2} \rightarrow f = \frac{k_2 b}{d^{1/2}p^{1/2}} \rightarrow f = \frac{k_2 b}{C_1} \tag{82}$$

A tabela 21 mostra o cálculo da constante k_2 e na figura 26 é apresentado o gráfico de ajuste:

Tabela 21 - Cálculo da constante de equilíbrio 2 (k_2)

T (K)	$\Delta G°_T$	ln k_2	k_2
500	239580	-57,63	9,34E-26
600	230756	-46,26	8,13E-21
700	221944	-38,14	2,74E-17
800	213162	-32,05	1,21E-14
900	204413	-27,32	1,37E-12
1000	195701	-23,54	5,99E-11
1100	187026	-20,45	1,31E-09
1200	178387	-17,88	1,72E-08
1300	169783	-15,71	1,51E-07
1400	161214	-13,85	9,66E-07
1500	152678	-12,24	4,82E-06
1600	144175	-10,84	1,96E-05
1700	135703	-9,60	6,76E-05
1800	127261	-8,50	2,03E-04
1900	118848	-7,52	5,40E-04

2000	110462	-6,64	1,30E-03
2100	102103	-5,85	2,89E-03
2200	93770	-5,13	5,94E-03
2300	85459	-4,47	1,15E-02
2400	77173	-3,87	2,09E-02
2500	68907	-3,32	3,63E-02

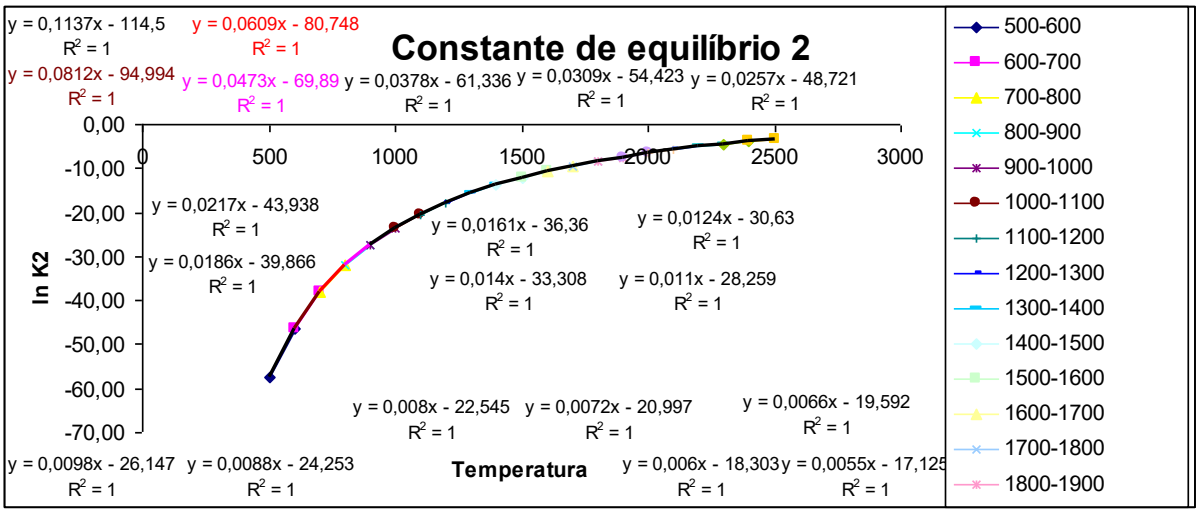

Figura 26 - Gráfico de ajuste k_2

Constante de Equilíbrio 3 (k_3)

Reação de dissociação do NO:

$$NO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{83}$$

A constante de equilíbrio para esta reação será:

$$k_3 = \frac{e^{1/2} d^{1/2}}{g} p^0 \rightarrow k_3 = \frac{e^{1/2} d^{1/2}}{g} \tag{84}$$

Na tabela 22 é apresentado o cálculo da constante k_3 e a figura 27 apresenta o gráfico de ajuste:

Tabela 22 - Cálculo da constante de equilíbrio 3 (k_3)

T (K)	$\Delta G°_T$	ln k_3	k_3
500	-84086	20,23	6,09E+08
600	-82828	16,60	1,63E+07
700	-81568	14,02	1,22E+06
800	-80307	12,07	1,75E+05
900	-79043	10,56	3,87E+04
1000	-77778	9,36	1,16E+04
1100	-76510	8,37	4,30E+03
1200	-75241	7,54	1,88E+03
1300	-73970	6,84	9,38E+02
1400	-72697	6,25	5,16E+02
1500	-71423	5,73	3,07E+02
1600	-70149	5,27	1,95E+02
1700	-68875	4,87	1,31E+02
1800	-67601	4,52	9,16E+01
1900	-66327	4,20	6,66E+01
2000	-65054	3,91	5,00E+01
2100	-63782	3,65	3,86E+01
2200	-62511	3,42	3,05E+01
2300	-61243	3,20	2,46E+01
2400	-59976	3,01	2,02E+01
2500	-58711	2,82	1,69E+01

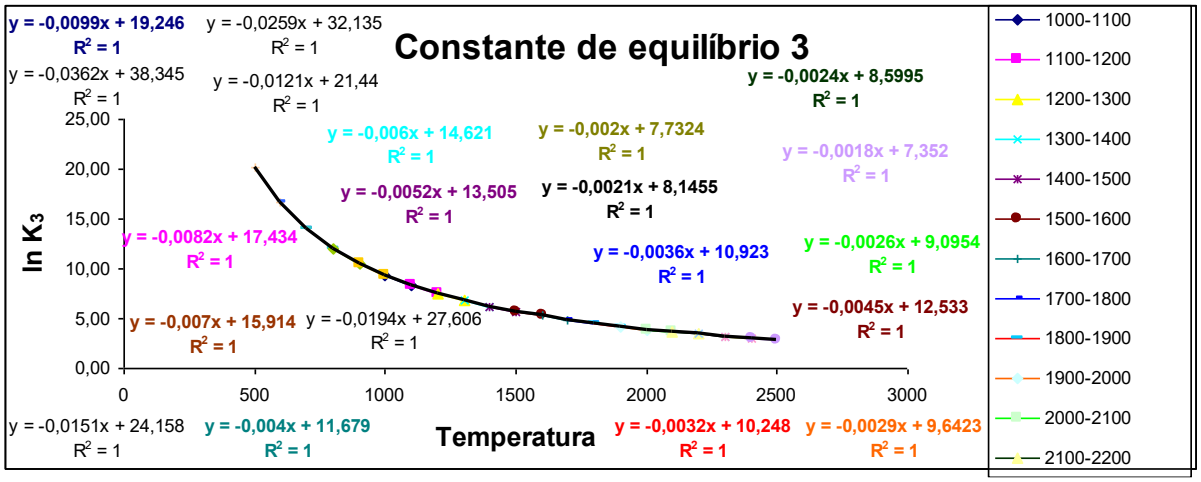

Figura 27 - Gráfico de ajuste de k_3

Constante de equilíbrio 4 (k_4)

Reação de dissociação do NO_2:

$$NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2}O_2 \tag{85}$$

A constante de equilíbrio para esta reação será:

$$k_4 = \frac{gd^{1/2}}{h} p^{1/2} \rightarrow g = \frac{k_4 h}{d^{1/2} p^{1/2}} \rightarrow g = \frac{k_4 h}{C_1} \tag{86}$$

Na tabela 23 é apresentado o cálculo da constante k_4 e a figura 28 apresenta o gráfico de ajuste:

Tabela 23 - Cálculo da constante de equilírio 4 (k_4)

T (K)	$\Delta G°_T$	ln k_4	k_4
500	20170	-4,85	7,81E-03
600	12543	-2,51	8,09E-02
700	4889	-0,84	4,32E-01
800	-2772	0,42	1,52E+00
900	-10433	1,39	4,03E+00
1000	-18086	2,18	8,81E+00
1100	-25732	2,81	1,67E+01
1200	-33368	3,34	2,83E+01
1300	-40996	3,79	4,44E+01
1400	-48616	4,18	6,52E+01
1500	-56228	4,51	9,08E+01
1600	-63832	4,80	1,21E+02
1700	-71428	5,05	1,57E+02
1800	-79019	5,28	1,96E+02
1900	-86604	5,48	2,40E+02
2000	-94184	5,66	2,88E+02
2100	-101760	5,83	3,40E+02
2200	-109332	5,98	3,94E+02
2300	-116900	6,11	4,52E+02
2400	-124466	6,24	5,12E+02
2500	-132031	6,35	5,74E+02

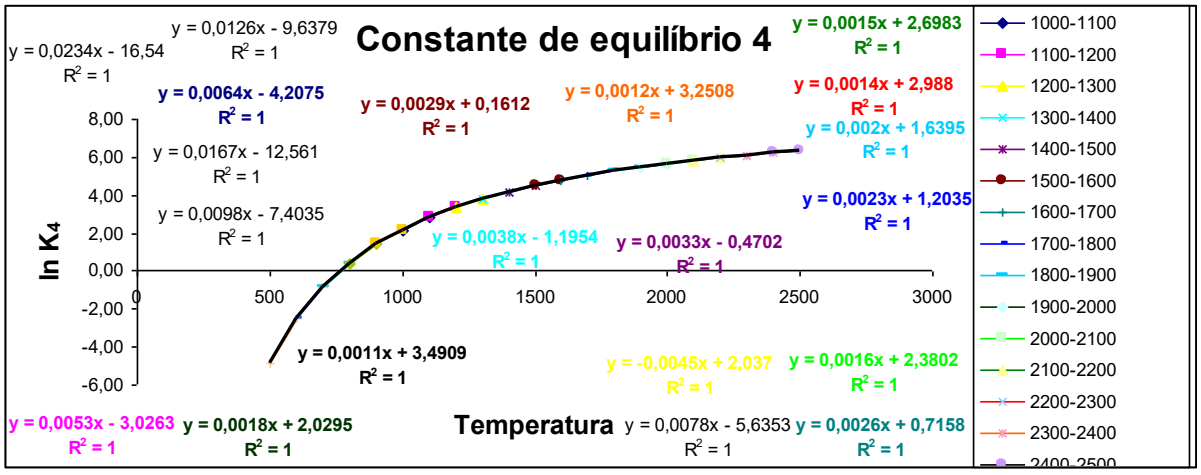

Figura 28 - Gráfico do ajuste de k_4

Com as constantes de equilíbrio calculadas volta-se então às equações de balanço estequiométrico para desta maneira determinar as demais incógnitas, então:

Voltando ao Balanço do Carbono:

$$aY_C = b + f + ix$$

Considerando as seguintes constantes de simplificação e fazendo as devidas substituições, temos:

$$C_2 = k_2 + C_1 \tag{87}$$

$$C_3 = {C_1}/{C_2} \tag{88}$$

$$b = C_3(aY_C - ix) \tag{89}$$

Voltando ao Balanço do Hidrogênio:

$$aY_H = 2c + iy + 2m$$

Considerando as seguintes constantes de simplificação e fazendo as devidas substituições, temos:

$$C_4 = 2C_1 + 2K_1 \tag{90}$$

$$C_5 = {C_1}/{C_4} \tag{91}$$

$$c = C_5(aY_H - iy) \tag{92}$$

Voltando ao Balanço do Oxigênio:

$$\mathrm{aY_O} + 2\mathrm{z} = 2\mathrm{b} + \mathrm{c} + 2\mathrm{d} + \mathrm{f} + \mathrm{g} + 2\mathrm{h} + 2\mathrm{j}$$

Considerando as seguintes constantes de simplificação e fazendo as devidas substituições, temos:

$$C_6 = 2C_1 + k_2 \tag{93}$$

$$C_7 = k_4 + 2C_1 \tag{94}$$

$$C_8 = C_1(Y_O - 2Y_S - C_5Y_H) - C_3C_6Y_C \tag{95}$$

$$C_9 = C_3C_6ix + C_1C_5iy - 2C_1d \tag{96}$$

$$h = \frac{C_8a + 2C_1Z + C_9}{C_7} \tag{97}$$

Voltando ao Balanço do Nitrogênio:

$$aY_N + 7{,}52z = 2e + g + h$$

Considerando as seguintes constantes de simplificação e fazendo as devidas substituições, temos:

$$C_{10} = 2k_2 + 2C_1 \tag{98}$$

$$C_{11} = k_4 + C_1 \tag{99}$$

$$C_{12} = C_1C_7Y_N + 2C_1C_7Y_S + C_3C_7C_{10}Y_C + C_4C_5C_7Y_H + C_8C_{11} \tag{100}$$

$$C_{13} = 2C_1C_{11} + 7{,}52C_1C_7 \tag{101}$$

$$C_{14} = C_3C_7C_{10}ix + C_4C_5C_7iy - C_9C_{11} + 200C_1C_7 - 2C_1C_7d - 2C_1C_7i \tag{102}$$

$$a = \frac{-C_{13}Z + C_{14}}{C_{12}} \tag{103}$$

Fazendo as simplificações abaixo,

$$C_{15} = k_1 + C_1 \tag{104}$$

$$C_{16} = 100C_1^2C_7d - C_1^2C_7d^2 - C_1^2C_7id + C_1C_2C_3C_7ixd + C_1C_5C_7C_{15}iyd - C_1C_9C_{11}d \tag{105}$$

$$C_{17} = k_3^2k_4^2C_7 \tag{106}$$

$$C_{18} = d\left(C_1^2C_7Y_S + C_1C_2C_3C_7Y_C + C_1C_5C_7C_{15}Y_H + C_1C_8C_{11}\right) \tag{107}$$

$$C_{19} = 2C_8C_9C_{17} + C_7^2C_{18} \tag{108}$$

$$C_{20} = 4C_1C_9C_{17} + 2C_1^2C_7^2C_{11}d \tag{109}$$

$$C_{21} = C_9^2C_{17} - C_7^2C_{16} \tag{110}$$

$$C_{22} = C_8^2C_{13}^2C_{17} - 4C_1C_8C_{12}C_{13}C_{17} + 4C_1^2C_{12}^2C_{17} \tag{111}$$

$$C_{23} = -2C_8^2C_{13}C_{14}C_{17} - C_{12}C_{13}C_{19} + 4C_1C_8C_{12}C_{14}C_{17} + C_{12}^2C_{20} \tag{112}$$

$$C_{24} = C_8^2C_{14}^2C_{17} + C_{12}C_{14}C_{19} + C_{12}^2C_{21} \tag{113}$$

E substituindo na equação da constante de equilíbrio 3, temos:

$$Z = \frac{-C_{23} + \left(C_{23}^2 - 4C_{22}C_{24}\right)^{1/2}}{2C_{22}} \tag{114}$$

Com todas as incógnitas determinadas tem-se então os valores em fração volumétrica para cada um dos produtos da combustão. Da fração volumétrica pode-se então determinar os valores das emissões em ppm e daí converter para mg/Nm^3. Para simulação de uma queima real utiliza-se dados de entrada fornecidos na literatura. No presente trabalho utiliza-se os dados fornecidos pelo fabricante AAlborg apresentados na figura 29 para o modelo FAM 20 gerando 20t/h de vapor e na figura 30 os valores para o excesso de ar a serem utilizados na simulação para cada tipo de combustível.

Modelo		FAM 8	FAM 10	FAM12	FAM 15	FAM 17	FAM 20	FAM 22	FAM 24
Características técnicas nominais									
Produção de vapor (água a 20°C)	kg/h	8.000	10.000	12.000	15.000	17.000	20.000	22.000	24.000
Produção de vapor (água a 80°C)	kg/h	8.800	11.000	13.200	16.500	18.700	22.000	24.200	26.400
Produção da vapor (água a 105°C)	kg/h	9.200	11.500	13.800	17.250	19.550	23.000	25.300	27.600
Capacidade Térmica	kcal/h	5.153.302	6.441.628	7.729.953	9.662.442	10.950.767	12.883.256	14.171.581	15.459.907
Pressão de operação	psig	153	153	153	153	153	153	153	153
Rendimento (lenha em toras/cavaco)	%	87/88	87/88	87 / 88	87 / 88	87 / 88	87 / 88	87 / 88	87 / 88
Consumo de lenha (PCI=2.750 kcal/kg)	kg/h	2.118	2.692	3.231	4.039	4.577	5.385	5.923	6.462
Consumo de cavaco(PCI=2.750 kcal/kg)	kg/h	2.130	2.662	3.194	3.993	4.525	5.324	5.856	6.383
Temperatura de saída dos gases	°C	180	180	180	180	180	180	180	180
Teor de CO2 nos gases (lenha/cavaco)	%	13,0/15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0	13,0 / 15,0
Superfície de aquecimento	m²	278	340	422	503	560	686	826	948
Taxa de evaporação	kg/h.m²	29	29	28	30	30	29	27	25
Volume de água em operação	m3	14,2	17,5	20,7	24,2	25,2	29,6	30,6	31,9
Volume de água com a caldeira cheia	m3	16,3	20,3	23,8	27,5	29,6	34,3	35,5	34,5
Dimensões principais									
Comprimento	mm	5.960	6.200	7.000	7.100	7.500	7.900	8.000	8.000
Largura	mm	4.000	4.100	4.400	4.800	4.800	5.000	5.000	5.000
Altura	mm	4.150	4.400	4.500	4.700	4.700	4.800	4.800	4.800
Diâmetro X Altura da chaminé	mm x m	925x12,0	925x12,0	1.160x12,0	1.160x12,0	1.160x12,0	1.500x12,0	1.500x12,0	1.500x12,0
Peso vazia	ton	16,0	20,4	24,3	28,0	30,7	34,4	36,4	37,6
Peso em operação	ton	30,9	37,9	45,0	52,2	55,9	64,0	67,0	69,5

* Dados para caldeiras com PMTA 170 psig; Eficiência e consumo de combustível, considerando lenha/cavaco com teor máximo de umidade de 30% e pressão de operação 153 psig; Os equipamentos acima também estão disponíveis para pressões até 300 psig; Dados acima sujeitos a alterações

Figura 29 - Características Técnicas Nominais para caldeiras AAlborg

VOLUME DE AR PARA COMBUSTÃO E GASES DE COMBUSTÃO GERADOS PARA DIVERSOS COMBUSTÍVEIS

Volumes of Combustion Air and Gases

COMBUSTÍVEL	PODER CALORÍFICO INF.	EXCESSO DE AR (%)	VOLUME		
			UNDADE	AR PARA COMBUSTÃO	GASES GERADOS
ÓLEO BPF	9.750 kcal/kg	20	Nm³/kg	12.76	13.36
GÁS NATURAL	9.065 kcal/Nm³	15	Nm³/Nm³	11.56	12.61
GÁS DE RUA	4.220 kcal/Nm³	15	Nm³/Nm³	5.00	5.71
LENHA	2.700 kcal/kg	40	Nm³/kg	4.52	5.34
CARVÃO MINERAL	4.200 kcal/kg	40	Nm³/kg	6.64	7.28

Figura 30 - Volume de ar para combustão para diversos combustíveis

Com os dados do fabricante apresentados nas figuras 29 e 30 simula-se a queima dos combustíveis obtendo os valores para as emissões de poluentes, os quais são então comparados com os valores da RESOLUÇÃO N°382, DE 26 DE DEZEMBRO DE 2006 estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Para

valores de emissão de hidrocarbonetos utiliza-se os valores da figura 31 que fornece os fatores de emissão por combustível do Inventário de Emissões das Fontes Estacionárias do Estado de São Paulo.

Tipo de Combus-tível	Fonte	Unidade do consumo de combustível	NOx	MP	SOx	HC
Óleo Combustível Tipo A	Caldeira > 50 t/h de vapor	m^3	8,0 kg/m^3	1,45 kg/m^3	19,19 kg/m^3	0,13 kg/m^3
		t	7,84 kg/t	1,46 kg/t	18,18 kg/t	0,127 kg/t
	Caldeira < 50 t/h de vapor	m^3	6,60 kg/m^3	1,45 kg/m^3	19,19 kg/m^3	0,15 kg/m^3
		t	6,47 kg/t	1,46 kg/t	18,18 kg/t	0,147 kg/t
Óleo Combustível Tipo B	Caldeira < 50 t/h de vapor	m^3	2,4 kg/m^3	0,84 kg/m^3	18,19 kg/m^3	0,03 kg/m^3
		t	2,45 kg/t	0,857 kg/t	18,56 kg/t	0,031 kg/t
Óleo Diesel	Caldeira < 50 t/h de vapor	m^3	2,4 kg/m^3	0,24 kg/m^3	17,19 kg/m^3	0,03 kg/m^3
		t	2,82 kg/t	0,282 kg/t	20,22 kg/t	0,035 kg/t
Bagaço de cana	Caldeira de qualquer porte	t	0,6 kg/t	7,80 kg/t	-	-
Lenha	Caldeira de qualquer porte	t	0,75 kg/t	4,40 kg/t	0,037 kg/t	0,11 kg/t
		m^3	0,428 kg/ m^3	2,51 kg/ m^3	0,021 kg/ m^3	0,063 kg/ m^3
Cavaco	Caldeira de qualquer porte	t	0,75 kg/t	23,50 kg/t	0,037 kg/t	0,11 kg/t
		m^3	0,428 kg/ m^3	13,40 kg/ m^3	0,021 kg/ m^3	0,063 kg/ m^3
Lenha e Cavaco	Caldeira de qualquer porte	t	0,75 kg/t	3,60 kg/t	0,037 kg/t	0,11 kg/t
		m^3	0,428 kg/ m^3	2,05 kg/ m^3	0,021 kg/ m^3	0,063 kg/ m^3
Gás Natural	Caldeira > 50 t/h de vapor	m^3	8800 kg/10^6m^3	48,00 kg/10^6m^3	9,60 kg/10^6m^3	28,00 kg/10^6m^3
	Caldeira < 50 t/h de vapor	m^3	2240 kg/10^6m^3	219,00 kg/10^6m^3	9,60 kg/10^6m^3	92,00 kg/10^6m^3
GLP	Caldeira de qualquer porte	m^3	2,50 kg/m^3	0,07 kg/m^3	0,0125 kg/m^3	0,06 kg/m^3

Figura 31 - Fatores de Emissão por combustível

Potência térmica nominal (MW)	MP[1]	NO_x[1] (como NO_2)	SO_x[1] (como SO_2)
Menor que 10	300	1600	2700
Entre 10 e 70	250	1000	2700
Maior que 70	100	1000	1800

[1] os resultados devem ser expressos na unidade de concentração mg/Nm³, em base seca e 3% de excesso de oxigênio.

Figura 32 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de óleo combustível

Potência térmica nominal (MW)	MP[1]	NOx[1] (como NO_2)
Menor que 10	280	N.A.
Entre 10 e 75	230	350
Maior que 75	200	350

[1] os resultados devem ser expressos na unidade de concentração mg/Nm³, em base seca e 8% de excesso de oxigênio.
N.A. - Não aplicável.

Figura 33 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de bagaço de cana-de-açucar

Potência térmica nominal (MW)	MP[1]	NOx[1] (como NO_2)
Menor que 10	730	N.A.
Entre 10 e 30	520	650
Entre 30 e 70	260	650
Maior que 70	130	650

[1] os resultados devem ser expressos na unidade de concentração mg/Nm³, em base seca e corrigidos a 8% de oxigênio.
N.A. - Não aplicável.

Figura 34 - Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para queima de derivados de madeira

Capítulo 6 - Resultados e discussão

6.1 - Influência do percentual de oxigênio nos gases de exaustão no excesso de ar e temperatura de chama

Pela figura 35 pode-se observar a relação entre o percentual de excesso de ar e o percentual de oxigênio nos gases de exaustão. Quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão maior o percentual de excesso de ar, uma vez que quanto mais ar é injetado na combustão mais pobre é a mistura.

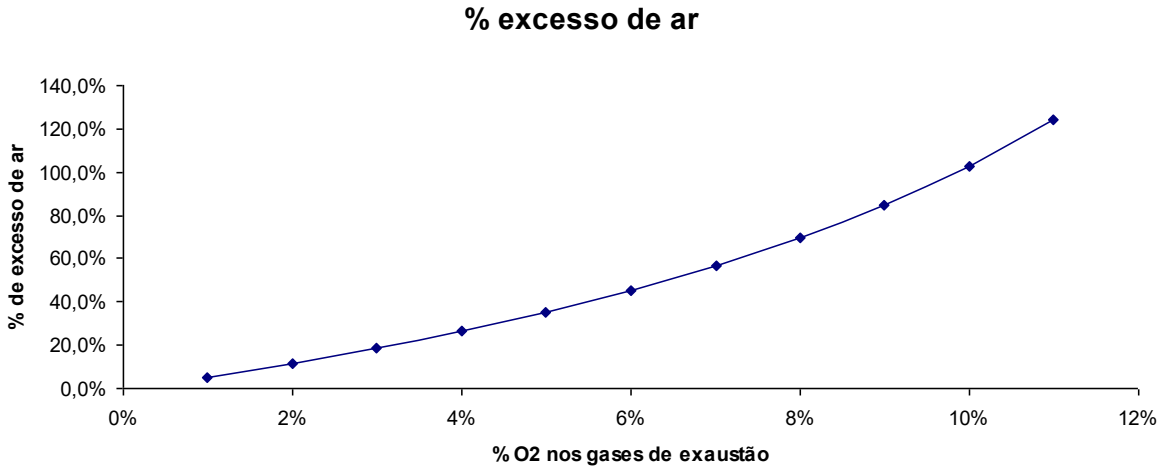

Figura 35 - Gráfico do % de excesso de ar em função do % de O_2 nos gases de exaustão para queima da lenha

Já na figura 36 observa-se o comportamento da temperatura de chama em função do percentual de oxigênio nos gases de exaustão. Quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão menor é a temperatura de chama e por conseqüência menor a eficiência térmica da combustão. Pinheiro e Valle (1995), demonstraram este comportamento ao relatar que o excesso de ar é fator determinante da eficiência da combustão, pois controla o volume, temperatura e entalpia dos produtos da combustão. Um grande excesso de ar é indesejável, porque diminui a temperatura da chama, e aumenta as perdas de calor devido à entalpia dos

gases efluentes, reduzindo a eficiência térmica, além de diminuir o comprimento da chama. Por outro lado, um baixo excesso de ar pode resultar em uma combustão incompleta e na formação de CO, fuligem e fumaça, além de possibilitar a acumulação de combustível não queimado, causando risco de explosão.

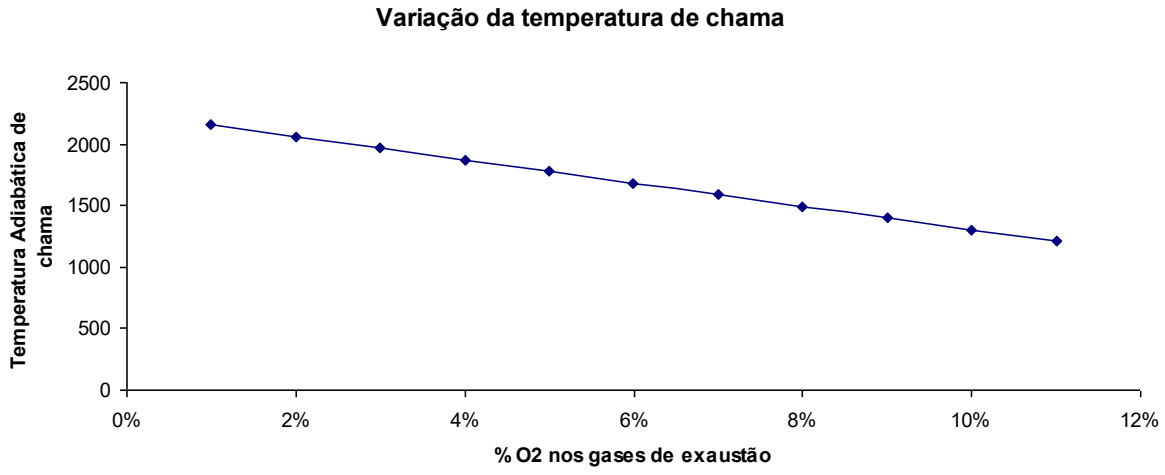

Figura 36 - Gráfico da Temperatura adiabática de chama em função percentual de O_2 para queima da lenha

6.2 - Variação da concentração de poluentes em função do percentual oxigênio nos gases de exaustão

Nota-se pela figura 37 que a emissão de CO é inversamente proporcional ao percentual de oxigênio nos gases de exaustão, ou seja, quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão menor a emissão de CO. Já quanto à temperatura de chama (figura 39), tomando um mesmo percentual de oxigênio nos gases de exaustão, pode-se notar que a emissão de CO é diretamente proporcional, pois quanto menor a temperatura menor a emissão de CO.

Na figura 38 observa-se a emissão de NO_x em função da temperatura e do percentual de oxigênio nos gases de exaustão. Observando-se o gráfico nota-se que o seu comportamento é o oposto do comportamento para o CO. Assim a emissão de NO_x é diretamente proporcional ao percentual de oxigênio nos gases de exaustão, ou seja, quanto maior o percentual de

oxigênio nos gases de exaustão maior a emissão de NO_x. Com relação à temperatura de chama (figura 40), tomando-se um mesmo percentual de oxigênio nos gases de exaustão, nota-se que o comportamento é o mesmo para o CO e assim quanto menor a temperatura menor a emissão de NO_x.

De acordo com Pinheiro e Valle (1995), os óxidos de nitrogênio (NOx) são produzidos durante a combustão a partir do nitrogênio do ar (NOx térmico) ou do nitrogênio do combustível (NOx combustível). A temperatura e o teor de O2 e N2 nos produtos da combustão são os principais fatores para a formação de NOx, e são controlados pelo excesso de ar. Assim, além da influência na eficiência da combustão, o percentual de excesso de ar determina os níveis de emissão de NOx e CO. Pequenos excessos de ar geram altas temperaturas de chama e baixos teores de O2 e N2, enquanto altos valores, o contrário. O teor de NOx atinge o máximo entre um excesso de ar de 5 e 30%. Diminuindo o excesso de ar, o NOx diminui rapidamente porque os teores de O2 e N2, potenciais formadores de NOx, diminuem. Com o aumento do excesso de ar o teor de NOx também diminui, devido à diminuição da temperatura de chama. Abaixo de 1500ºC, a formação de NOx diminui drasticamente.

Ainda pode-se notar que os gráficos das figuras 37 e 38 apresentam o mesmo comportamento ao gráfico apresentado na figura 24 de Pinheiro e Valle (1995) o qual apresenta os limites ótimos do excesso de ar levando em consideração as emissões de monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NOx). Com isto, concorda-se com os autores, que a dificuldade da análise e do controle do processo de combustão real é devido ao fato de que o coeficiente de excesso de ar afeta a eficiência e os níveis de emissão de maneiras diferentes e antagônicas. Daí as curvas de emissão de NOx e CO devem ser analisadas simultaneamente, pois a diminuição de um poluente pode levar ao aumento de formação do outro.

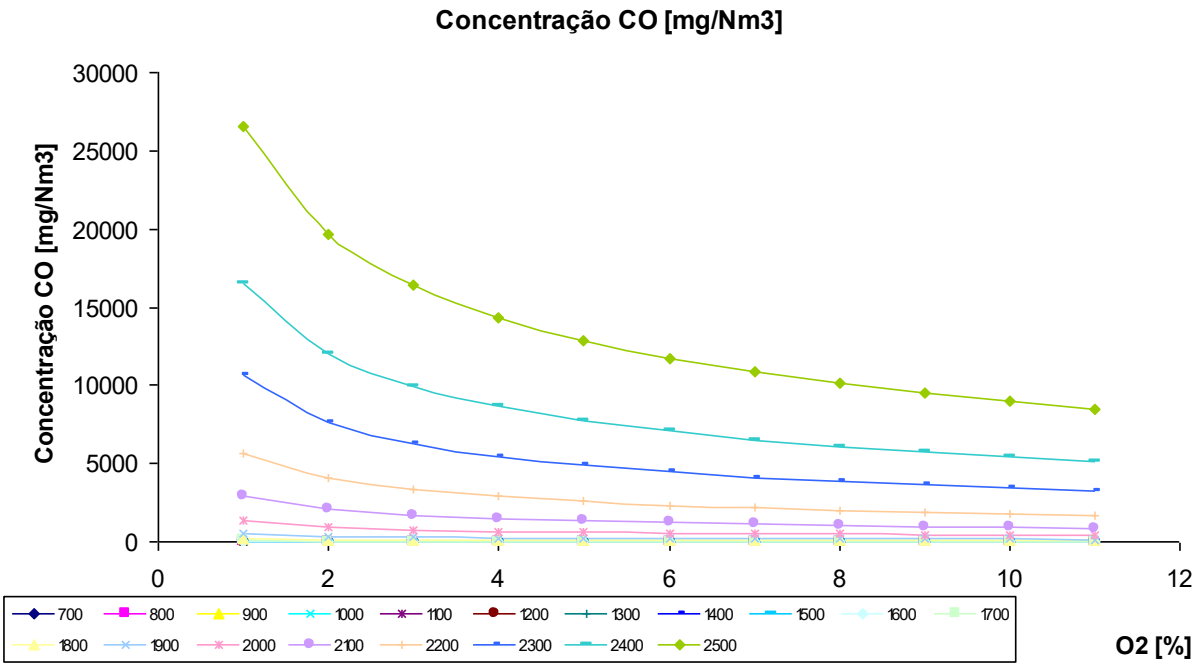

Figura 37 - Gráfico da concentração de CO em função da temperatura e percentual de O2 para queima da lenha

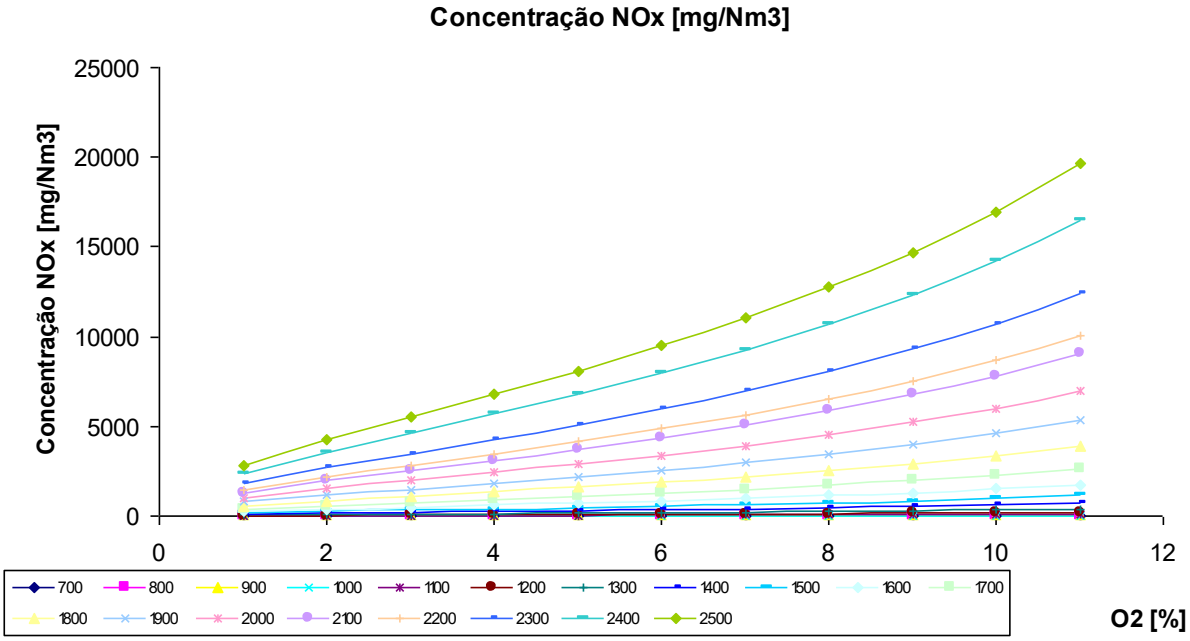

Figura 38 - Gráfico da concentração de NOx em função da temperatura e percentual de O2

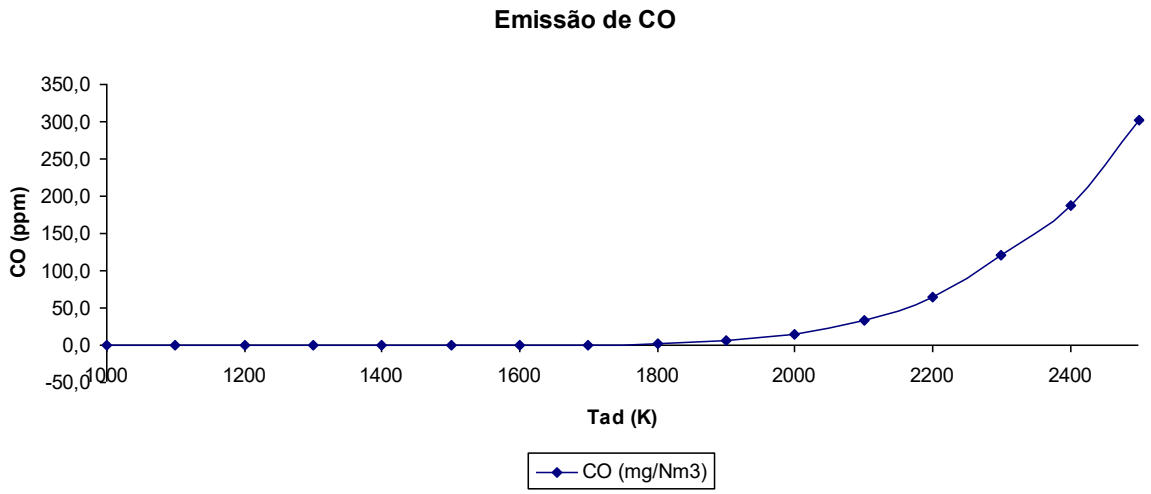

Figura 39 - Gráfico da emissão de CO em relação à temperatura adiabática de chama

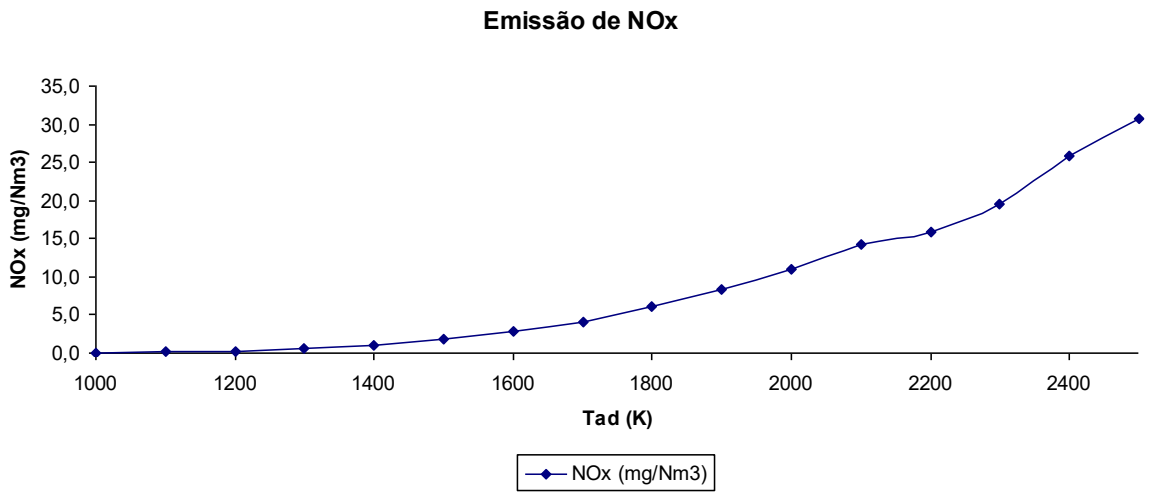

Figura 40 - Gráfico da emissão de CO em relação à temperatura adiabática de chama

Com relação às emissões de dióxido de enxofre SO_2 realizou-se um comparativo entre quatro combustíveis analisados (bagaço, carvão, eucalipto e óleo BPF) através da figura 41 e pode observar-se que a temperatura praticamente não influencia nas emissões deste poluente. A emissão de SO_2 é função do teor de enxofre presente no combustível, uma vez que, quanto maior o teor de enxofre presente no combustível maior será a emissão deste poluente.

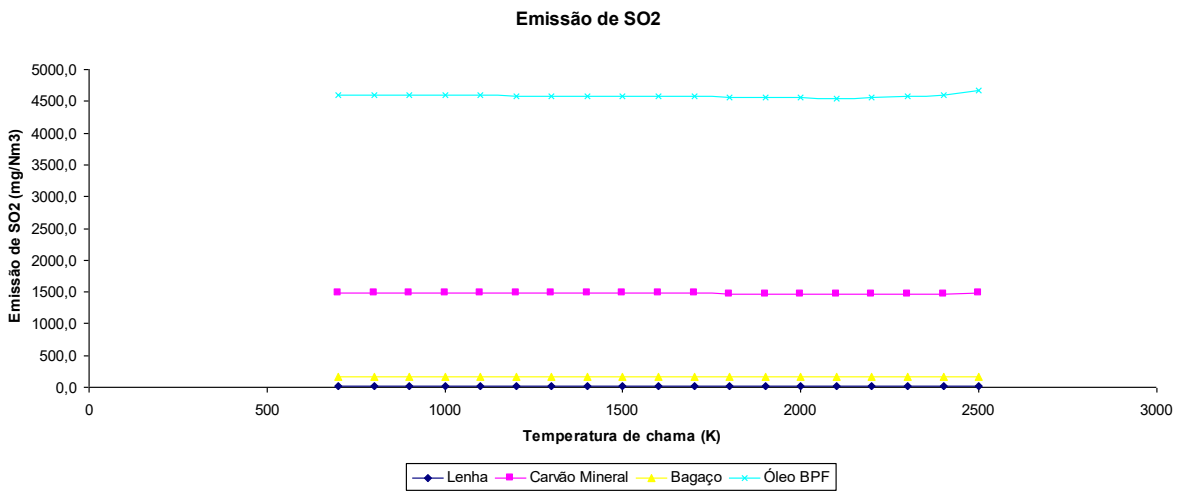

Figura 41 - Gráfico da concentração de SO_2 em função da temperatura e do combustível

A tabela 24 apresenta a composição elementar para os quatro combustíveis em base seca e em base úmida. Pode-se observar as altas emissões de poluentes para o óleo BPF em relação aos demais combustíveis e isto se deve à sua elevada temperatura de chama adiabática e também à sua composição. De acordo com Rashidi (1997), o fenômeno da dissociação aumenta com o aumento da temperatura o que comprova a maior emissão de poluentes pelo óleo BPF.

Tabela 24 - Composição elementar combustíveis

	eucalípto		bagaço		óleo BPF		carvão mineral	
	BS	BU	BS	BU	BS	BU	BS	BU
Carbono	49,00%	34,30%	48,00%	24,00%	83,00%	81,34%	44,11%	43,31%
Hidrogênio	6,00%	4,20%	6,20%	3,10%	11,00%	10,78%	3,14%	3,08%
Oxigênio	43,97%	30,78%	43,00%	21,50%	0,00%	0,00%	6,77%	6,65%
Nitrogênio	0,30%	0,21%	0,20%	0,10%	0,00%	0,00%	1,00%	0,98%
Enxofre	0,01%	0,01%	0,10%	0,05%	6,00%	5,88%	1,77%	1,74%
Umidade	30,00%	30,00%	50,00%	50,00%	2,00%	2,00%	1,81%	1,81%
Cinzas	0,72%	0,50%	2,50%	1,25%	0,00%	0,00%	43,21%	42,43%

Para avaliar as emissões de cada tipo de combustível (carvão, bagaço, eucalipto e óleo BPF), uma vez que não se conhece qual a temperatura real de chama, foi então simulado a queima para cada combustível utilizando as seguintes frações da temperatura de chama adiabática: 0.7, 0.8, 0.9 e a própria temperatura de chama e os resultados das emissões nestas

temperaturas são apresentados nas figuras 40, 41, 42 e 43, respectivamente. Os valores para excesso de ar serão aqueles apresentados na figura 30 (óleo BPF, lenha e carvão mineral) e na tabela 7 para o bagaço de cana.

Na figura 42 observa-se as emissões da queima dos combustíveis à 70% da temperatura adiabática de chama, ou seja, (1210 K para lenha, 1938 K para o óleo combustível, 1482 K para o carvão mineral e 1251 K para o bagaço de cana). As emissões apresentadas no gráfico são: para a lenha com 40% de excesso de ar 76,76 mg/Nm^3 de NOx, 0,01 mg/Nm^3 de CO e 14,04 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% O_2 nos gases de exaustão; para o carvão mineral com 40% de excesso de ar 426,61 mg/Nm^3 de NOx, 1,18 mg/Nm^3 de CO e 2641,03 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão; para o bagaço de cana com 30% de excesso de ar 83,66 mg/Nm^3 de NOx, 0 mg/Nm^3 de CO e 139,23 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão e para o óleo combustível com 20% de excesso de ar 2214,67 mg/Nm^3 de NOx, 351,57 mg/Nm^3 de CO e 5305,36 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 3% de O_2 nos gases de exaustão. Pela resolução nº382 do CONAMA que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, as emissões de poluentes para a lenha e o bagaço estão abaixo dos limites da resolução (650 mg/Nm^3 de NOx para lenha e 350 mg/Nm^3 de NOx para o bagaço). Já as emissões para o óleo combustível nestas condições de queima ultrapassam os limites máximos adotados pela resolução (1600 mg/Nm^3 de NOx e 2700 mg/Nm^3 de SO_2).

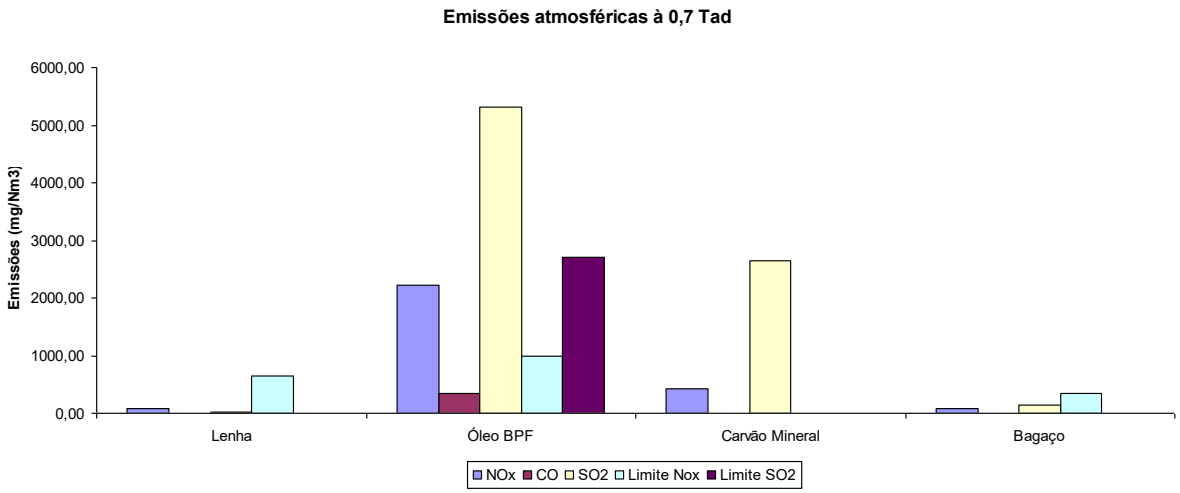

Figura 42 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,7 Tad

Na figura 43 observa-se as emissões da queima dos combustíveis à 80% da temperatura adiabática de chama, ou seja, (1383 K para lenha, 2215 K para o óleo combustível, 1694 K para o carvão mineral e 1430 K para o bagaço de cana). As emissões apresentadas no gráfico são: para a lenha com 40% de excesso de ar 233,99 mg/Nm^3 de NOx, 0,25 mg/Nm^3 de CO e 14,04 mg/Nm3 de SO_2 corrigidos para 8% O_2 nos gases de exaustão; para o carvão mineral com 40% de excesso de ar 1042,89 mg/Nm^3 de NOx, 20,85 mg/Nm^3 de CO e 2633,21 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão; para o bagaço de cana com 30% de excesso de ar 246,93 mg/Nm^3 de NOx, 0,59 mg/Nm^3 de CO e 139,15 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão e para o óleo combustível com 20% de excesso de ar 3745,63 mg/Nm^3 de NOx, 3162,40 mg/Nm^3 de CO e 5328,17 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 3% de O_2 nos gases de exaustão. Pela resolução nº382 do CONAMA que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, as emissões de poluentes para a lenha e o bagaço estão abaixo dos limites da resolução (650 mg/Nm^3 de NOx para lenha e 350 mg/Nm^3 de NOx para o bagaço). Já as emissões para o óleo combustível nestas condições de queima ultrapassam os limites máximos adotados pela resolução (1600 mg/Nm^3 de NOx e 2700 mg/Nm^3 de SO_2).

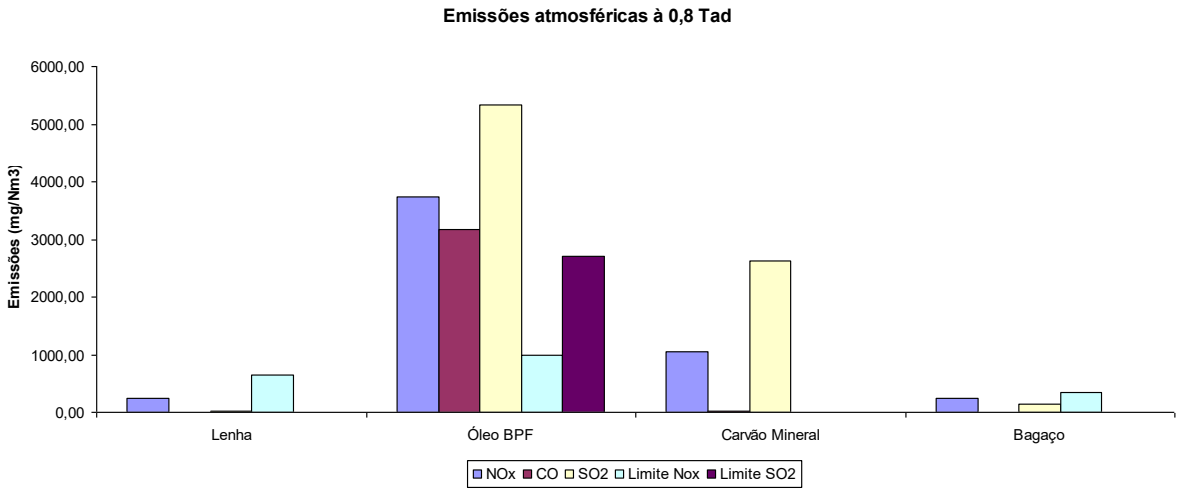

Figura 43 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,8 Tad

Na figura 44 observa-se as emissões da queima dos combustíveis à 90% da temperatura adiabática de chama, ou seja, (1555 K para lenha, 2492 K para o óleo combustível, 1905 K para o carvão mineral e 1608,3 K para o bagaço de cana). As emissões apresentadas no gráfico são: para a lenha com 40% de excesso de ar 513,54 mg/Nm^3 de NOx, 3,28 mg/Nm^3 de CO e 13,96 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% O_2 nos gases de exaustão; para o carvão mineral com 40% de excesso de ar 2282,36 mg/Nm^3 de NOx, 174,88 mg/Nm^3 de CO e 2618,83 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão; para o bagaço de cana com 30% de excesso de ar 561,89 mg/Nm^3 de NOx, 8,49 mg/Nm^3 de CO e 138,90 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão e para o óleo combustível com 20% de excesso de ar 6969,85 mg/Nm^3 de NOx, 13491,97 mg/Nm^3 de CO e 5464,61 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 3% de O_2 nos gases de exaustão. Pela resolução nº382 do CONAMA que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, as emissões de poluentes para a lenha nestas condições de queima estariam dentro dos limites estabelecidos (650 mg/Nm^3 de NOx). Já as emissões para queima do óleo combustível e do bagaço nestas condições ultrapassam os limites máximos adotados pela

resolução (1600 mg/Nm^3 de NOx e 2700 mg/Nm^3 de SO_2 para o óleo combustível e 350 mg/Nm^3 de NOx para o bagaço).

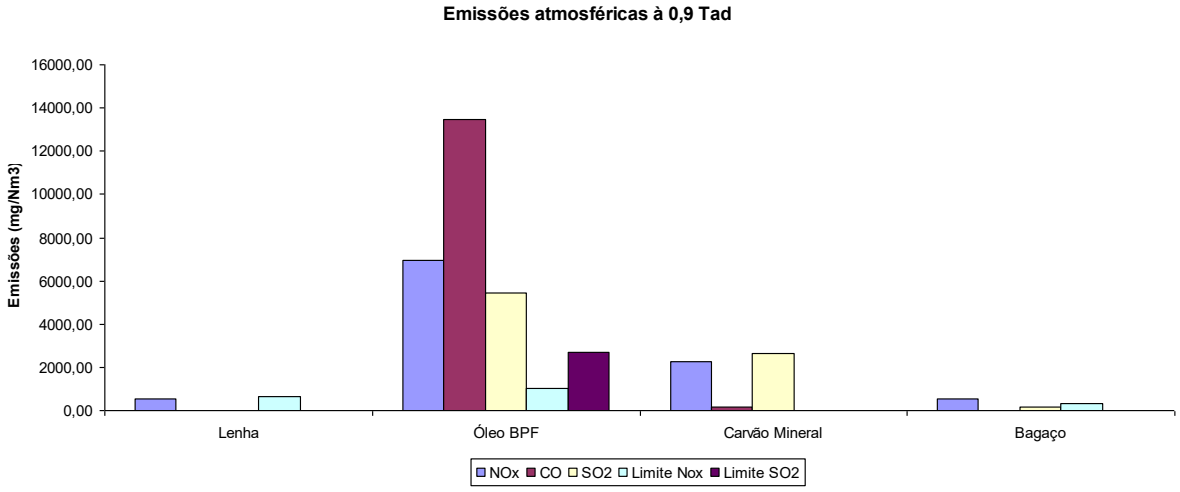

Figura 44 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à 0,9 Tad

Na figura 45 observa-se as emissões da queima dos combustíveis à temperatura adiabática de chama, ou seja, (1728 K para lenha, 2769 K para o óleo combustível, 2117 K para o carvão mineral e 1787 K para o bagaço de cana). Como os cálculos das constantes de equilíbrio foram realizados considerando um intervalo de temperaturas entre 500 e 2500K, não foi possível calcular as emissões para o óleo combustível a 2769K e assim considerou-se a temperatura de 2500K. As emissões apresentadas no gráfico são: para a lenha com 40% de excesso de ar 1178,26 mg/Nm^3 de NOx, 32,45 mg/Nm^3 de CO e 13,96 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% O_2 nos gases de exaustão; para o carvão mineral com 40% de excesso de ar 4146,85 mg/Nm^3 de NOx, 974,87 mg/Nm^3 de CO e 2604,12 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão; para o bagaço de cana com 30% de excesso de ar 1195,32 mg/Nm^3 de NOx, 68,27 mg/Nm^3 de CO e 138,47 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 8% de O_2 nos gases de exaustão e para o óleo combustível com 20% de excesso de ar 7068,68 mg/Nm^3 de NOx, 14023,86 mg/Nm^3 de CO e 5472,99 mg/Nm^3 de SO_2 corrigidos para 3% de O_2 nos gases de exaustão. Pela resolução nº382 do CONAMA que estabelece os limites

máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, as emissões de poluentes para todos os combustíveis analisados ultrapassam os limites estabelecidos na resolução (650 mg/Nm^3 de NOx para a lenha, 1600 mg/Nm^3 de NOx e 2700 mg/Nm^3 de SO_2 para o óleo combustível e 350 mg/Nm^3 de NOx para o bagaço). Como a resolução não apresenta os valores limites para emissão de poluentes do carvão mineral não foi possível analisar as emissões para o carvão mineral.

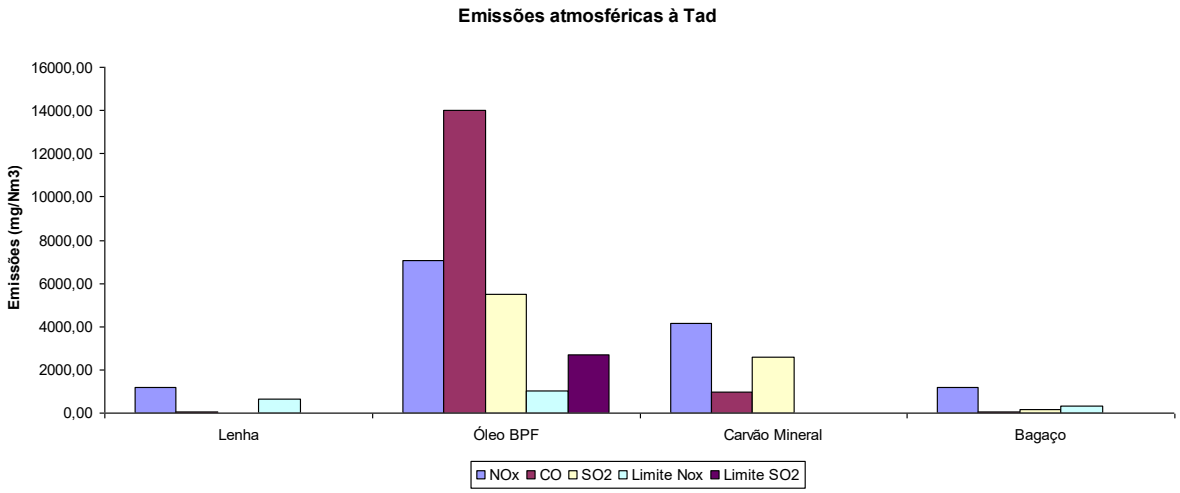

Figura 45 - Gráfico da emissão de poluentes em função do combustível e à Tad

6.3 - Balanço térmico da caldeira em função do percentual de excesso de ar

Pela figura 46 pode-se avaliar as diversas perdas de energia do balanço térmico da caldeira em função do percentual de O_2 nos gases de exaustão. Avaliando a perda com os gases de exaustão observa-se que quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão maior será esta perda e isto é devido ao aumento da razão ar/combustível e do percentual de excesso de ar. Além de aumentar a perda devido à entalpia dos gases efluentes, o aumento do percentual de oxigênio nos gases de exaustão ainda diminui a temperatura de chama e por conseqüência a eficiência térmica da instalação. Já a perda por combustão incompleta tem o comportamento oposto visto que quanto maior o percentual de oxigênio nos

gases de exaustão menor será esta perda. Isto é devido à diminuição da emissão de CO com o aumento do excesso de ar. A variação das outras perdas é devido ao seu cálculo que foi feito como sendo a diferença entre a energia fornecida à instalação e a energia útil somada às demais perdas. As perdas devido à umidade do combustível, combustão do hidrogênio, umidade do ar e carbono não queimado nas cinzas não variaram visto que esta análise foi realizada somente para o carvão e a umidade do combustível, umidade do ar, o percentual de hidrogênio no combustível e o percentual de carbono nas cinzas não variaram.

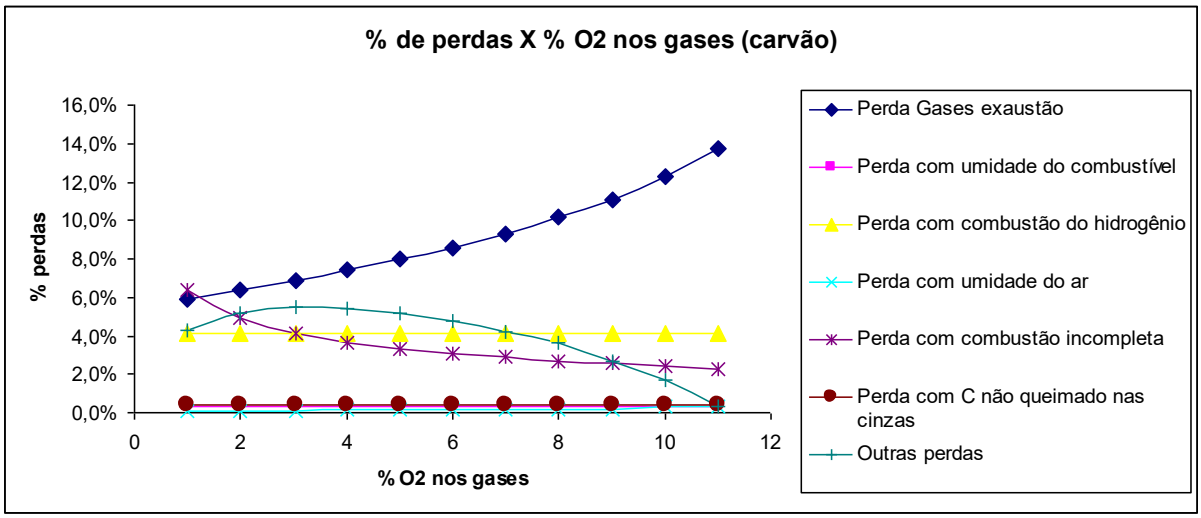

Figura 46 - Gráfico das perdas de energia em função do % O2 nos gases

Capítulo 7 - Conclusões e Recomendações

O processo de combustão é responsável por mais de 85% da energia utilizada pelo homem e ainda esta presente em quase todos os setores da sociedade. Com a atual preocupação com o meio ambiente faz-se necessário um controle rigoroso deste meio de geração de energia, pois foi visto que este processo gera poluentes que podem ser nocivos tanto ao ambiente como também à própria saúde humana. Este trabalho foi proposto como um meio de facilitar a determinação das quantidades de poluentes gerados e também encontrar melhores condições de queima no processo de combustão.

Pela avaliação do percentual de excesso de ar com relação ao percentual de oxigênio nos gases de exaustão concluiu-se que quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão maior o percentual de excesso de ar, uma vez que quanto mais ar é injetado na combustão mais pobre é a mistura. Com isto há também a diminuição da temperatura de chama o que diminui a eficiência térmica da instalação. Com uma quantidade maior de ar sendo injetado para a mesma quantidade de combustível, há um volume maior de gases de exaustão e por consequência uma maior perda devido à entalpia dos gases efluentes. Também foi possível observar que com o aumento do percentual de oxigênio nos gases de exaustão a emissão de NOx aumenta até determinado ponto e a partir daí começa a decrescer novamente em função da diminuição da temperatura de chama.

A emissão de CO tem o comportamento inverso ao da emissão de NOx pois quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão menor é a emissão de CO. Então quanto menor o percentual de oxigênio nos gases de exaustão para uma mesma temperatura de chama, maior é a emissão de monóxido de carbono e por consequência maior a perda de energia devido à combustão incompleta. Também há que se considerar que quanto menor o percentual de oxigênio nos gases de exaustão maior será a temperatura real de chama o que

também contribui para um aumento da dissociação e consequentemente um aumento na emissão de poluentes. O presente trabalho contribuiu para conhecimento dos níveis ótimos do percentual de excesso de ar, o qual é muito importante para um melhor controle do processo de combustão, tanto no que diz respeito à emissão de poluentes e também de um melhor aproveitamento da energia contida no combustível.

Na emissão de dióxido de enxofre (SO_2) observou-se que tanto a temperatura de chama quanto o percentual de excesso de ar alteram muito pouco esta emissão, visto que o que altera consideravelmente os níveis de SO_2 nos gases é o percentual de enxofre do combustível. Assim quanto maior o percentual de enxofre presente no combustível maior a fração de emissão de dióxido de enxofre, o que é visto para o carvão e para o óleo BPF, e quanto menor o percentual de enxofre no combustível menor a fração de dióxido de enxofre emitido pela combustão, o que é visto na combustão do bagaço e do eucalipto.

No balanço térmico da instalação observou-se a variação das perdas com a variação do percentual de excesso de ar para uma mesma temperatura de chama. Como dito anteriormente quanto maior o percentual de oxigênio nos gases de exaustão, maior o percentual de excesso de ar e por consequência uma parcela maior de energia será perdida devido à entalpia dos gases de exaustão. Por outro lado quanto menor o percentual de excesso de ar, maior será a emissão de monóxido de carbono e por consequência maior a perda de energia devido à combustão incompleta. Com o modelo é possível analisar também qual o ponto ótimo de percentual de excesso de ar a ser adotado com vistas à perda de energia devido a estas duas parcelas. As perdas de energia devido à radiação e outras perdas foi equacionada como sendo a diferença entre a energia total fornecida ao processo e soma da energia útil e as demais perdas. As perdas devido à umidade do combustível, combustão do hidrogênio, umidade do ar e carbono não queimado nas cinzas não variaram visto que esta análise foi realizada somente

para o carvão e a umidade do combustível, umidade do ar, o percentual de hidrogênio no combustível e o percentual carbono não queimado nas cinzas não variaram.

Comparando a combustão dos quatro tipos de combustíveis analisados em relação à emissão de poluentes pode-se comprovar a menor quantidade de poluentes emitidos pelo bagaço e pelo eucalipto. Já para o carvão e o óleo BPF esta quantidade é bem maior devido à sua composição e também à temperatura de chama. Ressaltando que os resultados obtidos foram encontrados para condições de excesso de ar apresentadas na tabela 7.

Sugestões para trabalhos futuros

- Introduzir a equação para constante de equilíbrio do CH_4 para assim não ser fornecer esta fração como dado de entrada e assim ser possível analisar o comportamento deste poluente em função das variáveis da combustão.
- Analisar o comportamento das emissões de poluentes em função da variação da pressão no interior da fornalha.
- Coletar dados reais da combustão dos combustíveis analisados para assim fazer uma análise minuciosa das frações de emissão dadas pelo modelo e estas coletadas.

Referências Bibliográficas:

AAlborg Industries, Catálogo de caldeiras, Disponível em: http://www.aalborg-industries.com.br. Acesso em 12/10/2011.

Abelha, P. M. R. J. (2005), *Emissões Gasosas Durante a Co-Combustão de Carvão com Resíduos,* **Lisboa, 282p. Dissertação - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.**

Bazzo, E. *Geração de Vapor*, **Editora da UFSC, Florianópolis, 1995.**

Bega, E. A., *Instrumentação Aplicada ao Controle de Caldeiras*, **3º edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.**

BEN 2010, *"Balanço Energético Nacional",* **Ministério de Minas e Energia, MME, 2010.**

Bizzo, W. A., *Geração, Distribuição e Utilização de Vapor*, **Apostila de Curso, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 2003.**

Borman, L.B. e Ragland, W. R., *Combustion engineering*, **McGraw-Hill, 1998.**

Braga, A., Pereira, L. A. A., Saldiva, P. H. N. *Poluição e Seus Efeitos na Saúde Humana*. In: Seminário sobre sustentabilidade na geração e uso de energia. Campinas - SP: UNICAMP, 2002. 20p. Disponível em: http://libdigi.unicamp.br/document/?code=1039. Acesso em 04 de Abril de 2011.

Brambilla, P. A., *Inspeção de Caldeiras*, **Instituto Santista de Qualidade Industrial, São Paulo, 2007.**

Carvalho Júnior, J. A., McQuay, M. Q., *Princípios de Combustão Aplicada*, **Editora da UFSC, 2007.**

Carvalho Júnior, J. A., Lacava. P. T., *Emissões em Processos de Combustão*, **Editora UNESP, 2003.**

Castro, A. (2005), *Uma investigação Teórico-Experimental da Combustão de Madeira*, **São José dos Campos, 374p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão), INPE.**

CEMIG, *24° Balanço Energético do Estado de Minas Gerais (BEEMG),* **Ano Base 2008, elaborado pela Companhia Energética de Minas Gerais - CEMIG, 2009.**

Çengel, Y.A., Boles, M.A., *Thermodynamics: An Engineering Approach*, **5th ed, McGraw-Hill, 2006.**

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2002. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -2001*. São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2010. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -2009*. São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2010. *Inventário de Emissões das fontes estacionárias do Estado de São Paulo - Manual de Preenchimento -2009*. São Paulo.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 382/06. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. MMA: Brasília, 2006.

Considine, D. M., *Energy Technology Handbook.* **McGraw-Hill, 1977.**

Corá, R. (2005), *Aspectos Técnicos e Ambientais do Uso do Carvão Mineral em Caldeiras*, **Itajubá, 130p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.**

DeFusco, J. P., McKenzie, P. A., Stirgwolt, W. R. (2010), *A Comparison of Fluid-Bed Technologies for Renowable Energy Applications,* **Babcock & Wilcox Power Generation Group, Inc. Barberton, Ohio, U.S.A.**

Glassman, I., *Combustion*, **2°edição, Academic Press INC, 1987.**

Lima, R.N.O., *Apostila de MAT I – Máquinas Térmicas I*, **Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Ciências Térmicas e Fluidos (DCTEF) da Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ), 2003;**

Farias Júnior, F. S. (2004), *Modelagem e Simulação Dinâmica de um Combustor de Gás Natural em Leito Fluidizado*, **Recife, 119p. Dissertação - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.**

Lagemann, V., Salles, M., *Inspeção em Caldeiras*, **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, São Paulo, 2006.**

Lammers, H. B., Lammers, T. G., Woodruff, E. B., *Steam Plant Operation*, **8° edição, MCGRAW-HILL, 2004.**

Lisboa, H. M., Schirmer, W. N., *Metodologia de Controle da Poluição atmosférica*, **Apostila de aulas Engenharia Sanitária da UFSC, 2007. Disponível em http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%207%20MetControle%20PATM.pdf, acesso em 19/04/2011.**

Lora, E. E. S., *Controle da Poluição do Ar na Indústria Açucareira,* **Escola Federal de Engenharia de Itajubá, STAB 2000.**

Lora, E. E. S., Arieta, F. R. P., Bessa, F. C., Aradas, M. E. C., *Caldeiras de Vapor Convencionais e de Recuperação, in: Geração Termelétrica: planejamento, projeto e operação*, **Coordenadores: Lora, E.E.S.; Nascimento, M.A.R., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2004;**

Lundqvist, R. G. (1999), *Fluidized Bed Combustion of Unconventional Fuels, A Few Studies From Operating Boilers*, **Foster Wheeler Energy International, Inc. Helsinki, Finlândia.**

Macedo, J. C. F. (2006), *Análise Térmica e Ambiental da Queima do Lodo Primário da Fabricação de Papel e Celulose em Caldeira de Biomassa à Grelha*, **Itajubá, 196p. Dissertação (Mestrado em Conservação de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.**

Monteiro Júnior, O. C. (2008). *Estudo do Controle das Emissões de poluentes em Caldeira Aquatubular de alta pressão com Queimadores Convencionais, Abordagem da Eficiência Versus Custo do Dano*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.**

Moran, M. J., Shapiro, H. N. *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*. **Rio de Janeiro: Editora LTC, 4ª ed., 2002.**

Moreira, L. C. O. (2007). *Comparação entre os poluentes atmosféricos e ruídos emitidos por uma caldeira flamotubular movida a gás natural e a óleo combustível BPF 2A.* **Campo Grande, 2007. 145p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Brasil.**

Okano, S. M. (2004). *Avaliação dos poluentes atmosféricos e ruídos emitidos por uma caldeira flamotubular a óleo combustível BPF 2A.* **Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2004.**

Pera, H. *Geradores de vapor*; **um compêndio sobre conversão de energia com vistas à preservação da ecologia. São Paulo: Fama, 1990.**

Pinheiro, P. C. C., Valle, R. M., *Controle de Combustão: Otimização do Excesso de Ar*. **In: II Congresso de Equipamentos e Automação da Indústria Química e Petroquímica, 1995, Rio de Janeiro. Anais do II Congresso de Equipamentos e Automação da Indústria Química e Petroquímica. Rio de Janeiro, RJ : ABIQUIM, 1995. v. 1. p. 157-162.**

Rashidi, M., *Calculation of Equilibrium Composition in Combustion Products*, **Chemical Engineering and Technology, Vol. 20, pág. 571-575, 1997,**

Resolução CONAMA Nº 003/90 de 28/06/90, na qual o IBAMA estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Ribeiro, A. P. R. A., *Influência da Qualidade do Carvão e das Condições Operacionais no Processo de Combustão de uma Usina Termelétrica*, **Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2002.**

Resenha Energética Brasileira 2009, **MME.**

Santos, F. J. (1981), *Combustão Fluidizada de carvão mineral e combustíveis vegetais*, **Campinas, 106p. Dissertação - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.**

Santos, F. J. (1991), *Mecanismos da Queima de Combustíveis Vegetais em Leito Fluidizado Borbulhante*, **Campinas, 214p. Tese - Departamento de Térmica e Fluidos, Universidade Estadual de Campinas.**

Santos, F. A. (2005). *Modelo Matemático para a Combustão de Partícula Isolada de Biomassa.* **Brasília, 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília.**

Signoretti, V. T. (2008), *Controle das emissões de NOx, SOx e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento.* **Itajubá, 272p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.**

Skreiberg, O. (2002), *Fuelsim - Average v1.1: A mass, volume and energy balance spreadsheet for continuous combustion applications*. **Norway, 85p. Faculty of Engineering Science and Technology Institute of Thermal Energy and Hydropower - The Norwegian University of Science and Technology.**

Tambellini, F. (1992). *Otimização do Projeto Termohidráulico de Caldeiras Flamotubulares Escocesas.* **Campinas, 178p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.**

Teixeira, F. N., Lora, E. E. S., *Suprimento Energético para Termelétricas*, in: *Geração Termelétrica: planejamento, projeto e operação,* **Coordenadores: Lora, E.E.S.; Nascimento, M.A.R., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2004.**

Tomeczek, J., *Coal combustion*, **Krieger Publishing Company, 1994.**

Torreira, R. P., Geradores de Vapor. **Editora Libris, São Paulo, 1995.**

Turns, S. R., *An Introduction to combustion*: *Concepts and Applications*, **McGraw-Hill, 2000.**