

UNIVERSIDADE DE UBERABA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E EXTENSÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA –
MESTRADO PROFISSIONAL

PABLO GIANNINI SILVA

**ESTUDO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA
INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS DA AGROINDÚSTRIA.**

UBERABA, MG

2024

PABLO GIANNINI SILVA

**ESTUDO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA
INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS DA AGROINDÚSTRIA.**

Dissertação de mestrado profissional apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade de Uberaba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.

Orientador Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima – Universidade de Uberaba – UNIUBE.

Coorientador Prof. Dr. Valério Luiz Borges – Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

UBERABA, MG

2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

S38e Silva, Pablo Giannini.
Estudo para a redução das emissões atmosféricas da incineração de resíduos perigosos da agroindústria / Pablo Giannini Silva. – Uberaba, 2024.
134 f. : il., color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Pós-Graduação Profissional em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.
Orientador: Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima.
Coorientador: Prof. Dr. Valério Luiz Borges.

1. Resíduos perigosos. 2. Engenharia química. 3. Agroindústria. 4. Agrotóxicos – Legislação. I. Lima, Euclides Antônio Pereira de. II. Borges, Valério Luiz. III. Universidade de Uberaba. Programa de Pós-Graduação Profissional em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 363.728 7

PABLO GIANNINI SILVA

**ESTUDO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA
INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS DA AGROINDÚSTRIA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais

Aprovada em: 25/03/2024.

BANCA EXAMINADORA:



Orientador: Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima
Universidade de Uberaba - UNIUBE



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Universidade de Uberaba - UNIUBE



Dr. Luiz César Porto de Oliveira
Doutor em Ciências – Universidade de São Paulo - USP
Calmecon - Caldeiraria, Estruturas Metálicas e Construções LTDA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Marcelo Humberto da Silva e Mara Leticia da Silva, que me instruíram a trabalhar de forma séria e justa, a buscar o conhecimento e valorizar o saber.

Dedico este trabalho a minha esposa Luana Cunha Lemos que fortaleceu e apoiou em todos os projetos e demandas que tive para execução dele.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marcelo Humberto da Silva e Mara Leticia da Silva, que me ensinou e instrui o caminho do estudo e do trabalho.

A minha esposa Luana Cunha Lemos por todo o companheirismo e carinho na minha vida e trajetória profissional.

Aos meus professores que desde a educação básica sempre contribuíram para a minha formação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima, por todo tempo dedicado e por todo conhecimento transferido ao longo de anos de amizade e trabalho em conjunto.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Valério Luiz Borges e ao Prof. Dr. Jose Roberto Delalibera Finzer, por todas as orientações e contribuições que permitiram a melhoria deste trabalho.

A toda equipe da Neotech Soluções Ambientais LTDA que contribuíram, com conhecimentos, apoio e parceria na execução deste trabalho.

A Universidade de Uberaba (UNIUBE) e a todos os professores do programa de mestrado profissional em engenharia química, pelo suporte e apoio no desenvolvimento desta dissertação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG (Processos: MPR – 01119-16; APQ – 01203-23), à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte dado ao desenvolvimento dessa dissertação.

“Eu a sabedoria, moro com a prudência,
e tenho o conhecimento que vem do bom senso”

Provérbios 8:12

RESUMO

As mudanças climáticas associadas as emissões atmosféricas são um dos principais problemas enfrentado pela sociedade moderna, a busca por controle das emissões de fonte fixa é uma das diretrizes de grande importância para as indústrias. O tratamento térmico de resíduos é uma das tecnologias empregadas para reduzir o potencial dano causado pela disposição incorreta de resíduos perigosos, porém esta tecnologia apresenta como desvantagem as emissões atmosféricas, necessitando de controle para uma devida operação segura e ambientalmente eficaz. Este trabalho teve como objetivo a melhoria da alimentação de resíduos perigosos contaminados por agrotóxicos em um sistema de incineração, visando a redução das emissões atmosféricas durante o processo de ampliação da capacidade produtiva. A metodologia empregada consistiu em controlar a alimentação de resíduos perigosos utilizando os limites de emissões atmosféricas estabelecida na legislação ambiental e na melhoria da relação ar/combustível dos resíduos, de forma a promover a combustão completa reduzindo assim as emissões atmosféricas do processo de incineração. Com esta metodologia aplicado no processo durante a execução do teste de queima para a obtenção da licença ambiental de ampliação, foi possível reduzir as emissões de 7 parâmetros analisados, uma redução de 78% quando comparado com as emissões do primeiro teste de queima realizado sem este controle da alimentação. Entre os principais ganhos ambientais está a redução das emissões de 78% para material particulado, 99% para dioxinas e furanos, 91% para as substâncias fluoradas inorgânicas e 98% para as substâncias cloradas inorgânicas. Com estes resultados foi possível a obtenção da licença ambiental e a redução das emissões atmosféricas pretendidas mesmo operando com o dobro da capacidade do equipamento.

Palavras-chave: Emissões atmosféricas; Tratamento térmico de resíduos perigosos; Relação ar/combustível; Teste de queima; Resíduos de agrotóxicos.

ABSTRACT

Climate change associated with atmospheric emissions is one of the major problems faced by modern society, the search for control of stationary source emissions is one of the guidelines of great importance for industries. The waste thermal treatment is one of the technologies used to reduce the potential damage caused by the incorrect disposal of hazardous waste, however this technology presents a disadvantage the atmospheric emissions, requiring control for an appropriate and environmentally effective operation. The objective of this work is to improve the feeding of hazardous waste contaminated by pesticides into an incineration plant, with the goal of reducing atmospheric emissions during the process of increasing production capacity. The methodology used consisted of controlling the feed of hazardous waste based on the atmospheric emission limits established in environmental legislation and improving the waste's air/fuel ratio, to promote complete combustion, so as to reduce atmospheric emissions from the incineration process. Applying this methodology to the process during the execution of the trial burns to obtain the environmental license, it was possible to reduce the emissions of 7 analyzed parameters, a reduction of 78% when compared to the emissions from the first trial burns performed without this feed control. Among the main environmental benefits is the reduction in emissions of 78% for particulate matter, 99% for dioxins and furans, 91% for inorganic fluorine substances and 98% for inorganic chlorine substances. With these results, it was possible to obtain the environmental license and reduce the intended atmospheric emissions even when operating with twice the equipment capacity.

Keywords: Atmospheric emissions; Hazardous waste thermal treatment; Air/fuel ratio; Trial burns; Pesticide waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2- 1 – Ciclo de geração de resíduos.	3
Figura 2- 2 – Classificação de resíduos sólidos de acordo com a ABNT NBR 10.004/04.	5
Figura 2- 3 – Classificação e caracterização de resíduos sólidos.	5
Figura 2- 4 – Geração e destinação de resíduos sólidos perigosos de origem industrial.	7
Figura 2- 5 – Forno incinerador de câmara dupla.	16
Figura 2- 6 – PCDD e PCDF.	17
Figura 2- 7 – Estrutura da atmosfera e seu gradiente de temperatura.	23
Figura 2- 8 – Precipitador eletrostático.	28
Figura 2- 9 – Filtro do tipo mangas.	29
Figura 2- 10 – Separador do tipo ciclone.	29
Figura 2- 11 – Lavador de gases.	30
Figura 2- 12 – Código de licenciamento ambiental de incineração na DN 217/17.	31
Figura 2- 13 – Determinação do ponto de amostragem e número de pontos.	33
Figura 3- 1 – Cronograma de coleta das emissões atmosférica realizada no teste de queima de 2017.	36
Figura 3- 2 – Forno Incinerador Estacionário.	39
Figura 3- 3 – Sistema de filtragem úmida do tipo Filtro Depurador.	40
Figura 3- 4 – Comparativo do recebimento de resíduos no ano de 2022.	41
Figura 3- 5 – Paleteira com balança.	42
Figura 3- 6 – pHmetro Hanna Edge.	42
Figura 3- 7 – Analisador de gases de combustão ECIL Chemist 606 HC.	43
Figura 3- 8 – Sistema de amostragem isocinética.	44
Figura 3- 9 – Considerações das reações.	49
Figura 3- 10 – Coleta de amostra com equipamento ECIL Chemist 606.	54
Figura 3- 11 – Modo de leitura utilizado na amostragem com o ECIL Chemist.	54
Figura 4- 1 – Fórmula estrutural do Metomil.	59
Figura 4- 2 – Big bag contaminado.	59
Figura 4- 3 – Bombona contaminada com agrotóxico.	60
Figura 4- 4 – Caixaria contaminada com agrotóxico.	60
Figura 4- 5 – Amostra de resíduos de palete de madeira contaminado com agrotóxico.	61
Figura 4- 6 – Incineração de resíduos durante o teste de queima.	70
Figura 4- 7 – Medição de pH de campo.	71
Figura 4- 8 – Medições isocinéticas durante o Teste de Queima.	71
Figura 4- 9 – Comparação dos parâmetros de incineração entre os testes de queima.	73
Figura 4- 10 – Controle GCP aplicado ao processo de tratamento térmico dos resíduos.	77
Figura B- 1 – Caixa para 12 bombonas de agrotóxico.	98
Figura B- 2 – Pesagem das caixarias para 12 bombonas.	98
Figura B- 3 – Pesagem da caixa grande para 2 bombonas.	100
Figura B- 4 – Pesagem de caixa grande para até 2 bombonas.	100
Figura B- 5 – Pesagem de caixa para 4 bombonas.	102
Figura B- 6 – Pesagem de caixaria para 4 bombonas.	102
Figura B- 7 – Pesagem de bombonas de 1 litro.	104
Figura B- 8 – Pesagem de bombonas de 1 litro.	104
Figura B- 9 – Pesagem da bombona de 5 litros.	106
Figura B- 10 – Pesagem de bombonas de 5 litros.	106

Figura B- 11 – Pesagem de big bag contaminado.	108
Figura B- 12 – Pesagem de bigbag.	108
Figura B- 13 – Pesagem de palete de madeira.	110
Figura B- 14 – Pesagem de palete de madeira.	110
Figura D- 1 – Limite de alimentação de Fipronil.	115
Figura D- 2 – Limite de alimentação de Permetrina.	116
Figura D- 3 – Limite de alimentação de Bifentrina.	116
Figura D- 4 – Limite de alimentação de Carfentrazona etílica.	117
Figura D- 5 – Limite de alimentação de Picloram.	117
Figura D- 6 – Limite de alimentação de Gama e Lambda Cialotrina.	118
Figura D- 7 – Limite de alimentação de Clorotalonil.	118
Figura F- 1 – Queima de caixaria contaminada com Metomil.	125
Figura F- 2 – Limpeza do ponto de coleta.	128
Figura F- 3 – Memória média da amostragem UNI 10389.	129
Figura F- 4 – Parâmetros medidos no equipamento ECIL CHEMIST 606.	129
Figura F- 5 – Medições do ECIL CHEMIST 606.	130
Figura F- 6 – Comparação dos valores calculados, medidos e limites das emissões.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2- 1 – Poder calorífico superior tabelado para uso interno.	15
Tabela 2- 2 – Tipos de Poluição.....	22
Tabela 2- 3 – Poluentes primários e secundários.....	24
Tabela 2- 4 – Poluentes do ar e suas respectivas fontes.	25
Tabela 2- 5 – Padrão de qualidade do Ar.	26
Tabela 2- 6 – Parâmetros de emissões CONAMA 316/04.	27
Tabela 3- 1 – Caracterização dos resíduos queimados no teste de queima 2017.	36
Tabela 3- 2 – Resultados do teste de queima 2017 comparados com os limites de emissões.	37
Tabela 3- 3 – Sistema de incineração de resíduos perigosos.	39
Tabela 3- 4 – Sistema de tratamento dos gases.	40
Tabela 3- 5 – Tipos de leitura realizado pelo ECIL Chemist 606 HC.	43
Tabela 3- 6 – Limites de emissões atmosférica para tratamento térmico de acordo com a CONAMA n° 316/04.	47
Tabela 3- 7 – Eficiências do lavador de gases.	50
Tabela 3- 8 – Referências metodológicas na execução das amostragens do TQ.....	55
Tabela 4- 1 – Comparação dos limites da CONAMA 316/02 em vazão mássica.	57
Tabela 4- 2 – Inventário de moléculas químicas incineradas.	58
Tabela 4- 3 – Seleção de elementos de interesse.	61
Tabela 4- 4 – Resíduos utilizados no teste de queima.	62
Tabela 4- 5 – Média das pesagens dos resíduos sólidos.	62
Tabela 4- 6 – Relação de oxigênio requerido e emissão de contaminantes.....	63
Tabela 4- 7 – Limites mássicos e molares do gás exausto, comparado com o limite da chaminé, por parâmetro de interesse.	64
Tabela 4- 8 – Limite máximo para queima de ativo químico puro.....	65
Tabela 4- 9 – Sistemas de insuflação de ar.	66
Tabela 4- 10 – Resultados das emissões realizado no teste de queima em 2021.	72
Tabela 4- 11 – Comparação das emissões em 2017 com 2021.....	74
Tabela 4- 12 – Percentual de redução das emissões por kg de resíduo tratado.	75
Tabela 4- 13 – Comparação das temperaturas de Combustão.	78
Tabela A- 1 – Inventário de ativos químicos para incineração.....	96
Tabela B- 1 – Pesagem de caixarias de 12 bombonas.	99
Tabela B- 2 – Pesagem de caixa grande para até 2 bombonas.	101
Tabela B- 3 – Pesagem de caixa para 4 bombonas.....	103
Tabela B- 4 – Pesagem de bombona de 1 litro.	105
Tabela B- 5 – Pesagem das bombonas de 5 litros.....	107
Tabela B- 6 – Pesagem de <i>big bag</i>	109
Tabela B- 7 – Pesagem de palete de madeira.	111
Tabela E- 1 – Pesos molares dos parâmetros de interesse.	120
Tabela F- 1 – Medições realizadas pelo equipamento ECIL CHEMIST 606.....	130
Tabela F- 2 – Comparação dos valores das emissões.....	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CARB	<i>California Air Resources Board</i>
CAS	Número de registro de substância química (<i>Chemical Abstracts Service</i>)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFD	Simulação fluidodinâmica computadorizada (<i>computational fluid dynamics</i>)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental – Minas Gerais
DN	Deliberação normativa
EDR	Eficiência de destruição e remoção
EIA	Estudo de impacto ambiental
EPA	Agência ambiental americana (<i>Environmental Protection Agency</i>)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FISPQ	Ficha de informação de segurança de produto químico
GEE	Gases de efeito estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GCP	Boas práticas de combustão (<i>Good combustion practice</i>)
IHM	Painel operacional - interface homem-máquina
INPEV	Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias
MP	Material Particulado
NDIR	Sensor infravermelho não dispersivo
NIH	Banco de dados de substâncias químicas (<i>National Library of Medicine</i>)
PCDD	Dioxinas, representada pelo penta cloro dibenzo para dioxina
PCDF	Furanos, representado pelo penta cloro dibenzo para furano
PCI	Poder calorífico inferior
PCOP	Principal composto orgânico perigoso
PCS	Poder calorífico superior
PEAD	Polietileno de alta densidade
PNRS	Política nacional de resíduos sólidos
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
RIMA	Relatório de impacto ambiental

SINIR	Sistema nacional de informações sobre a gestão dos resíduos sólidos
SIT	Secretaria de Inspeção do Trabalho
TcK	Sensor de temperatura do tipo k
TQ	Teste de queima
WTE	Planta de geração de energia a partir dos resíduos (<i>waste to energy</i>)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	JUSTIFICATIVA.....	2
1.2.	OBJETIVOS	2
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.	PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS NO BRASIL.....	3
2.2.	DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	4
2.3.	RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	6
2.4.	RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS.....	7
2.5.	TRATAMENTO DE RESÍDUOS PERIGOSOS	8
2.5.1.	Tratamento térmico de resíduos perigosos.....	9
2.5.2.	Outras técnicas de tratamento de resíduos	9
2.5.3.	Disposição de resíduos	10
2.6.	TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS POR INCINERAÇÃO	10
2.6.1.	Reação de combustão	10
2.6.2.	Balanços de massa em reações de combustão	11
2.6.3.	Balanços de energia e PCI/PCS.....	13
2.6.4.	Incineração de resíduos perigosos	15
2.6.5.	Tipos de incineradores	18
2.6.5.1.	Incinerador de câmara fixa.....	18
2.6.5.2.	Incinerador de forno rotativo.....	18
2.6.5.3.	Incinerador de leito fluidizado	19
2.6.5.4.	Incinerador de injeção líquida.....	20
2.6.6.	Principais desafios da incineração.....	20
2.7.	CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E QUALIDADE DO AR	20
2.7.1.	Poluição conceitos e definição	21
2.7.2.	Poluentes e fontes de poluição	21
2.7.3.	Atmosfera	22
2.7.4.	Poluição do ar e índice de qualidade do ar	24
2.7.5.	Controle de poluição atmosférica	27
2.8.	LICENCIAMENTO AMBIENTAL DE INCINERADORES.....	30
2.9.	REALIZAÇÃO DE TESTES DE QUEIMA, DEFINIÇÃO DE PCOP E CÁLCULOS DE EDR.....	32
2.10.	MONITORAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS ISOCINÉTICAS	33
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	35

3.1.	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO.....	35
3.2.	MATERIAL	38
3.2.1.	Incinerador	38
3.2.2.	Tratamento dos gases.....	40
3.2.3.	Tipos de resíduos.....	41
3.2.4.	Balanças e instrumentos de laboratório	42
3.2.5.	Equipamento portátil de medição de gases de combustão	43
3.2.6.	Equipamento de amostragem isocinética	44
3.3.	MÉTODOS	44
3.3.1.	Queima de resíduos por incineração	45
3.3.2.	Determinação de ativos químicos nos resíduos.....	45
3.3.3.	Determinação de limites de emissão e aplicação do GCP.....	47
3.3.4.	Seleção de resíduos para o teste de queima.....	48
3.3.5.	Determinação de reações de combustão.....	49
3.3.6.	Determinação dos limites para o gás exausto.....	50
3.3.7.	Determinação da taxa limite de queima de ativo químico.....	51
3.3.8.	Determinação da relação ar/combustível: teórico e em excesso	52
3.3.9.	Amostragem e análise de dados com medidor portátil de combustão	53
3.3.10.	Execução de teste de queima e monitoramento isocinético	55
3.3.11.	Tratamento e análise de dados	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1.	DETERMINAÇÃO DO LIMITES DE EMISSÕES BASEADO NA RESOLUÇÃO DO CONAMA 316 EM BASE DA VAZÃO DE GÁS EXAUSTO	57
4.2.	PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS PARA O TESTE DE QUEIMA / SELEÇÃO DO PCOP	58
4.3.	DETERMINAÇÃO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE COMBUSTÃO.....	63
4.4.	DETERMINAÇÃO DOS LIMITES ELEMENTARES DE INTERESSE NO GÁS EXAUSTO	64
4.5.	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS LIMITE DE QUEIMA DOS ATIVOS QUÍMICOS	64
4.6.	DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL PARA QUEIMA DO PCOP	66
4.7.	MELHORIA DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL PARA OTIMIZAÇÃO DA QUEIMA DO ATIVO QUÍMICO	68
4.8.	COMPARATIVO DOS TESTES DE QUEIMA.	70
4.9.	DISCUSSÕES PERTINENTES AS REDUÇÕES DAS EMISSÕES E DAS DIOXINAS E FURANOS.	76
5.	CONCLUSÕES.....	82
5.1.	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS.....	84
	APENDICE A – Inventário de resíduos.	96

APENDICE B – Pesagem das amostras de resíduos.	98
APENDICE C – Reações de combustão dos ativos químicos.	112
APENDICE D – Determinação do limite de queima do ativo químico.	115
APENDICE E – Cálculos e equações	119
APENDICE F – Teste de um blend contaminado com PCOP	125

1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores preocupações ambientais recentes está no aumento da população humana e seu consumo por bens e produtos, conforme citado por Missiaglia (2002). Este consumo aumentando, impõe demandas cada vez maior nos setores produtivos, o que inclui a indústria e a produção agrícola.

Com o aumento da demanda por produtos agrícolas e para o abastecimento mundial, o setor da agroindústria vem sofrendo um aumento significativo nos últimos anos. Este aumento por áreas cultiváveis aumenta a necessidade e demanda por agrotóxicos, requeridos para controle de pragas do campo (OLIVEIRA, 2012).

Barros (2012) cita que este aumento por uso dos agrotóxicos, aumenta também o impacto ambiental causado por eles, que pode ser tanto no campo, quanto na indústria que produz este importante insumo agrícola. Um destes impactos é a geração de resíduos, quer seja da indústria ou aplicação no campo.

Para Baird (2011), uma das principais características dos resíduos de agrotóxicos está na sua característica de toxicidade, que classifica estes resíduos como perigosos, requerendo assim um tratamento especial para estes resíduos.

Uma das mais seguras técnicas para tratamento de resíduos de agrotóxicos, está o tratamento térmico, que pode ser realizado por incineração reduzindo a massa e o volume das substâncias (BARROS, 2012).

Porém mesmo este processo possui uma problemática ambiental, que é a emissão de gases e poluentes atmosféricos. Devido à preocupação ambiental atual nas mudanças climáticas e na emissão de carbono, é necessário otimizar estes processos de combustão a fim de diminuir o impacto ambiental deste importante processo industrial. (BAIRD, 2011).

De acordo com Carvalho Júnior (2003), o estudo das emissões requer cada vez mais monitoramento e melhoria das tecnologias ambientais utilizadas, principalmente quando elencados os gases de efeito estufa (GEE).

Castilho (2023) cita que o setor de resíduos ocupou a quinta posição dos maiores geradores de GEE no Brasil em 2020, representando uma fatia de 4% das emissões brutas nacionais, ficando atrás de desmatamento e queima de combustíveis fósseis.

Desta forma fica evidente a necessidade de estudo das emissões atmosféricas, para uma efetiva aplicação do controle da poluição atmosférica, prevista nos instrumentos legais, como a Política Nacional de Meio Ambiente. (BRASIL, 1981).

1.1. JUSTIFICATIVA

A incineração de resíduos perigosos é uma fonte potencial de poluição ambiental, especialmente a poluição atmosférica. No atual panorama das mudanças climáticas é imprescindível que a indústria de processamento de resíduo diminua suas emissões a fim de atenuar o impacto ambiental da tecnologia, alcançando o tão desejado equilíbrio técnico econômico / ambiental entre as tecnologias disponíveis.

E um dos fatores que contribuem para essa poluição atmosférica é a combustão incompleta dos resíduos, gerando gases poluentes e sobrecarregando os sistemas lavadores de gases.

Desta forma este trabalho apresenta um estudo para reduzir as emissões atmosféricas controlando a queima de resíduos de agrotóxicos, e atenuando o impacto ambiental de um processo de incineração de resíduos perigosos da agroindústria.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é reduzir as emissões atmosféricas por meio do controle da queima de resíduos de agrotóxicos, utilizando balanços de massa e energia para determinar os limites de alimentação por molécula e otimizar a relação ar/combustível da queima.

Os objetivos específicos são:

- A realização do balanço elementar do sistema de tratamento térmico de resíduos com seu respectivo lavador de gases;
- Determinar os limites de alimentação por tipo de agrotóxico, baseado nas emissões prevista na legislação ambiental;
- Determinar a relação ar/combustível necessário para a queima dos resíduos de agrotóxicos;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão elucidados os conceitos e fundamentos para a realização deste trabalho. Abordando os principais tópicos acerca da incineração de resíduos perigosos, desde as reações químicas de combustão, a geração de poluentes, o controle das emissões atmosféricas e por fim o licenciamento ambiental desta tecnologia.

2.1. PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS NO BRASIL

A sociedade atual convive com um padrão de consumo elevado e utiliza produtos com ciclos de vida cada vez menores, associados a grande quantidade de embalagens, este consumo resulta em um gradual aumento na geração de resíduos. Esta geração sobrecarrega o já esgotado sistema tradicional de disposição de resíduos, obrigando assim a adoção de medidas e tratamentos alternativos para minimizar o impacto ambiental (GONÇALVES, 2013).

Para exemplificar, esta geração elevada de resíduos, Lixo (2023) cita que durante o ano de 2022 foram produzidas no Brasil cerca de 82 milhões de toneladas de resíduos somente na área urbana, dos quais a região sudeste representa mais de 49% desta produção de resíduos.

A geração de resíduos sólidos está relacionada a todo o ciclo de vida de um produto, desde a matéria prima, aos processos de manufatura e até no consumidor que utilizará o produto. A Figura 2-1 representa os ciclos de geração de resíduos (RUSSO, 2003).

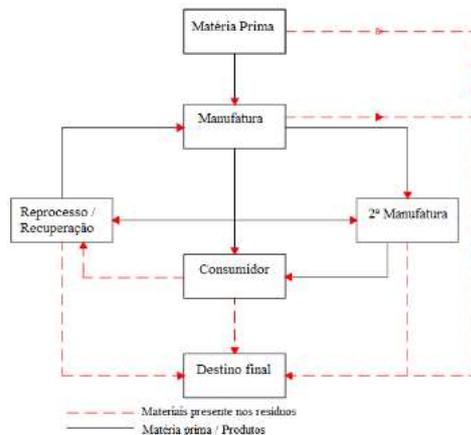


Figura 2- 1 – Ciclo de geração de resíduos.
 Fonte: Adaptado de Russo (2003).

No Brasil a Política nacional de resíduos sólidos, promulgada em 2010, estabelece as medidas e os dispositivos para minimizar e controlar esta geração de resíduos.

2.2. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Embora, de forma cotidiana, o termo resíduo seja pouco utilizado, tendo a predominância do termo lixo. É fundamental utilizar um termo mais técnico e que possa traduzir suas características.

Barros (2012) afirma que, embora muitas vezes denominados como sobras indesejadas, ou mesmo lixo, resíduo sólido, é a melhor definição para as sobras de processos e atividades, quer seja de procedência doméstica, industrial, agrícola entre outras. O termo resíduo sólido permite a possibilidade de reutilização, reaproveitamento ou mesmo a reciclagem, de forma que os termos sobras, rejeitos e lixo não o permitem.

Para Pereira (2002), a definição de resíduo sólido, possibilita o entendimento de que aquele material, não é mais útil para a função original que ele exercia. E isto implica em possibilidades para a sua reutilização e até mesmo o seu reaproveitamento.

Além da definição do termo de resíduo sólido, é importante classificar o resíduo de acordo com suas características física e química, de forma a possibilitar melhorias na sua gestão e minimizar os danos por eles causados.

Para Baird (2011) e Alberguini (2005), o resíduo perigoso, é aquele que possa causar um dano aos seres vivos, e que sua composição em geral são substâncias químicas ou oriundas de seus processos, sendo de forma distinta dos resíduos não perigosos, caracterizados por ele como restos de materiais descartados comumente chamados de lixo ou refugo.

No Brasil a norma técnica ABNT NBR 10.004/2004, classifica os resíduos em perigosos classe I, e resíduos não perigosos classe II, conforme apresentado na Figura 2-2.

Para caracterizar e classificar os resíduos deve ser utilizado o diagrama de caracterização e classificação de resíduos sólidos fornecida na ABNT NBR 10.004/2004, representada na Figura 2-3.

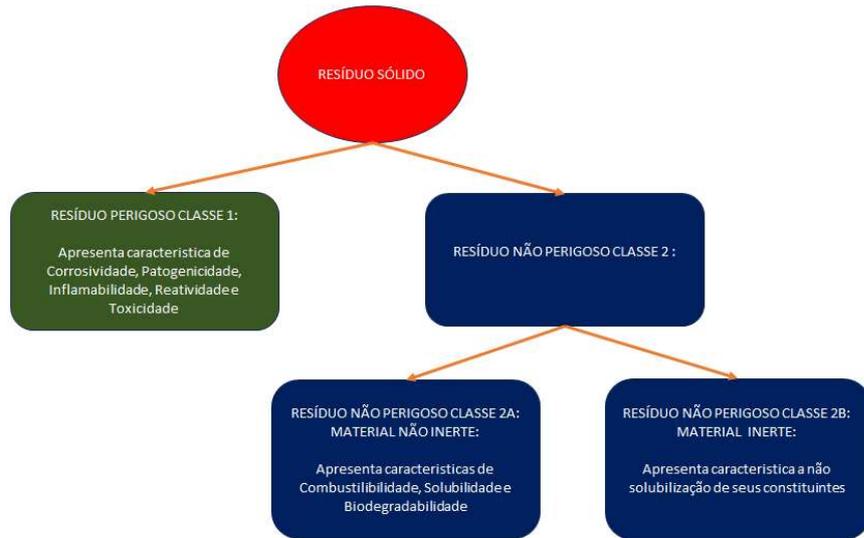


Figura 2- 2 – Classificação de resíduos sólidos de acordo com a ABNT NBR 10.004/04.
Fonte: Adaptado de ABNT NBR 10.0004 (2004).

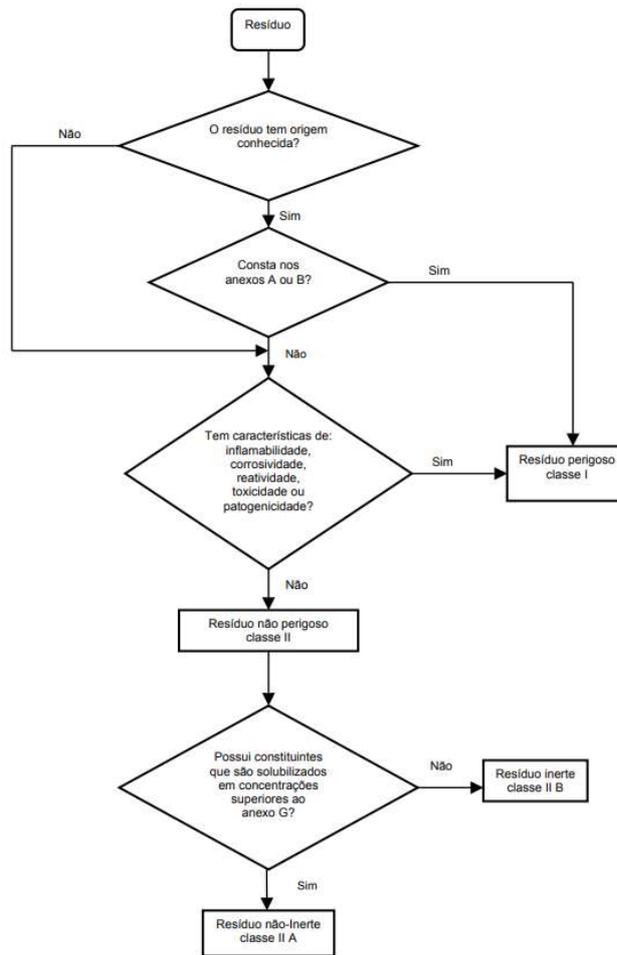


Figura 2- 3 – Classificação e caracterização de resíduos sólidos.
Fonte: ABNT NBR 10.004 (2004).

Segundo Ladeira (2008), o uso da ABNT NBR 10.004/2004 permite apresentar a periculosidade de um resíduo, analisando as suas características e propriedades físicas e químicas, Barros (2012) complementa que o seu uso adequado permite maior eficácia no manejo, logística, destinação e gerenciamento de resíduos sólido no Brasil.

2.3. RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A definição de resíduo sólido industrial não difere muito da definição dada aos demais resíduos, porém com grandes diferenças nas suas características e composições.

A Lei 18.831 de 12/01/2009, regulamentada no decreto 45.181 de 25/09/2009, que implementa a política estadual de resíduos sólidos em Minas Gerais, define o termo resíduo industrial, como sendo o resíduo proveniente da pesquisa, da transformação das matérias primas, da extração mineral, de produtos acabados, incluindo os resíduos gerados no apoio, depósito, administração ou áreas da indústria (BRASIL, 2009).

A Norma Regulamentadora nº25, atualizada na portaria SIT nº3.994 de 05/12/2022, complementa que os resíduos industriais, podem ser cinzas, lodos, óleos, soluções alcalinas e ácidas, escórias, borras, poeiras e quaisquer resíduos gerados em sistemas de controle de poluição (BRASIL, 2022).

Barros (2012) cita que uma das características mais importante dos resíduos industriais, está na sua composição. Valle (2019) e Freire (2000) complementa que estes resíduos possuem composição diretamente associada ao processo produtivo, muitas das vezes associados a perdas ou desperdícios de matérias primas ou insumos.

Para Frondizi (2009), o desperdício e a ineficiência de um processo industrial citado, é associado diretamente a poluição causada por uma indústria, o que inclui a geração de resíduos sólidos industriais.

De acordo com Pereira (2002), embora a geração de resíduos industriais perigosos sejam um grande impacto ambiental, muitas indústrias vêm aplicando programas internos de controle ambiental, otimizando a reciclagem de seus resíduos e trabalhando em campanhas para redução dos resíduos na própria fonte.

Outro ponto importante além da definição do termo de resíduo industrial e a relação dos processos na geração dos resíduos, é a análise do panorama da geração do resíduo industrial frente aos demais resíduos.

No Brasil, o inventário do Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos, o SINIR (2020), apresenta os valores desta geração e o panorama dos demais resíduos sólidos por meio de relatórios anuais.

Para o ano de 2020, o relatório do SINIR (2020) apontou o aumento da geração dos resíduos perigosos industriais em 20% comparado com 2019 conforme Figura 2-4.

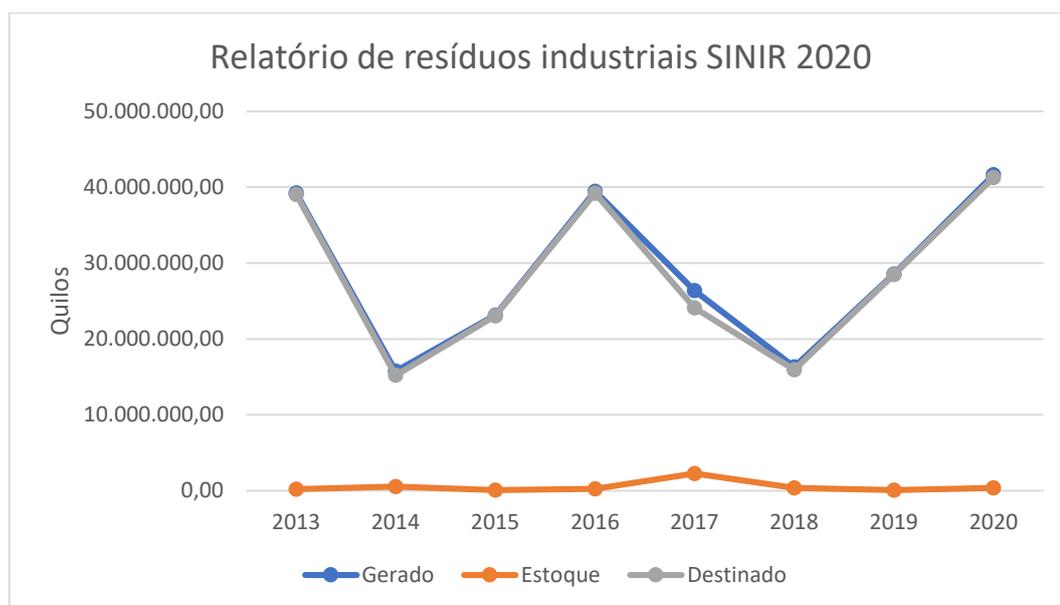


Figura 2- 4 – Geração e destinação de resíduos sólidos perigosos de origem industrial.
Fonte: SINIR (2020).

2.4. RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

É denominado no Brasil agrotóxico, todos aqueles produtos utilizados na agricultura para realizar o controle e o manejo de pragas do campo, podendo elas serem pragas, patógenos ou ervas invasoras. Outros termos também podem ser utilizados, principalmente por produtores rurais ou fabricantes, sendo adotados os termos, defensivo agrícola, pesticida, praguicida, agroquímico, produto fitossanitário e biocida (PASCHOAL, 2019).

O uso dos agrotóxicos no Brasil é bastante amplo tendo a China como o maior fabricante dos insumos, denominados ativos do produto formulado. De acordo com Figueiredo (2022) durante o ano de 2021 o Brasil tratou cerca de 1,8 bilhão de hectares com agrotóxicos. A autora explica que a área tratada é o somatório da área em hectares multiplicada pela quantidade de aplicações e o número de produto formulado a cada aplicação.

De acordo com Oliveira (2012), este uso amplo de agrotóxicos no Brasil, é um fenômeno observado em escala global, principalmente no século XX, onde o autor cita que o atendimento ao crescimento da demanda de alimentos, impulsiona o aumento da produtividade agrícola.

Desta forma, com o aumento da demanda por agrotóxicos, também aumenta a geração de resíduos associados as indústrias fabricantes do produto e o resíduo gerado no campo, muitas das vezes recolhidos em postos e centrais de recebimentos, como o INPEV (Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias), estes resíduos são denominados como embalagens rígidas e flexíveis (O PROCESSO, 2014).

Muito destes resíduos apresentam características de toxicidade, desta forma enquadrando-os como resíduos perigosos, de acordo com a ABNT NBR 10.004/2004.

A FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura), estimou em 2013 que a produção mundial de resíduos da agroindústria, incluindo os resíduos da fabricação de agrotóxicos, seria de 1,3 bilhões de toneladas por ano.

De acordo com Sousa (2015), a composição dos resíduos de agrotóxicos é diversificada, em estudo realizado na central de recebimentos de embalagens de agrotóxicos de Mossoró / RN, no ano de 2014, foi recebido cerca de 450 toneladas de embalagens, tendo a grande maioria em embalagens de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) e papelão, nas faixas de 40% e 28% respectivamente.

Para Sousa (2015), praticamente todos os resíduos recebidos na central de embalagens de agrotóxicos, são destinados a reciclagem ou incineração num total de 92%. Dos quais a incineração das embalagens contaminadas ou não laváveis representa um percentual de cerca de 11% do total. Spadotto (2006) complementa que além destes resíduos, a indústria de agrotóxicos gera líquidos e efluentes que são destinados para tratamento.

2.5. TRATAMENTO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Um dos pontos importantes relacionados aos resíduos é o seu tratamento ou disposição, sendo um tópico fundamental no ciclo de vida de cada produto fabricado.

De acordo com a lei estadual 18.831 de /12/01/2009, destinação final de resíduos pode ser definida como a submissão destes a um processo adequado a sua natureza e característica, estando conforme com a saúde pública e a proteção ao meio ambiente, podendo ser a reutilização, o reaproveitamento, a reciclagem, a

compostagem, o reaproveitamento energético o tratamento e a disposição final (BRASIL, 2009).

Machado (2012), cita que o tratamento de resíduos assim como outros instrumentos da PNRS, devem estar de acordo com os planos de resíduos sólidos, também promulgados pela respectiva política.

2.5.1. Tratamento térmico de resíduos perigosos

Para Machado (2015) o tratamento térmico relacionado a recuperação energética é uma tecnologia atraente para o tratamento de resíduos, especialmente os perigosos. Baird (2011) afirma ainda que para resíduos orgânicos, perigosos e tóxicos, o tratamento térmico é uma eficaz alternativa para a destinação adequada destes resíduos.

Segundo Barros (2012) o tratamento térmico pode ser dividido em diversas operações e tecnologias, que utilizam o calor ou energia térmica, para realizar o tratamento dos resíduos. Podendo ser citado a incineração, pirólise, plasma, gaseificação e micro-ondas.

Leme (2011) e Cardozo (2021) explica que a grande tendência mundial para o tratamento térmico é a recuperação de energia.

Barros (2012) complementa que a recuperação de energia em plantas de tratamento térmico também conhecidas como centrais de resíduos para energia, seguem a tendência mundial conhecida como WTE (*waste to energy*) plants.

De acordo com Chang (2008) as WTE podem produzir até 550 kWh por tonelada de resíduos, considerando resíduos com poder calorífico inferior de 10 MJ/kg.

2.5.2. Outras técnicas de tratamento de resíduos

Outras técnicas podem ser aplicadas ao tratamento de resíduos, a reciclagem é uma delas, podendo ser dividida entre pré consumo e pós consumo. Diferenciando uma da outra, está a origem do material para a reciclagem. Enquanto a reciclagem de pré consumo, consiste na reciclagem de resíduos gerados na fabricação de produtos, a reciclagem de pós consumo utiliza dos resíduos dos consumidores dos produtos (BAIRD, 2011)

Barros (2012) afirma que a reciclagem e a recuperação é uma forma eficiente de tratamento de resíduos. E que deve ser levado em consideração a composição diversificada dos resíduos. Porém economizando em recursos naturais e ajudando a não aumentar o espaço consumido nos aterros sanitários.

2.5.3. Disposição de resíduos

De acordo com Baird (2011) devido ao baixo valor associado, em comparação com outras tecnologias, a disposição de resíduos, acaba ocorrendo em aterros sanitários. O autor afirma que no passado os lixões, versão menos tecnológica que os aterros sanitários, apresentavam os resíduos dispostos sob o solo ou em cova diretamente, com geração de líquidos (chorume) e alto impacto ambiental, sendo uma técnica ambientalmente reprovada.

Barros (2012) complementa que para resíduos perigosos, o tratamento térmico é uma alternativa viável e segura, principalmente quando comparada ao aterramento de resíduos perigosos.

2.6. TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS POR INCINERAÇÃO

Conforme citados por autores como Baird (2011), Barros (2012), Guilherme (2000), a incineração consiste em uma forma de tratamento térmico, realizando a destruição dos resíduos por meio da reação de combustão controlada em seu processo.

Desta forma será discorrido neste subcapítulo, uma breve conceituação das reações de combustão, balanço de massa, assim como algumas das técnicas utilizadas, para posteriormente abordar os incineradores e a tecnologia de incineração em si.

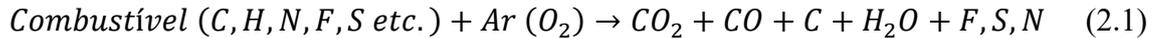
2.6.1. Reação de combustão

A combustão é uma reação química rápida entre um combustível (material) a ser queimado e um material oxidante, tendo como característica a liberação de energia. O oxidante mais comum é o ar atmosférico que contém em média 21% de oxigênio, devido ao baixo custo associado (GONÇALVES, 2007).

Felder (2014), afirma que a reação de combustão talvez seja a mais importante reação química industrial. Turns (2013) complementa que o uso da combustão é

variado, podendo ser utilizada em caldeiras para gerar energia, em aquecedores, secadores, muflas e fornos de secagem, fabricação de cimento e incineração de resíduos perigosos.

Uma reação de combustão típica pode ser observada na Equação (2.1).



Felder (2014), afirma que quando um combustível é queimado, o carbono reage para formar dióxido de carbono CO_2 , o hidrogênio forma água H_2O e o enxofre forma dióxido de enxofre SO_2 . Ainda é citado que acima de 1800°C o nitrogênio do ar, forma óxido nítrico NO . O autor complementa ainda que a combustão pode ser parcial quando parte do carbono forma monóxido de carbono CO e incompleta quando forma C .

Carvalho Júnior (2003), afirma que um dos problemas relacionados as reações de combustão é a geração de poluentes, principalmente associadas a emissões atmosféricas.

2.6.2. Balanços de massa em reações de combustão

Para realizar balanços de massa em sistemas de reação de combustão, é considerado o balanço de massa em sistemas reacionais e multifásicos. Felder (2014), afirma que para reações de combustão, onde não são conhecidas todas as reações que ocorrem, o balanço elementar é preferível ao balanço de substâncias.

Para o balanço elementar é necessário considerar o combustível que pode conter a presença de elementos como carbono, hidrogênio e oxigênio, conforme citado por Guilherme (2000). Estando ainda presente halogênios como cloro, enxofre, flúor entre outros.

Para o material oxidante, Gonçalves (2007), ressalta que é convencional utilizar o ar atmosférico como comburente, principalmente pelo baixo custo associado. Para cálculos de combustão é conveniente deduzir o percentual de 21% de oxigênio e 79% para nitrogênio, no ar atmosférico, conforme citado por Felder (2014).

Carvalho Júnior (2003) e Turns (2013), afirma que a concentração volumétrica dos gases de combustão deve estar em termos das frações molares. A determinação desta concentração deve ser calculada utilizando os mols de cada termo e a soma de todos os produtos.

Gonçalves (2007) explica ainda que para balanços de massa em processos de combustão é conveniente levar em consideração um excedente de ar. Felder (2014) explica que este excesso de ar, é realizado para garantir a reação de combustão completa em detrimento de reações de combustão incompleta e parcial, o que pode ocasionar maior quantidade de poluentes gerados conforme afirmado por Carvalho Júnior (2003).

Felder (2014) complementa que para a realização do balanço de massa, considerando o ar em excesso é necessário calcular primariamente o oxigênio teórico e o ar teórico requerido para a reação de combustão, suficientes para transformar todo o carbono em CO₂ e todo hidrogênio em H₂O.

Gonçalves (2007) e Turns (2013), afirma que a determinação de ar em excesso é fundamental para finalizar o balanço de massa de um sistema de combustão

Para Felder (2014), o cálculo de ar em excesso dever ser realizado considerando os mols de ar fornecido e do ar teórico, conforme demonstra a Equação (2.2).

$$\% \text{ ar excesso} = \frac{\text{ar fornecido} - \text{ar teórico}}{\text{ar teórico}} 100 \quad (2.2)$$

Além da relação ar em excesso, Turns (2013) cita que para alguns processos, é necessário determinar a relação ar combustível (CA). Gonçalves (2007) cita que esta relação leva em consideração a massa de combustível e a massa de ar, conforme demonstrado na Equação (2.3).

$$CA = \frac{m_{\text{combustível}}}{m_{Ar}} \quad (2.3)$$

Gonçalves (2007) cita ainda que a relação ar combustível (CA), deve ainda ser considerada para garantir a combustão completa. Desta forma uma razão equivalente entre CA real e CA estequiométrico também deve ser utilizada, esta razão é simbolizada como ϕ , determinado na Equação (2.4).

$$\phi = \frac{CA_{\text{real}}}{CA_{\text{estequiométrico}}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{combustível}}}{m_{ar}}\right)_{\text{Real}}}{\left(\frac{m_{\text{combustível}}}{m_{ar}}\right)_{\text{Estequiométrico}}} \quad (2.4)$$

Carvalho Júnior (2003) afirma que quando a combustão é parcial ou incompleta, a formação de CO aumenta, relativamente proporcional a relação de ar ausente,

determinada como mistura pobre. Esta mistura pobre pode ser traduzida para valores de $\phi < 1$, e mistura rica, quando o ar excede o combustível e o valor de ϕ passa ser maior do que 1, conforme afirmado por Gonçalves (2007).

Uma consideração feita por Guilherme (2000) e Gonçalves (2007), é que em situações reais de combustão é difícil prever os produtos da combustão incompleta. Carvalho Júnior (2003), afirma ainda que é necessário realizar alguns ajustes para os produtos da combustão de forma a facilitar os cálculos.

Gonçalves (2007) e Turns (2013) afirma ainda que dificilmente as reações de combustão ocorrerão de forma completa, mesmo em presença de ar em excesso, ou $\phi > 1$.

2.6.3. Balanços de energia e PCI/PCS

Uma das formas de calcular o balanço de energia em reações de combustão de é utilizando a Lei de Hess (FELDER, 2014), (GUILHERME, 2000).

Da lei de Hess, pode se demonstrar que a variação da entalpia é o somatório das entalpias dos produtos subtraído das entalpias dos reagentes, conforme demonstrado na Equação (2.5). Este balanço pode ser determinado como calor de formação ou calor padrão de formação $\Delta\hat{H}_f^\circ$ (FELDER, 2014).

$$\Delta\hat{H}_f^\circ = \sum_i v_i \Delta\hat{H}_{fi}^\circ = \sum_{produtos} |v_i| \Delta\hat{H}_{fi}^\circ - \sum_{reagentes} |v_i| \Delta\hat{H}_{fi}^\circ \quad (2.5)$$

v_i : Coeficiente estequiométrico da espécie i .

De forma análoga os calores padrão de combustão ($\Delta\hat{H}_c^\circ$) também é uma aplicação da lei de Hess, considerando que a combustão ocorra a 25°C e 1 atm. É ainda realizado a suposição que todo carbono no combustível forma CO₂, todo hidrogênio forma H₂O, todo enxofre forma SO₂, e todo nitrogênio forma N₂. Desta forma a equação do calor padrão de combustão é definida na Equação (2.6). (FELDER, 2014).

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = - \sum_i v_i \Delta\hat{H}_{ci}^\circ = \sum_{reagentes} |v_i| \Delta\hat{H}_{ci}^\circ - \sum_{produtos} |v_i| \Delta\hat{H}_{ci}^\circ \quad (2.6)$$

Outra forma de determinar a energia da combustão, principalmente associada a incineração de resíduos é utilizando a aproximação de Dulong-Petit ou Modelo de

Boltzman, principalmente devido a composição variada dos resíduos, diferindo-o de demais combustíveis (GUILHERME, 2000).

A aproximação de Dulong-Petit, é um método empírico utilizado para compostos de carbono, sendo considerado uma aproximação grosseira, mas que pode ser utilizada na ausência de outros métodos disponíveis e leva em consideração a energia utilizada para a vibração de moléculas no estado sólido. Conforme demonstrado na Equação (2.7), o modelo de Boltzman define que a energia de um sólido é $3 NkT$. Derivando em função de T para com N e k constante chega-se ao modelo $3Nk$ (GUILHERME, 2000).

$$E = 3NkT \rightarrow C = 3Nk \quad (2.7)$$

E: Energia.

N: Número de Avogadro

k: Constante de Boltzman

T: Temperatura

A aproximação de Dulong-Petit, leva em consideração que a constante R sendo a multiplicação do N por k (constante de Avogadro e constante de Boltzman, respectivamente). Desta forma a Capacidade térmica molar pode ser definida na Equação (2.8).

$$C_{molar} = 3Nk = 3R = 25 \frac{J}{K mol} = 6 \frac{cal}{K mol} \quad (2.8)$$

Desta forma para calcular o PCI (poder calorífico inferior) da queima de um resíduo, basta multiplicar o valor de C molar, pela quantidade de mols do resíduo.

Uma forma resumida de determinar a energia de forma prática, porém sem precisão na combustão dos resíduos é por meio de valores tabelados, conforme demonstrado na Tabela 2-1 (VIEIRA, 2012).

Para uso da tabela, é determinado o PCS (Poder Calorífico Superior), sendo necessário corrigir o valor para PCI. Desta forma Vieira (2012) cita que o PCI é o valor obtido do PCS subtraído a água.

Tabela 2- 1 – Poder calorífico superior tabelado para uso interno.

Resíduo	PCS (MJ/kg)	PCS (kcal/kg)
Resíduo de PVC	41	9797
Resíduo de madeira	14,4	3441
Resíduo de papel	13,5	3226
Resíduo sólido urbano	11,5	2748
Resíduo de serviço de saúde	21,5	5854,5
Resíduo sólido industrial	31	7407,5

Fonte: Adaptado de (Vieira, 2012).

O valor do PCI leva em consideração a combustão com a água no estado gasoso enquanto no PCS a água está no estado líquido. A Equação (2.9) apresenta este cálculo para conversão de PCS para PCI (VIEIRA, 2012).

$$PCI = PCS - \frac{600w}{M_{resíduos}} \quad (2.9)$$

$$W = 9H + Umd$$

W: Quantidade total de água.

Mresíduos: Massa de resíduos.

H: Teor de hidrogênio em percentual de massa contido no resíduo.

Umd: Teor de umidade determinado no resíduo.

2.6.4. Incineração de resíduos perigosos

Conforme citado por Barros (2012), a incineração é uma tecnologia de tratamento de resíduos por meio do uso da reação química de combustão controlada, na presença de oxigênio, comumente em dispositivos fechados com geração de cinzas, gases e líquidos.

Guilherme (2000) cita que dentre todas as tecnologias de tratamento de resíduos consagradas, a incineração quando adequadamente projetada e operada, apresenta maior grau de destruição de resíduos e para uma maior variedade.

Barros (2012) e Guilherme (2000), cita que na incineração os resíduos devem ser tratados em câmaras separadas para melhor eficiência da destruição.

A Figura 2-5 demonstra o esquema de um incinerador de câmara dupla, onde os resíduos alimentados com ar são tratados na câmara principal ou primária ao passo que os gases desta combustão são tratados na câmara secundária, podendo ainda ser inserido resíduo líquido nesta etapa.

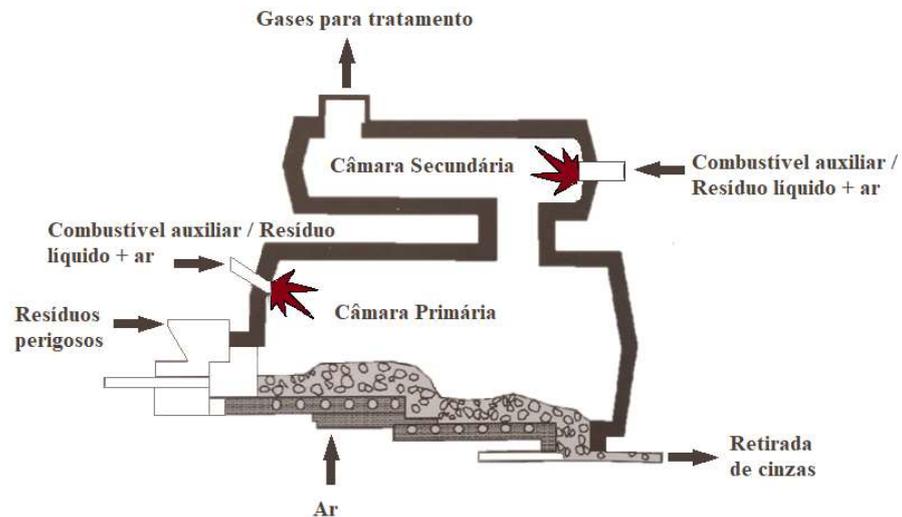


Figura 2- 5 – Forno incinerador de câmara dupla.
Fonte: Adaptada de (BARROS, 2012).

Conforme citado por Barros (2012) e Baird (2011), os principais compostos perigosos formados na incineração de resíduos perigosos, são as substâncias denominadas Dioxinas e Furanos. Para as dioxinas é utilizada a sigla (PCDD) que é a denominação de dibenzo-p-dioxinas e para os furanos a sigla é (PCFD) dibenzo-p-furanos.

Ambos são denominações para um conjunto de moléculas das quais são 75 PCDD e 135 PCDF, denominadas congêneres, possuindo composição química em anéis de carbono e oxigênio com cloros associados, divergindo umas das outras na posição de associação do cloro, conforme, demonstrado na Figura 2-6 (BAIRD, 2011), (CARVALHO JÚNIOR, 2003).

Algumas destas congêneres apresentam alta toxicidade, e grande perigo ao meio ambiente, sendo necessário cuidados na incineração para evitar a formação e emissão destas substâncias (BARROS, 2012) e (BAIRD, 2011).

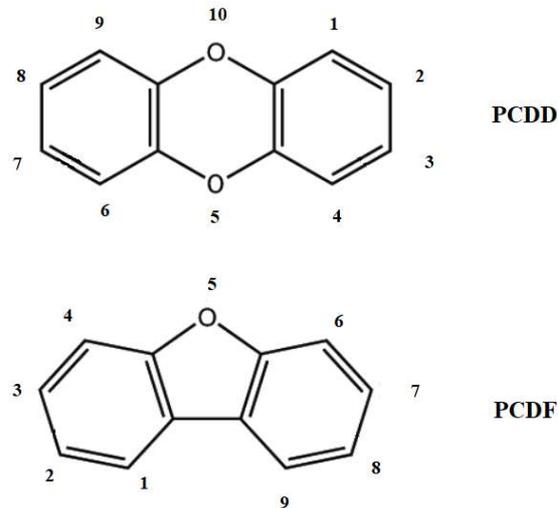


Figura 2- 6 – PCDD e PCDF.
Fonte: Adaptada de (BARROS, 2012 e BAIRD, 2011).

De 1 a 10 na PCDD e de 1 a 9 na PCDF, são locais onde se encontra o cloro.

A principal vantagem da incineração é a redução da massa e volume de resíduos perigosos. A principal desvantagem está no alto custo de manutenção, alta complexidade do processo além de impactos ambientais (GUILHERME, 2000).

Guilherme (2000), cita ainda que para uma melhor performance da tecnologia de incineração e redução das emissões gasosas oriundas dos processos é necessária uma caracterização correta do resíduo a ser tratado. Barros (2012), confirma que para um tratamento térmico ser eficiente a caracterização dos resíduos é uma das etapas primordiais durante a operação desta tecnologia.

Reynolds (1991), seguido por Dempsey (1993) afirmado por Guilherme (2000) e Barros (2012), consolidam que a incineração é um processo complexo de engenharia que requer análise e controle efetivo, principalmente nas reações químicas envolvidas. Os autores citam ainda que é um processo com diversos avanços em tecnologia, sendo comum o uso de fornos de câmara fixa, rotativos, injeção líquida e leitos fluidizados.

2.6.5. Tipos de incineradores

Por ser uma tecnologia já consagrada, a incineração apresenta uma ampla variedade de equipamentos e técnicas de acordo com os resíduos a serem processados, Reynolds (1991) e Dempsey (1993) citam que os principais equipamentos de incineração são os fornos por câmara fixa, incineradores de câmara rotativa, injeção líquida e de leitos fluidizados.

2.6.5.1. Incinerador de câmara fixa

Os incineradores de câmara fixa é o processo mais básico do sistema de incineração. Comumente apresentado em duas ou mais câmaras separadas e interligadas. A combustão dos resíduos sólidos ocorre na câmara primária, com retenção das cinzas dentro dela (DEMPSEY, 1999).

As temperaturas de operação em fornos de câmara fixa ocorrem entre 800°C e 1000°C para câmaras primárias e entre 1000°C e 1100°C para câmaras secundárias.

Uma das principais vantagens dos fornos de câmara fixa está associado ao alto tempo de residência dos resíduos, o que leva a formação de cinzas altamente queimadas (DEMPSEY, 1999).

As principais desvantagens estão nas emissões fugitivas, dificuldade de controle de incineração de resíduos químicos, e dificuldade de controle das temperaturas das câmaras de combustão (REYNOLDS, 1991).

2.6.5.2. Incinerador de forno rotativo

Os fornos incineradores do tipo tambor rotativo, estão entre os mais seguros e comum equipamento de incineração. Conforme citado por Baird (2011) é uma das duas formas mais usuais para tratar resíduos tóxicos, sendo a segunda o forno por injeção líquida.

Este forno apresenta a câmara principal um tambor rotativo longo, normalmente com metragem acima de 20 metros, com inclinação de até 5°, o que permite o escoamento das cinzas dentro do tambor (BAIRD, 2011).

Dempsey (1999), cita que a combustão dos resíduos ocorre de maneira mais uniforme, devido a movimentação circular dos resíduos,

causando assim maior área de contato entre os resíduos, o ar de combustão e a energia da queima, resultando em queima mais estável e completa.

As temperaturas de operação do tambor ocorrem entre 650° e 1260°C, embora no Brasil a Resolução do CONAMA 316, exige o mínimo de 800°C nas câmaras de combustão (GUILHERME, 2000).

Baird (2011), afirma que os gases aquecidos gerado no processo de combustão dos resíduos no tambor, é direcionado para uma câmara secundária, denominada *after burn*, onde a combustão ocorre a temperaturas entre 1090°C e 1370°C.

O tempo de residência dos resíduos sólidos é de aproximadamente 20 a 30 minutos, dependente da velocidade de giro do tambor que pode ser operada em até 1 revolução por minuto, conforme citado por Guilherme (2000) e Dempsey (1999).

2.6.5.3. Incinerador de leito fluidizado

De acordo com Reynolds (1991) os incineradores de leito fluidizado, são equipamentos projetados para tratar resíduos com auxílio de um material sólido que irá fluidizar o meio. Sendo este uma das desvantagens do processo, pois haverá além das cinzas o material contaminado para realização do descarte adequado.

Para Baird (2011), a operação dos fornos de leito fluidizado, consiste em utilizar este material sólido a ser suspenso normalmente com ar. O material pode ser alumina, calcário ou mesmo areia.

Este fluido atinge temperaturas de 900°C, causando assim a destruição dos resíduos. Este tipo de equipamento requer uma câmara secundária assim como o forno rotativo e de câmara fixa, para completar o tratamento dos resíduos conforme afirmado por Dempsey (1999).

Uma das grandes vantagens do forno de leito fluidizado é o tratamento de lamas da indústria química, principalmente associado ao excelente contato entre sólidos e gases (DEMPSEY, 1999) e (REYNOLDS, 1991).

2.6.5.4. Incinerador de injeção líquida

Como o próprio nome já diz, o incinerador de injeção líquida, é um equipamento projetado para tratar resíduos líquidos, conforme citado por Baird (2011), um sistema auxiliar bombeia líquido para um tambor cilíndrico, esta dispersão tem como objetivo a formação de névoa e gotículas finamente dispersas.

Dempsey (1999) e Baird (2011) afirmam que neste tipo de incineração a combustão ocorre a temperaturas mais elevadas cerca de 1600°C, sendo dispensado câmaras secundárias de tratamento.

Baird (2011), cita ainda que é convencional utilizar algum resíduo com alto poder calorífico junto, de forma a melhorar ainda mais a combustão.

Dempsey (1999) afirma, que para este tipo de equipamento é comum o uso de atomizadores para otimizar o tamanho das gotículas geradas. A grande vantagem deste tipo de incinerador é a capacidade de tratamento de resíduos líquidos, sendo a viscosidade um dos principais parâmetros de influência neste processo.

2.6.6. Principais desafios da incineração

Baird (2011) e Barros (2012) cita que o principal desafio da incineração de resíduos é o controle das emissões atmosféricas, principalmente associado aos produtos de combustão incompleta. O entendimento de como as emissões são geradas e dispersas apresenta um grande desafio para a tecnologia de incineração de resíduos.

2.7. CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E QUALIDADE DO AR

Este subcapítulo irá discorrer sobre a poluição, especialmente a poluição do ar, que é foco desta dissertação ao estudar as emissões de um sistema de tratamento térmico de resíduos perigosos como a incineração.

A incineração conforme abordada no capítulo anterior traz como característica negativa as emissões atmosféricas. Que neste subcapítulo, serão abordados os controles que devem ser adotados para garantir a qualidade do ar.

2.7.1. Poluição conceitos e definição

Associado as ações humanas, especialmente após a Revolução Industrial, está também associado o impacto ambiental destas ações, conforme afirmado por Braga et al (2005). Galdino (2015) confirma que com o avanço tecnológico e científico, aliado ao desenvolvimento urbano e o conforto da população está associado o uso dos recursos naturais, e esta relação de uso e impacto é a base do conceito de poluição (GALDINO, 2015).

Uma das maiores contribuições para o estudo dos impactos das ações humanas, é na obra de Rachel Carson, que reconhecia e alertava sobre o uso de agentes agrotóxicos e questionava a relação do homem na natureza, esta obra cujo nome é Primavera Silenciosa, ainda continua sendo uma obra relevante para o estudo da poluição humana (CARSON, 2015).

De acordo com Galdino (2015) e Braga et al (2005) a poluição, pode ser definida como uma alteração física, química ou biológica da atmosfera, hidrosfera ou litosfera que possa causar danos ou prejuízos à saúde, sobrevivência ou atividades das espécies incluindo o ser humano.

2.7.2. Poluentes e fontes de poluição

De acordo com Galdino (2015) e CETESB (2023), qualquer meio, agente ou substância que possa provocar uma forma de poluição, seja do ar, da água ou do solo, quer seja ela de forma direta ou indireta deverá ser considerada um poluente.

Derisio (2012), cita que o poluente está diretamente relacionado a fonte de poluição e a poluição por ele causada. Sendo necessário o estudo não somente do poluente, mas da caracterização da fonte de poluição.

Galdino (2015) afirma que o estudo da fonte de poluição é fundamental para o seu controle, estabelecendo medidas de prevenção para cada tipo de fonte. A autora define ainda que a fonte pode ser pontual ou também denominada localizada e difusa também denominada dispersa. Ambos os tipos de poluição são apresentados na Tabela 2-2.

Tabela 2- 2 – Tipos de Poluição.

Tipo de Poluição	Descrição
Pontual / Localizada	A emissão de poluentes é concentrada e em um determinado local. Sendo fácil de detectar a fonte e o poluente.
Difusa / Dispersa	A emissão de poluentes é dispersa, não ocorrendo um ponto fixo. Podendo ser difícil de detectar a fonte, embora se determine o poluente.

Fonte: Adaptada de GALDINO (2015).

2.7.3. Atmosfera

Dentre os compartimentos ambientais, litosfera (rochas), hidrosfera (águas), atmosfera (ar) e biosfera (vida), esta dissertação tem como base a atmosfera. A atmosfera é o compartimento ambiental fruto de reações e interações químicas, físicas e biológicas, que se iniciaram a milhões de anos atrás (BRAGA et al, 2005)

De acordo com Derísio (2012) entre as grandes características da atmosfera, está o suporte vital para diversos animais e plantas e proteção por meio do bloqueio e redução das radiações solares e espaciais.

Além das inúmeras reações químicas ocorridas na atmosfera, e na sua composição, outro ponto importante é a estrutura da atmosfera. Esta estrutura é definida tendo como base o perfil de temperatura da atmosfera, ou seja, o gradiente térmico pela altitude (BRAGA et al, 2005).

Braga et al (2005) cita que de todo o ar atmosférico cerca de 90% se encontra na camada mais fina e baixa da atmosfera denominada Troposfera, sua altitude varia de 10 a 12 km. A grande relevância da troposfera é relacionada principalmente ao clima, onde estão localizadas as condições climáticas do planeta. Baird (2011) cita que nesta camada ocorre a maioria das reações químicas.

Acima da troposfera tem início a estratosfera, que é a camada com maior concentração de ozônio, conforme afirmado por Braga et al (2005). Na estratosfera ocorre a absorção da maior parte da luz ultravioleta (UV) conforme afirmado por Baird (2011).

As demais camadas da atmosfera são a ionosfera e a mesosfera. A mesosfera, é a região da atmosfera com menor temperatura e está situada logo acima da estratosfera. A última camada denominada termosfera, é a camada de maior importância para as telecomunicações (BRAGA et al, 2005)

Para Baird (2011) é importante ressaltar que a atmosfera não é um sistema fechado, ocorrendo estratificação de gases, absorção e reflexão da luminosidade, aspectos denominados como albedo, e dispersão da radiação absorvida nos demais compartimentos ambientais.

Desta forma para o aspecto ambiental, as camadas troposfera e estratosfera, são as camadas de maior importância. Sendo as responsáveis pelo clima, proteção contra as radiações solares e região onde se localiza a poluição do ar. A Figura 2-7 representa o perfil e estrutura da atmosfera.

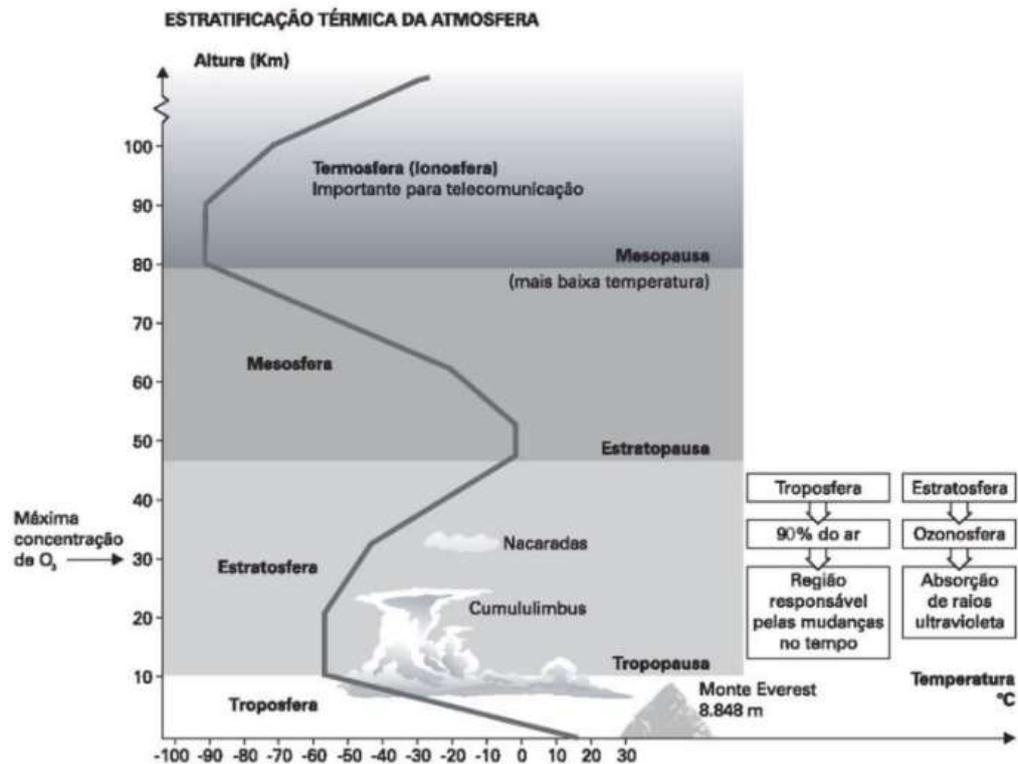


Figura 2- 7 – Estrutura da atmosfera e seu gradiente de temperatura.

Fonte: BRAGA et al (2005).

Braga et al (2005) confirma que as ações adotadas para a redução das mudanças climáticas ocorrem em grande parte na troposfera e estratosfera.

2.7.4. Poluição do ar e índice de qualidade do ar

Conforme citado por Baird (2011) e afirmado por Derisio (2012), um dos principais problemas relacionados a atmosfera é a sua poluição. Acarretando problemas de saúde na população afetada.

Para a população humana em especial a qualidade do ar atmosférico é fundamental para controle de doenças. Torloni (2019) afirma que devido elevado consumo de ar pelo ser humano, a concentração de contaminante do ar, mesmo que pequenas doses, podem causar sérios danos à saúde. Para um ser humano adulto o consumo de ar pode ser de 20 litros por minuto até 135 litros por minuto dependente de cada indivíduo e da atividade física desempenhada.

Derisio (2012) cita que os problemas de saúde associado a poluição do ar podem provocar doenças agudas e crônicas, além de alterações em funções fisiológicas, encurtamento da vida, e até mesmo a morte.

Desta forma Calijuri et al (2013), cita que é fundamental, realizar o controle da poluição do ar, principalmente associados a emissões de contaminantes atmosféricos. Derisio (2012) confirma que embora alguns contaminantes sejam de fácil monitoramento, o controle da poluição do ar apresenta inúmeros desafios.

A CETESB (2023), cita que devido a grande quantidade de poluentes existente é necessário realizar a classificação dos poluentes entre primários e secundários conforme Tabela 2-3.

Tabela 2- 3 – Poluentes primários e secundários.

Poluente Primário	Poluente Secundário
Poluentes emitidos por fontes de emissão diretamente.	Poluentes formados na atmosfera por meio de reações químicas.

Fonte: CETESB (2023).

Braga et al (2005) cita que a grande maioria dos poluentes do ar, são gerados por fontes de combustão, seja ela veicular ou de fonte fixa, como chaminés de indústrias e fábricas. A Tabela 2-4 apresenta os principais poluentes do ar e sua principal fonte.

Tanto os poluentes primários e secundários tem como principal fonte os processos de combustão conforme afirmado por Carvalho Júnior (2003)

Tabela 2- 4 – Poluentes do ar e suas respectivas fontes.

Poluente	Principal Fonte
Monóxido de carbono (CO)	Combustão incompleta de combustíveis e compostos de carbono
Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustão completa de combustíveis e compostos de carbono. Respiração aeróbica dos seres vivos.
Óxidos de enxofre (SO ₂ e SO ₃)	Combustão de combustíveis que contenham enxofre. Processos biogênicos naturais
Óxido de nitrogênio (NO _x)	Processos de combustão em presença de ar atmosférico. Descargas atmosféricas.
Hidrocarbonetos	Combustão incompleta de hidrocarbonetos. Evaporação de solventes.
Oxidante fotoquímico	Compostos gerados a partir de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, catalisado por radiação solar. Sendo os mais comuns o ozônio e o peróxi-acetil nitrato.
Material particulado	Partículas e fuligem capazes de permanecer em suspensão. Origem principal em processos de combustão.
Asbestos	Originado na mineração de amianto.
Metais	Associados aos processos de siderurgia, mineração e combustão de carvão.
Gás Fluorídrico (HF)	Gerado em produção de alumínio e fertilizantes e refinarias de petróleo. Processos em alta temperatura que contenham flúor.
Amônia (NH ₃)	Indústrias químicas e de fertilizantes. Processo biogênicos naturais.
Gás sulfídrico (H ₂ S)	Refinarias de petróleo, indústria química, indústria de celulose e papel. Processos biogênicos naturais.
Agrotóxicos	Dispersos na aplicação. Fabricação destes produtos.
Calor	Energia liberada normalmente em gases aquecidos, principalmente em fontes de combustão.
Som	Energia liberada em centros urbanos ou centros industriais.

Fonte: Adaptado de BRAGA et al (2005).

Devido à natureza dos contaminantes do ar em prejudicar a saúde, diversos países instituem padrões para a qualidade do ar. No Brasil a resolução do CONAMA n° 491 de 2018 apresenta estes padrões, indicando os valores e a concentração. A Tabela 2-5 apresenta esta relação (BRASIL, 2018).

Tabela 2- 5 – Padrão de qualidade do Ar.

Poluente atmosférico	Período de referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	ppm
Material Particulado – MP10	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Material Particulado – MP 2,5	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual ¹	20	17	15	10	-
Dióxido de enxofre – SO ₂	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual ¹	40	30	20	-	-
Dióxido de nitrogênio NO ₂	1 hora ²	260	240	220	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	-
Ozônio – O ₃	8 horas ³	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Monóxido de carbono – CO	8 horas ³	-	-	-	-	9
Partículas totais em suspensão – PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual ⁴	-	-	-	80	-
Chumbo – Pb ⁵	Anual ¹	-	-	-	0,5	-

Fonte: CONAMA 491/2018 (BRASIL, 2018).

O PI-1 é o padrão de qualidade inicial que entrou em vigor na publicação da Resolução. Já os padrões PI-2 e PI-3 são intermediários que são relacionados

de acordo com os planos estaduais para controle das emissões atmosféricas, assim como para o padrão final PF.

Além dos parâmetros da qualidade do ar, é importante definir os parâmetros para emissão de poluentes atmosféricos. Para o Estado de Minas Gerais, os parâmetros são fixados na Deliberação Normativa do COPAM nº 187 de 20 de setembro de 2013. Para processos de incineração, os padrões de emissão devem ser seguidos de acordo com a resolução do CONAMA nº 316/2004, conforme Tabela 2-6.

Tabela 2- 6 – Parâmetros de emissões CONAMA 316/04.

Parâmetro CONAMA 316/04	Limite de emissão atmosférica
MP	70 mg/Nm ³
Metal Classe 1 (Cd, Hg, Tl)	0,28 mg/Nm ³
Metal Classe 2 (As, Co, Ni, Te, Se)	1,4 mg/Nm ³
Metal Classe 3 (Sb, Pb, Cr, CN, Cu, Sn, F, Mn, Pt, Pd, Rh, V)	7 mg/Nm ³
NO _x	560 mg/Nm ³
SO _x	280 mg/Nm ³
HCl	80 mg/Nm ³
HF	5 mg/Nm ³

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA 316/02.

2.7.5. Controle de poluição atmosférica

O controle da poluição do ar é um item obrigatório relativo a processos de combustão de fontes fixas. A incineração de resíduos não está fora deste escopo. Conforme citado por Baird (2011) e Barros (2012), a incineração apresenta como principal impacto, a poluição do ar devido a suas emissões atmosféricas.

Para Guilherme (2000), operar sistemas incineradores, requer atenção tanto para as reações de combustão quanto para os equipamentos para controle de poluição denominados lavadores de gases quando via úmida, ou sistemas de tratamento de gases quando via seca.

Braga et al (2005) e Calijuri et al (2013), cita que os equipamentos para controle de poluição do ar, devem ser projetados e operados para cada tipo de poluente emitido.

Guilherme (2000) cita que entre os principais controle de emissões atmosféricas em sistemas de incineração são os lavadores para gases ácidos como os filtros venturis, e colunas de absorção, e equipamentos para remover material particulado como ciclones, venturis e separadores eletrostáticos.

Braga et al (2005) cita que para remoção de material particulado os precipitadores eletrostáticos apresentam alta eficiência, cerca de 99,5%. O funcionamento deste equipamento consiste em criar um campo eletrostático que atrai as partículas do ar, removendo-as assim. A Figura 2-8 apresenta um modelo de precipitador eletrostático.

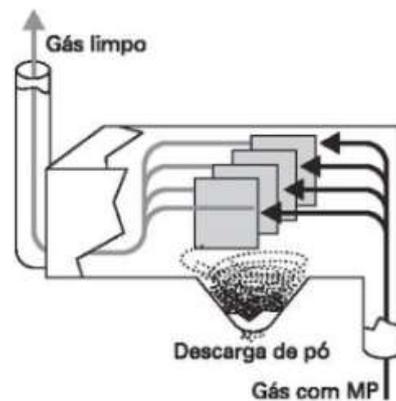


Figura 2- 8 – Precipitador eletrostático.
Fonte: BRAGA et al (2005).

Calijuri et al (2013), cita que um equipamento que possui grande capacidade de remover material particulado é o filtro do tipo manga. Braga et al (2005) cita que esta eficiência chega a 99,9%. Calijuri et al (2013), explica que o processo de separação é simples, e ocorre com o gás passando por mangas de tecido, onde as partículas ficam retidas, sendo alternadas para a remoção do material coletado. A Figura 2-9 apresenta um modelo de filtro do tipo manga.

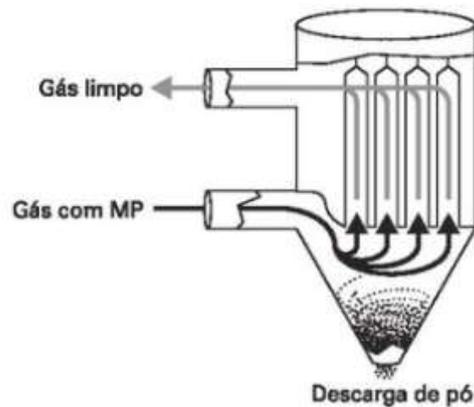


Figura 2- 9 – Filtro do tipo mangas.
Fonte: BRAGA et al (2005).

Os separadores do tipo ciclone é outro equipamento fundamental para a remoção de partículas principalmente as de maiores dimensão, conforme afirmado por Calijuri et al (2013). O gás passa pelo mecanismo interno do ciclone, em forma de espiral, a diferença de densidade e perda de carga, permite que o material de maior peso caia para o *underflow*, enquanto o gás limpo seja removido pelo *overflow*. A Figura 2-10 representa um modelo de ciclone.

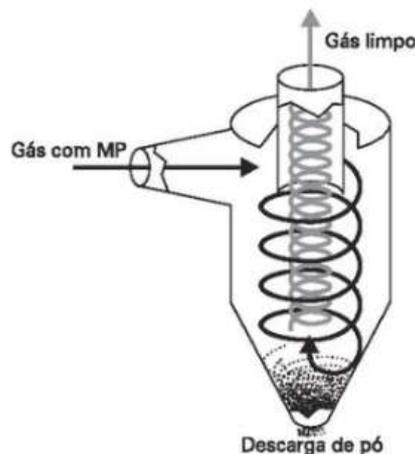


Figura 2- 10 – Separador do tipo ciclone.
Fonte: BRAGA et al (2005).

Para o tratamento de gases ácidos Braga et al (2005) menciona que os lavadores de gases, são equipamentos eficientes que removem até 90% de partículas pequenas, e até 95% de dióxido de enxofre e outros gases ácidos. Calijuri et al (2013) complementa que para gases ácidos, as colunas de absorção e

as torres de *Spray* denominadas *Scrubber*, estão entre os equipamentos mais comuns para este tipo de tratamento de poluentes. A Figura 2-11 representa esquematicamente um lavador de gases típico.

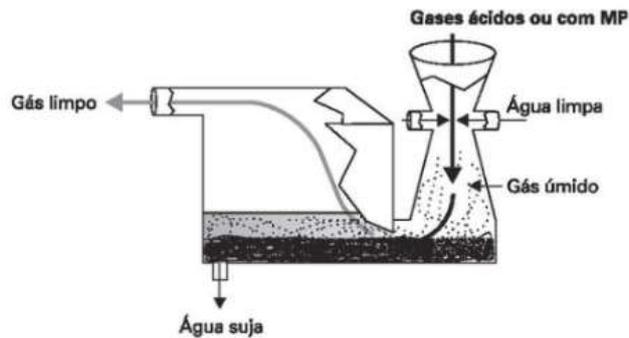


Figura 2- 11 – Lavador de gases.
Fonte: BRAGA et al (2005).

2.8. LICENCIAMENTO AMBIENTAL DE INCINERADORES

Conforme descrito, as atividades de incineração, faz parte do grupo de atividades que possam causar poluição ou degradação ambiental. Requerendo assim, a necessidade de realização do controle da atividade (BARROS, 2012).

Como um dos itens de relevância da Política Nacional de Meio Ambiente, está o licenciamento ambiental (BRASIL, 1981). O licenciamento ambiental pode ser definido como o estudo do impacto e das medidas de prevenção de um empreendimento ou atividade, em vista da sua localização, instalação, operação e ampliação. Que requeira o uso dos recursos ambientais, e possam ser consideradas como efetiva ou potencialmente poluidoras (MOTA, 2010).

O licenciamento ambiental é um importante instrumento de estudo, possuindo como fundamento o princípio da precaução. Ou seja, prever e antecipar o risco ao meio ambiente, e permitir que o uso do recurso natural seja usufruído de forma sustentável e duradoura (MACHADO, 2003).

Para o licenciamento de atividades no Estado de Minas Gerais é utilizado a deliberação normativa DN COPAM 217 de 2017. Para realizar o licenciamento deve-se consultar o código de enquadramento, e avaliar dois itens, o porte e o potencial poluidor (BRASIL, 2017).

O porte está relacionado a capacidade do empreendimento, a área de ocupação ou volume, de acordo com cada característica da atividade. Para a incineração é definida na capacidade instalada do equipamento, em escala de pequeno, médio ou grande porte (BRASIL, 2017).

O potencial poluidor avalia o potencial de poluição do ar, da água e do solo, em pequeno, médio e grande. Estes valores são combinados para formar o potencial poluidor geral. A Figura 2-12 apresenta o código de uso para o licenciamento ambiental da incineração (BRASIL, 2017).

F-05-13-4 Tratamento térmico de resíduos tais como incineração, pirólise, gaseificação e plasma	
Pot. Poluidor/Degradador:	
Ar: G Água: M Solo: G Geral: G	
Porte:	
Capacidade Instalada < 0,5 t/h	: Pequeno
0,5 t/h ≤ Capacidade Instalada ≤ 2,0 t/h	: Médio
Capacidade Instalada > 2,0 t/h	: Grande

Figura 2- 12 – Código de licenciamento ambiental de incineração na DN 217/17.
Fonte: BRASIL (2017).

Outra legislação importante a ser seguida para o licenciamento ambiental de sistemas de incineração, é a Resolução do CONAMA nº316/2004. Entre os itens principais das obrigações a serem cumpridas nesta referida legislação são:

- Intertravamento do sistema de alimentação em caso de falhas no equipamento que possa implicar liberação de emissões nocivas.
- Possuir projetos detalhados dos sistemas de incineração e tratamento dos gases.
- Análise de risco da atividade.
- Possuir Plano de Atendimento as Emergências e Contingência.
- Apresentar e executar um plano de Teste de Queima.
- Possuir um responsável técnico devidamente habilitado.
- Apresentar estudo de impacto ambiental EIA/RIMA ou outro definido pelo órgão.
- Respeitar os limites de emissões estabelecidos na referida resolução.

- Equipe operacional treinada e capacitada em tópicos de combustão, controle de poluição e assuntos ambientais pertinentes.
- Definir um PCOP (principal composto orgânico perigoso) e comprovar sua destruição em 99,99%.

2.9. REALIZAÇÃO DE TESTES DE QUEIMA, DEFINIÇÃO DE PCOP E CÁLCULOS DE EDR

Conforme determinado pela Resolução do CONAMA 316 de 2004. O teste de queima tem como função demonstrar a capacidade do incinerador, mensurar as emissões geradas, confirmar as vazões de alimentação e as taxas de alimentação, o balanço de energia e de massa do sistema além de testar e aprovar os intertravamentos do sistema.

É incluído ainda, o destino dos resíduos, e os fluxos de movimentação deles. Os resíduos alimentados no processo do teste de queima, previamente definidos, não poderão ser alterados, sendo eles ensaiados no teste de queima (BRASIL, 2004).

O licenciamento e a ampliação da licença de incineradores deverão passar por um Teste de Queima, como pré-requisito para o devido funcionamento. Durante a execução do teste de queima, o órgão ambiental deverá estar presente para confirmar todos os requisitos requeridos (BRASIL, 2004).

Um dos pontos principais do teste de queima é a seleção do PCOP (Principal Composto Orgânico Persistente) e a comprovação da destruição deste composto. Este índice denominado de EDR (Eficiência de destruição e remoção), conforme é determinado na ANBT NBR 11.175 de 1990. A seleção do PCOP deverá ser feita analisando os resíduos e estando presente nos anexos da ABNT NBR10.004 de 2004.

Para a EDR a Equação (2.10) deverá ser utilizada, conforme determinado na ABNT NBR 11.175 de 1990 (BRASIL, 1990).

$$EDR = \frac{C_{PCOP_{entrada}} - C_{PCOP_{saída}}}{C_{PCOP_{entrada}}} 100 \quad (2.10)$$

C_{PCOP} : Concentração do PCOP definido.

2.10. MONITORAMENTO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS ISOCINÉTICAS

Para a amostragem dos gases durante a execução do teste de queima deve ser realizado a amostragem isocinética conforme determinado por Esmanhoto (2010).

A amostragem ocorre por meio de equipamentos e sondas específicos, determinados para a aspirar parte dos gases que estão em emissão na chaminé. Desta forma, é realizada uma abertura em ponto específico da chaminé após os pontos de singularidade, como curvas, estreitamentos ou ampliamiento de seção. A Figura 2-13 apresenta a metodologia para determinar o ponto de amostragem conforme norma CETESB L9221 de 1990 (COSTA, 1990).

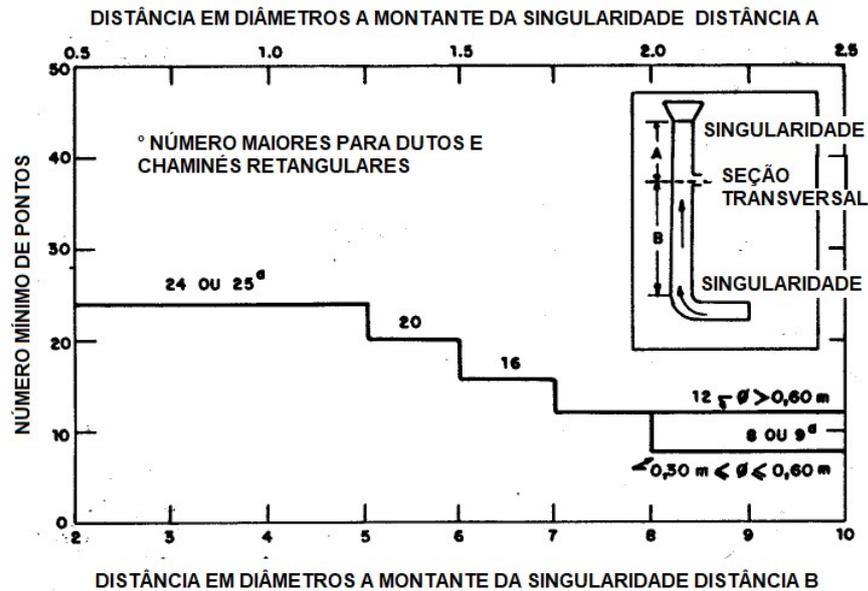


Figura 2- 13 – Determinação do ponto de amostragem e números de pontos.
 Fonte: CETESB (1990).

Antes da amostragem isocinética, é necessário ainda a verificação da ausência do fluxo ciclônico. O Fluxo ciclônico dentro da chaminé, ocasionado devido a singularidades, pode implicar em amostragem imprecisa dos gases, portanto devendo ser realizado o ensaio antes da medição isocinética (ESMANHOTO, 2010).

A amostragem isocinética, é uma técnica onde as velocidades de aspiração pela sonda de amostragem, seja igual a velocidade dos gases emitidos. Quando a velocidade dos gases é maior que a de aspiração, as partículas maiores não serão aspiradas, e a

partículas menores acompanharão a inércia, não sendo coletadas, portando denominada amostragem sub-isocinética (ESMANHOTO, 2010).

Quando a amostragem, possui a velocidade de aspiração maior que a velocidade dos gases, haverá um arraste maior de partículas. Na condição de amostragem isocinética, a velocidade é igual na aspiração e na velocidade dos gases na chaminé, por tanto será representativa. (COSTA, 1994).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, serão detalhados os materiais, equipamentos e metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Será abordado primeiramente a caracterização do local de estudo, do empreendimento, do tipo de atividade desenvolvida, e a região de atuação. Sendo abordado posteriormente os materiais e equipamentos seguidos pela metodologia empregada.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

Este estudo foi desenvolvido no empreendimento Neotech Soluções Ambientais LTDA, na unidade Matriz, localizada no distrito industrial de Uberaba-MG. O empreendimento opera um tratamento térmico de resíduo perigoso classe 1 e resíduo não perigoso classe 2 por meio de tecnologia de incineração.

O empreendimento obteve a licença para operar no ano de 2018, recebendo resíduos industriais como matéria prima para o processamento, tendo como resíduos gerados as cinzas de incineração e lodo da estação de tratamento de efluentes. O empreendimento não realiza descarte de efluentes industriais, sendo ele todo reciclado em seus processos internos.

Para a operação do tratamento térmico por incineração de câmara fixa a empresa precisa demonstrar a eficiência deste tratamento, conforme é determinado na norma técnica ABNT NBR 11.175 de 1990 e na Resolução do CONAMA nº316 de 2002.

Desta forma a empresa conduziu um teste de queima seguindo a metodologia da norma técnica citada, no ano de 2017 entre os dias 28/09/2017 e 04/10/2017, realizando amostragem isocinética de gases (emissões atmosféricas) dos parâmetros exigidos na resolução do CONAMA nº 316/02, conforme o cronograma apresentado na Figura 3-1. A coleta foi realizada por laboratório terceiro com razão social TASQA serviços analíticos LTDA.

Durante o período do teste de queima foi operado o sistema de tratamento térmico na capacidade instalada do equipamento de 470 kg/h de resíduos perigosos. Os resíduos tratados estão relacionados na Tabela 3-1.

 CRONOGRAMA DE AMOSTRAGEM TESTE DE QUEIMA - SETEMBRO DE 2017			
Data e Parâmetro	Horas da coleta Amostra 1	Horas da coleta Amostra 2	Horas da coleta Amostra 3
28/09/2017 HCl e Cl	Hora da coleta 10:14 - 12:17	Hora da coleta 12:49 - 14:52	Hora da coleta 15:15 - 17:16
29/09/2017 Hg Metais	Hora da coleta 09:00 - 11:02	Hora da coleta 11:28 - 13:30	Hora da coleta 14:00 - 16:02
30/09/2017 MP SOx HF	Hora da coleta 08:41 - 09:42 08:41 - 09:42 14:57 - 15:59	Hora da coleta 09:58 - 10:59 09:58 - 10:59 16:15 - 17:17	Hora da coleta 11:14 - 12:15 11:14 - 12:15 17:26 - 18:27
02/10/2017 DIOX	Hora da coleta 08:17 - 11:18	Hora da coleta 12:42 - 15:40	Hora da coleta 16:10 - 17:10
03/10/2017 PCOP	Hora da coleta 08:18 - 11:20	Hora da coleta 11:56 - 14:59	Hora da coleta 15:32 - 18:34
04/10/2017 CN CO Hidrocarbonetos	Hora da coleta 10:05 - 11:07 07:49 - 08:09 07:49 - 08:09	Hora da coleta 11:33 - 12:35 08:15 - 08:35 08:15 - 08:35	Hora da coleta 12:55 - 13:57 08:50 - 09:10 08:50 - 09:10

Figura 3- 1 – Cronograma de coleta das emissões atmosférica realizada no teste de queima de 2017.

Fonte: (Relatório de Teste de Queima, 2017).

Legenda:

HCl/Cl: Compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio.

Hg: Metais classe 1 – Mercúrio.

Metais: Metais classe 1, 2 e 3.

MP: Material Particulado.

SOx: Óxidos de enxofre, medidos como dióxido de enxofre.

HF/F: Compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio.

DIOX: Dioxinas e Furanos.

PCOP: Principal composto orgânico perigoso, medido como S-VOC (Compostos orgânicos voláteis).

CN: Metais classe 3 – Cianetos.

CO: Monóxido de carbono.

Tabela 3- 1 – Caracterização dos resíduos queimados no teste de queima 2017.

Resíduos Queimado no Teste de Queima 2017	
Serviço de saúde	Medicamentos
	Produto higiene pessoal
Agronegócio	Bombonas Contaminadas
	Sacarias Contaminadas
	Resíduo do processo produtivo
	Produtos não conforme
	Produtos vencidos
	Sementes
	Raspas de couro

Fonte: (Relatório de Teste de Queima, 2017).

Nesta execução do teste de queima (TQ), os resultados obtidos foram todos satisfatórios, e estavam todos dentro dos limites estabelecidos na Resolução do CONAMA nº 316/2002. A Tabela 3-2 adaptada dos resultados dos laudos analíticos emitido pelo laboratório terceiro, demonstra a comparação entre os resultados medidos e os respectivos valores limites da resolução do CONAMA 316/02.

Tabela 3- 2 – Resultados do teste de queima 2017 comparados com os limites de emissões.

Parâmetro	Limite CONAMA 316 (mg/Nm³)	Resultados obtidos TQ 2017 (mg/Nm³)
Material Particulado MP	70,000	58,200
Metais Classe 1	0,280	0,009
Metais Classe 2	1,400	0,050
Metais Classe 3	7,000	0,320
Óxidos de Enxofre (SO_x)	280,000	2,300
Óxidos de Nitrogênio (NO_x)	560,000	183,600
Compostos Clorados Inorgânicos (HCl)	80,000	0,200
Compostos Fluorados Inorgânicos (HF)	5,000	0,100
Dioxinas e Furanos	0,500*	0,200*

Fonte: Adaptada do (Relatório de Teste de Queima, 2017).

* A unidade para Dioxinas e Furanos é ng/Nm³.

Desta forma, o empreendimento obteve a licença de operação mediante o órgão ambiental para operar o tratamento térmico de resíduos na capacidade de 470 kg/h, conforme estabelecido na Deliberação Normativa (DN) COPAM nº74 de 09 de setembro de 2004 que vigorava durante o teste de queima, deliberação a qual foi substituída em 2017 pela atual DN COPAM nº 217 de 06 de dezembro de 2017. (BRASIL, 2017).

Durante o ano de 2020 foi estabelecido a realização de estudo para ampliação do sistema de tratamento térmico requerendo assim uma ampliação da licença ambiental e a realização de um novo teste de queima.

Porém, com o aumento da capacidade de tratamento térmico era previsto conseqüentemente o aumento das emissões atmosféricas em razões proporcionais.

Desta forma, foi conduzido este estudo para estabelecer os controles ambientais e químicos da queima de resíduos de agrotóxicos visando o controle das emissões atmosféricas concomitantemente ao aumento da capacidade de tratamento térmico de resíduos.

As melhorias do processo que levaram ao aumento da capacidade de tratamento térmico dos resíduos são de cunho sigilosas do empreendimento, porém proporcionaram a capacidade de queima de 970 kg/h de resíduos perigosos não sendo objeto de estudo desta dissertação.

Com o aumento da capacidade de tratamento de resíduos perigosos foi requerido a realização de um novo teste de queima realizado em 2021 que foi o objeto de estudo deste trabalho.

3.2. MATERIAL

Este subcapítulo abordará os materiais e equipamentos estudados e utilizados para o desenvolvimento desta dissertação.

3.2.1. Incinerador

O equipamento utilizado para tratar termicamente os resíduos é um incinerador estacionário de câmara fixa com GLP como combustível auxiliar projetado para a incineração de resíduos hospitalares e industriais na capacidade de 475 kg/h. A vazão é relativa ao poder calorífico médio (PCI) de 5000 kcal/kg.

O equipamento apresenta sistema de injeção de ar para combustão dos resíduos insuflado por sistema de ventiladores centrífugos. O equipamento ainda apresenta sistema de operação e controle em painel com interface IHM.

O equipamento pode ser visualizado na Figura 3-2 apresentando a câmara primária a esquerda e câmara secundária a direita e a esteira transportadora ao centro. A Tabela 3-3 apresenta as características do incinerador.



Figura 3- 2 – Forno Incinerador Estacionário.
Fonte: Relatório do Teste de Queima (2017).

Tabela 3- 3 – Sistema de incineração de resíduos perigosos.

Sistema	Descrição / Característica
Incinerador	Câmara dupla: Primária para queima de resíduos sólidos e líquidos. Secundária para queima de gases e resíduos líquidos.
Monitoramento dos gases	Contínuo para emissões de gases de combustão (CO e O ₂).
Ar de combustão	Sistema duplo (Ar de Combustão e Ar de Otimização).
Sistema de ar de combustão	Ventilador centrífugo com vazão de 4769 m ³ /h, pressão ³ total 866,915 kPa, temperatura 35°C ¹ , rotação máxima de 3520 RPM com <i>set point</i> de 2400 RPM e vazão permanente.
Sistema de ar de otimização	Ventilador centrífugo com vazão de 1800 m ³ /h, pressão ³ total 891,990 kPa, temperatura 35°C ¹ , rotação máxima de 3510 RPM com <i>set point</i> de 2000 RPM e vazão modular ² .

Fonte: (Acervo do Autor, 2024).

1: Temperatura de 35°C devido a presença dos ventiladores próximos a área de irradiação térmica do incinerador.

2: Este ar insuflado é para otimizar a combustão, e sua vazão é modular conforme abertura e fechamento de válvulas controlado por controlador PID instalado no painel de comando do equipamento.

3: Para o cálculo da pressão total foi utilizado a equação no APENDICE E.

3.2.2. Tratamento dos gases

Os gases de combustão gerados na incineração são tratados por um sistema de filtragem úmida do tipo Filtro Depurador, com capacidade de filtragem e vazão de 6000 Nm³/h. A figura 3-3 demonstra o sistema. A Tabela 3-4 apresenta as configurações do lavador de gases.



Figura 3- 3 – Sistema de filtragem úmida do tipo Filtro Depurador.
Fonte: Relatório do Teste de Queima (2017).

Tabela 3- 4 – Sistema de tratamento dos gases.

Sistema do lavador de gases	Função
Trocador de calor do tipo encamisado (Gases/Ar atmosférico).	Redução de temperatura dos gases de combustão (ΔT_m : 580°C).
Lavador de gases ácidos (lavador flash, coluna de nebulização, lavador venturi).	Remoção de gases ácidos (ΔT_m : 9°C).
Separador de material particulado (Coluna de decantação e 30 microciclones da família Niigas 11).	Remoção de material particulado
Resfriamento de água (Torre de resfriamento vertical modelo TRA).	Resfriamento e recirculação da água do lavador de gases, vazão modular de 65 m ³ /h até 400 m ³ /h (ΔT_m : 10°C).

Fonte: (Acervo do Autor, 2024).

3.2.3. Tipos de resíduos

O empreendimento desde o início de suas operações até o presente momento da realização desta dissertação possui como principal objetivo de trabalho o tratamento térmico de resíduos perigosos industriais do setor de agrotóxicos.

De acordo com a DMR (Declaração de Movimentação de Resíduos) no ano de 2022 o empreendimento obteve um recebimento total superior a 15 mil toneladas de resíduos, das quais 14,5 mil toneladas são resíduos de empresas do setor de agrotóxicos, e as demais 500 toneladas são divididas entre resíduos de serviço de saúde, lâmpadas e demais resíduos industriais de outros seguimentos. A Figura 3-4 demonstra o gráfico da proporção de recebimentos de resíduos por tipo no ano de 2022.



Figura 3- 4 – Comparativo do recebimento de resíduos no ano de 2022.
Fonte: (Autor, dados da DMR, 2022).

Dentre os resíduos de agrotóxicos recebidos predomina-se as sobras de embalagens e vasilhames, caixarias, big bags e efluentes oriundos de limpeza de processos. Em determinados casos os resíduos podem ainda ser o próprio agrotóxico formulado, estando eles vencidos ou fora das especificações técnicas. Os demais resíduos somam resíduos hospitalares e de atenção à saúde como vacinas e medicamentos assim como outros resíduos a exemplo produtos laboratoriais, materiais eletrônicos e sucatas em geral.

3.2.4. Balanças e instrumentos de laboratório

Para este estudo foram utilizados alguns instrumentos de laboratório:

- Balança semi-analítica Ohaus adventure modelo ARA 520 – Capacidade máxima de 1500 g. Resolução (d):0,01g.
- Paleteira com balança Universal line modelo ULP-2000/5. Capacidade mínima de 10 kg. Resolução (d): 0,5 kg. Apresentada na Figura 3-5.



Figura 3- 5 – Paleteira com balança.
Fonte: (Acervo do Autor, 2024).

- Condutivímetro Gehaka Modelo CG 1800 com eletrodo N/S.:0104 com K:1,0.
- pHmetro Hanna Modelo Hanna Edge com eletrodo HI 11.310, apresentado na Figura 3-6.



Figura 3- 6 – pHmetro Hanna Edge.
Fonte: (Acervo do Autor, 2024).

3.2.5. Equipamento portátil de medição de gases de combustão

Para a medição dos gases de combustão foi utilizado o analisador portátil de gases de combustão ECIL Chemist 606 HC apresentado na Figura 3-7. A Tabela 3-5 relaciona os tipos de leitura realizado com o tipo de sensor, a faixa de leitura e a resolução.



Figura 3- 7 – Analisador de gases de combustão ECIL Chemist 606 HC.
Fonte: (Acervo do autor, 2024).

Tabela 3- 5 – Tipos de leitura realizado pelo ECIL Chemist 606 HC.

Leitura	Sensor	Faixa	Resolução
O ₂	Eletroquímico	0 – 25 %	0,1%
CO	Eletroquímico	0 – 20.000 ppm	1 ppm
NO	Eletroquímico	0 – 5000 ppm	1 ppm
NO ₂	Eletroquímico	0 – 1000 ppm	1 ppm
C _x H _y	<i>Pellistor</i>	0 – 5 %	0,01%
CO ₂	Calculado	0 – 99,99%	0,1 %
	NDIR	0 – 50,00%	0,1 %
Temperatura do ar	TcK	-20°C – 1250°C	0,1 °C
Temperatura fumaça	TcK	-20°C – 1250°C	0,1 °C
Pressão	Piezoelétrico	-10 – 200 hPa	0,01 hPa
Índice de ar	Calculado	0 – 9,5	0,01
Excesso de ar	Calculado	0 – 850%	1%
Perda de energia	Calculado	0 – 100%	0,1%
Eficiência	Calculado	0 – 100%	0,1%

Fonte: MANUAL (2017).

3.2.6. Equipamento de amostragem isocinética

A amostragem isocinética foi realizada por laboratório contratado com denominação Ceimic Corporation – Air Quality. Sendo utilizado o sistema de amostragem isocinética conforme determina a Norma Técnica CETESB L9.210 com uso do aparelho de Orsat. A Figura 3-8 demonstra o sistema de amostragem isocinética montado e operacional.



Figura 3- 8 – Sistema de amostragem isocinética.
Fonte: (Acervo do Autor, 2024).

3.3. MÉTODOS

Este subcapítulo, aborda os métodos e a metodologia utilizada para o desenvolvimento desta dissertação. Tendo como base a melhoria e a redução das emissões atmosféricas consistindo no controle da admissão e queima de compostos químicos no incinerador. A metodologia seguiu as seguintes etapas:

- Estimativa da composição química elementar dos resíduos.
- Determinação do limite de alimentação do composto químico presente no resíduo baseado nos limites de emissões atmosféricas.
- Determinação da energia fornecida ao sistema com a queima do resíduo.
- Melhoria da eficiência da relação ar/combustível.

- Ensaio do *blend* elaborado contaminado com o PCOP, com o respectivo monitoramento ambiental das emissões.
- Aplicação do controle de boas práticas de combustão (GCP) associada a alimentação de compostos sulfurados.

3.3.1. Queima de resíduos por incineração

O tratamento térmico dos resíduos no empreendimento de estudo ocorre no equipamento incinerador estacionário especificado no item 3.2.1 onde os resíduos sólidos são alimentados por esteira transportadora e os resíduos líquidos são bombeados por equipamentos de deslocar fluídos (Bombas).

A combustão dos sólidos e líquidos ocorrem na câmara primária do incinerador na presença de ar em excesso. O ar é insuflado pelos dispositivos especificados no item 3.2.1.

O material incinerado é retido dentro da câmara por período superior a 8 horas gerando cinzas de incineração sendo removidas e encaminhadas para destino ambientalmente adequado.

Os gases gerados no processo de combustão da primeira câmara são queimados na segunda câmara também na presença de ar em excesso. Estes gases, denominados gás de combustão é tratado no sistema de controle de poluição descrito no item 3.2.2, após esta etapa é emitido para a atmosfera.

3.3.2. Determinação de ativos químicos nos resíduos

Para a determinação dos ativos químicos presente nos resíduos foi realizado um inventário de substâncias que contaminam os resíduos recebidos. Os resíduos consistiram em material plástico como bombonas e sacarias *big bag*, caixas de papelão e paletes de madeira. O contaminante presente é o ativo ou agrotóxico formulado presente no resíduo.

A consulta do ativo químico e do agrotóxico ocorreu no próprio site das fabricantes dos resíduos mediante a consulta da bula e ou da FISPQ do produto. A fórmula molecular e estrutural assim como o peso molecular da substância foi consultada no banco de dados online da PubChem pertencente a NIH (*National Library of Medicine*) ambos websites do governo dos Estados Unidos. O link para acesso é apresentado a seguir:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> . (PUBCHEM, 2023).

Para se estimar a quantidade de contaminação por agrotóxico nas amostras de resíduos foi realizado a pesagem de cada um dos tipos de resíduos a serem tratados no incinerador com uso dos equipamentos especificados no item 3.2.4

Devido as dimensões e os pesos as caixarias e as bombonas de 1 litro e 5 litros foram pesadas na balança Ohaus Adventure. Os paletes de madeira e as sacarias *big bags* foram pesados na Paleteira com balança.

Primariamente foi selecionado e pesado 20 amostras de cada material (matriz) limpas e ausente de contaminação. Após esta etapa foi realizada a pesagem de 20 amostras de cada material sujo e com contaminantes.

Para calcular a quantidade de contaminação foi realizado a média das pesagens e feito a diferença entre a massa de material sujo e a massa de material limpo. A Equação (3.1) demonstra este cálculo:

$$\%A = \left(\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \right) - (Mml)}{Mml} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

%A: Percentual de contaminante.

n: número de valores.

a_i: valores do conjunto de dados massa das matrizes sujas.

Mml: Massa das matrizes limpas.

Porém, muitos dos agrotóxicos não apresentam 100% de concentração do ativo químico sendo ele uma mistura, ou seja, apresenta um percentual do ativo na formulação, a Equação (3.2) foi utilizada para fazer a correção do percentual de contaminação do ativo na amostra do resíduo.

$$\%At = \left(\frac{\%A \cdot (\%atf)}{100} \right) \quad (3.2)$$

%At: Percentual de ativo contaminante na matriz.

%A: Percentual de agrotóxico (formulação) contaminante na matriz.

%atf: Percentual de ativo na formulação.

Após a determinação dos contaminantes e do percentual de contaminação foi selecionado o PCOP para ser testado no Teste de Queima, sendo selecionado dentre os ativos presentes no inventário de resíduos que seja de difícil queima e confere periculosidade aos resíduos.

3.3.3. Determinação de limites de emissão e aplicação do GCP

Para determinar o limite máximo de emissão atmosférico foi utilizado os limites e parâmetros estabelecidos no artigo 38 da resolução do CONAMA n° 316/04, sendo eles apresentados na Tabela 3-6.

Tabela 3- 6 – Limites de emissões atmosférica para tratamento térmico de acordo com a CONAMA n° 316/04.

Parâmetros	Limite de emissão atmosférica
Material Particulado	70 mg/Nm ³
Substância inorgânica particulada agrupada em Classe 1 (Cd, Hg, Tl)	0,28 mg/Nm ³
Substância inorgânica particulada agrupada em Classe 2 (As, Co, Ni, Te, Se)	1,4 mg/Nm ³
Substância inorgânica particulada agrupada em Classe 3 (Sb, Pb, Cr, CN, Cu, Sn, F, Mn, Pt, Pd, Rh, V)	7 mg/Nm ³
Óxidos de Nitrogênio medido como NO ₂	560 mg/Nm ³
Óxidos de Enxofre medido como SO ₂	280 mg/Nm ³
Monóxido de Carbono	100 ppm/Nm ³
Compostos clorados inorgânicos medido como HCl	80 mg/Nm ³
Compostos fluorados inorgânicos medido como HF	5 mg/Nm ³
Dioxinas e Furanos	0,5 ng/Nm ³

Fonte: Adaptada dos valores estabelecidos na resolução do CONAMA n°316, 2002.

Para realizar a conversão de valores da emissão para a taxa de emissão foi utilizado a Equação (3.3), onde a vazão do sistema é determinada pela exaustão do lavador de gases na quantidade de 6000 Nm³/h.:

$$Tx \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{\frac{C_{mg} \cdot QNm^3}{Nm^3 \cdot h} \cdot 1kg}{1000mg \cdot 1000g} \rightarrow \frac{\frac{C_{316} mg \cdot 6000 Nm^3}{Nm^3 \cdot h} \cdot 1Kg}{1000mg \cdot 1000} \rightarrow Tx \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} \cdot 6}{1000} \quad (3.3)$$

Tx: Taxa de emissão em quilograma por hora (kg/h).

C: Concentração do parâmetro em mg/Nm³.

Q: Vazão de gás em Nm³/h.

C₃₁₆: Concentração do parâmetro da CONAMA 316/02 em mg/Nm³.

Os dois principais mecanismos de controle das emissões atmosféricas realizados foram as boas práticas de combustão (GCP) aliada ao tratamento de fim de processo e a injeção de compostos de enxofre.

O mecanismo GCP foi realizado controlando a preparação da matéria prima e o controle da sua alimentação associada as condições de combustão, essa metodologia é revisada por Murkherjee (2016) e Verma (2023) sendo citado como um processo eficiente para a redução das emissões de dioxinas e furanos em até 99%, sendo um processo econômico e de simples aplicação.

O segundo mecanismo aplicado foi a alimentação de resíduos ricos em enxofre como o Metomil e o Fipronil, não sendo inserido compostos sulfurados além dos resíduos. Este mecanismo foi diferente do revisado por Murkherjee (2016) onde é recomendado o uso de compostos de enxofre inorgânico, porém neste estudo foi utilizado o enxofre na composição orgânica dos resíduos incinerados, sendo necessário o controle da emissão de SO_x.

3.3.4. Seleção de resíduos para o teste de queima

Os resíduos que irão compor a carga de alimentação durante o teste de queima, foram selecionados no material inventariado que continham contaminação com o PCOP. Os *blends* formados foram feitos de forma a conferir o PCI médio de 5000 kcal/kg.

Para determinar o poder calorífico dos resíduos foi utilizado a metodologia da aproximação de Dulong-Petit ou Modelo de Boltzman. Para os resíduos que não foram possíveis determinar o PCI por aproximação foi utilizada a metodologia da tabela de PCS.

Após a seleção dos resíduos a serem utilizados no teste de queima e determinado os ativos contaminantes, foi selecionado os elementos químicos de interesse. Estes elementos foram selecionados de acordo com a fórmula química dos ativos e os possíveis contaminantes atmosféricos gerados, limitados no padrão de emissão previsto na resolução do CONAMA 316/02.

3.3.5. Determinação de reações de combustão

Para realizar o controle da alimentação dos resíduos e estimar a emissão gerada foi utilizada a determinação das possíveis reações de combustão dos resíduos.

Conforme citado por Gonçalves (2007) a reação de combustão é o processo no qual uma reação química ocorre com um combustível e um comburente, oxidando o combustível e liberando energia.

Para processos de incineração devido as várias constantes associadas aos projetos de incineradores, mistura de resíduos e complexidade das reações, (Guilherme, 2000) cita que algumas considerações são importantes para a determinação das reações combustão.

As considerações assumidas neste estudo foram: Combustão completa devido a presença de ar em excesso e a não consideração da formação de nitrogênio térmico devido ao tempo de residência e temperatura do gás. A Figura 3-9 apresenta a considerações feitas para a combustão dos resíduos testados.

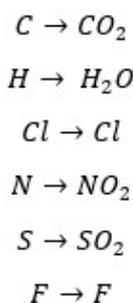


Figura 3- 9 – Considerações das reações.
Fonte: (Guilherme, 2020).

3.3.6. Determinação dos limites para o gás exausto

Felder (2014) afirma que o produto da reação de combustão é denominado gás de chaminé ou produtos de combustão. Guilherme (2000) denomina este gás oriundo da combustão de incineradores como gás exausto. A autora cita ainda que o gás exausto é a mistura dos produtos de combustão adicionados de nitrogênio e excesso de oxigênio.

Para determinar os limites de emissão presente no gás exausto é considerado que o gás que sai do incinerador irá passar por tratamento no lavador de gases, e devido ao sistema ser fechado não haverá acréscimo de gases no processo.

Os limites no gás exausto foram utilizados para determinar o valor limitante de cada parâmetro no gás de combustão, de forma que seja assegurado o padrão de emissão atmosférica após sair do lavador de gás.

Desta forma foi realizado um balanço de massa do lavador de gás levando em consideração a eficiência para cada composto analisado conforme Equação (3.4).

$$\text{Entrada} - \text{Saída} - \text{Abatido} = 0 \quad (3.4)$$

As eficiências do abatimento no lavador de gases para esta dissertação não foram recalculadas sendo utilizadas os valores definidos pelo projeto do equipamento conforme Tabela 3-7.

Tabela 3- 7 – Eficiências do lavador de gases.

Parâmetro gasoso	Eficiência de remoção do lavador de gases
Gás ácido HCl	98,15%
Gás ácido SO ₂	86,70%
Gás ácido HF	99,20%
Gás ácido NO ₂	55,20%

Fonte: (Bibliografia interna – Zanfor 2017).

Assim para determinar o limite de cada parâmetro de interesse analisado no gás exausto que entra no lavador de gás foi utilizado a Equação (3.5) obtida do balanço de massa e da eficiência do lavador de gases.

$$E - S - A = 0 \rightarrow LE - LE_{316} - LE \cdot ef = 0 \rightarrow LE \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{LE_{316}}{(1-ef)} \quad (3.5)$$

E: Entrada.

S: Saída.

A: Abatido.

LE: Limite por parâmetro no gás exausto.

LE₃₁₆: Limite de emissão da CONAMA 316 em (kg/h) a 6000 Nm³/h.

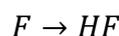
ef: Eficiência do lavador de gases por parâmetro.

Conforme recomendado por Felder (2014) foi utilizado as vazões molares para a reações de combustão assim como o balanço massa elementar, demonstrado na Equação (3.6), que determina o limite no gás exausto em mol/h.

$$LE \left(\frac{mol}{h} \right) = \frac{LE \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot 1000g}{1 kg.PM \left(\frac{g}{mol} \right)} \quad (3.6)$$

PM: Peso molecular (g/mol).

Como o lavador de gases é por via úmida foi realizado as considerações na Equação (3.7) para os elementos cloro e flúor. As emissões atmosféricas dos gases serão lidas em cloreto de hidrogênio e fluoreto de hidrogênio de acordo com a legislação ambiental.



3.3.7. Determinação da taxa limite de queima de ativo químico

Para determinar a taxa de queima limite do ativo químico contaminante do resíduo foi utilizado as reações de combustão dos resíduos. Felder (2014) cita que

para reações de combustão de multicomponentes e de alta complexidade os balanços por compostos podem ser extremamente dificultosos, sendo indicado os balanços elementares.

Desta forma, foi utilizado a relação direta dos mols presente no ativo do agrotóxico que contamina o resíduo com os mols das emissões atmosféricas.

Para determinar este limite de queima foi analisado qual dos elementos químicos presente na reação de combustão geraria a menor quantidade de poluente presente na emissão de gases após a combustão.

Esta emissão será a limitante para o processo de combustão e por consequência o ativo químico que deu origem a esta emissão. Este cálculo tem como objetivo identificar qual dos limitantes será utilizado para determinar a taxa limite. Desta forma o limite será o menor valor molar da emissão calculada.

Após o balanço foi necessário realizar a conversão de vazão molar para vazão mássica, uma vez que a alimentação dos resíduos no incinerador é por massa de resíduos.

3.3.8. Determinação da relação ar/combustível: teórico e em excesso

Para determinar a quantidade de ar teórico ou ar estequiométrico foi utilizado a Equação (3.8) conforme determinado por Felder (2014). Determinando primeiramente a quantidade de oxigênio requerida na reação de combustão e posteriormente relacionando a quantidade de oxigênio presente no ar atmosférico.

$$\eta O_{2t} = Q_c \cdot \frac{O_{2requerido}}{mol_{combustivel}} \quad (3.8)$$

$$\eta_{art} = \eta O_{2t} \cdot \frac{\left(\frac{100}{21}\right) mol_{ar}}{mol O_2}$$

ηO_{2t} : Vazão molar de oxigênio teórico (mol/h).

η_{art} : Vazão molar de ar teórico.

Q_c : Vazão molar de combustível (mol/h).

Para tentar garantir a queima completa nas reações de combustão Felder (2014) e Guilherme (2000) cita a importância de manter os níveis de oxigênio acima da quantidade requerida. Gonçalves (2007) complementa que este excesso

de oxigênio auxilia na redução dos poluentes gerados pois promove a melhor combustão dos resíduos.

Desta forma para calcular a quantidade de ar em excesso requerido foi utilizado a Equação (3.9)

$$\% \text{ ar excesso} = \frac{(\eta_{ar})_{fornecido} - (\eta_{ar})_{teórico}}{(\eta_{ar})_{teórico}} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

Para atender a legislação ambiental e a norma técnica para processos de incineração, foi definido o valor de ar em excesso o percentual de 7% de oxigênio (BRASIL, 2002) e (ABNR NBR 11.175/1990).

Para determinar a quantidade de ar fornecido, foi utilizado a equação da lei dos ventiladores apresentado na Equação (3.10) associados a medição dos sistemas de insuflação de ar.

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{N_2}{N_1} \right) \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^3 \quad (3.10)$$

Q: Vazão do ventilador (m³/h)

N: Rotação do ventilador (RPM).

D: Diâmetro do rotor (m).

1: indicador 1 é o valor nominal de projeto.

2: indicador 2 é do novo ajuste.

Para este sistema foi aplicado apenas a mudança de rotação do ventilador não fazendo alterações no diâmetro do equipamento. O intervalo de aplicação da lei dos ventiladores foi utilizado na curva do ventilador entre os intervalos de P₂ e P₁ e N₂ e N₁ respectivamente, onde o rendimento não é alterado.

Para o ar requerido foi adicionado um valor de 7% em percentual de ar / O₂ fixado como ar excedente para a realização das medições isocinéticas, conforme prevê norma técnica.

3.3.9. Amostragem e análise de dados com medidor portátil de combustão

Para confirmar as emissões do *blend* preparado foi realizado a amostragem de gases na chaminé com o analisador portátil de gases de combustão durante a queima do resíduo nas condições operacionais.

A amostragem ocorreu no ponto de coleta da chaminé onde é realizado a leitura das emissões isocinéticas conforme demonstrado na Figura 3-10.



Figura 3- 10 – Coleta de amostra com equipamento ECIL Chemist 606.
Fonte: (Acervo do autor, 2024).

O aparelho ECIL Chemist foi configurado para realizar a leitura de gases de combustão medindo O₂ em percentual, CO₂ em percentual, CO em ppm, NO_x em ppm e SO₂ em ppm. As medições seguiram a metodologia pré-configurada do aparelho no modo UNI 10389 – Onde são realizadas 5 amostragens no intervalo de 60 segundos cada, conforme apresentado na Figura 3-11.



Figura 3- 11 – Modo de leitura utilizado na amostragem com o ECIL Chemist.
Fonte: (Acervo do autor, 2024).

3.3.10. Execução de teste de queima e monitoramento isocinético

Para a amostragem isocinética dos gases durante o teste de queima foi contratado laboratório terceiro denominado CEIMIC Corporation Air Quality.

Os ensaios foram realizados em laboratório acreditado na norma ABNT NBR ISO/IEC 17.025 conforme determina a legislação ambiental, a certificação do laboratório é apresentada no registro CEIMIC NTO. (CRL0165).

As metodologias de coleta seguiram as normativas ambientais e técnicas tanto nacional quanto internacional conforme é preconizado para amostragens atmosféricas de fonte fixa (estacionária) e para processos de incineração de resíduos perigosos.

A Tabela 3-8 apresenta a relação de metodologias utilizada na coleta dos gases durante o teste de queima.

Tabela 3- 8 – Referências metodológicas na execução das amostragens do TQ.

Normativa	Nº da Norma
Normas CETESB	L9.210
	L9.213
	L9.221
	L9.222
	L9.223
	L9.224
	L9.225
	L9.228
	L9.229
Normas EPA	<i>Method 001</i>
	<i>Method 001 A</i>
	<i>Method 002</i>
	<i>Method 003</i>
	<i>Method 005</i>
	<i>Method 007</i>
	<i>Method 008</i>
	<i>Method 023</i>
	<i>Method 029</i>
	<i>Method 050</i>
<i>Method 101 A</i>	
Norma CARB	<i>Method 426</i>

Fonte: Adaptada do relatório de estudo de emissões atmosféricas 1064/21, 2021.

3.3.11. Tratamento e análise de dados

Todos os dados gerados foram tratados por planilhas eletrônicas do software Microsoft Excel, sendo planilhado todas as pesagens de resíduos, o inventário de ativos químicos, os limites de emissão, os cálculos de correção para as composições molares e mássicas assim como os resultados comparativos de ambos os testes de queima.

Foi elaborado ainda um programa no VBA do software Microsoft Excel para simular as reações de combustão de acordo com as considerações realizadas nesta metodologia. No programa são alimentados o combustível (resíduo) o seu peso molar e a quantidade molar dos elementos presentes.

O programa dará como resultado os mols de produtos de combustão e a quantidade molar mínima do limite estabelecido para o gás exausto assim como a possível emissão na chaminé.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são abordados os resultados obtidos e as discussões relacionadas aos resultados encontrados analisando e avaliando os métodos empregados.

4.1. DETERMINAÇÃO DO LIMITES DE EMISSÕES BASEADO NA RESOLUÇÃO DO CONAMA 316 EM BASE DA VAZÃO DE GÁS EXAUSTO

A primeira etapa realizada foi a determinação dos limites de emissões atmosféricas da chaminé do incinerador com base na vazão dos gases de 6000 Nm³/h, tendo como referência os limites de emissões estabelecido na resolução do CONAMA 316/02.

Desta forma aplicando a Equação (3.3) foi possível determinar os limites para os parâmetros de estudo conforme apresentado na Tabela 4-1. No APENDICE D são apresentadas as equações utilizadas.

Tabela 4- 1– Comparação dos limites da CONAMA 316/02 em vazão mássica.

Parâmetros	Limite de emissão atmosférica	Limite de emissão mássica a 6000 Nm³/h
MP	70,00 mg/Nm ³	0,42000 kg/h
Metal Classe 1 (Cd, Hg, Tl)	0,28 mg/Nm ³	0,00168 kg/h
Metal Classe 2 (As, Co, Ni, Te, Se)	1,40 mg/Nm ³	0,00840 kg/h
Metal Classe 3 (Sb, Pb, Cr, CN, Cu, Sn, F, Mn, Pt, Pd, Rh, V)	7,00 mg/Nm ³	0,04200 kg/h
NOx	560,00 mg/Nm ³	3,36000 kg/h
SOx	280,00 mg/Nm ³	1,6 0000 kg/h
HCl	80,00 mg/Nm ³	0,48000 kg/h
HF	5,00 mg/Nm ³	0,03000 kg/h

Fonte: Acervo de autor (2024).

4.2. PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS PARA O TESTE DE QUEIMA / SELEÇÃO DO PCOP

A segunda etapa foi realizar o inventário de resíduos para o teste de queima assim como a seleção do PCOP. Devido a questões de sigilo da marca e do gerador do resíduo não foi utilizado o nome comercial, apenas o nome do ativo ou do composto químico de interesse. A Tabela 4-2 apresenta as principais moléculas inventariadas que já foram tratadas no incinerador:

Tabela 4- 2 – Inventário de moléculas químicas incineradas.

Ácido benzenosulfônico	Difenoconazol	Malationa
Álcool Cetoestearílico	Dimetoato	Mancozebe
Alfa cipermetrina	Dimetomorfe	Metomil
Ametrina	Dinotefuran	Nicossulfuron
Atrazina	Dióxido de silício	Nitrato de magnésio
Azoxistrobina	Diurum	Picloram
Benoxacor	Dodecil benzeno sulfonato de cálcio	Picoxistrobina
Benzovindiflupir	Sulfato de estreptomicina	Propiconazol
Bifentrina	Etano 1,2Diol	Silicato de alumínio
Cadusafós	Etefom	S- Metacloro
Carbendazim	Etileno Glicol	Sulfato de cobre
Carbosulfano	Fenoxaprop - P Etílico	Sulfato de manganês
Carfentrazone etílica	Fipronil	Sulfato de uréia
Ciantraniliprole	Gama butirrolactona	Sulfato de zinco
Clomazona	Gama cialotrina	Sulfato ferroso
Cloreto de mepiquate	Glifosato	Tebuconazol
Clortalonil	Hexazinona	Tiametoxan
Clotianidina	Hidroxitolueno butilado	Tiodicarbe
Cresoxin metílico	Imidacloprido	Tiofanato de metila
Dibenzoato de propileno glicol	Lambda Cialotrina	

Fonte: Acervo do autor (2024).

O PCOP selecionado foi o Metomil pois é um contaminante dos resíduos inventariados, e está presente no anexo C da ABNT NBR 10.004/04, sob o código de identificação P066 com o CAS 16752-77-5. A fórmula química molecular do Metomil é $C_5H_{10}N_2O_2S$, com peso molecular de 162,21 g/mol. A fórmula estrutural é apresentada na Figura 4-1.

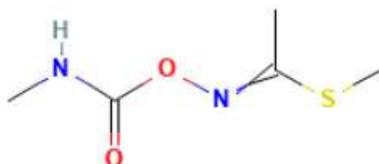


Figura 4- 1 – Fórmula estrutural do Metomil.
Fonte: Pubchem (2023).

No inventário de resíduos foram identificadas as matrizes de caixaria de papelão, bombonas de PEAD, sacarias *big bag* de PP, palete de madeira e produtos formulados. A Figura 4-2 apresenta uma amostra de sacaria *big bag* contaminado com ativo de agrotóxico.



Figura 4- 2 – Big bag contaminado.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura 4-3 apresenta uma amostra de bombona de PEAD de 1 litro contaminada com agrotóxico.

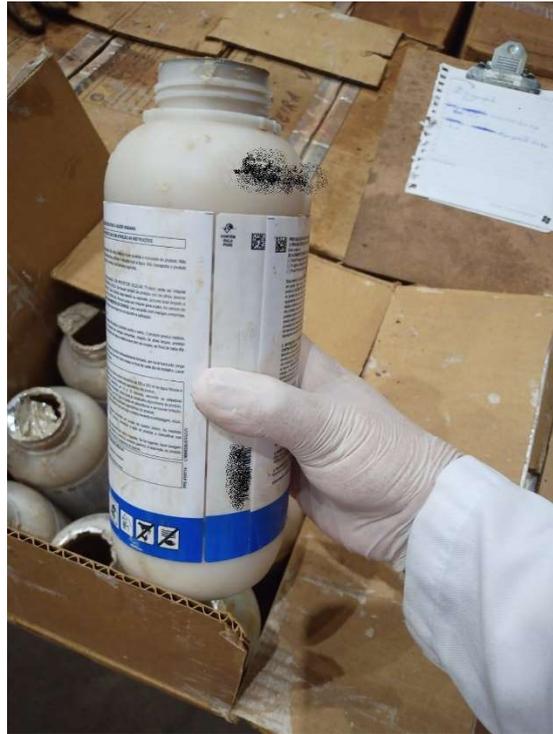


Figura 4- 3 – Bombona contaminada com agrotóxico.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura 4-4 apresenta uma amostra de resíduo de caixaria, contaminada com agrotóxico.



Figura 4- 4 – Caixaria contaminada com agrotóxico.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura 4-5 apresenta uma amostra de palete contaminado com agrotóxico, que foi fragmentada para a alimentação por via de esteira alimentadora.



Figura 4- 5 – Amostra de resíduos de palete de madeira contaminado com agrotóxico.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Foi utilizado o sítio eletrônico do Pubchem como consulta para a elaboração do inventário de moléculas químicas. A planilha eletrônica preparada é apresentada no APENDICE A, estando presente a fórmula química molecular, peso molecular do ativo e peso molecular dos elementos de interesse.

Das 59 moléculas totais inventariadas 43 são de ativos químicos e as demais são de aditivos, solventes ou outros materiais que compõe a fórmula dos agrotóxicos. A Tabela 4-3 apresenta os principais elementos presente nas moléculas de ativos químicos e seu percentual. Estes elementos são o objeto de estudo desta dissertação, pois estão relacionados na formação dos poluentes (NO_x , HCl , SO_x e HF).

Tabela 4- 3 – Seleção de elementos de interesse.

Elemento	Presença nas moléculas	Percentual
N	38	88%
Cl	25	58%
S	13	30%
F	6	14%

Fonte: Acervo do autor (2024).

Dos resíduos inventariados foram identificados e preparados para o teste de queima 9 moléculas de formulações de agrotóxicos apresentado na Tabela 4-4. Outros resíduos poderiam ser selecionados para o teste de queima mas devido ao fato de os

resíduos serem uma matéria prima variável e que nem sempre está disponível, para a execução do teste de queima foi selecionado os resíduos de maior disponibilidade no inventário.

Tabela 4- 4 – Resíduos utilizados no teste de queima.

Nome do ativo	Fórmula molecular	Peso molecular
Metomil (PCOP)	$C_5H_{10}N_2O_2S$	162,212 g/mol
Permetrina	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391,300 g/mol
Fipronil	$C_{12}H_4ClF_6N_4OS$	401,697 g/mol
Bifentrina	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	422,874 g/mol
Carfentrazona etílica	$C_{15}H_{14}ClF_3N_3O_3$	376,742 g/mol
Picloram	$C_6H_3Cl_3N_2O_2$	241,461 g/mol
Gama cialotrina	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449,856 g/mol
Lambda cialotrina	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449,856 g/mol
Clorotalonil	$C_8Cl_4N_2$	265,914 g/mol

Fonte: Acervo do autor (2024).

A etapa seguinte consistiu na pesagem das matrizes limpas e contaminadas para o cálculo do percentual de contaminação do material com agrotóxico, os resultados das pesagens são apresentado no APENDICE B. A Tabela 4-5 apresenta os resultados medidos.

Tabela 4- 5 – Média das pesagens dos resíduos sólidos.

Material	Peso médio limpo (g)	Peso médio sujo (g)	Peso de contaminantes (g)	Percentual contaminantes (%)
Caixa para 12 bombonas	600,000	601,167	1,167	0,19
Caixa para 2 bombonas	900,000	937,742	37,742	4,19
Caixa para 4 bombonas	715,000	732,280	17,280	2,42
Bombona 1 litro	145,000	420,443	275,443	189,96
Bombona 5 litros	245,000	266,006	21,006	8,57
Big Bag	2000,000	2500,000	500,000	25,00
Paleta Madeira	28000,000	28800,000	800,000	2,86

Fonte: Acervo do autor (2024).

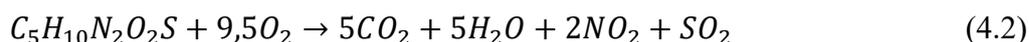
4.3. DETERMINAÇÃO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Para determinar as possíveis reações de combustão que ocorrem na queima dos resíduos selecionados foi realizado as considerações apresentadas na Figura 3-9.

Além das reações de combustão dos ativos também foi elaborado a reação de combustão da matriz testada. A matriz selecionada foi a caixaria, considerando como matéria prima o papelão (produto da celulose) portanto ($C_6H_{10}O_5$), esta possível reação é apresentada na Equação (4.1)



A reação de combustão para a queima do PCOP definido (Metomil, $C_5H_{10}N_2O_2S$) é apresentado na Equação (4.2).



As demais reações de combustão das matrizes de resíduo e dos contaminantes são apresentadas no APENDICE C. A Tabela 4-6 apresenta os resultados das reações de combustão com as referidas quantidades molares de poluentes gerado.

Tabela 4- 6 – Relação de oxigênio requerido e emissão de contaminantes.

1 Mol de Ativo químico	Oxigênio requerido	Poluentes gerados			
		HCl	HF	NO ₂	SO ₂
Metomil	9,5 mols	-	-	2 mols	1 mol
Permetrina	24,5 mols	2 mols	-	-	-
Fipronil	17,5 mols	1 mol	6 mols	4 mols	1 mol
Bifentrina	27,5 mols	1 mol	3 mols	-	-
Carfentrazona Etilica	20 mols	2 mols	3 mols	3 mols	-
Picloram	7,75 mols	3 mols	-	2 mols	-
Gama Cialotrina	27,25 mols	1 mol	3 mols	1 mol	-
Lambda Cialotrina	27,25 mols	1 mol	3 mols	1 mol	-
Clortalonil	10 mols	4 mols	-	2 mols	-

Fonte: Acervo do autor (2024).

4.4. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES ELEMENTARES DE INTERESSE NO GÁS EXAUSTO

Para determinar os limites dos parâmetros de interesse a serem analisados foi utilizado a Equação (3.5). Foi considerado as eficiências do lavador de gases listada na Tabela 3-7, desta forma este balanço define os limites de interesse para (HF, HCl, NO₂ e SO₂).

Os cálculos do balanço para determinação das vazões são apresentados no APENDICE E. A Tabela 4-7 apresenta os resultados do balanço de massa com os dados utilizados.

Tabela 4- 7 – Limites mássicos e molares do gás exausto, comparado com o limite da chaminé por parâmetro de interesse.

Parâmetro de interesse	Limite mássico a 6000 Nm³/h	Eficiência de remoção do lavador de gases.	Limite mássico no gás exausto	Limite molar no gás exausto
NO ₂	3,36 kg/h	55,20 %	7,50 kg/h	163,04 mol/h
HCl	0,48 kg/h	98,15 %	25,95 kg/h	720,83 mol/h
SO ₂	1,60 kg/h	86,70 %	12,03 kg/h	187,97 mol/h
HF	0,03 kg/h	99,20 %	3,75 kg/h	187,50 mol/h

Fonte: Acervo do autor (2024).

4.5. DETERMINAÇÃO DAS TAXAS LIMITE DE QUEIMA DOS ATIVOS QUÍMICOS

Para calcular os limites de ativo químico que pode ser incinerado sem ultrapassar os limites do gás exausto e da emissão da chaminé, foi utilizado os resultados do balanço de massa da Tabela 4-7 e dos resultados das reações de combustão apresentados na Tabela 4-6.

Para o PCOP (Metomil) a queima de 1 mol deste ativo gera 2 mols de NO₂ e 1 mol de SO₂. Considerando que para o NO₂ o limite do gás exausto é 163,04 mol/h e o limite para o SO₂ é 187,97 mol/h, ainda considerando a regra das proporções foi possível determinar que para o PCOP Metomil o poluente limitante será o NO₂ conforme apresentado na Equação (4.3) e Equação (4.4)

$$\dot{n}_{metomil} = \frac{1\left(\frac{mol\ metomil}{h}\right) \cdot 163\left(\frac{mol\ NO_2}{h}\right)}{2\left(\frac{mol\ NO_2}{h}\right)} \rightarrow \dot{n}_{metomil} = 81,52 \frac{mol\ metomil}{h} \quad (4.3)$$

$$\dot{n}_{metomil} = \frac{1\left(\frac{mol\ metomil}{h}\right) \cdot 187,97\left(\frac{mol\ SO_2}{h}\right)}{1\left(\frac{mol\ SO_2}{h}\right)} \rightarrow \dot{n}_{metomil} = 187,97 \frac{mol\ metomil}{h} \quad (4.4)$$

Para determinar a vazão mássica limite do Metomil, foi utilizado o valor de 81,52 mols/h como limite molar. Utilizando a Equação (4.5) foi determinada a alimentação mássica limitante para este ativo.

$$Tx\left(\frac{kg}{h}\right) = \frac{81,52\ mol}{h} \cdot \frac{162\ g}{mol} \cdot \frac{1\ kg}{1000} = 13,20\ kg/h \quad (4.5)$$

O APENDICE D apresenta os cálculos para os limites das demais moléculas de ativos utilizados no teste de queima, os resultados são apresentados na Tabela 4-8. Todas as determinações foram realizadas com auxílio do software Microsoft Excel.

Tabela 4- 8 – Limite máximo para queima de ativo químico puro.

Ativo químico	Limite de queima do ativo químico em kg/h
Metomil	13,20
Permetrina	141,01
Fipronil	13,66
Bifentrina	26,43
Carfentrazona Etilica	22,40
Picloram	19,69
Gama Cialotrina	28,11
Lambda Cialotrina	28,11
Clorotalonil	21,68

Fonte: Acervo do autor (2024).

4.6. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL PARA QUEIMA DO PCOP

Para determinar a quantidade de ar fornecida ao sistema foi considerado os dados da Tabela 4-9.

Tabela 4- 9 – Sistemas de insuflação de ar.

Sistema ar de combustão	Sistema ar de combustão	Sistema ar de otimização
Rotação máxima	3520 RPM	3510 RPM
Set point	2400 RPM	2000 RPM
Rendimento	77%	75%
Temperatura do ar	35°C	35°C
Pressão atmosférica (Uberaba)	101.700 Pa	101.700 Pa
Vazão máxima	4769 m ³ /h	1800 m ³ /h
Pressão estática	800 mmca	800 mmca
Densidade C.D.T	1,084 kg/m ³	1,084 kg/m ³
Potência absorvida	19,54 B.H.P	7,82 B.H.P
Velocidade	120 m/s	115 m/s

Fonte: Acervo do autor (2024).

Para o cálculo da vazão molar de ar foi considerado o balanço de massa devido a quantidade molar de ar que entra no ventilador ser igual a quantidade molar de saída não havendo incrementos de quantidade de ar.

Para o cálculo da quantidade de ar fornecido foi utilizado a Equação (3.10) da lei dos ventiladores, as equações são apresentadas no APENDICE E. Obtendo como vazão de ar para o primeiro sistema (ar de combustão) a quantidade de 3251 m³/h de ar ou 5983 kg/h de ar. Para o segundo sistema que opera modular (ar de otimização) a vazão de 1025 m³/h de ar ou 1112 kg/h. Todos os cálculos foram utilizados programando uma planilha do software Microsoft Excel com apoio da ferramenta VBA, conforme apresentado no APENDICE E.

A vazão total de ar foi obtida somando as duas vazões conforme denotado na Equação (4.6) sendo calculado em kg/h.

$$\begin{aligned} m_{ar(t)} &= m_{ar1} + m_{ar2} \rightarrow m_{ar(t)} = 5983 + 1112 \\ \rightarrow m_{ar(t)} &= 7095 \frac{kg}{h} ar. \end{aligned} \quad (4.6)$$

A próxima etapa foi calcular a quantidade de ar requerido para a combustão completa do PCOP (Metomil). Para este cálculo foi utilizado a quantidade de oxigênio requerido definido na reação de combustão do PCOP demonstrada na Equação (4.2).

Para o Metomil a quantidade de oxigênio requerido é de 9,5 mol de O₂ por mol de ativo. Para calcular a demanda de ar foi utilizado a Equação (3.8). Como a vazão molar limite do Metomil é 81,5 mol/h ou 13 kg/h e requer 9,5 mol de O₂ a Equação (4.7) determina a quantidade molar de oxigênio requerido para a queima do ativo puro.

$$\begin{aligned} \eta O_{2t} &= Q_C \cdot \frac{O_2 \text{ requerido}}{mol_{metomil}} = 81,5 \frac{mol}{h} \cdot \frac{9,5 mol O_2}{1 mol metomil} \\ \rightarrow \eta O_{2t} &= 774,25 \frac{mol}{h} \text{ Oxigênio} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Utilizando que 21% do ar é composto por oxigênio e que o peso molecular do do O₂ é 32 g/mol tem-se que a quantidade de ar requerida para queima do metomil será de 58,95 kg/h, a quantidade de ar requerida foi determinada pela Equação (4.8).

$$\begin{aligned} m_{art} &= m_{O_{2t}} \cdot \frac{\left(\frac{100}{21}\right) m_{ar}}{m_{O_2}} = 12,38 \frac{kg}{h} \cdot \frac{4,75 kg ar}{1 kg O_2} \\ \rightarrow m_{art} &= 58,95 \frac{kg}{h} ar. \end{aligned} \quad (4.8)$$

A próxima etapa foi calcular um *blend* teórico com a quantidade de ar requerida para a capacidade de 970 kg/h de resíduos, desta forma foi selecionado a matriz de caixaria contaminada e o limite máximo de Metomil (13,20 kg/h) conforme Tabela 4-8. Para a reação de combustão da caixaria foi considerado a reação de combustão apresentada na Equação (4.1).

Desta forma considerando a reação de combustão de 956,8 kg/h de caixaria e 13,20 kg/h de Metomil (total 970 kg/h), e considerando que a combustão da caixaria requer 6 mol de oxigênio para cada mol de celulose, a Equação (4.9) foi utilizada para calcular esta vazão para queima da caixaria.

$$Celulose\ queimada = 956,8 \frac{kg}{h} \cdot \frac{1000g}{kg} \cdot \frac{mol}{162g} = 5906,2 \frac{mol\ celulose}{h} \quad (4.9)$$

Aplicando a Equação (3.10) análoga a combustão do Metomil foi possível determinar que a vazão de ar requerido para a queima da caixaria é de 2700 kg/h de ar. As equações do cálculo da vazão de ar requerida para a queima da caixaria são apresentadas no APENDICE E.

Desta forma para a queima dos 970 kg/h de caixarias contaminadas com Metomil foi requerido a quantidade de 2700 kg/h (caixaria) + 58,95 kg/h Metomil (2759 kg/h de ar).

Para fazer o ajuste da quantidade de ar requerida foi considerado um excedente pré-estabelecido de 7% de oxigênio, que é utilizado para a fazer a correção das emissões conforme determina norma técnica. Desta forma foi realizado o cálculo apresentado na Equação (4.10) e Equação (4.11)

$$m_{O_{2t}} = (2700 + 58,95) = 2759 \frac{kg}{h} de O_2 \quad (4.10)$$

$$m_{art} = 2759 (1,07) = 2952 \frac{kg}{h} \quad (4.11)$$

Assim foi possível determinar que a vazão de ar requerida para a completa reação de combustão da caixaria contaminada com Metomil na vazão de 970 kg/h de resíduo, é de 2952 kg/h já considerado o ar excedente para a correção das leituras.

4.7. MELHORIA DA RELAÇÃO AR/COMBUSTÍVEL PARA OTIMIZAÇÃO DA QUEIMA DO ATIVO QUÍMICO

A última etapa do processo para o preparo das condições operacionais do equipamento para a execução do teste de queima na ampliação pretendida de 970 kg/h de resíduos e estando dentro do limite de emissões estabelecido é a verificação se a quantidade de ar fornecido é adequada perante a quantidade de ar requerido.

Conforme citado por Guilherme (2000), a adequada quantidade de ar é imprescindível para o controle e redução das emissões atmosféricas relacionado a completa combustão dos resíduos.

Conforme apresentado na Equação (4.6) a quantidade de ar fornecida é de 7094 kg/h de ar. A quantidade de ar requerido apresentado na Equação (4.11) é de 2952 kg/h. Desta forma foi demonstrado que a vazão de ar fornecido está dentro da quantidade de ar requerido. A Equação (4.12) demonstra este cálculo.

$$m_{ar\ requerido} = \eta_{ar\ fornecido} \rightarrow 7094 > 2952 \quad (4.12)$$

Portanto não foi necessário configurar uma nova vazão de ar para garantir a queima do ativo químico na vazão de ampliação necessária.

Devido o sistema 2 estar a um percentual menor de atuação (57%), ele foi selecionado para atuar com modulação, como a vazão de ar requerida permite a ampliação não foi necessário refazer ajustes de insuflação de ar, sendo apenas calculado o ar em excesso para garantir a combustão.

Desta forma foi calculado o ar em excesso (EA) em fração para a queima deste material conforme demonstrado na Equação 4.13 e 4.14.

$$EA = \frac{(m_{ar})_{fornecido} - (m_{ar})_{teórico}}{(m_{ar})_{teórico}} \quad (4.13)$$

$$EA = \frac{7094 - 2952}{2952} \rightarrow EA = 1,4 \quad (4.14)$$

Após realizar a determinação do limite de alimentação do ativo químico (Metomil) e a quantidade requerida de ar para a queima das caixarias contaminadas na vazão de ampliação (970 kg/h), a próxima etapa é a execução do teste de queima. Realizando assim as medições isocinéticas na chaminé e comparar os resultados das emissões do teste de queima executado seguindo esta metodologia com o teste de queima sem a realização desta metodologia.

Uma etapa adicional antes da realização do teste de queima que permite maior controle da alimentação de resíduos no incinerador assim como para o estudo de redução das emissões é o ensaio de um blend contaminado com o PCOP, monitorando as emissões geradas com o uso do equipamento de medição de gás de combustão

portátil, prevendo assim as emissões geradas na queima do *blend* preparado conforme apresentado no item 3.3.9. Esta etapa adicional é apresentada no APENDICE F.

4.8. COMPARATIVO DOS TESTES DE QUEIMA.

O teste de queima foi realizado conforme previsto no processo de licenciamento ambiental sendo queimado 970 kg/h de resíduos perigosos entre os dias 12/04/2021 até 16/04/2021. Os *blends* foram preparados conforme apresentado nesta dissertação, utilizando as reações de combustão e os limites visando a redução das emissões atmosféricas conforme demonstrado no APENDICE C e APENDICE D. A Figura 4-6 demonstra a alimentação de resíduos durante o Teste de Queima.

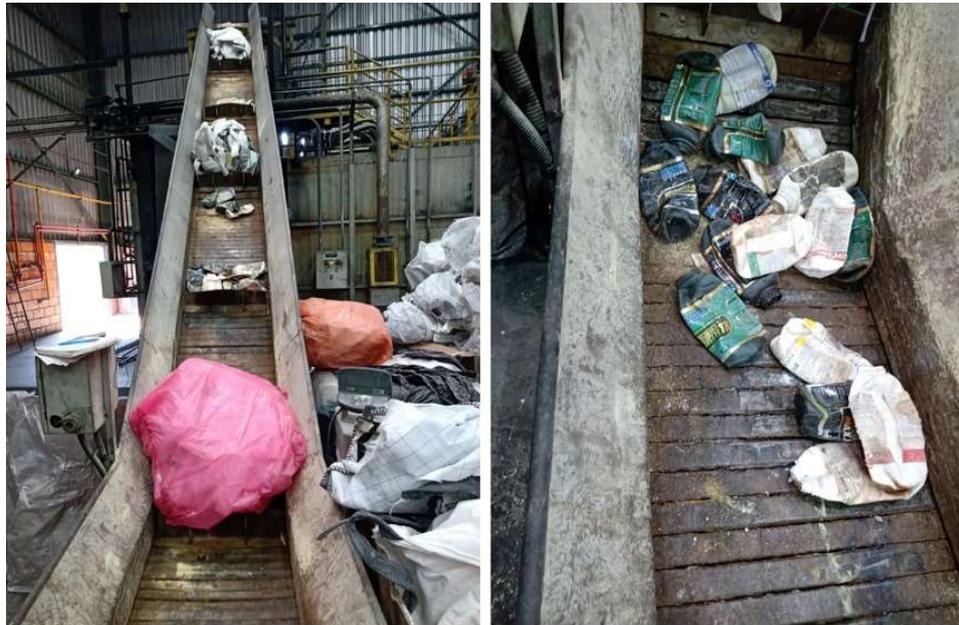


Figura 4- 6 – Incineração de resíduos durante o teste de queima.
Fonte: Relatório do Teste de Queima Neotech (2021).

Durante o teste de queima foi realizado diversos controles de campo para garantir a eficiência do lavador de gás, como medições de alcalinidade, resíduos insolúveis, condutividade, e pH conforme pode ser demonstrado na Figura 4-7.



Figura 4- 7 – Medição de pH de campo.
Fonte: Relatório do Teste de Queima Neotech (2021).

As medições isocinéticas ocorreram no ponto de amostragem conforme previsto nos procedimentos do laboratório de coleta. Podendo ser observado na Figura 4-8 a montagem do material de amostragem, o ponto de coleta e amostras coletadas durante o Teste de Queima.



Figura 4- 8 – Medições isocinéticas durante o Teste de Queima.
Fonte: Relatório do Teste de Queima Neotech (2021).

Os resultados das medições atmosféricas realizadas durante o teste de queima foram apresentados por laboratório contratado no formato de laudo analítico e transcritos para a Tabela 4-10.

Todos os resultados foram satisfatórios atendendo ao limite estabelecido na legislação ambiental vigente para as emissões atmosféricas de processo de incineração de resíduos a resolução do CONAMA 316 de 2002. Sendo coletado as amostras em triplicatas e apresentado os resultados e as médias das amostragens.

Tabela 4- 10 – Resultados das emissões realizado no teste de queima em 2021.

Parâmetro	Data	Amostragem			Média	Valor CONAMA 316/02
		1	2	3		
Material particulado (mg/Nm³)	15/04/2021	19,15	27,58	29,42	25,39	70
SI: Classe 1 (mg/Nm³)	14/04/2021	0,00046	0,00015	0,00014	0,00025	0,28
SI: Classe 2 (mg/Nm³)	14/04/2021	0,0238	0,1684	0,1119	0,1014	1,4
SI: Classe 3 (mg/Nm³)	14/04/2021	0,3577	0,3976	0,4039	0,3864	7,0
SOx (mg/Nm³)	12/04/2021	9,206	13,19	13,23	11,18	280
NOx (mg/Nm³)	12/04/2021	72,45	65,68	59,59	65,91	560
CO (ppm/Nm³)	16/04/2021	53,64	55,74	39,10	49,49	100
HCl/Cl (mg/Nm³)	15/04/2021	0,0202	0,0019	0,0020	0,0080	80
HF/F (mg/Nm³)	13/04/2021	0,0105	0,0311	0,0114	0,0176	5
Dioxinas / Furanos (ng/Nm³)	16/04/2021	0,000294	0,000208	0,000215	0,000239	0,5
PCOP (mg/Nm³)	16/04/2021	0,00898	0,00874	0,00889	0,00887	-
EDR (%)	16/04/2021	-	-	-	99,9979	-

Fonte: Relatório do Teste de Queima Neotech (2021).

Foi ainda observado nos valores medidos no laudo de amostragem que a vazão de gases no lavador operado durante o teste de queima fora de 6207 Nm³/h em média. Resultado bem acima do valor medido em 2017 no primeiro teste de queima com valor de 4179 Nm³/h e estando próximo do valor previsto de 6000 Nm³/h para as reações de combustão, comprovando o aumento da capacidade de queima.

Durante o teste de queima a média das temperaturas de câmara primária e secundária fora de 900°C e 1100°C respectivamente. O que comprova melhor combustão dos resíduos, utilizando os *blends* preparados de acordo com a metodologia deste estudo em comparação ao teste de queima anterior. Estas temperaturas estão dentro da faixa recomendada para incineradores de câmara fixa conforme citado por

Dempsey (1999) que devem operar respectivamente nas temperaturas de 800°C a 1000°C para câmara primária e 1000°C a 1100°C para câmara secundária.

A Figura 4-9 compara os resultados obtidos do PLC (Controlador Lógico Programável) das médias mensuradas dos parâmetros de temperatura e CO durante a incineração dos resíduos do teste de queima de 2017 e de 2021.

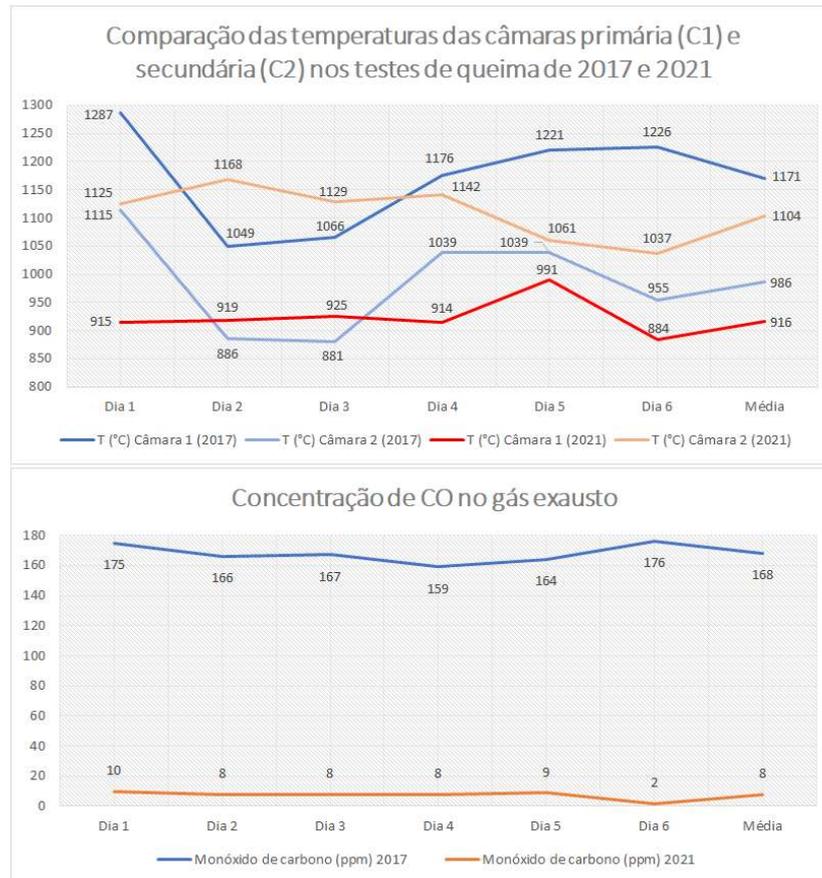


Figura 4- 9 – Comparação dos parâmetros de incineração entre os testes de queima.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Pode ser observado ainda na Figura 4-9, além da melhora nas temperaturas de combustão, também melhora na concentração de monóxido de carbono no gás exausto, indicando melhor combustão, ou combustão mais completa dos resíduos.

Analisando os resultados obtidos em ambos os testes de queima foi possível observar que alguns parâmetros de emissões atmosféricas apresentaram redução direta. Uma observação importante é que durante o teste de queima de 2017 a vazão de resíduos incinerados foi de 480 kg/h e durante o teste de queima de 2021 foi operado na vazão de 970 kg/h. Desta forma mesmo com a vazão de resíduos maior foi possível controlar a alimentação de resíduos químicos da agroindústria de forma a reduzir as emissões geradas.

A Tabela 4-11 apresenta esta comparação entre as emissões do teste de queima de 2017 com o teste de queima de 2021 sendo grifado em verde e caixa alta os valores que apresentaram diminuição das emissões diretamente.

Outra comparação que foi realizada foi calculando a concentração da emissão atmosférica com o peso de resíduos queimados, desta forma considerando a emissão de 2017 por 480 kg/h e a emissão de 2021 por 970 kg/h.

Desta forma este valor apresenta a emissão por quilograma de resíduo tratado, um valor melhor utilizado para comparar a redução das emissões uma vez que a base de queima dos resíduos dobrou de vazão.

Tabela 4- 11 – Comparação das emissões em 2017 com 2021.

Parâmetro CONAMA 316 /02	Emissões em 2017 com queima de 480 kg/h (4179 mg/Nm³)	Emissões em 2021 com queima de 970 kg/h (6207 mg/Nm³)
Material Particulado MP (mg/Nm ³)	58,2000	25,3900
Sub. Inorgânica Classe 1 (mg/Nm ³)	0,0090	0,0003
Sub. Inorgânica Classe 2 (mg/Nm ³)	0,0500	0,1014
Sub. Inorgânica Classe 3 (mg/Nm ³)	0,3200	0,3864
Óxidos de enxofre (SO _x) (mg/Nm ³)	2,3000	11,8800
Óxidos de Nitrogênio (NO _x) (mg/Nm ³)	183,6000	65,9100
Sub. Cloradas Inorgânicas (mg/Nm ³)	0,2000	0,0080
Sub. Fluoradas Inorgânicas (mg/Nm ³)	0,1000	0,0176
Dioxinas e Furanos (ng/Nm ³)	0,2000	0,0002

Fonte: Acervo do autor (2024).

Para calcular o percentual de redução na comparação das emissões por quilograma de resíduo incinerado foi realizado o cálculo de subtração da emissão por quilograma de 2017 comparado com a emissão por quilograma de 2021, o resultado foi dividido pela emissão do teste de queima de 2017. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 4-12.

Tabela 4- 12 – Percentual de redução das emissões por kg de resíduo tratado.

Parâmetro CONAMA 316/02	Emissão em (mg/Nm³) / kg resíduo em 2017	Emissão em (mg/Nm³) / kg resíduo em 2021	Percentual de redução.
Material Particulado MP	1,21.10 ⁻¹	2,61.10 ⁻²	78%
Sub. Inorgânica Classe 1	1,04.10 ⁻⁴	2,57.10 ⁻⁷	99%
Sub. Inorgânica Classe 3	6,66.10 ⁻⁴	3,98.10 ⁻⁴	40%
Óxidos de Nitrogênio (NOx)	3,82.10 ⁻¹	6,79.10 ⁻²	82%
Sub. Cloradas Inorgânicas	4,17.10 ⁻⁴	8,24.10 ⁻⁶	98%
Sub. Fluoradas Inorgânicas	2,08.10 ⁻⁴	1,81.10 ⁻⁵	91%
Dioxinas e Furanos	4,17.10 ⁻⁷	2,46.10 ⁻¹⁰	> 99%

Fonte: Acervo do autor (2024).

Apesar das reduções das emissões apresentadas na Tabela 4-12, um parâmetro apresentou valor divergente e não esperado. Sendo o parâmetro de material inorgânico classe 2, que não apresentou redução dos seus valores quando comparados entre os testes de queima. Já os óxidos de enxofre que apresentaram aumento das emissões quando comparado, foi esperado o resultado devido ao aumento da injeção de

substâncias sulfuradas conforme metodologia GCP, mas ainda estando abaixo dos valores de emissões estabelecidos na CONAMA 316/02.

Esta previsão para o parâmetro óxidos de enxofre ocorreu na execução do pré-teste com a medição do equipamento ECIL CHEMIST 606 apresentado no APENDICE F, pois foi apresentado um valor do erro elevado entre o valor medido e o previsto. O erro da medição do equipamento pode estar relacionado a algumas considerações:

A primeira consideração é a eficiência do lavador de gases, que pode não estar dentro da faixa utilizada neste estudo, uma vez que estes valores foram previamente determinados no início da operação do equipamento, podendo assim ser um ponto para este resultado distinto de parâmetros como o material inorgânico classe II.

Outra consideração pode ocorrer conforme citado por Guilherme (2000), na estabilidade estequiométrica do gás exausto. A exemplo o dióxido de enxofre que pode reagir com excesso de oxigênio e formar trióxido de enxofre conforme Equação (4.15).



Sendo assim necessário mais estudos a respeito desta reação e principalmente do lavador de gases para a redução destas emissões.

Uma última consideração pode ser citada, relacionado a característica dos resíduos. Devido ao fato de os resíduos serem as sobras dos processos muitos deles apresentam identificações erradas ou carece de informações, desta forma para minimizar este erro ao se considerar o resíduo contendo apenas a composição química da matriz e do ativo contaminante é a realização da análise química laboratorial do resíduo, determinando desta forma com maior precisão a sua composição real.

Está situação embora seja altamente recomendada ainda não é realizada devido ao custo associado e principalmente aplicado ao setor de resíduos.

4.9. DISCUSSÕES PERTINENTES AS REDUÇÕES DAS EMISSÕES E DAS DIOXINAS E FURANOS.

Conforme apresentado na Tabela 4-4 os resíduos de agrotóxicos tratados apresentam composição complexa de tratamento, uma vez que a maioria apresenta

anéis aromáticos e presença de cloro, sendo estes dois fatores importantes na síntese de dioxinas e furanos, conforme é citado por Mubeen et al (2017). Baird (2011) e Barros (2012) cita que o maior problema da incineração está na formação e emissão de Dioxinas e Furanos.

Desta forma esta composição rica em composto precursores de dioxinas e furanos se apresenta como um *blend* de difícil controle de suas emissões. Este é um dos principais fatores da escolha de aplicação de metodologias para controle de combustão como o CGP e o aumento na injeção de compostos de enxofre.

A Figura 4-10 apresenta os controles aplicados em cada etapa do processo de incineração dos resíduos perigosos e do tratamento dos gases de combustão.

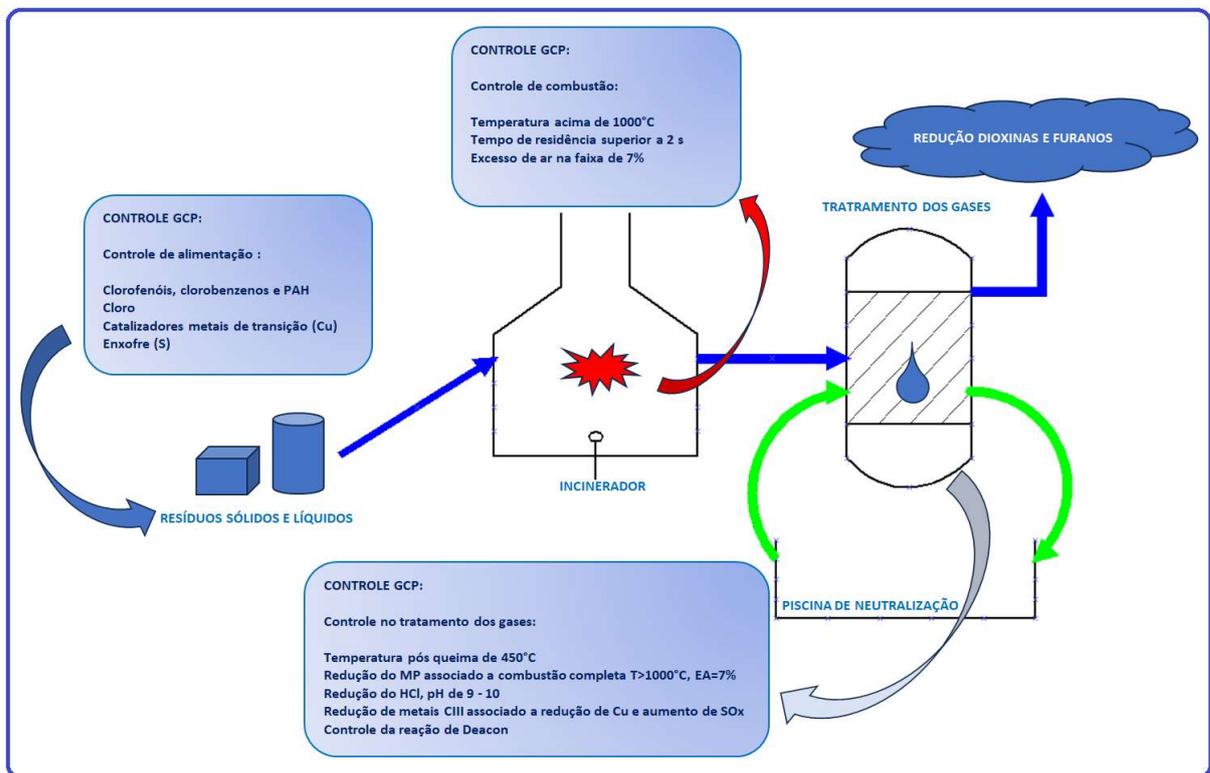


Figura 4- 10 – Controle GCP aplicado ao processo de tratamento térmico dos resíduos.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tuppurainen et al (2003) cita que em processos que contêm precursores para a formação de dioxinas e furanos no processo heterogêneo ou denominado de alta temperatura (síntese de precursores) é imprescindível operar o sistema de incineração com temperatura entre 796°C até 996°C. Assim para o controle de combustão deste *blend* contendo agrotóxicos e compostos como os clorofenóis, clorobenzenos e

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos conforme pode ser observado na Tabela 4-4, foi mantido a temperatura da câmara de combustão dos gases acima de 1000°C e com média de 1100°C conforme é apresentado na Figura 4-9.

Na Tabela 4-13 é apresentado a temperatura citada pelos autores de estudos de síntese de precursores de dioxinas e furanos e a temperatura média utilizada no teste de queime objeto deste estudo.

Tabela 4- 13 – Comparação das temperaturas de Combustão.

Autor	Temperatura
Tuppurainen et al (2003)	846
Lujik (1994), Huang (1995)	846
Altwicker (1993)	871
Naikwadi (1993)	846
Gullet et al (1992)	946
Dickson (1992)	846
Temperatura utilizada no Teste de Queima	1100°C

Fonte: Acervo do autor (2024).

Outro fator importante na síntese de dioxinas e furanos é a presença de cinzas volantes ou a taxa de carbono. Kuzuhara (2003) e Murkherjee (2016) citam que o papel das cinzas volantes na conversão dos clorofenóis em dioxinas ocorre sobre a influência de catalizadores como o CuCl_2 e faixas de temperatura na zona de pós queima de 746°C a 946°C, sendo afetada pelo tempo de residência dos gases e a disponibilidade de oxigênio, este processo de síntese é denominado de De Novo.

Para o controle desta etapa da síntese de dioxinas e furanos foi realizado o controle na temperatura de pós queima ficando abaixo de 450°C após o *afterburn* e trocador de calor. Comparando este valor com os valores citados por Altarawnehn (2009), Saarikoski (2007) e Suzuki (2004) que recomendam o resfriamento dos produtos da combustão a temperaturas entre 200 e 650 °C, o valor da temperatura pós queima está dentro da faixa para redução das dioxinas e furanos.

Para o tempo de residência foi trabalhado a faixa de 3 segundos, sendo controlado pela velocidade de insuflação de ar nas câmaras de combustão conforme cálculo demonstrado no APENDICE E e o ajuste dos ventiladores de exaustão, Murkherjee (2016) cita que os tempos de residência devem estar entre 1 e 2 segundos nas câmaras de combustão desta forma o valor de trabalho estaria próximo ao valor citado pelo autor.

O controle da disponibilidade de oxigênio também foi realizado, trabalhando com excesso de ar (EA de 1,4) e com a disponibilidade de oxigênio excedente de 7%, conforme os cálculos apresentados na Equação 4-11, este valor é próximo ao revisado por Murkherjee (2015) na faixa de 3 a 6% de oxigênio.

Os catalizadores metálicos como o cobre atuam fortemente na síntese das dioxinas e furanos conforme citado por Zhang (2011) e revisado por Kirkok (2020), desta forma limitar a alimentação de metais como cobre também foi utilizado neste estudo. Sendo observado a redução de 40% do valor comparativo do primeiro teste de queima para o parâmetro substâncias inorgânicas classe III, que apresentam metais de transição incluindo o cobre, os resultados foram apresentados na Tabela 4-12.

Para o controle de cinzas e carbono que atua na síntese De Novo das dioxinas e furanos conforme citado por Altarawneh (2009) e revisado por Kirkok (2020), foi objetivado a combustão completa, melhorando a relação ar/combustível e as temperaturas de queima conforme o item 4.7 e a Figura 4-9, assim como o balanço de entrada e limite de queima dos ativos químicos presente nos agrotóxicos.

Como resultado da melhor performance de queima dos ativos de agrotóxicos, a quantidade de material particulado (MP) composto por cinzas volantes, material inorgânico e carbono foi reduzido em 78% conforme demonstrado na Tabela 4-12, apresentando assim melhor eficiência de combustão e permitindo melhor o controle e redução das dioxinas e furanos na síntese De Novo.

Outro fator importante para a síntese De Novo é a disponibilidade de cloro que está associado a alimentação de compostos clorados como demonstrado na Tabela 4-4. Para o controle do cloro, foi realizado o controle do catalizador CuCl_2 conforme redução das substâncias inorgânicas classe III (presença de Cu), e principalmente na redução do cloro disponível medido como substâncias cloradas inorgânicas (HCl) que foi reduzido em 98 % conforme demonstrado na Tabela 4-12 comparado ao primeiro teste de queima.

Esta redução do HCl ocorreu no lavador de gases, devido ao aumento do pH de trabalho do equipamento. O pH de trabalho no primeiro teste de queima era na faixa neutra a levemente alcalino (7 a 8,5), sendo trabalho durante este estudo na faixa de 9 a 10.

Os sais de cloreto também apresentam um papel importante na redução das dioxinas e furanos conforme citado por Mubeen et al (2017), frisando que a importância

do sal de cloreto na superfície das cinzas volantes e catalisado por metal de transição é maior do que a concentração de cloro na corrente gasosa.

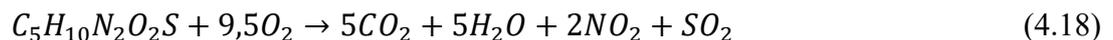
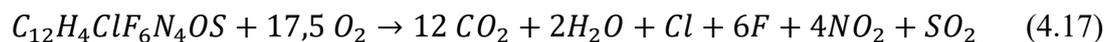
Desta forma o controle foi reduzir as substâncias inorgânicas classe III (Cu) e redução dos sítios de reação (cinzas volantes) por meio da redução do material particulado MP em 78%.

Para a redução do cloro gasoso e o cloro na forma de HCl, foi importante manter a alcalinidade do lavador de gases para reduzir a reação de Deacon apresentada na Equação 4.16. Os autores Wang (2016) e Yang (2015) citam a reação de Deacon com um importante papel na síntese De Novo das dioxinas e furanos. O pH na faixa fortemente alcalina promove melhor a neutralização dos gases de cloro e do HCl formado.



Um dos controles importantes da síntese de dioxinas e furanos é o controle dos catalizadores, desta forma Zhang (2006) e Liu et al (2015) cita a importância de injeção de compostos sulfurados na alimentação dos resíduos, na tentativa de inibir a formação das dioxinas e furanos por meio do processo de conversão dos catalizadores metálicos em formas de sulfatos (oxidação) e sulfetos (redução).

Para aplicar este controle teve que ser realizado o balanço de massa da reação de combustão dos resíduos, devido a emissão de SO_x que é um importante parâmetro monitorado nas medições isocinéticas. A Equação 4.17 e 4.18 apresenta de forma sucinta o balanço da reação de combustão do Fipronil (C₁₂H₄ClF₆N₄OS) e do Metomil (C₅H₁₀N₂O₂S) que foram utilizados como base de enxofre na queima dos resíduos selecionados.



Para o balanço desta equação de combustão foi considerado a combustão completa assim como a oxidação completa dos grupos halogenados (S e N). Para o balanço foi considerado ainda que o Cl e F somente serão convertidos a cloreto de hidrogênio e fluoreto de hidrogênio no lavador de gases.

Conforme descrito na etapa de controle GCP, o balanço de massa do Fipronil é importante para limitar a liberação de Cl que participa do processo descrito como na reação de Deacon e síntese De Novo. Desta forma a alimentação do Metomil foi preferida em detrimento da alimentação do Fipronil.

O resultado obtido deste controle foi o aumento da emissão de SO_x de 2,03 mg/Nm³ do primeiro teste de queima para 11,88 mg/Nm³ para o teste de queima estudado, um aumento de 65% da emissã, porém ainda bastante inferior ao limite estabelecido na legislação ambiental de 280 mg/Nm³ que representa 4% da emissão limitante.

Com a aplicação de todos estes controles, incluindo o controle de alimentação de ativos químicos assim como os precursores, os metais catalizadores, os controles de combustão a relação de ar/combustível e por fim os controles no lavador de gás que impulsionou a redução de emissões como material particulado (MP), cloreto de hidrogênio (HCl) e substâncias inorgânicas classe III, as dioxinas e furanos apresentaram redução superior a 99%, valor encontrado por diversos autores e revisado por Murkherjee (2016), Kirkok (2020) e Verma (2021).

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo foi abordado as conclusões obtidas dos resultados e das discussões, sendo comparado com os objetivos iniciais estabelecidos.

1. Primeiramente este trabalho atingiu o objetivo geral proposto, que era reduzir as emissões atmosféricas perante o aumento da capacidade de tratamento de resíduos perigosos. Conforme demonstrado mesmo o equipamento sofrendo este aumento de 480 kg/h para 970 kg/h foi possível reduzir a quantidade de sete emissões de um total de nove, uma redução de 78% das emissões totais medidas.

2. Foi possível determinar que as reduções foram expressivas, todas acima de 40% de redução, o que traz um impacto ambiental positivo para o empreendimento principalmente nas atuais condições climáticas.

3. Uma consideração importante na redução das emissões atmosféricas é analisando o principal poluente da incineração que é a formação e emissão de Dioxinas e Furanos, que apresentou redução superior a 99%, sendo a maior redução das emissões medidas.

4. Outro objetivo atendido foi a obtenção da licença de ampliação, apresentando a eficiência de destruição e remoção EDR acima dos 99,99% para o PCOP selecionado. Demonstrando que mesmo com algumas divergências de valores das reações de combustão com o medido pelo equipamento portátil a metodologia para controle de entrada de elementos químicos no incinerador e o ensaio do *blend* é fundamental para obter os resultados esperados.

5. Pode ser concluído ainda que com a realização dos balanços elementares para o incinerador é possível estabelecer um controle maior do processo de combustão e por consequência o controle maior das emissões. Que tem o ganho ambiental a sua diretriz principal, seguido do controle das reações de combustão e controle operacional com uso de equipamento portátil de medição.

5.1. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção será abordado as perspectivas para trabalhos futuros sobre este tema, as dificuldades encontradas e ainda os trabalhos que podem complementar este estudo.

1. Alguns dos pontos de maior dificuldade deste trabalho consiste na determinação da composição química real dos resíduos preparados no *blend*, sendo

utilizado aproximações e estimativas da composição de acordo com sítios eletrônicos e FISPQs. Uma correta determinação na composição química real dos resíduos como análises química de laboratório é fundamental para melhor aplicação deste método. O custo das análises e alta variabilidade dos resíduos são os pontos a serem superados para a execução desta etapa.

2. Outra melhoria seria determinar os valores cinéticos das reações de combustão como a energia de ativação, a energia de combustão, os calores padrões e a formação detalhada dos compostos. Estes valores cinéticos poderiam ser obtidos em análises de termogravimetria como a TGA ou TG, otimizando assim a precisão da metodologia na seleção de *blends* para a incineração assim como para a determinação do balanço de energia para o equipamento.

3. Outra consideração de extrema importância que pode ter impactado nos resultados do parâmetro que não sofreu redução e do erro de medição do SO_x, é o estudo do lavador de gases. Nesta metodologia foi utilizado as eficiências previamente determinadas na instalação do equipamento. Desta forma um estudo futuro no sistema lavador de gases pode apresentar novos valores de eficiência e solucionar o problema das emissões que ainda não foram reduzidas, lançando mão para isso um estudo detalhado dos fenômenos de transporte que ocorrem no sistema lavador de gases.

4. Para melhor ganho ambiental um estudo de dispersão atmosférica pode ainda ser realizado, determinando a dispersão destas emissões, pontos de concentração e estratégias ambientais voltadas para estes locais. Para este estudo pode ser utilizado o método gaussiano realizando modelagem matemática da dispersão e meteorológica com simulações a exemplo do software da EPA AERMOD/AERMET. Pode ainda ser utilizado uma alternativa, utilizando um método euleriano realizando a modelagem da fluidodinâmica da dispersão conhecida como (CFD) ou modelagem fluidodinâmica computacional, a exemplo do software ANSYS. Esta abordagem pode ainda ser comparativa entre ambos os modelos, com o objetivo de ganho ambiental na maior precisão do estudo da dispersão das emissões atmosféricas.

REFERÊNCIAS

ALBERGUINI, Leny Borghesan A.; SILVA, Luís Carlos da; REZENDE, Maria Olímpia de Oliveira. **Tratamento de resíduos químicos**: Guia prático para a solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior. São Carlos: Rima, 2005. 98 p.

ALTARAWNEH, Mohammendnoor. DLUGOGORSKI, Bogdan Z., KENNEDY, Eric M., MACKIE, John C. Mechanisms for Formation, Chlorination, Dechlorination and Destruction of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v.35, p 245-274, jun 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128508000816?via%3Dihub>. Acesso em: 25/01/2024.

ALTWICKER, E., MILLIGAN, M. S. Dioxin Formation from Tetrachlorophenol Over Fly Ash Under Breakthrough Conditions. **OrganohalogenComp**, v.11, p 269-272. 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 77 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11175: Incineração de resíduos perigosos: padrão de desempenho**. Rio de Janeiro, 1990. 5 p.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química ambiental**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BARROS, Regina Mambeli. **Tratado sobre resíduos sólidos: Gestão, Uso e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 357 p.

BOLETIM da qualidade do ar. **FEAM**, 15 nov. 2023. Qualidade do ar. Disponível em: <http://www.feam.br/qualidade-do-ar/boletim-qualidade-do-ar>. Acesso em: 15/11/2023.

BORGES, Alessandro Paulo. **Relatório do teste de queima 2017**. Neotech Soluções Ambientais LTDA, 2017.

BRAGA, Benedito; HESPANHOL, Ivanildo; CONEJO, João G. Lotufo; MIERZWA, José Carlos; BARROS, Mario Thadeu L. de; SPENCER, Milton; PORTO, Monica; NUCCI, Nelson; JULIANO, Neusa; EIGER, Sérgio; **Introdução a Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental: **Guia Técnico Para o Monitoramento e Avaliação da Qualidade do Ar**. Brasília: MMA, 2020. 136 p. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/centrais-de-conteudo/mma-guia-tecnico-qualidade-do-ar-pdf>. Acesso: 15/11/2023.

BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Deliberação normativa nº217, de 06 de dezembro de 2017. Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, bem como os critérios locais a serem utilizados para a definição das modalidades de licenciamento ambiental de empreendimentos e atividade utilizadores de recursos ambientais no estado de Minas Gerais e dá outras providências. **Diário Executivo de Minas Gerais**. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=45558>. Acesso em: 16/10/2023.

BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Deliberação normativa nº187, de 16 de setembro de 2013. Estabelece condições e limites máximos de emissões de poluentes atmosféricos para fontes fixas e dá outras providências. **Diário Executivo de Minas Gerais**. Disponível em: <https://sistemas.meioambiente.mg.gov.br/reunioes/uploads/EgBvHJfUB-NDUYjoIu3AAIs4VrjnsGMQ.pdf>. Acesso em: 15/11/2023.

BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Deliberação normativa nº74, de 09 de setembro de 2004. Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividade modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análises de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências. **Diário Executivo de Minas Gerais**. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=37095>. Acesso em: 15/11/2023.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**. Disponível em: https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603. Acesso em: 15/11/2023.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. **Diário Oficial da União**. Disponível em: <http://www.ipaam.am.gov.br/wp-content/uploads/2021/01/Conama-316-02-Tratamento-T%C3%A9rmico-de-Res%C3%ADduos.pdf>. Acesso em: 10/10/2023.

BRASIL. Governador do estado de minas gerais. Decreto n° 45181, de 25 de setembro de 2009. Regulamenta a lei n° 18031 de 12 de janeiro de 2009. **Assembleia legislativa de Minas Gerais**. Disponível em: <https://www.almg.gov.br/legislacao-mineira/texto/DEC/45181/2009/?cons=1>. Acesso em: 16/10/2023.

BRASIL. Governador do estado de minas gerais. Lei Estadual n° 18031, de 12 de janeiro de 2009. Dispõe sobre a política estadual de resíduos sólidos. **Assembleia legislativa de Minas Gerais**. Disponível em: <https://www.almg.gov.br/legislacao-mineira/texto/LEI/18031/2009/?cons=1>. Acesso em: 16/10/2023.

BRASIL. Presidência da república. Lei n° 12305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 10/10/2023.

BRASIL. Presidência da república. Lei n° 6938, de 31 de agosto de 1981. Institui a Política Nacional de Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/16938.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%206.938%2C%20DE%2031%20DE%20AGOSTO%20DE%201981&text=Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional,aplica%C3%A7%C3%A3o%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%A2ncias. Acesso em: 12/10/2023.

BRASIL. Presidência da república. Norma regulamentadora n°25, portaria SIT n° 3.994, de 05 de dezembro de 2022. Estabelece os requisitos de segurança e saúde no trabalho para o gerenciamento de resíduos industriais. **Diário Oficial da União**. Disponível em: <https://www.gov.br/trabalho-e-emprego/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/conselhos-e-orgaos-colegiados/comissao-tripartite-partitaria-permanente/arquivos/normas-regulamentadoras/nr-25-atualizada-2022-1.pdf>. Acesso em: 13/10/2023.

CALIJURI, Maria do Carmo (coord); CUNHA, Davi Gasparini Fernandes (coord.). **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. 789 p.

CARDOZO, Barbara Cristina; MANNARINO, Camille Ferreira; FERREIRA, João Alberto. Análise do monitoramento ambiental da incineração de resíduos sólidos urbanos na Europa e a necessidade de alterações na legislação brasileira. **Revista engenharia sanitária ambiental**, Rio de Janeiro, v.26 n.1, p 123-131, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/v88qtgPDK8hwLkJnmgtYg9K/?format=pdf>. Acesso em: 18/10/2023.

CARSON, Rachel. **Primavera Silenciosa**. São Paulo: Editora Gaia, 2015. 328 p.

CARVALHO JÚNIOR, João Andrade de; LACAVA, Pedro Teixeira. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 135 p.

CASTILHO, André. A necessária perspectiva de emissões de gases de efeito estufa atribuídas a resíduos sólidos. **Valor Globo**, São Paulo, 10 out. 2023. Econômico ESG. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/esg/artigo/a-necessaria-perspectiva-de-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-atribuidas-a-residuos-solidos.ghtml>. Acesso em: 13/10/2023.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf>. Acesso em: 15/11/2023.

CHANG, N. B.; DAVILA, E. Municipal solid waste characterizations and management strategies for the lower Rio Grande Valley, Texas. **Waste Management & Research: The journal for a sustainable circular economy**, v.28 n.3, p 776-794, 2008. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/toc/wmra/28/3>. Acesso em: 17/10/2023.

COSTA, Maria Angélica Martins. **Amostragem de Partículas Dispersas em Correntes Gasosas Confinadas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1998. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3723/1/000088781.pdf>. Acesso em: 05/11/2023.

DECLARAÇÃO de movimentação de resíduos. **DMR 1º Semestre 2022**. Neotech Soluções Ambientais LTDA, 2022.

DECLARAÇÃO de movimentação de resíduos. **DMR 2º Semestre 2022**. Neotech Soluções Ambientais LTDA, 2022.

DEMPSEY, Cleyde R.; OPPELT, E. Timothy; **Incineração de resíduos perigosos: Uma revisão crítica**. São Paulo: A&WMA – Seção Brasil, 1999. 78 p.

DERISIO, José Carlos. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 4. Ed. São Paulo: Oficina de textos, 2012. 228p.

DICKSON, L.C., LENOIR, D., HUTZINGER, O. Quantitative Comparison of De Novo and Precursor of Polychlorinated Dibenzop-dioxins Under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions. **Environmental & Science Technology**, v.26, p 1822-1828, sep 1992. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00033a017>. Acesso em: 18/02/2024.

ESMANHOTO, Eliseu. **Desenvolvimento de sistema de amostragem isocinética com análise quantitativa de material particulado em dutos e chaminés de fontes estacionárias**. 2010. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/bitstream/handle/1884/25508/Dissertacao%20Eliseu%20Esmanhoto_2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 10/10/2023.

FELDER, Richard M.; ROUSSEAU, Ronald W.; **Princípios elementares dos processos químicos**. 3 Ed. [Reimpr]. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 579 p.

FIGUEIREDO, Nayara. Setor de agrotóxicos do Brasil, antecipa negócios para garantir insumos de 22/23. **CNN Brasil**, 10 mai. 2022. Economia. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/economia/setor-de-agrotoxicos-do-brasil-antecipa-negocios-para-garantir-insumos-de-22-23/>. Acesso em: 16/10/2023.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022. 877 p.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce. **Princípio das operações unitárias**. 2 Ed. [Reimpr]. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 670 p.

FREIRE, Renato Sanche; PELEGRINI, Ronaldo; KUBOTA, Lauro T.; ZAMORA, Patrício Peralta. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, São Paulo, v.23 n.4, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/D9BYtFL43V6hzdmHX8FkmGz/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 14/10/2023.

FRONDIZI, Isaura Maria de Rezende Lopes. **O mecanismo de desenvolvimento limpo: guia de orientação**. Rio de Janeiro: Imperial novo milênio, 2009. 131 p. Disponível em: <https://repositorio.mcti.gov.br/handle/mctic/5237>. Acesso em: 11/10/2023.

GALDINO, Alana Marielle Rodrigues. **Introdução ao estudo da poluição dos ecossistemas**. Curitiba: InterSaberes, 2015. 279 p.

GONÇALVES, Cecília Korber. **Pirólise e combustão de resíduos plásticos**. 2007. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-09012008-122306/publico/dissertacao_Cecilia_K_Goncalves.pdf. Acesso em: 11/09/2023.

GONÇALVES, Marilson Alves; TANAKA, Ana Karolina; AMENDOMAR, André de Azevedo. A Destinação Final dos Resíduos Sólidos Urbanos: Alternativas para a cidade de São Paulo através de casos de sucesso. **Future Studies Reseach Journal: Trends and Strategies**, São Paulo, v. 5 n.1, p 96-129, jan./jun. 2013. Disponível em: <https://future.emnuvens.com.br/FSRJ/article/view/112/210>. Acesso em: 02/10/2023.

GUILHERME, Adriana Hoerner Lopez. **Estudo das reações durante a incineração de resíduos químicos: aspectos cinéticos e termodinâmico**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/32199>. Acesso em: 05/09/2023.

GULLETT, Brian K., BRUCE, Kevin R., BEACH, Laura O., DRAGO, Ann M. Mechanistic Steps in the Productions of PCDD and PCDF During Waste Combustion. **Chemosphere**, v.25, p 1387-1392, nov 1992. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004565359290158N>. Acesso em: 18/02/2024.

HUANG, H., BUEKENS, A. On the Mechanism of Dioxins Formation in Combustion Processes. **Chemosphere**, v.31, p 4099-4117, nov 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0045653595800119>. Acesso em: 19/02/2024.

KIRKOK, Samuel.K.; KIBET, Joshua.K.; KINYANJUI, Thomas.K.; OKANGA, Francis, I. A review of persistente organic pollutants: dioxins, furans, and their associated nitrogenated analogues. **SN Applied Sciences**, v.2, sep 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-020-03551-y>. Acesso em: 19/02/2024.

KUZUHARA, S., SATO, H., KASAI, E., NAKAMURA, T. Influence of Metallic Chlorides on the Formation of PCDD/Fs During Low-Temperature Oxidation of Carbon. **Environmental & Science Technology**, v.37, p 2431-2435, apr 2003. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034041h>. Acesso em: 19/02/2024.

LADEIRA, Ana Claudia Queiroz. Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v.61 n.3, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rem/a/h9dgyVdXzLt5PL8dQwQFd4q/>. Acesso em: 12/10/2023.

LEME, Marcio M. V.; VENTURINI, Osvaldo J.; LOPES, Bruno M.; LORA, Electo E. S.; SILVA, Cláudio H. F. da; ROCHA, Mateus H. **Recuperação energética de resíduos sólidos urbanos no Brasil: Abordagem econômica e ambiental.** ANEEL, 2011. Disponível em: <https://www.cgti.org.br/publicacoes/wp-content/uploads/2016/03/Recuperacao-energetica-de-Residuos-Solidos-Urbanos-no-Brasil-abordagem-economica-e-ambiental..pdf>. Acesso em: 18/10/2023.

LIU, Xiaolong; WANG, Jian; WANG, Xue; ZHU, Tingyu. Simultaneous Removal of PCDD/Fs and NO_x from the Flue Gas of a Municipal Solid Waste Incinerator With a Pilot Plant. **Chemosphere**, v.133, p 90-96, aug 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653515003008>. Acesso em: 19/02/2024.

LIXO de brasileiros em 2022 equivale a 85 milhões de carros populares. **EXAME**, 22 fev. 2023. Ciência. Disponível em: <https://exame.com/ciencia/lixo-de-brasileiros-em-2022-equivale-a-85-milhoes-de-carros-populares/>. Acesso em: 13/10/2023.

LUJIK, R., AKKERMAN, D.M., SLOT, P., OLIE, K., KAPTEIJN, F. Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon. **Environmental Science & Technology**, v.2, p 312-321, feb 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00051a019>. Acesso em: 19/02/2024.

MACHADO, Camila Frankenfeld. **Incineração: uma análise do tratamento térmico dos resíduos sólidos urbanos de Bauru/SP.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/17800/1/monopoli10013010.pdf>. Acesso em: 18/10/2023,

MACHADO, Paulo Affonso Leme. Princípios da política nacional de resíduos sólidos. **Revista do tribunal regional federal da 1ª região**, Distrito Federal, v.24 n.7, jul.2012. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/16037203.pdf>. Acesso: 18/10/2023.

MACHADO, Paulo Afonso Leme. **Direito ambiental brasileiro.** 23. Ed. São Paulo: Editora JusPODIVM, 2023. 1280 p.

MANUAL do usuário. **ECIL Chemist 606**, 2017.

MISSIAGIA, Rita Rutigliano. **Gestão de Resíduos Sólidos Industriais: Caso Spring Carrier**. 2002. Dissertação (Mestrado em Administração) – Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28692/000371738.pdf?seq>. Acesso em: 10/10/2023.

MOTA, Hermílon Miranda. **Legislação e licenciamento ambiental no Brasil: Arena dos jogos e interesses difusos**. Uberlândia: Editora Assis, 2010. 119 p.

MUBEEN, Ishrat; BUEKENS, Alfons; CHEN, Zhiliang; LU, Shengyong; YAN, Jianhua; De Novo Formation of Dioxins from Milled Model Fly Ash. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p 19031-19043, jun 2017.

MURKHERJEE, A.; DEBNATH, B.; GHOSH, Sadhan Kumar. A Review on Technologies of Removal of Dioxins and Furans from Incinerator Flue Gas. **Procedia Environmental Sciences**, v.35, p 528-540, aug 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029616301268>. Acesso em: 18/02/2024.

NAIKWADI, K.P., ALBRECHT, I. D., KARASEK, F.W. Mechanism of Formation of PCDD/PCDF in Industrial Waste Incineration and Method of Prevention of their Formation. **Chemosphere**, v.27, p 335-342, aug 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0045653593903102>. Acesso em: 19/02/2024.

NORMA TÉCNICA CETESB. **L9221: Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação dos pontos de amostragem: procedimento**. São Paulo, 1990. 7 p.

O PROCESSO de destinação de embalagens vazias de defensivos agrícolas: O sistema campo limpo. **Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias: INPEV**, 2014. Disponível em: <https://www.inpev.org.br/downloads/apresentacao-institucional/instituto-nacional-de-processamento-de-embalagens-vazias.pdf>. Acesso em: 10/08/2023.

OLIVEIRA, Martim Francisco de; COSTA, Letícia Magalhães da; A indústria de defensivos agrícolas. **BNDES SETORIAL: Biblioteca digital**, Rio de Janeiro, v.35, p 233-276, mar. 2012. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1513/1/A%20set.35_A%20ind%C3%BAstria%20de%20defensivos%20agr%C3%ADcolas_P.pdf. Acesso em: 15/10/2023.

PASCHOAL, Adilson Dias. **Pragas, agrotóxicos e a crise ambiente: problemas e soluções**. São Paulo: Expressão popular, 2019. 184 p.

PEREIRA, José Almir Rodrigues. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Centro tecnológico da Universidade Federal do Pará, 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Jose-Almir-Pereira/publication/228719448_Geracao_de_residuos_industriais_e_controle_ambiental/links/53d7e6430cf2e38c632dec0b/Geracao-de-residuos-industriais-e-controle-ambiental.pdf. Acesso em: 13/10/2023.

PLANO de controle de emissões atmosféricas de Minas Gerais: PCEA/MG. **FEAM**, 05 jun. 2023. Qualidade do ar. Disponível em: <http://www.feam.br/qualidade-do-ar/-plano-de-controle-de-emissoes-atmosfericas-pceamg>. Acesso em: 15/11/2023.

PUBCHEM. **Explore Chemistry**. NIH: National Library of Medicine, 2023. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso: 15/10/2023.

QUALIDADE do ar: Poluentes. **CETESB**, 2023. Ar. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 14/11/2023.

RELATÓRIO analítico teste de queima. **Neotech Soluções Ambientais LTDA**, 2021.

REYNOLDS, Joseph; DUPONT, Ryan; THEODORE, Louis. **Hazardous waste incineration calculation: Problems and software**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 249 p.

RIBEIRO NETO, João Batista M.; TAVARES, José da Cunha; HOFFMAN, Silvana Carvalho. **Sistemas de gestão integrados: Qualidade, meio ambiente, responsabilidade social, segurança e saúde no trabalho**. 4. Ed. São Paulo: Editora Senac, 2013. 391 p.

ROVERE, Emilio Lèbre La; D'Avignon, Alexandre; PIERRE, Carla Valdetaro; KLIGERMAN, Débora Cynamon; SILVA, Heliana Vilela de Oliveira; BARATA, Martha Macedo de Lima; MALHEIROS, Telma Maria Marques. **Manual de Auditoria Ambiental**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Qualitymark editora, 2014. 152 p.

RUSSO, Mário Augusto Tavares. **Tratamento de resíduos sólidos**. Universidade de Coimbra, Faculdade de ciências e tecnologia, 2003. Disponível em: <http://homepage.ufp.pt/madinis/RSol/Web/TARS.pdf>. Acesso em: 14/11/2023.

SAARIKOSKI, Sanna. SILLANPÄÄ, Markus. SOFIEV, Mikhail. TIMONEN, Hilikka. SAARNIO, Karri. TEINILÄ, Kimmo. KARPPINEN, Ari. KUKKONEN, Jaakko. HILAMO, Risto. Chemical Composition of Aerosols During a Major Biomass Burning Episode Over Northern Europe in Spring 2006: Experimental and Modelling Assessments. **Atmospheric Environment**, v.41, p 3577-3589, jun 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231007000465?via%3Dihub>. Acesso em: 18/02/2024.

SILVA, Carlos E da. **Incineração**. Santa Maria: Universidade de Santa Maria, 2023. 57 diapositivos, color.

SILVA, Pablo Giannini. **Relatório do teste de queima 2021**. Neotech Soluções Ambientais LTDA, 2021.

SINIR, Sistema nacional de informações sobre a gestão de resíduos sólidos. **Relatório nacional de resíduos sólidos SINIR 2019/2020**. Disponível em: <https://sinir.gov.br/relatorios/inventario-nacional/>. Acesso em: 13/10/2023.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. Ed. [Reimpr]. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 626 p.

SUZUKI, K., KASAI, E., AONO, T., YAMAZAKI, H., KAWAMOTO, K. De Novo Formation Characteristics of Dioxins in the Dry Zone of an Iron Ore Sintering Bed. **Chemosphere**, v.54, p 97- 104, jan 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653503007082?via%3Dihub>. Acesso em: 18/02/2024.

SOUSA, Ângela Saionara Pereira; SALES JÚNIOR, Rui; NEGREIROS, Andreia Mitsa Paiva; OLIVEIRA, Teliane Sousa. Recolhimento de embalagens vazias de agrotóxicos no Rio Grande do Norte de 2006 a 2014. **Revista Verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável**, Rio Grande do Norte, v.10 n.5, p 01-04, dez. 2015. Disponível em: <https://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/view/3890/3493>. Acesso em 16/10/2023.

SPADOTTO, Claudio A. (editor técnico); RIBEIRO, Wagner C (editor técnico). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. São Paulo: FEPAF, 2006. 319 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/15288/gestao-de-residuos-na-agricultura-e-agroindustria>. Acesso em: 10/10/2023.

TORLONI, Mauricio; VIEIRA, Antonio Vladimir. **Manual de proteção respiratória**. São Paulo: 2019. 518 p.

TUPPURAINEN, K., ASIKAINEN, A., RUOKOJÄRVI, P., RUUSKANEN, J. Perspectives on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans During Municipal Solid Waste (MSW) Incineration and Other Combustion Processes. **Accounts of Chemical Research**, v.36, p 652-658, 2003. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar020104+>. Acesso em: 18/02/2024.

URNS, Stephen R. **Introdução a combustão: conceitos e aplicações**. 3. Ed. Porto Alegre: AMGH editora LTDA, 2013. 424 p.

VALLE, Cyro Eyer do. **Qualidade Ambiental: ISO 14.000**. 12. Ed. São Paulo: Editora Senac, 2019. 208 p.

VERMA, Sandeep Kumar; SINGH, N.B.; TRIPATHI, C.N. A Review of Modern Technologies for Reduction of Dioxins and Furans from Flue Gas Emissions of Biomedical Waste Incinerator in Indian Perspective. **Asian Journal of Microbiological, Biotechnology & Environmental Sciences**, v.4, Fev 2022. Disponível em: <http://www.envirobiotechjournals.com/PR/vol41issue2/Poll%20Res-45.pdf>. Acesso em: 18/02/2024.

VIEIRA, Marcelo Pestana. **Fundamentos de incineração**. São Paulo: Editora Gregory, 2012. 200 p.

YANG, Jie; YAN, Mi; LI, Xiaodong; LU, Shengyong; CHEN, Tong; YAN, Jianhua, Yan; OLIE, Kees; BUENKENS, Alfons. Formation of Dioxins on NiO and NiCl₂ at Different Oxygen Concentrations. **Chemosphere**, v.133, p 97-102, aug 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653515003215>. Acesso em: 19/02/2024.

ZANFOR. **Manual de operação: Incinerador câmara fixa e lavador de gases 470 kg/h**. São Paulo, 2017. 8 p.

ZHANG, Tingting. HUANG, Jun. DENG, Shubo. YU, Gang. Influence of Pesticides Contaminations on the Emission of PCDD/PCDF to the Land From Open Burning of Corn Straws. **Environmental Pollution**, v. 159, p 1744-1748, jun 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653503007082?via%3Dihub>. Acesso em: 19/02/2024.

ZHANG, J., YAN, J.H., CHEN, T., LI, X.D., LU, S.Y., NI, M.J., CEN, K.F. Evaluation of PCDD/Fs Emission from Fluidized Bed Incinerators Cofiring MSW with Coal in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p 47-51, jul 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405008009>. Acesso em: 18/02/2024.

ZONATTI, Welton Fernando. **Geração de resíduos sólidos da indústria brasileira têxtil e de confecção: materiais e processos para reuso e reciclagem**. 2016. Tese (Doutorado em ciências) – Escola de artes, ciências e humanidades, Universidade de São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/100/100136/tde-26042016-192347/publico/CorrigidaWeltonZonatti.pdf>. Acesso em: 18/10/2023.

APENDICE A – Inventário de resíduos.

O inventário de resíduos planilhados com a ferramenta Microsoft Excel, contendo as colunas de contaminantes ou ativos químicos, fórmula química molecular, peso molecular do ativo e peso molecular dos elementos de interesse. Foi grifado em negrito os valores diferentes de 0, para sinalizar qual o elemento está presente na composição, conforme apresentado na Tabela A-1.

Tabela A- 1– Inventário de ativos químicos para incineração.

Contaminantes	Fórmula química	Peso molecular	Peso de Nitrogênio	Peso de Cloro	Peso de Enxofre	Peso de Fósforo	Peso de Flúor	Peso de Manganês
Ácido benzenossulfônico	C ₆ H ₆ O ₃ S	158,176	0,000	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Álcool Cetosteárilico	C ₃₄ H ₇₂ O ₂	512,948	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Alfa cipermetrina	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₃	416,304	14,007	70,906	0,000	0,000	0,000	0,000
Ametrina	C ₉ H ₁₇ N ₃ S	227,335	70,035	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,668	70,035	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Azoxistrobina	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,394	42,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benoxacor	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₂	288,134	14,007	70,906	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzovindiflupir	C ₁₈ H ₁₅ Cl ₂ F ₂ N ₃ O	398,240	42,021	70,906	0,000	0,000	37,996	0,000
Bifentrina	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422,874	0,000	35,453	0,000	0,000	56,994	0,000
Cadusafós	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	270,396	0,000	0,000	64,130	30,974	0,000	0,000
Carbendazim	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,190	42,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Carbosulfano	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	380,552	28,014	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Carfentrazona etílica	C ₁₅ H ₁₄ ClF ₃ N ₃ O ₃	376,742	42,021	35,453	0,000	0,000	56,994	0,000
Ciantraniliprole	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₆ O ₂	473,718	84,042	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Clomazona	C ₁₂ H ₁₄ ClN ₂ O ₂	239,702	14,007	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Cloreto de mepiquate	C ₇ H ₁₆ ClN	149,665	14,007	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Clortalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	265,914	28,014	141,812	0,000	0,000	0,000	0,000
Clotianidina	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	249,681	70,035	35,453	32,065	0,000	0,000	0,000
Cresoxin metílico	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₄	313,353	14,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenzoato de propileno glicol	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	284,311	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Difenoconazol	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406,269	42,021	70,906	0,000	0,000	0,000	0,000
Dimetoato	C ₅ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	229,259	14,007	0,000	64,130	30,974	0,000	0,000
Dimetomorfe	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₂ O ₄	387,863	14,007	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Dinotefuran	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	202,214	56,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dióxido de silício	SiO ₂	60,084	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Diuram	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,098	28,014	70,906	0,000	0,000	0,000	0,000
Dodecil benzeno sulfonato de cálcio	C ₃₆ H ₅₈ CaO ₆ S ₂	691,062	0,000	0,000	61,130	0,000	0,000	0,000
Sulfato de estreptomicina	C ₄₂ H ₈₄ N ₁₄ O ₃₆ S ₃	1457,391	196,098	0,000	96,195	0,000	0,000	0,000
Etano 1,2Diol	C ₄ H ₁₂ O ₃	108,137	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Etefom	C ₂ H ₆ ClO ₃ P	144,494	0,000	35,453	0,000	30,974	0,000	0,000
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,068	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fenoxaprop - P Etilico	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₂ O ₅	361,781	14,007	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Fipronil	C ₁₂ H ₄ ClF ₆ N ₄ O ₅	401,697	56,028	35,453	32,065	0,000	113,988	0,000
Gama butirrolactona	C ₄ H ₆ O ₂	86,090	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Gama cialotrina	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ N ₃ O ₃	449,856	14,007	35,453	0,000	0,000	56,994	0,000
Glifosato	C ₃ H ₈ N ₃ O ₅ P	169,073	14,007	0,000	0,000	30,974	0,000	0,000
Hexazinona	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252,318	56,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hidroxitolueno butilado	C ₁₅ H ₂₄ O	220,356	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Imidacloprido	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,665	70,035	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Lambda Cialotrina	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ N ₃ O ₃	449,856	14,007	35,453	0,000	0,000	56,994	0,000
Malationa	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330,360	0,000	0,000	64,130	30,974	0,000	0,000
Mancozebe	C ₄₀ H ₆₀ Mn ₉ N ₂₀ S ₄₀ Zn	2663,511	284,140	0,000	1282,600	0,000	0,000	494,442
Metomil	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162,212	28,014	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Nicossulfuron	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	410,410	84,042	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Nitrato de magnésio	Mg(NO ₃) ₂	148,313	28,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Picloram	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	241,461	28,014	106,359	0,000	0,000	0,000	0,000
Picoxistrobina	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	367,323	14,007	0,000	0,000	0,000	56,994	0,000
Propiconazol	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342,226	42,021	70,906	0,000	0,000	0,000	0,000
Silicato de alumínio	Al ₂ O ₃ Si	162,045	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S- Metacloro	C ₁₅ H ₂₂ ClN ₂ O ₂	283,799	14,007	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Sulfato de cobre	CuSO ₄	159,607	0,000	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Sulfato de manganês	MnSO ₄ .H ₂ O	169,014	0,000	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Sulfato de uréia	C ₂ H ₁₀ N ₄ O ₆ S	218,189	56,028	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Sulfato de zinco	ZnSO ₄	161,470	0,000	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Sulfato ferroso	FeO ₄ S	151,906	0,000	0,000	32,065	0,000	0,000	0,000
Tebuconazol	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₃ O	307,825	42,021	35,453	0,000	0,000	0,000	0,000
Tiametoxan	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₃ O ₃ S	291,718	70,035	35,453	32,065	0,000	0,000	0,000
Tiodicarbe	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃	354,473	56,028	0,000	96,195	0,000	0,000	0,000
Tiofanato de metila	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	342,398	56,028	0,000	64,130	0,000	0,000	0,000

Fonte: Acervo do autor (2024).

Foi planilhado a fórmula molecular para facilitar a análise os componentes do resíduo que podem gerar emissões atmosféricas foram grifados com cores distintas.

Desta forma cloro foi grifado com cor verde, o nitrogênio com cor alaranjado, o flúor com cor azul, o enxofre com cor vermelho. O elemento fósforo também foi grifado com a cor roxo, devido a recomendação do fabricante do equipamento como elemento limitante para a incineração devido a danos que pode causar ao refratário.

Foi planilhado ainda o peso molecular de cada ativo químico. Para os elementos de interesse grifados que podem gerar possíveis emissões foram utilizados os pesos moleculares.

A próxima etapa foi realizar a multiplicação da quantidade molar de cada elemento presente no ativo multiplicando seu peso molecular. Desta forma fica fácil calcular o percentual de cada elemento no ativo selecionado.

APENDICE B – Pesagem das amostras de resíduos.

O primeiro resíduo realizado as pesagens foi a caixa grande para 12 bombonas. A pesagem ocorreu na Balança Ohaus Advance descrita no item 3. A Figura B-1 demonstra este modelo de resíduo. As bombonas foram removidas para a pesagem, e foram pesadas em outra etapa.

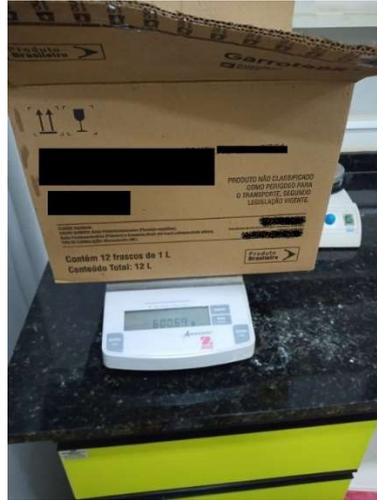


Figura B- 1 – Caixa para 12 bombonas de agrotóxico.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso da caixa limpa foi de 600 gramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de caixarias contaminadas, os resultados das pesagens estão disponíveis na Tabela B-1. A Figura B-2 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

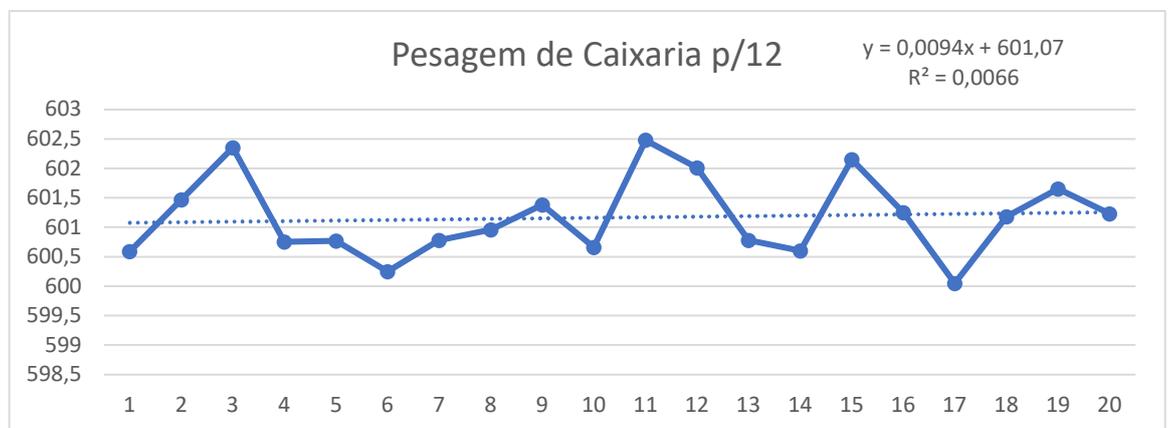


Figura B- 2 – Pesagem das caixarias para 12 bombonas.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 1 – Pesagem de caixarias de 12 bombonas.

Amostras de caixa para 12 bombonas	Peso em (g)
Peso 1	600,59
Peso 2	601,47
Peso 3	602,35
Peso 4	600,75
Peso 5	600,77
Peso 6	600,25
Peso 7	600,78
Peso 8	600,96
Peso 9	601,38
Peso 10	600,66
Peso 11	602,48
Peso 12	602,01
Peso 13	600,78
Peso 14	600,6
Peso 15	602,15
Peso 16	601,25
Peso 17	600,05
Peso 18	601,18
Peso 19	601,65
Peso 20	601,23

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) foi utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 1,167 gramas de contaminante ou 0,1945% para a caixa de 12 bombonas.

Após a pesagem da caixa para 12 bombonas, foi realizado a pesagem da caixa para 2 bombonas. A pesagem ocorreu na balança Ohaus Adventure, conforme descrita no item 3. A Figura B-3 demonstra esta pesagem.

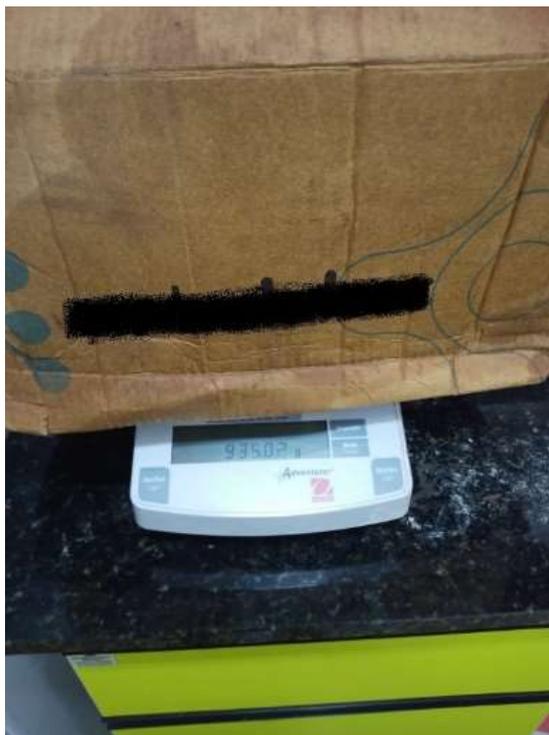


Figura B- 3 – Pesagem da caixa grande para 2 bombonas.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso da caixa limpa foi de 900 gramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de caixarias contaminadas, os resultados das pesagens estão disponíveis na Tabela B-2. A Figura B-4 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

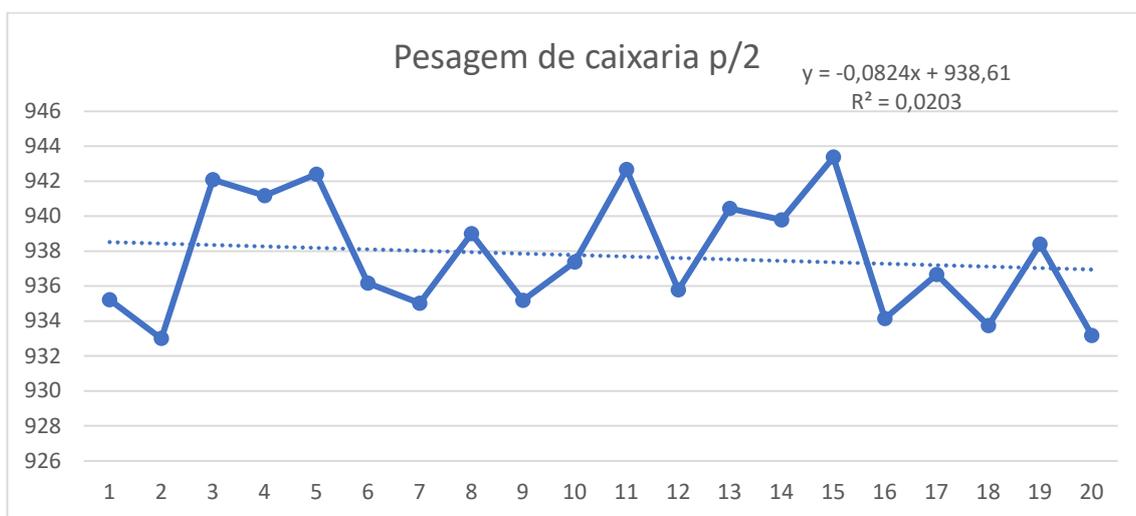


Figura B- 4 – Pesagem de caixa grande para até 2 bombonas.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 2 – Pesagem de caixa grande para até 2 bombonas.

Amostras de caixa para até 2 bombonas	Peso em (g)
Peso 1	935,22
Peso 2	933,01
Peso 3	942,09
Peso 4	941,18
Peso 5	942,4
Peso 6	936,18
Peso 7	935,02
Peso 8	939,01
Peso 9	935,18
Peso 10	937,37
Peso 11	942,67
Peso 12	935,78
Peso 13	940,44
Peso 14	939,79
Peso 15	943,38
Peso 16	934,14
Peso 17	936,66
Peso 18	933,74
Peso 19	938,4
Peso 20	933,18

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 37,742 gramas de contaminante ou 4,1936% para a caixa de até 2 bombonas.

Após a pesagem da caixa para 2 bombonas, foi realizado a pesagem da caixa para 4 bombonas. A pesagem ocorreu na balança Ohaus Adventure, conforme descrita no item 3. A Figura B-5 demonstra esta pesagem.



Figura B- 5 – Pesagem de caixa para 4 bombonas.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso da caixa limpa foi de 715 gramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de caixarias contaminadas, os resultados das pesagens estão disponíveis na tabela B-3. A Figura B-6 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

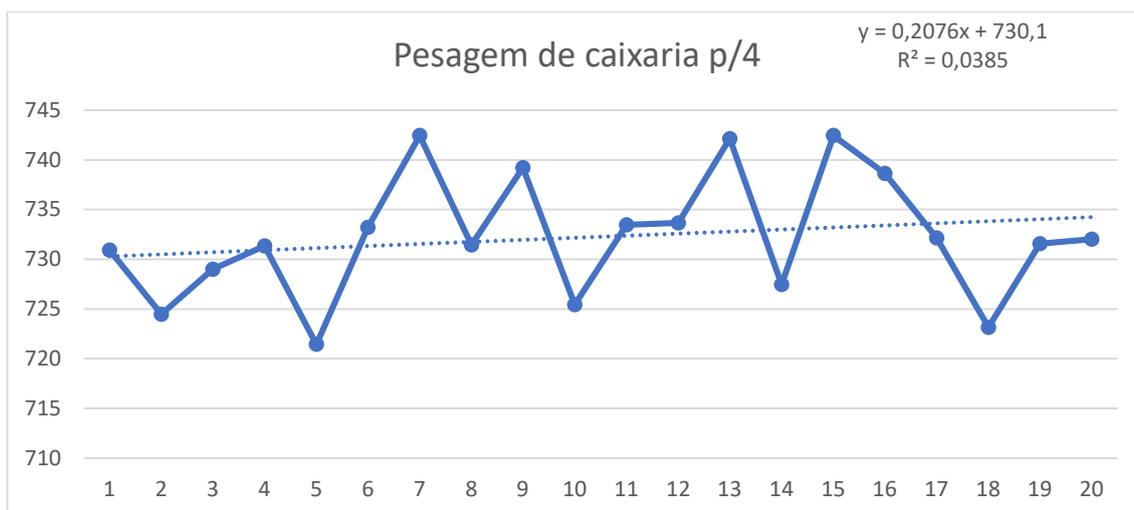


Figura B- 6 – Pesagem de caixaria para 4 bombonas.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 3 – Pesagem de caixa para 4 bombonas.

Amostras de caixa para até 4 bombonas	Peso em (g)
Peso 1	730,92
Peso 2	724,46
Peso 3	728,99
Peso 4	731,34
Peso 5	721,45
Peso 6	733,21
Peso 7	742,45
Peso 8	731,45
Peso 9	739,22
Peso 10	725,44
Peso 11	733,47
Peso 12	733,67
Peso 13	742,15
Peso 14	727,46
Peso 15	742,45
Peso 16	738,63
Peso 17	732,14
Peso 18	723,14
Peso 19	731,56
Peso 20	732,01

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 17,2805 gramas de contaminante ou 2,4168% para a caixa de 4 bombonas.

Após a pesagem da caixa para 4 bombonas, foi realizado a pesagem da bombona de 1 litro. A pesagem ocorreu na balança Ohaus Adventure, conforme descrita no item 3. A Figura B-7 demonstra esta pesagem.

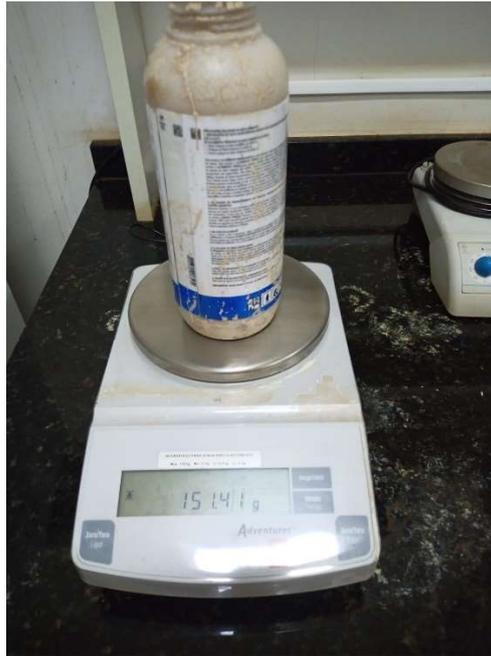


Figura B- 7 – Pesagem de bombonas de 1 litro.
 Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso da bombona limpa foi de 145 gramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de bombonas, apresentando uma variação alta dos valores, os resultados das pesagens estão disponíveis na Tabela B-4. A Figura B-8 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

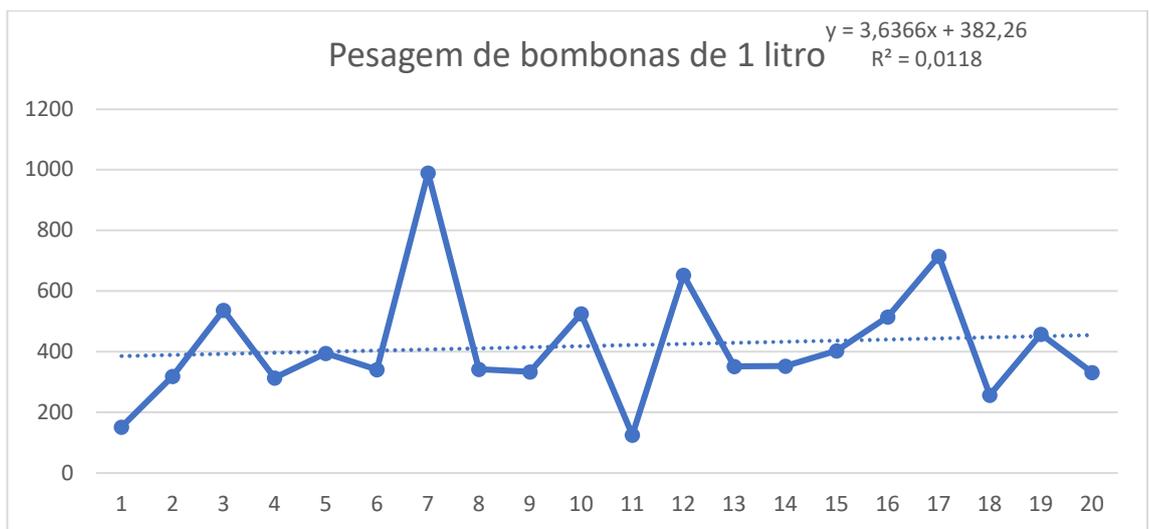


Figura B- 8 – Pesagem de bombonas de 1 litro.
 Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 4 – Pesagem de bombona de 1 litro.

Amostras de bombonas de 1 litro	Peso em (g)
Peso 1	151,41
Peso 2	318,52
Peso 3	537,15
Peso 4	314
Peso 5	394,85
Peso 6	340,97
Peso 7	989,7
Peso 8	341,74
Peso 9	333,65
Peso 10	525,03
Peso 11	125,44
Peso 12	652,43
Peso 13	351,5
Peso 14	352,44
Peso 15	403,36
Peso 16	515,05
Peso 17	714,38
Peso 18	257,26
Peso 19	458,25
Peso 20	331,74

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 275,4435 gramas de contaminante ou 189,961% para bombonas de 1 litro.

Após a pesagem das bombonas de 1 litro, foi realizado a pesagem da bombona de 5 litros. A pesagem ocorreu na balança Ohaus Adventure, conforme descrita no item 3. A Figura B-9 demonstra esta pesagem.

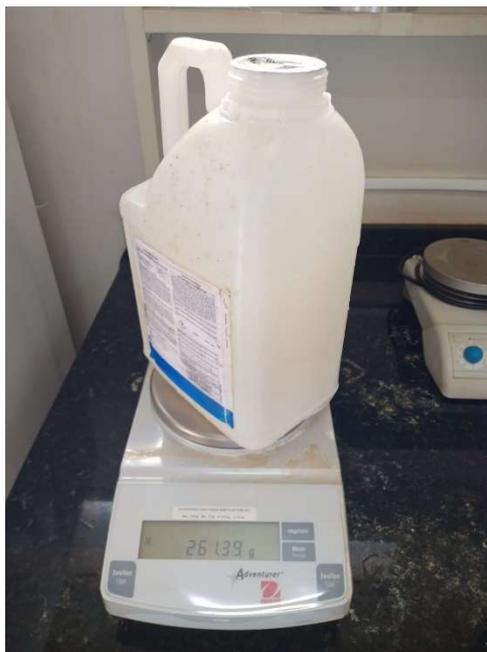


Figura B- 9 – Pesagem da bombona de 5 litros.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso da bombona limpa foi de 245 gramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de bombonas, os resultados das pesagens estão disponíveis na Tabela B-5. A Figura B-10 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .



Figura B- 10 – Pesagem de bombonas de 5 litros.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 5 – Pesagem das bombonas de 5 litros.

Amostras de bombonas de 5 litro	Peso em (g)
Peso 1	261,39
Peso 2	274,09
Peso 3	259,45
Peso 4	263,32
Peso 5	269,42
Peso 6	277,11
Peso 7	259,74
Peso 8	262,25
Peso 9	252,85
Peso 10	291,09
Peso 11	264,08
Peso 12	259,09
Peso 13	264,45
Peso 14	279,77
Peso 15	273,05
Peso 16	263,05
Peso 17	274,23
Peso 18	255,46
Peso 19	263,79
Peso 20	252,44

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 21,006 gramas de contaminante ou 8,5739% para bombonas de 5 litros.

Após a pesagem das bombonas de 5 litros, foi realizado a pesagem dos bigbag. A pesagem ocorreu na paleteira com balança, conforme descrita no item 3. A Figura B-11 demonstra esta pesagem.



Figura B- 11 – Pesagem de big bag contaminado.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso do *bigbag* limpo foi de 2 quilogramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de *bigbag*, os resultados das pesagens estão disponíveis na Tabela B-6. A Figura B-12 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

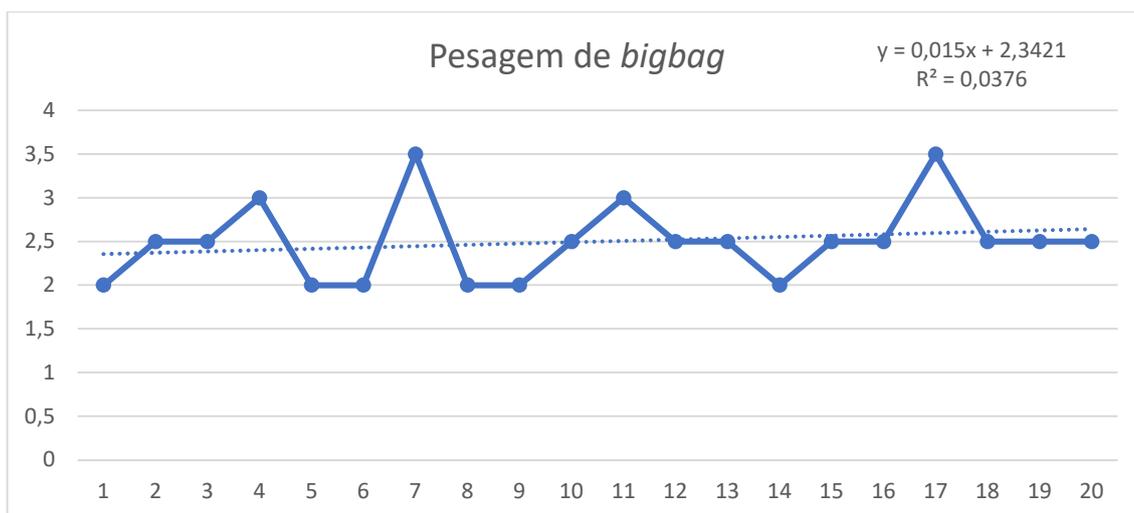


Figura B- 12 – Pesagem de *bigbag*.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 6 – Pesagem de *big bag*.

Amostras de big bag	Peso em (g)
Peso 1	2
Peso 2	2,5
Peso 3	2,5
Peso 4	3
Peso 5	2
Peso 6	2
Peso 7	3,5
Peso 8	2
Peso 9	2
Peso 10	2,5
Peso 11	3
Peso 12	2,5
Peso 13	2,5
Peso 14	2
Peso 15	2,5
Peso 16	2,5
Peso 17	3,5
Peso 18	2,5
Peso 19	2,5
Peso 20	2,5

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 500 gramas de contaminante ou 25% para bigbag.

Após a pesagem dos bigbag, foi realizado a pesagem dos paletes de madeira. A pesagem ocorreu na paleteira com balança, conforme descrita no item 3. A Figura B-13 demonstra esta pesagem.



Figura B- 13 – Pesagem de palete de madeira.
Fonte: Acervo do autor (2024).

O peso do palete limpo foi de 28 quilogramas, após esta pesagem foi realizada 20 pesagens de palete de madeira, os resultados das pesagens estão disponíveis na tabela B-7. A Figura B-14 apresenta o gráfico da pesagem, com a respectiva equação da reta e o R^2 .

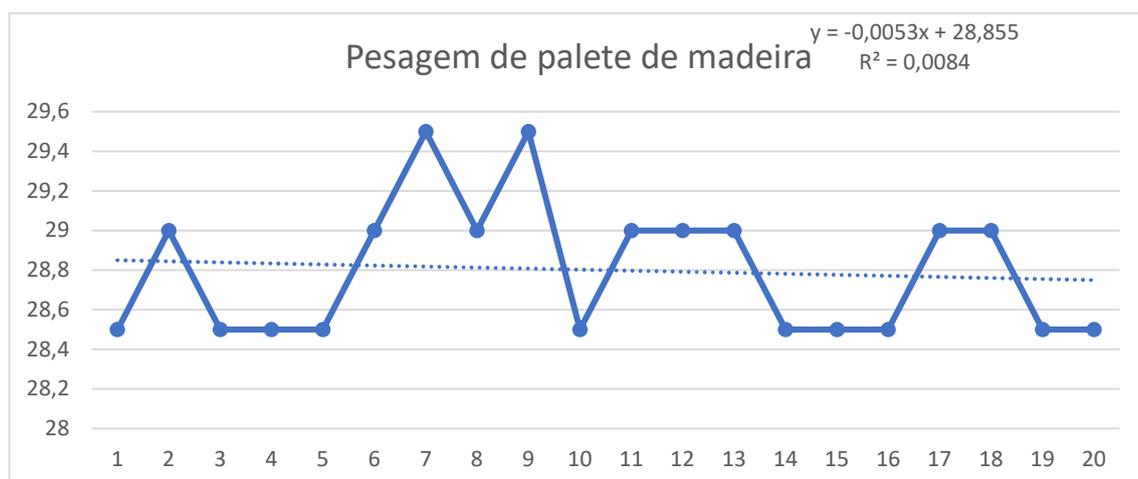


Figura B- 14 – Pesagem de palete de madeira.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Tabela B- 7 – Pesagem de palete de madeira.

Amostras de palete de madeira	Peso em (g)
Peso 1	28,5
Peso 2	29
Peso 3	28,5
Peso 4	28,5
Peso 5	28,5
Peso 6	29
Peso 7	29,5
Peso 8	29
Peso 9	29,5
Peso 10	28,5
Peso 11	29
Peso 12	29
Peso 13	29
Peso 14	28,5
Peso 15	28,5
Peso 16	28,5
Peso 17	29
Peso 18	29
Peso 19	28,5
Peso 20	28,5

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Equação (3.1) utilizada para cálculos do percentual de contaminação, foi configurada em planilha do Software Excel resultando no peso médio de 800 gramas de contaminante ou 2,8571% para palete de madeira.

APENDICE C – Reações de combustão dos ativos químicos.

Para a queima dos compostos Permetrina ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), Fipronil ($C_{12}H_4ClF_6N_4OS$), Bifentrina ($C_{23}H_{22}ClF_3O_2$), Carfentrazona etílica ($C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$), Picloram ($C_6H_3Cl_3N_2O_2$), os isômeros Gama e Lambda cialotrina ($C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$) e o Clorotalonil ($C_8Cl_4N_2$), serão apresentadas as Equações de (C.1) até (C.7), respectivamente para cada ativo, já com o balanço estequiométrico realizado.

➤ Permetrina ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$)



Oxigênio requerido: 24,5 mols.

Geração de: 2 mols Cl que pode ser convertido: $Cl + H_2O \rightarrow HCl$; desta forma gerando 2 mols de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio.

➤ Fipronil ($C_{12}H_4ClF_6N_4OS$)



Oxigênio requerido: 17,5 mols.

Geração de: 1 mol de Cl que pode ser convertido: $Cl + H_2O \rightarrow HCl$; desta forma gerando 1 mol de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio. 6 mols de F, que pode ser convertido: $F + H_2O \rightarrow HF$; desta forma gerando 6 mols de compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio. Gerando ainda, 4 mols de NO_2 e 1 mol de SO_2 .

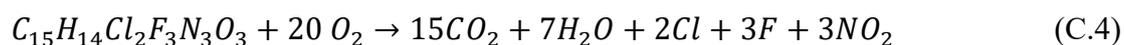
➤ Bifentrina ($C_{23}H_{22}ClF_3O_2$)



Oxigênio requerido: 27,5 mols.

Geração de: 1 mol de Cl que pode ser convertido: $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$; desta forma gerando 1 mol de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio. 3 mols de F, que pode ser convertido: $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}$; desta forma gerando 3 mols de compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio.

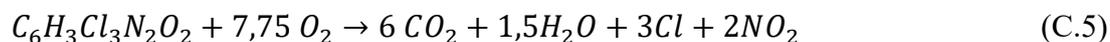
➤ Carfentrazona etílica ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$)



Oxigênio requerido: 20 mols.

Geração de: 2 mol de Cl que pode ser convertido: $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$; desta forma gerando 1 mol de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio, 3 mols de F, que pode ser convertido: $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}$, desta forma gerando 6 mols de compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio e 3 mols de NO_2 .

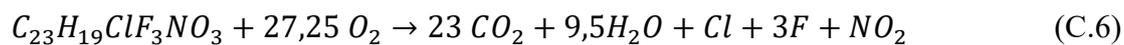
➤ Picloram ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$)



Oxigênio requerido: 7,75 mols.

Geração de: 3 mols de Cl que pode ser convertido: $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$, desta forma gerando 3 mols de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio e 2 mols de NO_2 .

➤ Gama e Lambda cialotrina ($\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClF}_3\text{NO}_3$)

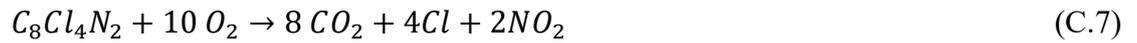


Oxigênio requerido: 27,25 mols.

Geração de: 1 mol de Cl que pode ser convertido: $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}$, desta forma gerando 1 mol de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio e 3 mols de F,

que pode ser convertido: $F + H_2O \rightarrow HF$, desta forma gerando 3 mols de compostos fluorados inorgânicos, medidos como fluoreto de hidrogênio e 1 mol de NO_2 .

➤ Clorotalonil ($C_8Cl_4N_2$)



Oxigênio requerido: 10 mols.

Geração de: 4 mols de Cl que pode ser convertido: $Cl + H_2O \rightarrow HCl$, desta forma gerando 4 mols de compostos clorados inorgânicos, medidos como cloreto de hidrogênio e 4 mols de NO_2 .

APENDICE D – Determinação do limite de queima do ativo químico.

Os limites de queima dos ativos, foram determinados com uso de programação no VBA do software Microsoft Excel. Para isso foi alimentado os pesos molares de cada composto. Após foi alimentado os limites molares conforme Tabela 4-7.

O próximo passo foi alimentar o número total de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, cloro, flúor, nitrogênio, envolvido nas reações de combustão. Assim como a quantidade de CO₂, H₂O, SO₂, Cl, F, NO₂ e O₂ envolvidos nas reações de combustão.

Com o uso das fórmulas SEERRO e MENOR, foi possível verificar o menor valor da proporção e calcular o limite de acordo com a Equação (3.5). A Figura D-1 demonstra esta planilha de cálculo para o Fipronil com seu limite de 13,66 kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C12H4ClF6N4OS				
Peso Molecular (g/mol)	437,1				
n° mols					
Carbonos (n°)	12				
Hidrogênios (n°)	4				
Oxigênios (n°)	1				
Enxofre (n°)	1				
Cloro (n°)	1				
Flúor (n°)	6				
Nitrogênio (n°)	4				
n° total de carbonos	12				
n° total de hidrogênios	4				
n° total de oxigênio	1				
n° total de enxofre	1				
n° total de cloro	1				
n° total de flúor	6				
n° total de nitrogênio	4				
N° CO2 mol	12				
N° H2O mol	2				
N°SO2 mol	1				
N°Cl mol	1				
N° F mol	6				
N°NO2 mol	4				
N°O2 mol	17,5				
Limites molar do produto 1					
NO2	40,76				
HCl	720,72				
SO2	187,97				
HF	31,25				
Limite do Produto					
Mol limitante				31,25	
Limite Kg/h					13,66

Figura D- 1 – Limite de alimentação de Fipronil.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-2 demonstra esta planilha de cálculo para a Permetrina com seu limite de 141,01 kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C21H20Cl2O3				
Peso Molecular (g/mol)	391,3				
n° mols					
Carbonos (n°)	21				
Hidrogênios (n°)	20				
Oxigênios (n°)	3				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	2				
Flúor (n°)	0				
Nitrogênio (n°)	0				
n° total de carbonos	21				
n° total de hidrogênios	20				
n° total de oxigênio	3				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	2				
n° total de flúor	0				
n° total de nitrogênio	0				
N° CO2 mol	21				
N° H2O mol	10				
N°SO2 mol	0				
N°Cl mol	2				
N° F mol	0				
N°NO2 mol	0				
N°O2 mol	24,5				

Limites molar do produto 1	
NO2	0,00
HCl	360,36
SO2	0,00
HF	0

Limite do Produto	
Mol limitante	360,36
Limite Kg/h	141,01

Figura D- 2 – Limite de alimentação de Permetrina.
 Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-3 demonstra esta planilha de cálculo para a Bifentrina com seu limite de 26,43 kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C23H22ClF3O2				
Peso Molecular (g/mol)	422,9				
n° mols					
Carbonos (n°)	23				
Hidrogênios (n°)	22				
Oxigênios (n°)	2				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	1				
Flúor (n°)	3				
Nitrogênio (n°)	0				
n° total de carbonos	23				
n° total de hidrogênios	22				
n° total de oxigênio	2				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	1				
n° total de flúor	3				
n° total de nitrogênio	0				
N° CO2 mol	23				
N° H2O mol	11				
N°SO2 mol	0				
N°Cl mol	1				
N° F mol	3				
N°NO2 mol	0				
N°O2 mol	27,5				

Limites molar do produto 1	
NO2	0,00
HCl	720,72
SO2	0,00
HF	62,5

Limite do Produto	
Mol limitante	62,5
Limite Kg/h	26,43

Figura D- 3 – Limite de alimentação de Bifentrina.
 Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-4 demonstra esta planilha de cálculo para a Carfentrazona etílica com seu limite de 22,40 kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃				
Peso Molecular (g/mol)	412,2				
n° mols					
Carbonos (n°)	15				
Hidrogênios (n°)	14				
Oxigênios (n°)	3				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	2				
Flúor (n°)	3				
Nitrogênio (n°)	3				
n° total de carbonos	15				
n° total de hidrogênios	14				
n° total de oxigênio	3				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	2				
n° total de flúor	3				
n° total de nitrogênio	3				
N° CO ₂ mol	15				
N° H ₂ O mol	7				
N° SO ₂ mol	0				
N° Cl mol	2				
N° F mol	3				
N° NO ₂ mol	3				
N° O ₂ mol	20				
		Limites molar do produto 1			
		NO ₂	54,35		
		HCl	360,36		
		SO ₂	0,00		
		HF	62,5		
		Limite do Produto			
		Mol limitante	54,35		
		Limite Kg/h	22,40		

Figura D- 4 – Limite de alimentação de Carfentrazona etílica.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-5 demonstra esta planilha de cálculo para o Picloram com limite de 19,69 kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂				
Peso Molecular (g/mol)	241,5				
n° mols					
Carbonos (n°)	6				
Hidrogênios (n°)	3				
Oxigênios (n°)	2				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	3				
Flúor (n°)	0				
Nitrogênio (n°)	2				
n° total de carbonos	6				
n° total de hidrogênios	3				
n° total de oxigênio	2				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	3				
n° total de flúor	0				
n° total de nitrogênio	2				
N° CO ₂ mol	6				
N° H ₂ O mol	1,5				
N° SO ₂ mol	0				
N° Cl mol	3				
N° F mol	0				
N° NO ₂ mol	2				
N° O ₂ mol	7,75				
		Limites molar do produto 1			
		NO ₂	81,52		
		HCl	240,24		
		SO ₂	0,00		
		HF	0		
		Limite do Produto			
		Mol limitante	81,52		
		Limite Kg/h	19,69		

Figura D- 5 – Limite de alimentação de Picloram.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-6 demonstra esta planilha de cálculo para a Gama e Lambda Cialotrina com seu limite de 28,11 Kg/h para cada um dos ativos.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C23H19ClF3NO3				
Peso Molecular (g/mol)	449,8				
n° mols					
Carbonos (n°)	23				
Hidrogênios (n°)	19				
Oxigênios (n°)	3				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	1				
Flúor (n°)	3				
Nitrogênio (n°)	1				
n° total de carbonos	23				
n° total de hidrogênios	19				
n° total de oxigênio	3				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	1				
n° total de flúor	3				
n° total de nitrogênio	1				
N° CO2 mol	23				
N° H2O mol	9,5				
N° SO2 mol	0				
N° Cl mol	1				
N° F mol	3				
N° NO2 mol	1				
N° O2 mol	27,25				
		Limites molar do produto 1			
		NO2	163,04		
		HCl	720,72		
		SO2	0,00		
		HF	62,5		
		Limite do Produto			
		Mol limitante	62,5		
		Limite Kg/h	28,11		

Figura D- 6 – Limite de alimentação de Gama e Lambda Cialotrina.
Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura D-7 demonstra esta planilha de cálculo para a Clorotalonil com seu limite de 21,68 Kg/h.

COMBUSTÃO E EMISSÃO INCINERADOR V 3.1					
	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4	Componente 5
Fórmula Química	C8Cl4N2				
Peso Molecular (g/mol)	265,9				
n° mols					
Carbonos (n°)	8				
Hidrogênios (n°)	0				
Oxigênios (n°)	0				
Enxofre (n°)	0				
Cloro (n°)	4				
Flúor (n°)	0				
Nitrogênio (n°)	2				
n° total de carbonos	8				
n° total de hidrogênios	0				
n° total de oxigênio	0				
n° total de enxofre	0				
n° total de cloro	4				
n° total de flúor	0				
n° total de nitrogênio	2				
N° CO2 mol	8				
N° H2O mol	0				
N° SO2 mol	0				
N° Cl mol	4				
N° F mol	0				
N° NO2 mol	2				
N° O2 mol	10				
		Limites molar do produto 1			
		NO2	81,52		
		HCl	180,18		
		SO2	0,00		
		HF	0		
		Limite do Produto			
		Mol limitante	81,52		
		Limite Kg/h	21,68		

Figura D- 7 – Limite de alimentação de Clorotalonil.
Fonte: Acervo do autor (2024).

APENDICE E – Cálculos e equações

➤ Limites mássicos das emissões atmosféricas:

Para calcular os limites das emissões atmosféricas definidas na resolução do CONAMA 316/02, transformando as concentrações em taxa mássica na vazão de 6000 Nm³/h, foi utilizado a Equação (3.3). Os resultados destes cálculos são apresentados nas Equações de (E.1) a (E.8).

$$TxMP \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{70 * 6}{1000} = 0,42 \quad (E.1)$$

$$TxNO_x \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{560 * 6}{1000} = 3,36 \quad (E.2)$$

$$TxHCl \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{80 * 6}{1000} = 0,48 \quad (E.3)$$

$$TxSO_x \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{280 * 6}{1000} = 1,6 \quad (E.4)$$

$$TxHF \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{5 * 6}{1000} = 0,03 \quad (E.5)$$

$$TxMC1 \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{0,28 * 6}{1000} = 0,00168 \quad (E.6)$$

$$TxMC2 \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{1,4 * 6}{1000} = 0,0084 \quad (E.7)$$

$$TxMC3 \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{C_{316} * 6}{1000} = \frac{7 * 6}{1000} = 0,042 \quad (E.8)$$

➤ Limites elementares no gás exausto:

Para o cálculo dos limites elementares no gás exausto, foi utilizado a Equação (3.5). As Equações de (E.9) a (E.12) demonstram estes cálculos.

- Limite de dióxido de nitrogênio (NO₂).

$$LE \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{LE_{316}}{\left(1 - \frac{ef}{100}\right)} = \frac{3,36kg/h}{(1-0,5520)} = 7,5 \text{ kg/h} \quad (\text{E.9})$$

- Limite de compostos clorados inorgânicos (HCl).

$$LE \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{LE_{316}}{\left(1 - \frac{ef}{100}\right)} = \frac{0,48kg/h}{(1-0,9815)} = 25,95 \text{ kg/h} \quad (\text{E.10})$$

- Limite de dióxido de enxofre (SO₂).

$$LE \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{LE_{316}}{\left(1 - \frac{ef}{100}\right)} = \frac{1,6k /h}{(1-0,8670)} = 12,03 \text{ kg/h} \quad (\text{E.11})$$

- Limite de compostos fluorados inorgânicos (HF).

$$LE \left(\frac{kg}{h} \right) = \frac{LE_{316}}{\left(1 - \frac{ef}{100}\right)} = \frac{0,03kg/h}{(1-0,9920)} = 3,75 \text{ kg/h} \quad (\text{E.12})$$

➤ Limites molares no gás exausto:

Para o cálculo das vazões molares, foi considerado os pesos moleculares demonstrados na Tabela E-1.

Tabela E- 1 – Pesos molares dos parâmetros de interesse.

Parâmetro	Peso molar em g/mol
NO ₂	46
SO ₂	64
HCl	36
HF	20

Fonte: Acervo do autor (2024).

Os cálculos das vazões molares foram realizados considerando as vazões mássicas calculadas nas Equações de (E.9) a (E.12). Os resultados das vazões molares são apresentados nas Equações de (E.13) a (E.16).

- Limite molar para dióxido de nitrogênio (NO₂).

$$LE \left(\frac{mol}{h} \right) = \frac{LE \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot 1000}{1 \text{ Kg.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{7,5 \cdot 1000}{46} = 163,04 \text{ mol/h} \quad (\text{E.13})$$

- Limite molar para compostos clorados inorgânicos (HCl).

$$LE \left(\frac{mol}{h} \right) = \frac{LE \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot 1000g}{1 \text{ Kg.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{25,95 \cdot 1000}{36} = 720,83 \text{ mol/h} \quad (\text{E.14})$$

- Limite molar para dióxido de enxofre (SO₂).

$$LE \left(\frac{mol}{h} \right) = \frac{LE \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot 1000g}{1 \text{ Kg.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{12,03 \cdot 1000}{64} = 187,97 \text{ mol/h} \quad (\text{E.15})$$

- Limite molar para compostos fluorados inorgânicos (HF).

$$LE \left(\frac{mol}{h} \right) = \frac{LE \left(\frac{kg}{h} \right) \cdot 1000g}{1 \text{ Kg.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)} = \frac{3,75 \cdot 1000}{20} = 187,5 \text{ mol/h} \quad (\text{E.16})$$

➤ Determinação das vazões de ar

Para o cálculo da vazão de ar fornecida pelo sistema de ar de combustão na vazão máxima é considerado a pressão atmosférica da cidade de Uberaba-MG, e a vazão de ar que entra no ventilador. Utilizando assim a Equação (3.10), conforme demonstrado na Equação (E.17), o segundo termo referente ao diâmetro do rotor foi suprimido uma vez que não houve alteração no equipamento.

$$Q = Q_1 \left(\frac{N_2}{N_1} \right) \quad (\text{E.17})$$

Para o cálculo da vazão foi programada uma planilha de Excel para calcular os valores com a Equação (E.18) representando este cálculo.

$$Qt = Q_{c1} \left(\frac{N_{c2}}{N_{c1}} \right) + Q_{o1} \left(\frac{N_{o2}}{N_{o1}} \right) \quad (\text{E.18})$$

Qt: Vazão total.

Q_{c1}: Vazão de projeto do ventilador de combustão.

Q_{o1}: Vazão de projeto do ventilador de otimização.

N_{c1}: Rotação de projeto do ventilador de combustão.

N_{c2}: Rotação do ajuste do ventilador de combustão.

N_{o1}: Rotação de projeto do ventilador de otimização.

N_{o2}: Rotação do ajuste do ventilador de otimização.

➤ Queima de caixarias

Para o cálculo de ar requerido na queima das caixarias foi utilizado a Equação (E.19)

$$\eta O_{2t} = Q_c \cdot \frac{O_2 \text{ requerido}}{\text{mol}_{\text{celulose}}} = 5906,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot \frac{6 \text{ mol } O_2}{\text{mol}_{\text{celulose}}} \quad (\text{E.19})$$

$$\rightarrow \eta O_{2t} = 35.437 \frac{\text{mol}}{\text{h}} O_2$$

Para a quantidade de ar teórico para a queima de 956,8 Kg/h de caixaria, foi utilizada a Equação (E.20).

$$mar_t = \frac{\left(\frac{35437 \frac{\text{mol}}{\text{h}} O_2 \cdot 16 \text{ g/mol}}{1000 \text{ g/kg}} \right) 100}{21} \quad (\text{E.20})$$

$$\rightarrow mar_t = 2700 \frac{\text{kg}}{\text{h}} ar$$

➤ Cálculo dos ventiladores:

Para o cálculo dos ventiladores foi considerado os dados de cada equipamento.

- Para o sistema de insuflação de ar 1 (ar de combustão) as seguintes informações:

Potência do Motor: 20 cv.

Potência absorvida (P_{abs}): 19,54 hp (14,57 kw).

Vazão (Q): 4769 m³/h (1,32 m³/s)

Rendimento (η_t): 77%.

Pressão estática (u): 800 mmCA (7840 Pa).

- Para o sistema de ar 2 (ar de otimização) as seguintes informações:

Potência do Motor: 10 cv.

Potência absorvida (P_{abs}): 7,82 hp (5,83 kw).

Vazão (Q): 1800 m³/h (0,5 m³/s).

Rendimento (η_t): 75%.

Pressão estática (u): 800 mmCA (7840 Pa).

Para calcular a pressão total (P_t) foi utilizado a Equação da potência absorvida, sendo apresentado os cálculos na Equação (E.23) e Equação (E.24)

$$P_{abs} = \frac{Q}{1020} \cdot \frac{P_t}{\eta_t} \rightarrow 14,57 = \frac{1,32}{1020} \cdot \frac{P_t}{77} \rightarrow P_t = 866915 \text{ Pa} \quad (\text{E.23})$$

$$P_{abs} = \frac{Q}{1020} \cdot \frac{P_t}{\eta_t} \rightarrow 5,83 = \frac{0,5}{1020} \cdot \frac{P_t}{75} \rightarrow P_t = 891990 \text{ Pa} \quad (\text{E.24})$$

Considerando que a pressão total é o somatório da pressão estática com a pressão dinâmica a Equação (E.25) e Equação (E.26) apresentam o cálculo da pressão dinâmica (q).

$$P_t = q + u \rightarrow 866915 = q + 7840 \rightarrow q = 859075 \text{ Pa} \quad (\text{E.25})$$

$$P_t = q + u \rightarrow 891990 = q + 7840 \rightarrow q = 884150 \text{ Pa} \quad (\text{E.26})$$

Para o cálculo do tempo de residência dos gases na câmara de combustão foi utilizado as equações de projeto. Para a medição do fluxo volumétrico do gás foi considerado a perda mínima dos gases que deixa a câmara de combustão para o ponto de instalação do medidor de velocidade do tipo tubo de pitot S. No ponto de instalação do tubo do pitot foi obtido a área da seção transversal (A_t) e o foi medido a velocidade (v_t) indicada no tubo de pito acoplado no instrumento medidor de velocidade. A Equação E.26 apresenta o fluxo volumétrico médio dos gases durante a condução do teste de queima.

$$\dot{v} = v_t \cdot A_t \rightarrow \dot{v} = 23 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,124 \text{ m} \rightarrow \dot{v} = 2,852 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \quad (\text{E.26})$$

O próximo passo é determinar o tempo de residência, desta forma foi considerado o fluxo volumétrico médio e o volume da câmara de combustão conforme apresentado na Equação E.27 para a câmara de combustão primária (1) e a Equação E.28 para a câmara de combustão secundária (2).

$$t = \frac{V}{\dot{v}} \rightarrow tc_1 = \frac{8,56 \text{ m}^3}{2,85 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}} \rightarrow tc_1 = 3 \text{ s} \quad (\text{E.27})$$

$$t = \frac{V}{\dot{v}} \rightarrow tc_2 = \frac{14,09 \text{ m}^3}{2,85 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}} \rightarrow tc_1 = 4,9 \text{ s} \quad (\text{E.28})$$

APENDICE F – Teste de um blend contaminado com PCOP

Para otimizar as emissões foi preparado um blend com material conhecido, para queima no incinerador. Foi selecionado as caixarias com 2 bombonas, contaminada com agrotóxico formulado, contaminado com 21% de metomil e 79% de etanol de acordo com a formulação deste produto. A Figura F-1 apresenta a queima da caixaria deste material.

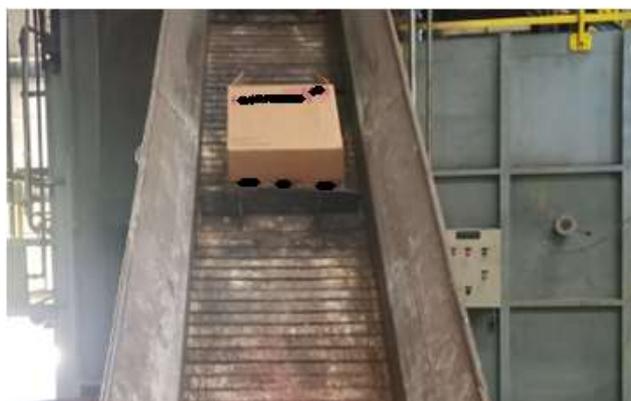


Figura F- 1 – Queima de caixaria contaminada com Metomil.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Conforme medido e apresentado na Tabela 4-5, estas caixas para 2 bombonas, apresenta contaminação média de 4,19%. Desta forma foi possível determinar que 4,19% do material é o agrotóxico formulado. E destes 4,19%, 21% é Metomil e 79% é etanol. Dos restantes 95,81%, por ser caixaria foi considerada a reação de combustão da celulose.

Para a queima deste material na taxa de 970 kg/h, multiplicando pelos percentuais foi obtido que (929,36 kg/h é de celulose), e 40,64 kg/h é de agrotóxico formulado. Onde 8,53 kg/h é de Metomil e 32,11 kg/h é Etanol.

Observando este *blend*, pode-se deduzir que como 8,53 kg/h de Metomil contaminando esta matriz de papelão é inferior ao limite de 13,20 kg/h de Metomil determinado, a queima do *blend* pode ser realizada.

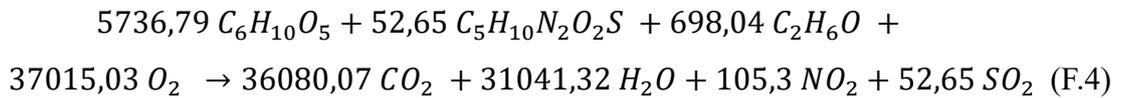
O próximo passo foi determinar a vazão molar de cada componente. Utilizando o peso molecular do Metomil de 162,21 g/mol, o peso molecular do etanol de 46 g/mol e o peso molecular da celulose de 162 g/mol, as vazões foram calculadas nas Equações (F.1) a (F.3).

$$Qm_{Metomil} = \frac{8,53Kg}{h} \cdot \frac{1000}{Kg} \cdot \frac{mol}{162,21} = 52,65 \frac{mol}{h} metomil \quad (F.1)$$

$$Qm_{Etanol} = \frac{32,11Kg}{h} \cdot \frac{1000}{Kg} \cdot \frac{mol}{46} = 698,04 \frac{mol}{h} etanol \quad (F.2)$$

$$Qm_{Celulose} = \frac{929,36Kg}{h} \cdot \frac{1000}{Kg} \cdot \frac{mol}{162g} = 5736,79 \frac{mol}{h} celulose \quad (F.3)$$

Montando uma reação de combustão para este material conforme demonstrado na Equação (F.4), foi possível determinar a quantidade de ar requerido e simular a emissão gerada.



Desta forma, nesta reação foi possível observar que a quantidade de oxigênio requerido é de 37.015,03 mol/h ou 2820 kg/h. Para determinar a quantidade de ar em excesso este valor foi multiplicado por 1,07, para 7% de oxigênio em excedente, conforme Equação (F.5).

$$mar_t = \left[\frac{\left(\frac{37015 \frac{mol}{h} O_2 \cdot 16 \frac{g}{mol}}{1000 \frac{g}{kg}} \right) 100}{21} \right] 1,07 \rightarrow mar_t = 3017 \frac{kg}{h} ar \quad (F.5)$$

Conforme a vazão de ar fornecida para o sistema é de 7094 kg/h de ar, e a quantidade requerida é de 3017 kg/h, o processo de combustão é possível e com ar em excesso, para promover a combustão completa. A fração de ar em excesso (EA) foi de 1,35, conforme Equação F.6.

$$EA = \frac{(m_{ar})_{fornecido} - (m_{ar})_{teórico}}{(m_{ar})_{teórico}} \rightarrow EA = \frac{7094 - 3017}{3017} \rightarrow EA = 1,35 \quad (F.6)$$

Para simular a emissão levando em consideração o percentual de tratamento do lavador de gases de 55,20% para NO₂ e 86,70% de SO₂ e utilizando as vazões de 105,3 mol/h de NO₂ e 52,65 mol/h de SO₂ e multiplicando pelo peso molecular, foi possível

determinar as possíveis emissões, conforme apresentado na Equação (F.9) e Equação (F.7).

$$Qm_{NO_2} = \left(105,3 \frac{mol}{h} \cdot \frac{46g}{mol} \cdot \frac{1kg}{1000}\right) - \left(105,3 \frac{mol}{h} \cdot \frac{46}{mol} \cdot \frac{1kg}{1000}\right) * 0,5520 = 2,17 \frac{kg}{h} NO_2 \quad (F.7)$$

Desta forma foi determinado a vazão mássica na chaminé de 2,17 kg/h de NO₂. A Equação (F.) demonstra o mesmo cálculo para o óxido de enxofre.

$$Qm_{SO_2} = \left(52,65 \frac{mol}{h} \cdot \frac{64g}{mol} \cdot \frac{1kg}{1000g}\right) - \left(52,65 \frac{mol}{h} \cdot \frac{64}{mol} \cdot \frac{1kg}{1000}\right) * 0,8670 = 0,448 \frac{kg}{h} SO_2 \quad (F.8)$$

Para calcular a vazão em mg por normal metro cúbico, foi utilizado a Equação (3.3). Aplicando a vazão de 6000Nm³/h tem-se a Equação (F.9) para NO₂ e (F.10) para o SO₂.

$$TxNO_2 \left(\frac{kg}{h}\right) = \frac{2,17Kg}{h} \cdot \frac{1000g}{Kg} \cdot \frac{1000mg}{g} \cdot \frac{h}{6000N^3} = 361,67 mg/Nm^3 NO_2 \quad (F.9)$$

$$TxSO_2 \left(\frac{kg}{h}\right) = \frac{0,448Kg}{h} \cdot \frac{1000g}{Kg} \cdot \frac{1000mg}{g} \cdot \frac{h}{6000N^3} = 74,67 mg/Nm^3 SO_2 \quad (F.10)$$

Desta forma a estimativa de 361,67 mg/Nm³ de dióxido de nitrogênio e 74,67 mg/Nm³ de dióxidos de enxofre está abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA 316/0. Que apresentam limites de 560 mg/Nm³ e 280 mg/Nm³ para óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre respectivamente.

O valor estipulado para os parâmetros observados estão 35% (NO_x) e 73% (SO_x) inferiores ao determinado na legislação ambiental.

- Medição das emissões da queima de um blend contaminado com o PCOP

O *blend* preparado foi incinerado nos parâmetros previstos. Foi realizado para este *blend* 3 medições das emissões atmosféricas, com o uso do equipamento portátil ECIL Chemist 606, conforme descrito no item 3.2.5.

Para a leitura, foi aberto o ponto de amostragem isocinética e foi realizado uma limpeza prévia, para evitar acúmulo de particulados, a Figura F-2 apresenta esta etapa. Foi aguardado o período de 2 horas para secagem do ponto de coleta.



Figura F- 2 – Limpeza do ponto de coleta.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Após o período foi introduzido a sonda de leitura no ponto de coleta dos gases, foi aguardado 5 minutos para a estabilização da amostragem. E então foi acionado o início da medição. As medições foram realizadas conforme a metodologia pré-configurada no modo UNI 10389. Realizando assim 5 coletas com intervalos de 60 segundos.

Após as medições foi extraído do equipamento o valor das amostragens da metodologia UNI 10389, foi utilizado a memória média das 5 amostragens individuais, conforme demonstrado na Figura F-3.



Figura F- 3 – Memória média da amostragem UNI 10389.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Foi repetido este processo mais duas vezes, com o mesmo blend. Sendo medido pelo equipamento o percentual de oxigênio, percentual de dióxido de carbono, a concentração de monóxido de carbono em ppm, a medição de NO_x em ppm e SO₂ em ppm, conforme pode ser observado na Figura F-4.

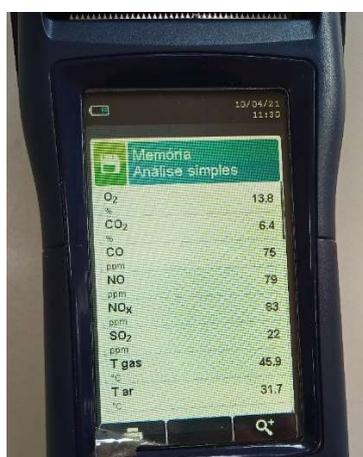


Figura F- 4 – Parâmetros medidos no equipamento ECIL CHEMIST 606.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Foi ainda utilizado as medições para excesso de ar, perda de calor, e eficiência da combustão (PCI). A Tabela F-1 apresenta os resultados medidos nas três coletas e a média dos resultados.

Tabela F- 1 – Medições realizadas pelo equipamento ECIL CHEMIST 606.

Parâmetro	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média
O ₂ (%)	13,8	7,8	6,1	9,2
CO ₂ (%)	6,4	8,5	10,4	8,4
CO (ppm)	75	78	50	68
NO _x (ppm)	83	148	175	135
SO ₂ (ppm)	22	37	20	26

Fonte: Acervo do autor (2024).

A Figura F-5 apresenta o gráfico das medições e da média entre elas.

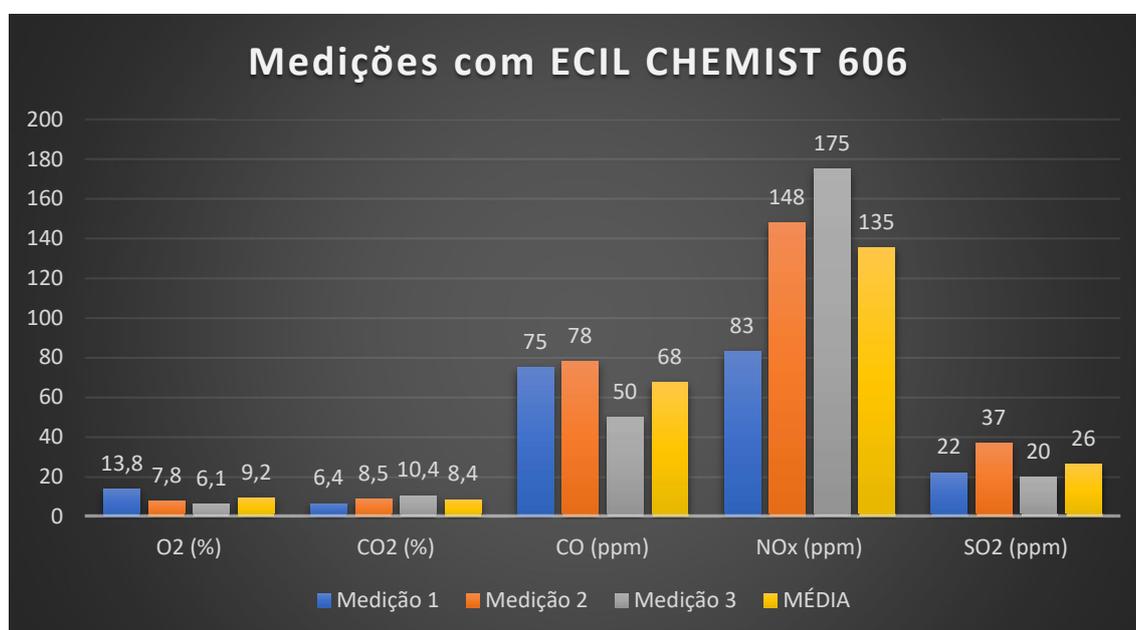


Figura F- 5 – Medições do ECIL CHEMIST 606.

Fonte: Acervo do autor (2024).

É possível observar nas medições que houve algumas variações nas emissões medidas. Estas variações são comuns em processos de incineração de resíduos, devido à variação da temperatura de chama, da tiragem e do tempo de residência dos gases dentro do equipamento.

- Tratamento dos dados do equipamento portátil e cálculo do erro (Simulação/queima real)

Realizada as medições com o equipamento ECII, foi necessário verificar a variação das previsões realizadas nas reações de combustão confrontando com as medições realizadas no equipamento portátil. Sendo esperado encontrar concentrações próximas de 361 mg/Nm³ para p NO₂ e 74,67 mg/Nm³ para o SO₂.

O primeiro passo foi converter a concentração de NO_x e SO₂ que estão em PPM para mg/Nm³. Para isso foi utilizado a seguinte analogia: A média das emissões de NO_x deu o resultado de 135 ppm do composto, ou seja, 135 mols de NO_x em 10⁶ mol de gás. Para fins deste estudo foi feita a consideração que o NO_x seja definido como NO₂, conforme preconiza a CONAMA 316/02.

Assim realizando uma conversão básica de 135 mols para ppm utilizando o peso molecular do NO₂ sendo 46 g/mol, tem-se a Equação (F.11).

$$135 \text{ mol NO}_2 \cdot \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{1 \text{ g}} \quad (\text{F.11})$$

Para o gás foi utilizado a equação de estado PV:nRT, como o objetivo é as condições normais de temperatura e pressão, a pressão é considerada 101.300 Pa e a temperatura de 273 K. O número de mols portanto é 10⁶, assim é possível calcular o volume com a Equação (F.12).

$$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow V = 10^6 \cdot 8,314 \cdot \frac{273}{101300} \quad (\text{F.12})$$

Como a unidade pretendida é a concentração do composto pelo volume normal de gás (mg/Nm³). Utilizando a Equação (F.11) e Equação (F.12) foi possível determinar esta concentração, conforme demonstrado na Equação (F.13).

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right) = \frac{135 \cdot 46 \cdot 1000}{10^6 \cdot 8,314 \cdot \frac{273}{101300}} = 277,16 \text{ mg/Nm}^3 \quad (\text{F.13})$$

Uma simplificação pode ser realizada sendo considerado para esta conversão o peso molecular multiplicado pela concentração em ppm, dividido pelo volume molar

ocupado por um gás na condição da CNTP que é 22,4. Realizando esta simplificação para o cálculo do NO₂ o valor encontrado é apresentado na Equação (F.14).

$$C \left(\frac{mg}{Nm^3} \right) = \frac{C_{ppm.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)}{22,4 L} = \frac{135,46}{22,4} = 277,23 \text{ mg}/Nm^3 \quad (F.14)$$

Para determinar a concentração de SO₂ foi utilizado a equação simplificada conforme demonstrado na Equação (F.15), utilizando a concentração média medida pelo ECIL de 26 ppm para o SO₂, considerando o peso molecular de 64 g/mol.

$$C \left(\frac{mg}{Nm^3} \right) = \frac{C_{ppm.PM} \left(\frac{g}{mol} \right)}{22,4 L} = \frac{26,64}{22,4} = 74,28 \text{ mg}/Nm^3 \quad (F.15)$$

Após realizada as conversões para mg/Nm³, ainda não é possível realizar a comparação, pois conforme determina a CONAMA 316/02 e a ABNT NBR 11.175/1990, os valores das emissões devem ser corrigidos a 7% de oxigênio por meio a Equação (F.16).

$$Ec = \frac{14}{21-O_M} \cdot EM \quad (F.16)$$

Ec: Emissão corrigida para o teor de oxigênio referido.

Om: Quantidade de oxigênio medido.

Em: Emissão medida.

Desta forma como a média do oxigênio medida pelo equipamento ECIL CHEMIST foi de 9,2%, foi possível calcular a emissão de NO₂ na Equação (F.17) e o SO₂ na Equação (F.28).

$$Ec = \frac{14}{21-9,2} \cdot 277,16 = 328,83 \text{ mg}/Nm^3 NO_2 \quad (F.17)$$

$$Ec = \frac{14}{21-9,2} \cdot 74,28 = 83,13 \text{ mg}/Nm^3 SO_2 \quad (F.18)$$

A Tabela F-2 compara os valores calculados nas reações de combustão com os valores medidos no equipamento ECIL CHEMIST 606, e os limites da CONAMA 316/02.

Tabela F- 2 – Comparação dos valores das emissões.

Parâmetro analisado no teste do blend	Valor da emissão calculado na reação de combustão	Valor medido no ECIL CHEMIST 606	Limite de emissão da CONAMA 316/02
NO ₂	361,67 mg/Nm ³	328,83 mg/Nm ³	560 mg/Nm ³
SO ₂	74,67 mg/Nm ³	88,13 mg/Nm ³	280 mg/Nm ³

Fonte: Acervo do autor (2024).

Os valores da Tabela F-2 foram alimentados em gráficos para melhor análise dos valores medidos e do limite estabelecido. Os gráficos destas emissões são apresentados na Figura F-6.

Como pode ser observado os valores calculados nas reações de combustão apresentaram algumas divergências com os valores medidos no equipamento ECIL medido na queima real. Esta divergência de valores já era esperada, uma vez que para os cálculos das reações de combustão, algumas considerações foram realizadas, o que implica em menor eficácia do método, assim como foi utilizado alguns dados mensurados anteriormente a este estudo, como a eficiência do lavador de gases, o que pode não estar plenamente preciso com as condições de operação atual.

Para calcular o erro relacionado entre as medições e os valores das reações de combustão foi utilizado a Equação (F.19) e Equação (F.20) para o NO₂ e SO₂ respectivamente.

$$E = \left| \frac{361,67 - 328,83}{361,67} \right| \cdot 100 = 9\% \text{ p/ } NO_2 \quad (\text{F.19})$$

$$E = \left| \frac{74,67 - 88,13}{74,67} \right| \cdot 100 = 18\% \text{ p/ } SO_2 \quad (\text{F.20})$$

Desta forma o valor das emissões previsto nas reações de combustão divergira em 18% para os óxidos de enxofre e 9% para os óxidos de nitrogênio.

Embora estas divergências existam, os valores estão abaixo dos limites previsto na legislação ambiental, que é o objetivo desta dissertação, determinar os limites de alimentação dos ativos químicos dos agrotóxicos visando a redução das emissões atmosféricas, não sendo objetivo deste estudo determinar um modelo para simulação de emissões, uma vez que existe a possibilidade de softwares no mercado para isso.

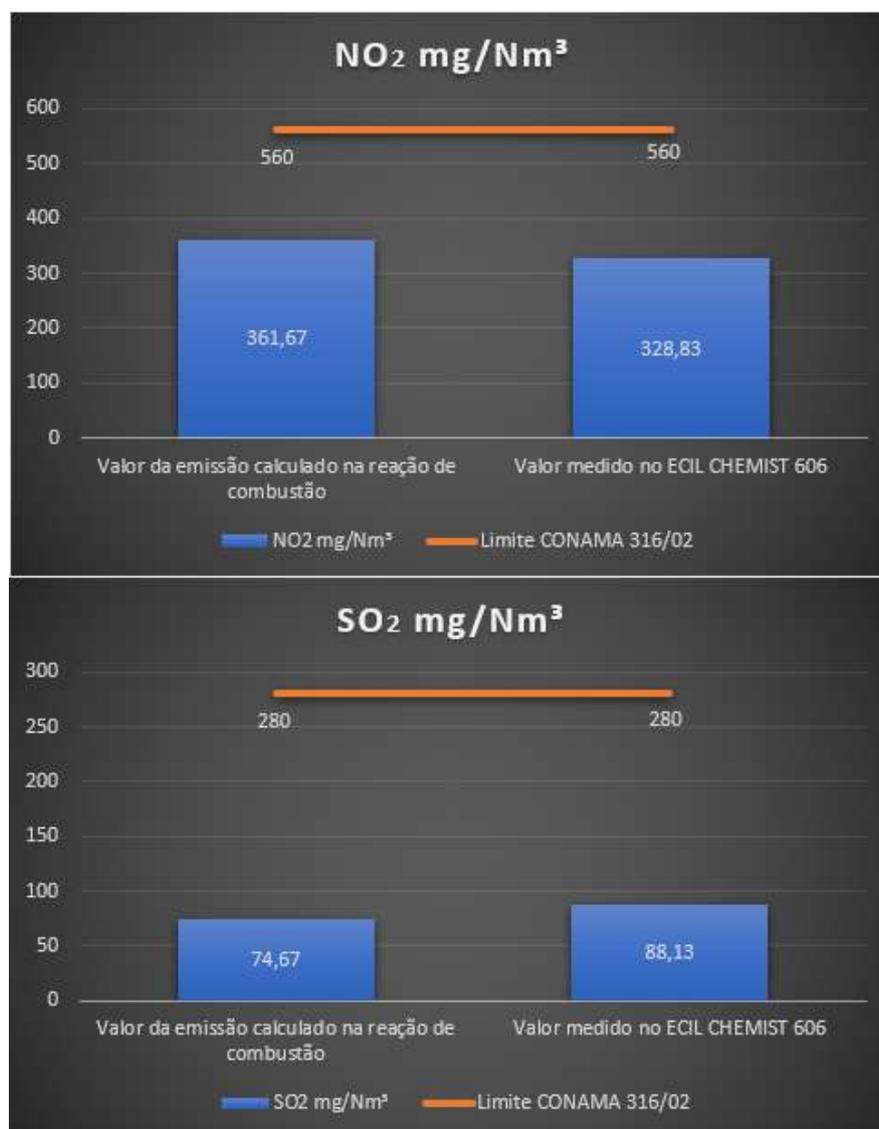


Figura F- 6 – Comparação dos valores calculados, medidos e limites das emissões.
Fonte: Acervo do autor (2024).

Também é possível entender que a ausência das reações de combustão e do teste do *blend* pode levar a erros na alimentação dos resíduos, como o excesso de alimentação de alguns elementos, e a deficiência de oxigênio, impactando diretamente na combustão e conseqüentemente na emissão de contaminantes atmosféricos.