

MINISTERIO DA EDUCACAO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA
METALURGICA E DOS MATERIAIS

CARACTERIZACAO E MODELAMENTO DAS EMISSOES ATMOSFERICAS DA
USINA TERMOELETRICA JACUI I

por

Marçal J. R. Pires

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do
Departamento de Engenharia de Minas da UFRGS, dentro do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos
Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre, 1990.

CARACTERIZAÇÃO E MODELAMENTO DAS EMISSÕES ATMOSFERICAS DA
USINA TERMOELETRICA JACUI I

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Area de Concentração: Metalurgia Extrativa

por

Marçal José Rodrigues Pires - Engenheiro Químico

1990

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA, Area de Concentração: Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Jorge Rubio
Departamento de Engenharia de Minas - UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Departamento de Química - UFSM

Dra. Elba Calesso Teixeira
Secretaria da Saúde e Meio Ambiente - RS

Mestre Haidé D. Fiedler
Secretaria da Saúde e Meio Ambiente - RS

Dr. Jorge Rubio
Departamento de Engenharia de Minas - UFRGS

Coordenador do PPGEMM:

Prof. Ildon Borchardt
Doutor em Ciências

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FAPERGS e ao Departamento de Meio Ambiente-RS(DMA) pelo financiamento do projeto.

A Companhia Riograndense de Mineração(CRM) pela amostragem do carvão.

Ao Prof. Jorge Rubio por ter assumido a orientação deste trabalho.

Aos Institutos de Química, Física e Geociências da UFRGS, a Cia. Vale do Rio Doce e a CIENTEC pelas diversas análises realizadas.

A Maria Tereza R. Damazarray, responsável pelo Laboratório do Centro de Ecologia-UFRGS, pela atenção dispensada nas análises químicas.

A Jorge Rodolfo Zabadal pela acessoria técnica no desenvolvimento de alguns programas de computador.

Ao Laboratório de Análises Químicas do DMA e em especial a Haidé Fiedler pelas análises realizadas.

A estudante de Engenharia Química Konnie Peuker, pela realização da preparação e análise das amostras.

A todos os amigos que incentivaram e colaboraram na realização deste trabalho, e aos colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral pela ajuda e incentivo.

A Elzvir Guerra meu agradecimento especial, pelo exemplo e pela leitura e sugestões dadas ao trabalho.

A Elba Calesso Teixeira meu agradecimento especial pela supervisão, sugestões e estímulo constantes.

A minha família
pelo incentivo e carinho.

SUMARIO

Indice das tabelas.....	vii
Indice das figuras.....	ix
Simbologia	xi
Resumo	xiii
Abstract.....	xiv
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	6
2.1. Carvão	6
2.2. Mecanismos de combustão e de formação dos poluentes	9
2.2.1. Configurações de combustão	10
2.2.2. Regimes de combustão	13
2.2.3. Formação das cinzas volantes	14
2.2.3.1. Formação das partículas sub-micra..	18
2.2.4. Comportamento da matéria mineral	22
2.2.4.1. Elementos-traço	23
2.2.5. Formação dos óxidos de enxofre, SO _x ...	28
2.2.6. Formação dos óxidos de nitrogênio, NO _x ..	30
2.2.7. Formação dos compostos orgânicos	34
2.3. Métodos de controle dos poluentes.....	36
2.3.1. Material particulado	36
2.3.2. Elementos-traço	42
2.3.3. SO _x	44
2.3.4. NO _x	48
2.3.5. Compostos orgânicos	51
2.4. Emissão de poluentes aéreos por termoelé- tricas	52
2.5. Efeitos ao meio ambiente dos poluentes.....	61
2.6. Modelos	65
2.6.1. Modelos relacionados às cinzas volantes e elementos-traço	66

2.6.1.1. Distribuição dos elementos-traço no carvão	66
2.6.1.2. Formação e distribuição das cinzas volantes por tamanho de partícula...	69
2.6.1.3. Concentração dos elementos-traço versus o tamanho de partícula.....	74
2.6.1.4. Retenção das cinzas volantes pelo precipitador eletrostático	82
2.6.2. Modelos de formação do SO _x	85
2.6.3. Modelos de formação do NO _x	87
3. Parte experimental	90
3.1. Materiais e reagentes	90
3.2. Metodologia	91
3.2.1. Caracterização do carvão	91
3.2.2. Cálculo das emissões dos poluentes	96
4. Resultados e Discussões	97
4.1. Características gerais do carvão	97
4.2. Cinzas volantes e elementos-traço	100
4.2.1. Distribuição geoquímica dos elementos-traço no carvão de Leão	100
4.2.2. Distribuição do tamanho de partícula e emissão de cinzas volantes	111
4.2.3. Distribuição mássica dos elementos-traço nas cinzas volantes	119
4.2.3.1. Simulações	130
4.2.3.2. Emissões dos elementos-traço	137
4.3. Emissão do SO _x	143
4.4. Emissão do NO _x	149
5. Conclusões	153
6. Sugestões	156
7. Referências bibliográficas	157
8. Apêndice	170

INDICE DAS TABELAS

TABELA I	- Classificação dos elementos-traço contidos nas cinzas volantes, pelo seus comportamentos durante a combustão	26
TABELA II	- Eficiências de coleta de material particulado pelos principais equipamentos de controle	37
TABELA III	- Emissões de material particulado(MP) e SO _x por termoelétricas a carvão em vários países	54
TABELA IV	- Emissão do NO _x pela combustão do carvão segundo vários autores	54
TABELA V	- Emissão dos elementos-traço pela combustão do carvão em alguns países	56
TABELA VI	- Emissão dos elementos-traço pela queima do do carvão relacionada às emissões antropogênicas globais.....	56
TABELA VII	- Emissões atmosféricas dos elementos-traço por termoelétricas	58
TABELA VIII	- Estimativa da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos(PAH) em cinzas volantes de carvão	60
TABELA IX	- Caracterização dos carvões.....	98
TABELA X	- Caracterização das amostras obtidas por extração oleosa do carvão de Leão I	98
TABELA XI	- Concentração dos elementos-traço nas amostras obtidas por extração oleosa do carvão de Leão I.....	103
TABELA XII	- Concentrações de alguns elementos-traço nos carvões de Leão e Iruí segundo vários autores.....	103
TABELA XIII	- Concentrações parciais dos elementos-traço nas frações orgânica, sulfeto e não sulfeto do carvão de Leão I	106
TABELA XIV	- Afinidade geoquímica dos elementos-traço no carvão de Leão I	106
TABELA XV	- Emissão de material particulado pela Usina Jacuí I	117

TABELA XVI	- Padrões de emissão dos principais poluentes em vários países	117
TABELA XVII	- Concentração dos elementos-traço na matriz e na superfície das cinzas volantes.....	124
TABELA XVIII	- Comparação das eficiências de coleta dos elementos-traço pelos precipidores eletrostáticos	124
TABELA XIX	- Emissão dos elementos-traço estudados, pela Usina Jacuí I	138
TABELA XX	- Emissão do SO _x pela Usina Jacuí I	147
TABELA XXI	- Emissão do NO _x pela Usina Jacuí I	151

INDÍDE DAS FIGURAS

Figura 1	- Localização da Usina Termoelétrica Jacuí I....	2
Figura 2	- Esquema simplificado de funcionamento da Usina Jacuí I	3
Figura 3	- Esquema simplificado do queimador e da chama na configuração "wall"	12
Figura 4	- Esquema da formação das cinzas volantes	15
Figura 5	- Caracterização morfogenética das cinzas volantes segundo Fisher et al.(30).....	18
Figura 6	- Esquema de formação do NO _x combustível.....	33
Figura 7	- Curvas de eficiência de coleta do material particulado de dois precipitadores eletrostáticos	84
Figura 8	- Análise granulométrica da amostra de carvão de Leão I	99
Figura 9	- Distribuição log-bimodal dos tamanhos de partícula das cinzas volantes(A), distribuição acumulada(B)	114
Figura 10	- (A) Distribuições de tamanhos de partícula das cinzas volantes após a passagem pelos precipitadores eletrostáticos. (B)Distribuições acumuladas antes e após a passagem pelos PE.....	115
Figura 11	- Derivatograma da amostra de carvão de Leão I	122
Figura 12	- Derivatograma da amostra do carvão de Leão I e da matéria mineral deste carvão	123
Figura 13	- Perfil de concentração de As por diâmetro de partícula segundo o modelo de enriquecimento proposto por Smith (20)	125
Figura 14	- Distribuição mássica dos elementos-traço nas cinzas volantes segundo o modelo de Smith (20). Da esquerda para a direita: Hg, As, Cu, Pb, Mo, Zn, Cr, Ni, Co, V e Mn	127
Figura 15	- Distribuição mássica de As, Cr e Mn em função do diâmetro das partículas de cinzas volante, antes (A) e após(B) a passagem pelo precipitador eletrostático(PE 1)	128

Figura 16 - Influência da quantidade de partículas sub-micra(R) na distribuição mássica de As	132
Figura 17 - Influência do diâmetro médio mássico das partículas sub-micra(dmm1) na distribuição mássica de As.....	132
Figura 18 - Influência do desvio padrão(s1) do pico das partículas sub-micra na distribuição mássica de As	133
Figura 19 - Influência do diâmetro médio mássico(dmm2) das partículas maiores na distribuição mássica de As	133
Figura 20 - Influência do desvio padrão (s2) do pico das partículas maiores na distribuição mássica de As	135
Figura 21 - Influência do parâmetro f(definido no texto), na distribuição mássica de As	135
Figura 22 - Difratograma da amostra de carvão de Leão I..	144
Figura 23 - Formação do NOx-térmico segundo modelo proposto por Seinfeld(103), variando-se a temperatura e o excesso de ar na combustão	150

SIMBOLOGIA

SO _x	-	óxidos de enxofre
NO _x	-	óxidos de nitrogénio
um	-	micra
PE	-	precipitador eletrostático
MP	-	material particulado
C	-	concentração do elemento-traço na amostra global
CO	-	concentração parcial do elemento-traço na fração orgânica
CI	-	concentração parcial do elemento-traço na fração inorgânica
CS	-	concentração parcial do elemento-traço na fração sulfeto
CNS	-	concentração parcial do elemento-traço na fração não sulfeto
W _i	-	fração em massa de matéria mineral da amostra
W _s	-	fração em massa de sulfeto da amostra
d _p	-	diâmetro de partícula
d _{mn}	-	diâmetro médio numérico
d _{mm}	-	diâmetro médio mássico
s	-	desvio padrão
R	-	fração mássica das partículas finas
CT	-	consumo de carvão
C _z	-	teor de cinzas da amostra (%)
n ₁	-	fração das cinzas que acompanham os gases de combustão(cinzas volantes)
C _m	-	concentração do elemento-traço na matriz da cinza
C _s	-	concentração do elemento-traço na superfície da cinza
Ad _p	-	área superficial da partícula
V _{dp}	-	volume da partícula
d	-	densidade da partícula
l _b	-	caminho médio livre das moléculas no gás
k	-	constante

- f - parâmetro que correlaciona o diâmetro de partícula (dp) com a espessura da camada superficial(l)
- l - espessura da camada superficial
- Cb - concentração do elemento-traço nas cinzas formadas por coagulação
- X1 - fração das partículas de cinza oriundas da explosão de partículas maiores
- VV - fração volátil do elemento-traço
- NN - fração não volátil do elemento-traço
- B - fração de cinza que vaporiza durante a combustão
- w - velocidade de migração das partículas
- S - teor de enxofre da amostra
- TCO₂ - teor de carbonatos da amostra
- T - temperatura
- Rg - constante universal dos gases
- N - teor de nitrogênio da amostra
- n2 - taxa de conversão do nitrogênio contido no carvão a NO_x
- Ts - teor de sulfetos da amostra
- Sp - teor de enxofre pirítico na amostra
- FO - afinidade geoquímica do elemento-traço à fração orgânica do carvão
- FI - afinidade geoquímica do elemento-traço à fração inorgânica do carvão
- FS - afinidade geoquímica do elemento-traço à fração sulfeto do carvão
- FNS - afinidade geoquímica do elemento-traço à fração não sulfeto do carvão
- r - coeficiente de correlação simples ou múltipla
- VL - volatilidade do elemento-traço
- FV - fração do elemento-traço contido no carvão que é emitido como vapor
- EFet - eficiência específica de coleta do precipitador eletrostático para cada elemento-traço

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estimar as emissões atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacuí I, a qual está sendo construída em Eldorado Sul-RS e que deverá entrar em operação em 1992. As estimativas das emissões das cinzas volantes, elementos-traço, SO_x e NO_x são feitas a partir da caracterização do carvão e da utilização de diversos modelos de formação destes compostos durante a combustão do carvão.

Uma amostra de carvão beneficiado da Mina de Leão I foi utilizada como modelo dos carvões a serem queimados nesta usina. São apresentados os resultados das análises imediata, dos teores de nitrogênio, enxofre, e de vários elementos-traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, V e Zn), bem como da distribuição geoquímica destes elementos em diversas frações obtidas por extração oleosa do carvão estudado.

Os resultados obtidos mostraram que a Usina Jacuí I emitirá quantidades elevadas de cinzas volantes, SO_x e NO_x. Para que os padrões de emissão exigidos pelo DMA sejam atendidos são necessárias reduções de 99,86% do material particulado, 70% do SO_x e 78% do NO_x contidos nos gases de combustão. Entretanto, os resultados obtidos para o NO_x devem ser observados com cautela devido às dificuldades encontradas no modelamento de sua formação. Também foram observadas elevadas emissões dos elementos-traço estudados, verificando-se um enriquecimento dos elementos mais voláteis (As, Cd, Cu, Hg e Pb) nas cinzas volantes de menor diâmetro (< 1 µm).

Recomenda-se a adoção de equipamentos de controle de maior eficiência na coleta das cinzas volantes e do SO_x devido às elevadas taxas de emissão estimadas e ao comprometimento já existente da qualidade do ar da região de influência desta usina.

ABSTRACT

This work aims at foreseeing atmospheric emissions from an hypothetical thermoelectric power plant, Jacui I, which is assumed to begin activities by 1992. Forecasting of emissions of fly-ash particulates, trace elements, SO_x and NO_x was possible with the use of various models for the formation of these elements during the coal combustion.

Coal samples from Leao I Mine (beneficiated) were used as models for the coal to be burned in this power plant. Results of proximate analysis, nitrogen, sulphur and various trace elements as As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, V and Zn were studied. Also, the geochemical distribution of these elements in the various fractions of the coal extracted in the two-liquid system was measured.

Results obtained showed that the future Jacui I thermoelectric plant will yield high amounts of fly ash, SO_x and NO_x. For these numbers to come within the allowed permissible standards dictated by the running legislation, reductions of the order of 99,86% in fly-ash particulates, 70% SO_x and 78% NO_x are necessary. However, results obtained with NO_x must be looked up with some apprehension due to the difficulties found in its formation. Also, high emissions of trace elements were observed jointly with an enrichment of those volatile, namely As, Cd, Cu, Hg and Pb, in the finer fractions of the fly ash (< 1 μm).

The use of suitable equipment able to handle fly ashes and SO_x emissions are requested if further contamination of the area nearby the thermoelectric plant especially today's quality of the air.

1. INTRODUÇÃO

É previsto para os próximos anos um grande aumento na geração de energia pela queima do carvão no Brasil. Estima-se que os atuais 1030 MW produzidos pelas usinas térmicas a carvão passarão a 5050 MW no ano 2010(1). O incremento acentuado da geração térmica deve-se ao virtual esgotamento das possibilidades de geração de energia hidráulica a partir do ano 2000.

O Rio Grande do Sul por possuir as maiores reservas brasileiras de carvão mineral(2) torna-se a região ideal para a instalação destas usinas térmicas. Estando atualmente em construção a Usina Termoelétrica Jacuí I(350 MW) de propriedade da ELETROSUL, localizada em Granja Carola, município de Eldorado do Sul, a cerca de 35 km de Porto Alegre e a 5 km de Charqueadas (Figura 1), com início das operações previsto para 1992. Além desta usina, uma grande expansão da capacidade de geração de energia da Usina de Candiota deverá ocorrer nos próximos anos(1).

A Usina Jacuí I irá consumir 1.100.000 toneladas/ano de carvão quando em funcionamento, oriundo, provavelmente, das minas de Leão II(64%) e Iruí(36%), gerando quantidades elevadas de resíduos sólidos e de gases.

O esquema simplificado de funcionamento desta usina é mostrado na figura 2. O carvão finamente pulverizado é introduzido na fornalha juntamente com o ar primário, ocorrendo a combustão e a conseqüente formação das cinzas e o desprendimento dos gases. Em função das características

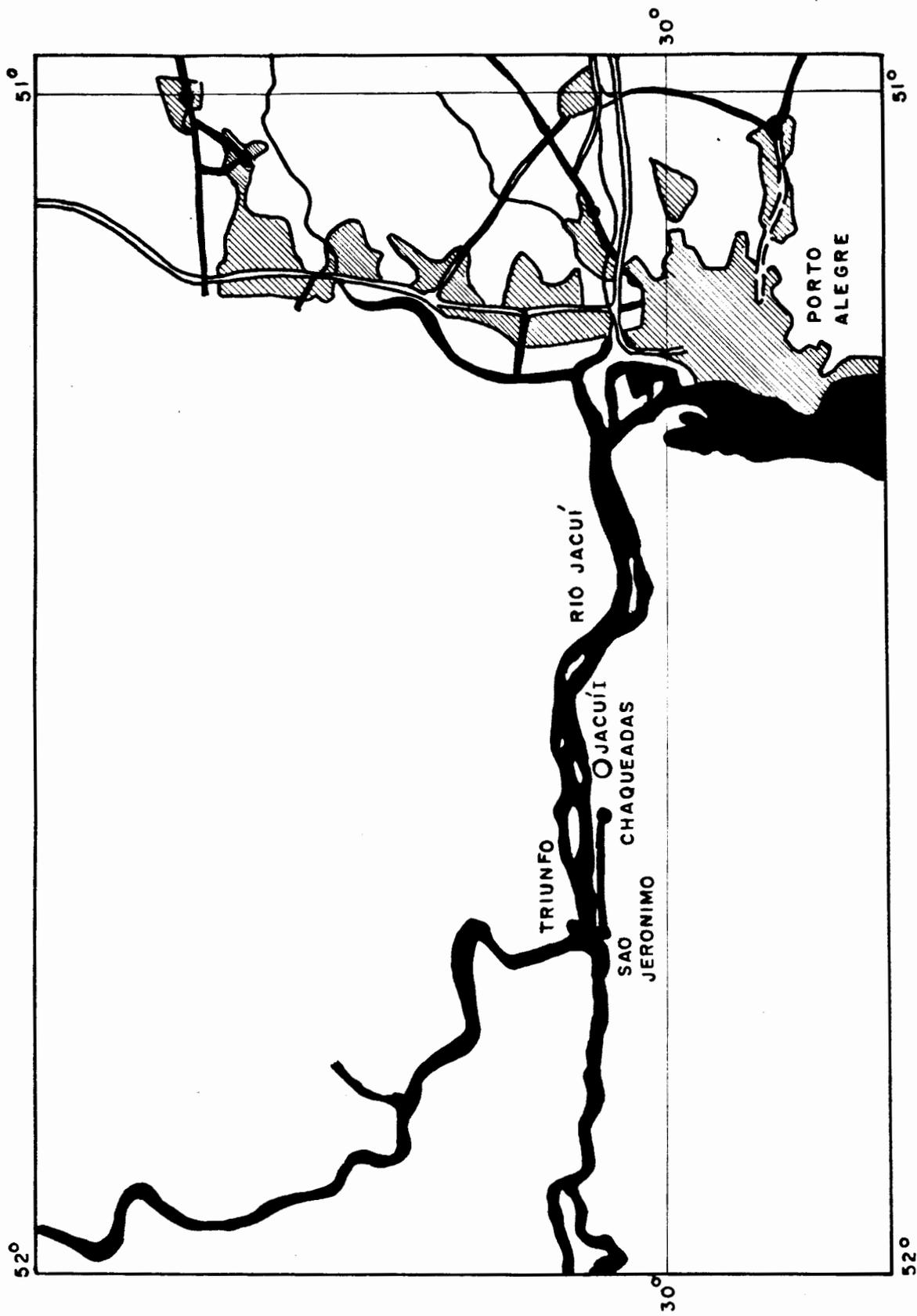


Figura 1 - Localização da Usina Termoeletrica Jacuí I.

USINA TERMOELÉTRICA JACUÍ I
ESQUEMA SIMPLIFICADO DE FUNCIONAMENTO

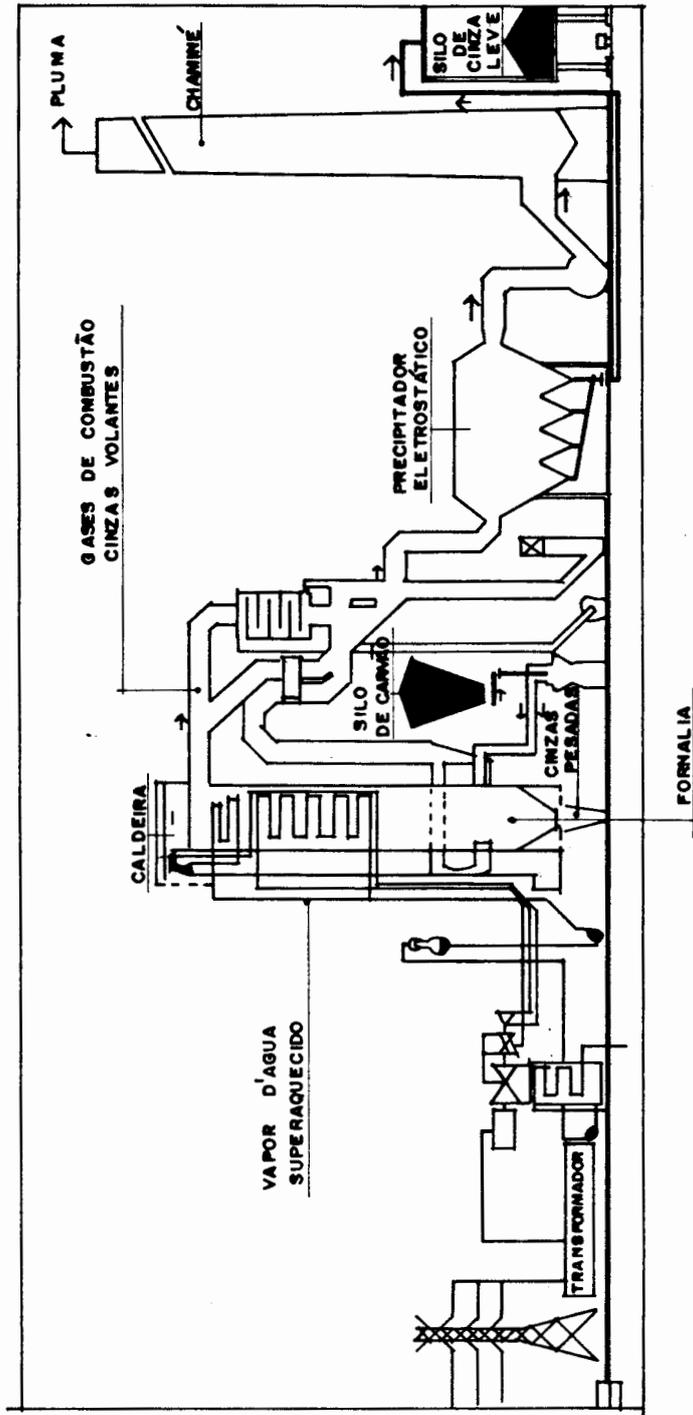


Figura 2 - Esquema simplificado de funcionamento da Usina Jacuí I.

de queima a maior parte das cinzas produzidas(75%) acompanham os gases de combustão, sendo chamadas de cinzas volantes. Ao passar pelo precipitador eletrostático cerca de 98% destas cinzas volantes são coletadas, com o restante sendo emitido à atmosfera junto com os demais poluentes gasosos (SO_x , NO_x , compostos orgânicos voláteis e vapores de espécies inorgânicas).

As cinzas volantes emitidas à atmosfera são normalmente enriquecidas em vários elementos-traço(As, Be, Cd, Pb, etc..) de elevada toxicidade. A concentração preferencial destes elementos nas partículas mais finas é preocupante do ponto de vista ambiental devido a menor eficiência de coleta destas partículas pelos equipamentos de controle de material particulado.

A maior parte dos poluentes atmosféricos emitidos pelas termoelétricas a carvão são potencialmente tóxicos ao homem e podem causar efeitos adversos ao meio ambiente(3). Tal fato têm sido verificado em estudos relacionados à combustão do carvão brasileiro por diversos autores (4-9), os quais têm demonstrado o comprometimento do meio ambiente e da qualidade de vida da população residente próxima às áreas de influência das termoelétricas.

Neste contexto a instalação da Usina Jacuí I é preocupante devido ao grande consumo de carvão e conseqüente geração de poluentes. Além disto, a proximidade de regiões densamente povoadas(ver figura 1) e os problemas já existentes quanto a qualidade do ar na região de influência desta termoelétrica (10-11), que somado ao fato da não aceitação pelo Departamento do Meio Ambiente do RIMA

de Jacuí I apresentada pela ELETROSUL, justificam um estudo aprofundado do sistema.

O objetivo deste trabalho é estimar as emissões atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacuí I. Estas estimativas são feitas a partir da caracterização do carvão e da utilização de modelos de formação das cinzas volantes, elementos-traço, SO_x e NO_x.

A caracterização do carvão envolve a análise dos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio, e da distribuição e ocorrência dos elementos-traço nas frações orgânica, sulfeto e não sulfeto do carvão.

O modelamento inclui a formação das cinzas volantes e o enriquecimento dos elementos-traço em função de suas volatilidades e do diâmetro das partículas de cinzas. Também é estudada a influência dos equipamentos de controle do material particulado nas distribuições mássicas das cinzas volantes e elementos-traço emitidos à atmosfera.

A estimativa da formação do SO_x e NO_x baseia-se nos respectivos mecanismos de formação destes gases, e de suas interações com as cinzas volantes e demais gases formados durante a combustão.

A verificação e a adaptação dos modelos estudados neste trabalho à realidade dos carvões brasileiros oferece subsídios aos futuros estudos de impacto ambiental das emissões atmosféricas das usinas termoelétricas a serem instaladas nos próximos anos.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada a partir da matéria vegetal soterrada e compactada em bacias originalmente pouco profundas. Fatores como pressão, temperatura, tectônica e seus tempos de atuação, determinam a carbonificação gradativa da matéria vegetal. Com o aumento do grau de carbonificação ocorre a perda de oxigênio e água pela matéria vegetal e conseqüentemente enriquecimento em carbono(12).

Os menores constituintes petrográficos orgânicos individuais do carvão são chamados macerais. Os macerais são divididos em três grupos, segundo a reflectância: Inertita, Exinita, e Vitrinita. Além da reflectância outros fatores distinguem os grupos macerais, tais como cor, fluorescência, dureza e relevo(12).

O carvão é constituído de matéria orgânica e inorgânica. A constituição elementar da matéria orgânica é basicamente, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O arranjo estrutural destes elementos pode ser idealizado como uma macromolécula constituída basicamente de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Os demais elementos estão distribuídos nas ramificações ou fazem parte do núcleo hidrocarbônico, porém em menor proporção.(13)

Esta estrutura é constituída basicamente de núcleos aromáticos e alifáticos ligados a grupos periféricos variados. Presa aos espaços vazios da macromolécula

encontra-se a fase móvel, constituída de moléculas de baixo peso molecular(13). A fase móvel não está ligada a macromolécula e sua origem é atribuída a certos tecidos vegetais contidos nas plantas que originaram o carvão.

A composição elementar e estrutural da matéria orgânica dependem do grau de carbonificação. As principais modificações verificadas são o aumento da aromaticidade e diminuição da resistência da estrutura com o aumento do rank(13).

Teores variados de oxigênio também são função do grau de carbonificação do carvão. O nitrogênio em geral aparece ligado a grupos heterocíclicos da macromolécula e da fase móvel. A liberação do nitrogênio dá-se pela ruptura térmica desta ligações. Já o enxofre, associado à matéria orgânica, está na forma de grupos tioéteres, tiofenos e mercaptanos(55).

A matéria inorgânica é constituída de substâncias minerais e umidade. A substância mineral é classificada como intrínseca e extrínseca em função de sua associação à matéria orgânica.

A matéria mineral intrínseca provém dos componentes minerais das plantas que deram origem ao carvão. Sua concentração em geral é baixa e têm grande variabilidade(14-16).

A matéria mineral extrínseca apresenta-se na forma de incrustações e concreções ou preenchendo fendas e fissuras nas camadas de carvão. Em função de sua origem a matéria mineral extrínseca pode ser classificada como singenética, depositada junto com os fragmentos das plantas,

e como epigenética, depositada após a sedimentação da matéria orgânica(17-19).

Os principais grupos minerais identificados no carvão são os alumino-silicatos, carbonatos, sulfetos e cloretos (14). A distribuição e concentrações destes minerais varia consideravelmente de carvão para carvão.

Os elementos que constituem estes minerais são basicamente Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e Cl, e em geral estão presentes em concentrações maiores que 0,1 % (1000 ppm). Por apresentarem concentrações relativamente elevadas são chamados elementos maiores do carvão.

Um grande número de elementos encontram-se em concentrações muito baixas no carvão (< 100 ppm). Raask(14) cita que já foram detectados mais de cinquenta elementos diferentes em diversos carvões. Devido as baixas concentrações são chamados elementos-traço. Alguns deles apresentam elevada toxicidade (As, Hg, Cd etc..). Apesar das baixas concentrações estes elementos têm sido intensamente estudados em função das suas grandes mobilizações para o meio ambiente durante a queima do carvão.

Fiedler(4) fez uma revisão de vários estudos(17-19) sobre a distribuição e ocorrência dos elementos-traço no carvão, a qual apresentamos resumidamente a seguir.

Os processos de acumulação dos elementos-traço ocorrem antes e depois da morte da matéria vegetal que deu origem ao carvão. A acumulação durante o crescimento das plantas envolve diversos processos e depende da concentração do elemento no solo e da capacidade de captura deste pela

planta(18,20,21). A acumulação após a morte da planta envolve complexos mecanismos, que podem ser divididos em três grupos:

(A) Através da deposição de minerais e fragmentos de rochas durante ou após a carbonificação (20,19).

(B) Pela quimissorção de alguns elementos que são incorporados às moléculas orgânicas.

(C) Através da interação entre o carvão e a água de percolação, com a redução ou enriquecimento de certos elementos devido as condições fortemente redutoras do meio (20). Cita-se como exemplo a precipitação dos sulfetos formando compostos estáveis e a adsorção física (17,19).

(D) Oxidação do carvão pelas intempéries, produzindo sítios de ligação na matéria orgânica para os metais.

Cabe salientar a alta mobilidade geoquímica da maioria dos elementos-traço, que são facilmente transformados em quelatos por ácidos orgânicos, estando raramente incorporados a rede cristalina dos minerais (19).

2.2 MECANISMOS DE COMBUSTÃO E FORMAÇÃO DOS POLUENTES

Os mecanismos de formação dos poluentes atmosféricos estão intrinsecamente interligados ao processo de combustão do carvão, sendo portanto de grande importância compreender os aspectos básicos deste processo.

Os principais métodos empregados na combustão do carvão são a queima em leito fixo, leito fluidizado e em suspensão.

A queima em leito fixo é restrita a pequenas caldeiras, devido a baixa eficiência de combustão e ao longo tempo de residência das partículas na fornalha (22,23).

A queima em leito fluidizado tem sido intensivamente estudada nos últimos anos, tanto pela sua grande versatilidade em relação à qualidade e à distribuição de tamanho de partícula do carvão como pelo controle da emissão dos poluentes, principalmente SO_x, que pode ser feito durante o processo de combustão (23). Entretanto, a utilização deste processo se restringe a pequenas usinas .

O método de combustão mais utilizado é a queima em suspensão pela grande eficiência de queima, principalmente, em grandes centrais termoelétricas. Porém a emissão de poluentes, quando comparada a dos métodos anteriores, é bastante elevada em função da alta temperatura de combustão e da grande geração de cinzas volantes(13,23,24). Neste processo, o carvão antes de ser injetado na caldeira para ser queimado passa por um processo de cominuição que tem grande influência nos processos subsequentes(15).

2.2.1 - Configurações de Combustão

Existem diversos equipamentos disponíveis para a queima do carvão pulverizado. Em função das características de dimensionamento e da fluidinâmica da câmara de queima estes equipamentos são agrupados em diferentes configurações de combustão.

O principal objetivo de qualquer destas configurações é queimar eficientemente o combustível,

gerando uma chama estável e produzindo uma determinada distribuição de calor com um mínimo de emissão de poluentes (24).

As duas configurações mais utilizadas na queima do carvão pulverizado em grandes caldeiras são a queima "wall" e a queima tangencial(24). Em ambas configurações o carvão é finamente pulverizado (abaixo de 74 μm), sendo transportado pelo ar primário, até os injetores com uma velocidade de aproximadamente 15 m/s. Antes de ocorrer a injeção para dentro da caldeira esta mistura é dispersa num espalhador que lhe imprime um movimento radial. O ar primário constitui, em geral, 20% de todo o ar utilizado na combustão.

Nas duas configurações a injeção do ar secundário é feita através de um injetor concêntrico ao injetor da mistura carvão/ar primário. Entretanto, como pode ser observado na figura 3, na configuração "wall" a injeção do ar secundário é feita em espiral proporcionando uma rápida mistura do carvão com o ar secundário. Já na configuração tangencial o ar secundário é injetado normalmente ocorrendo mais lentamente a mistura ar-carvão.

Na queima "wall", a zona de recirculação é resultado das variações locais de pressão, causadas pelos redemoinhos criados pelos espalhadores. Este fenômeno é de grande importância na manutenção da chama estável. No ponto de injeção, todas as partículas estão em contato com o ar primário e recebem calor de duas maneiras: a) por radiação da chama ou das paredes quentes da caldeira; b) pela convecção dos gases que recirculam. Nestas circunstâncias, a

ignição das partículas ocorre em torno de 1000°C , antes que uma significativa volatilização ocorra.

Na configuração tangencial, o processo de ignição é um pouco diferente. A chama produzida é puramente axial, sem o redemoinho causado pela injeção espiralada do ar secundário da configuração "wall". Como este tipo de chama dificilmente é estável (24,25), é necessário que ocorram interações entre duas ou mais chamas promovendo a sustentação mútua. Assim, os queimadores devem estar localizados nos cantos da caldeira com direção tangencial, desta forma cada chama interage com a próxima, sustentando-a que por sua vez é sustentada pela anterior. Os fluxos de ar primário e secundário são iguais (30 m/s), tornando a mistura mais lenta entre ambos.

Segundo Wendt (24), os efeitos aerodinâmicos produzidos pelas modificações introduzidas na configuração tangencial são bastante complexos. Entretanto, o aspecto mais relevante da queima tangencial, quando comparada a "wall", é a baixa formação de NO_x (ver seção 2.2.7.).

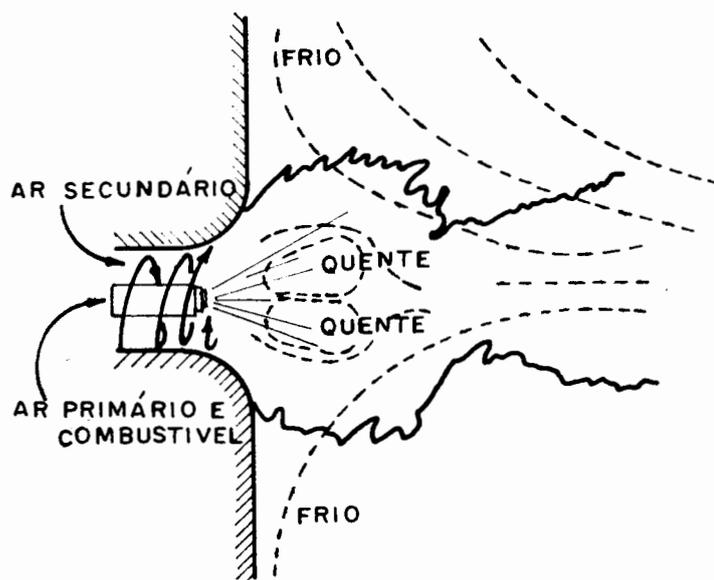


Figura 3 - Esquema simplificado do queimador e da chama na configuração "wall".

2.2.2. - Regimes de Combustão

Quando injetadas na caldeira, as partículas de carvão sofrem um rápido e intenso aquecimento, ocorrendo o desprendimento de gases e espécies voláteis da superfície da partícula. Estas espécies reagem com o oxigênio introduzido junto com o carvão, gerando uma chama característica. Após o consumo das espécies voláteis o oxigênio reage então com o carbono contido no resíduo desgaseificado.

Segundo Wall et al.(15) estes processos ocorrem por diversos mecanismos, em função da composição do carvão e da configuração de combustão. Estes mecanismos são divididos basicamente em três regimes de combustão.

No primeiro regime de combustão, as condições na superfície da partícula são inicialmente redutoras devido a liberação dos voláteis(15,20). Em função disto o oxigênio introduzido junto com o carvão reage com as espécies voláteis a uma distância considerável da superfície das partículas.

A composição maceral do carvão é importante neste primeiro regime de combustão. Jüntgen (13) sugere que a rápida formação e ignição dos voláteis em certos carvões é função de seus maiores conteúdos em fase móvel, o que implica em maiores teores de exinita(ver seção 2.1.). Por outro lado, carvões com altos teores de inertinita tem ignição mais lenta.

O segundo regime de combustão tem início quando a razão de volatilização é igual a razão de oxigênio difundido capaz de consumir os hidrocarbonetos leves liberados. Neste

regime de combustão, tem-se o processo de difusão do oxigênio como controlador e é de grande importância na formação dos compostos nitrogenados (Ver seção 2.2.6.). Na configuração tangencial este processo é retardado devido a menor mistura ar/carvão.

Depois de todas as espécies voláteis terem evoluído, o oxigênio começa reagir heterogeneamente com a superfície da partícula de carvão desgaseificada(semi-coque), iniciando-se o terceiro regime de combustão. Neste regime o sólido é diretamente consumido pelo oxigênio, podendo ocorrer também reações com os gases produzidos nos dois primeiros regimes e que tenham ficado retidos nos poros da partícula(13,23,24).

Como as partículas de carvão não são esféricas(26) e existe uma vasta distribuição de tamanhos de partícula com composições diferenciadas, os três regimes discutidos acima podem ocorrer simultaneamente.

2.2.3 - Formação das Cinzas Volantes

A matéria mineral, associada ou não à matriz carbonosa, sofre, com o aquecimento, transformações químicas e físicas.

No primeiro regime de combustão a fração de matéria mineral disseminada na matriz não perde quantidades consideráveis de massa por vaporização(26). Entretanto, com o consumo da matriz e conseqüente exposição das inclusões minerais à chama, importantes transformações se processam.

Smith(20) apresenta uma representação simplificada modificada deste mecanismo, que é mostrada na figura 4.

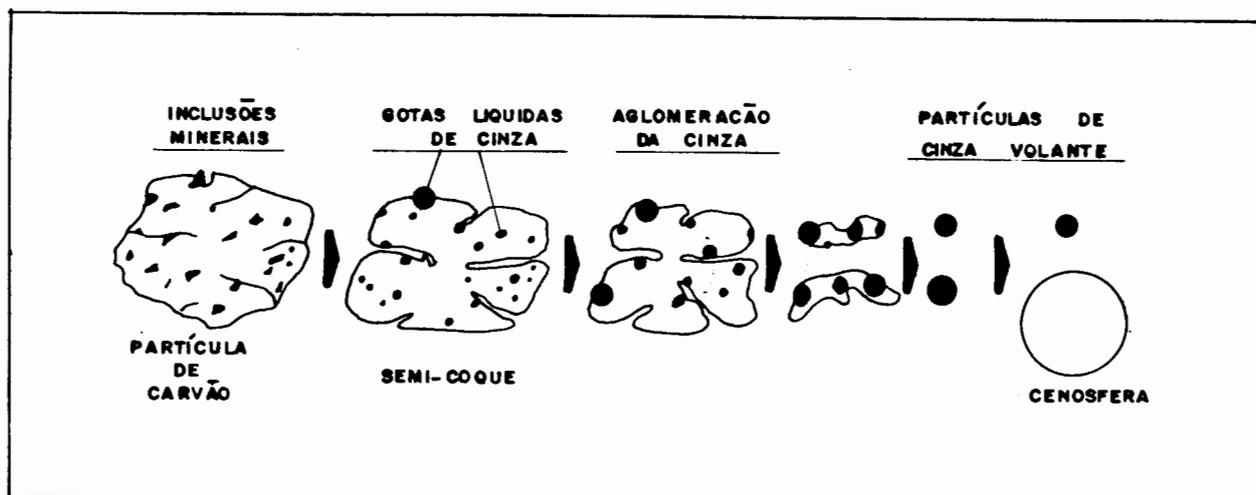


Figura 4 - Esquema de formação das cinzas volantes.

Após o desprendimento dos voláteis e com o consumo do carbono a superfície da partícula recua e expõem as inclusões minerais, que devido serem submetidas a altas temperaturas (1300-1600°C), fundem formando pequenas gotículas. Como a cinza fundida não molha significativamente a superfície do carvão, ocorre a sua aglomeração, favorecida pela alta tensão superficial da cinza (320 dinas/cm), gerando gotículas líquidas maiores(26).

Simultaneamente ao processo de aglomeração das gotículas de cinza, ocorre a fragmentação da partícula de carvão . Este processo ocorre devido a formação dos poros e fissuras no primeiro regime de combustão que se desenvolvem nos regimes subsequentes, fragilizando a estrutura do semi-coque. Alguns autores subestimaram o fenômeno de

fragmentação baseados na premissa da limitação do acesso do oxigênio aos poros e fissuras através da difusão. Entretanto, como demonstraram Dunn-Rankin & Kerstein(27), a fragmentação desempenha um papel importante na formação das cinzas volantes, gerando um grande número de partículas de cinzas.

Os fragmentos, com o desenvolvimento da combustão, produzem partículas de cinzas, geralmente esféricas que por sua vez podem aglomerar-se gerando partículas maiores ou sofrer expansão devido a formação de gases no seu interior. As partículas formadas pela expansão dos gases são chamadas de cenosferas, sendo comumente encontradas nas cinzas volantes(15,20,26,28,29). Estas partículas têm baixas densidades e são formadas principalmente por aluminossilicatos (26).

O mecanismo preciso de formação das cenosferas tem sido discutido intensivamente. Smith (20) sugere que muitos minerais presentes no carvão estão na sua forma hidratada ou como carbonatos, os quais com o aquecimento decompõem-se liberando H_2O e CO_2 . Estes gases podem ficar retidos no interior da massa fluida de cinza expandindo-a e formando, após o resfriamento, esferas sólidas ocas.

Sarofim et al. (26) sugerem que a temperatura ótima de formação das cenosferas encontra-se entre 930 a 1130°C. Abaixo desta faixa o tempo necessário para a formação das cenosferas é muito longo; e acima, a liberação dos gases é tão rápida que estas partículas rompem-se.

Fisher et al. (28) observaram também que algumas cenosferas maiores continham encapsuladas dentro de si

pequenas esferas ($< 1 \mu\text{m}$). Estes autores propõem um mecanismo de formação destas partículas, chamadas plerosferas, baseado na formação análoga que ocorre com as partículas do resíduo carbonoso. Este mecanismo, entretanto, é contestado por Shibaoka et al. (29), os quais propõem um mecanismo alternativo baseado na ruptura das cenosferas maiores durante a combustão e posterior entrada das partículas menores para dentro das cenosferas, através das rupturas da casca. A verificação deste mecanismo, corrobora com a hipótese levantada por Smith(20) para a formação das partículas sub-micra a partir da explosão de partículas maiores, discutida na próxima seção.

Em função do reduzido tempo de residência das partículas carbonosas na zona de alta temperatura da caldeira, muitas partículas de maior diâmetro, não são queimadas completamente. Estas partículas apresentam alto teor de carbono residual e morfologia bastante irregular. Por outro lado, alguns compostos presentes nas inclusões minerais são refratários e não se fundem, mesmo nas altas temperaturas alcançadas na caldeira, mantendo praticamente inalterada sua morfologia.

Já as partículas compostas predominantemente por matéria mineral livre, sofrem transformações análogas às inclusões minerais, porém com maior intensidade devido estarem expostas desde o primeiro estágio de combustão, sofrendo intensa oxidação.

Um estudo morfológico aprofundado das cinzas volantes foi feito por Fisher et al.(30). Estes autores propuseram um esquema para caracterização destas partículas

baseado na transmissão da luz, correlacionando-a com a exposição da partícula à combustão. Este esquema é mostrado na figura 5 e sintetiza o que foi dito nos parágrafos anteriores.

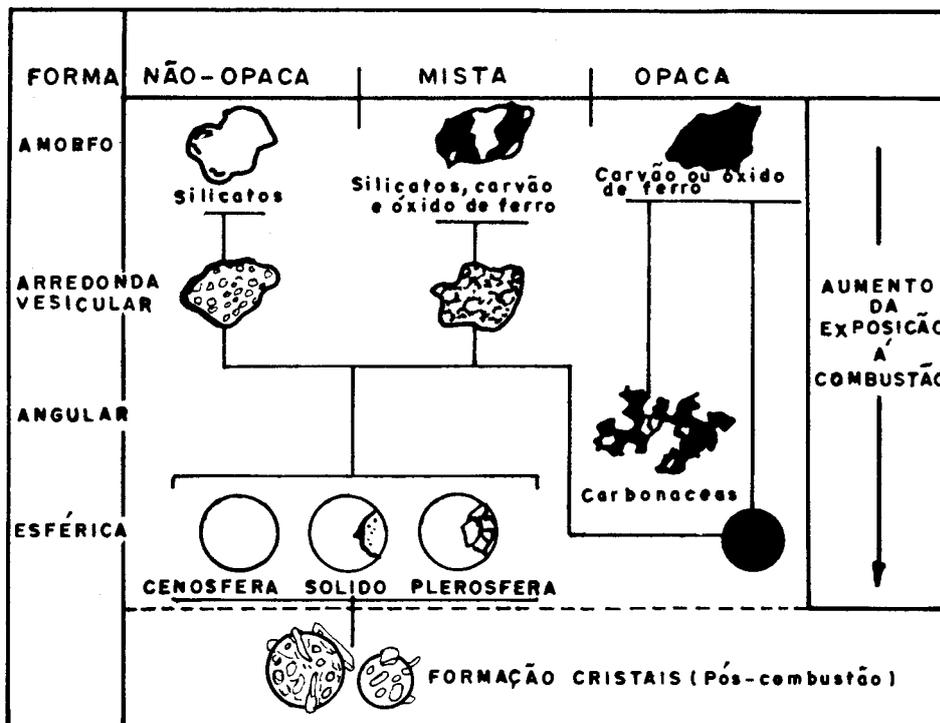


Figura 5 - Caracterização morfogenética das cinzas volantes segundo Fisher et al.(30).

2.2.3.1 - Formação das partículas sub-micra.

Markowski et al.(31) constataram a presença de partículas sub-micra nos gases oriundos da combustão do carvão. Estes autores sugerem que estas partículas são formadas por mecanismos distintos das partículas maiores. Esta hipótese baseia-se na existência de um pico característico, ao redor de $0.1 \mu\text{m}$, nas distribuições de tamanho das partículas das cinzas volantes analisadas.

Vários trabalhos posteriores confirmaram estes resultados (32-36).

Vários processos físico-químicos, relativamente complexos, estão envolvidos na formação das partículas sub-micra. A seguir são apresentadas algumas hipóteses que têm sido sugeridas para descrever os principais processos envolvidos nesta formação.

(A) Através da nucleação homogênea das espécies voláteis inorgânicas contidas nos gases de combustão, que com o resfriamento condensam, gerando grande número de partículas finas.

(B) Oriundas de partículas muito finas ($< 0.1 \text{ um}$) de carbono incombusto, formadas durante o estágio de volatilização do carvão.

(C) Apartir das inclusões minerais sub-micra originárias do carvão, as quais são carregadas junto com os gases de combustão.

(D) Através da explosão das partículas maiores de cinzas volante, durante o rápido resfriamento dos gases de combustão, e subsequente coalescência dos fragmentos muito pequenos.

A formação de partículas através da nucleação homogênea gera um grande número de partículas muito pequenas ($< 0.01 \text{ um}$) as quais podem coalescer e formar partículas maiores ($0.1 - 1 \text{ um}$). Segundo estudo feito por McNallan et al. (37) a nucleação homogênea de partículas inorgânicas pode ocorrer para a sílica volátil, nas condições típicas de combustão (Ver seção 2.2.4.).

Alguns autores(33,34,38) sugerem que as partículas formadas por condensação devem ter composição diferenciada das partículas maiores. Markowski et al. (38) verificou este comportamento em várias cinzas volantes, as quais apresentaram enriquecimento de elementos voláteis (Ga, As, Se,etc...), e empobrecidas em elementos refratários(Al, Hf, Sc,etc...).

O segundo mecanismo tem sido considerado como possível modo de formação das partículas sub-micra (39). Em condições apropriadas , partículas de fuligem com diâmetro variando de 0.03 - 0.1 um podem ser formadas por condensação homogênea.

Sadakata et al. (40), analisando diversas cinzas volantes oriundas de uma caldeira experimental, observaram um aumento acentuado do teor de carbono nas partículas sub-micra com a diminuição do diâmetro. Estes autores sugerem que estas partículas seriam formadas durante o estágio da combustão da matéria volátil através da condensação homogênea do carbono incombusto. Sarofim (41) correlaciona a formação do alcatrão(hidrocarbonetos pesados volatilizáveis), com a gênese das partículas de fuligem.

Por outro lado, Smith (20) analisando cinzas volantes de duas termoelétricas americanas, encontrou teores muito baixos de carbono (~ 0.3 %) na fração sub-micra. Este autor atribui a origem deste carbono incombusto às espécies orgânicas voláteis que se condensam ou são adsorvidas nas cinzas volantes após a combustão com o resfriamento dos gases.

Holve(42) e Sadakata et al.(40) sugerem a formação das partículas sub-micra através das inclusões minerais do carvão. Holve (42) observou que nas cinzas volantes estudadas as partículas sub-micra de até 0.3 μm são formadas por este mecanismo. Por outro lado, Smith(20) observando partículas sub-micra ao microscópio eletrônico e analisando a composição química, não verificou variações significativas na composição, o que poderia indicar um mecanismo de formação distinto. Além disso, alguns autores(37,40) prevêem quantidades bem maiores de partículas sub-micra que as estimadas por este mecanismo.

O quarto mecanismo, sugerido por Smith (20), baseia-se na existência de cenosferas somente nas frações das cinzas com diâmetro maiores ($> 20 \mu\text{m}$). Segundo este autor durante a formação destas partículas a viscosidade pode ser baixa suficiente permitindo que os gases escapem do interior da partícula rompendo-a. Como resultado desta explosão grande quantidade de fragmentos muito pequenos são formados. Estes fragmentos podem coalescer ou aglomerar-se gerando partículas com diâmetro de 0.1 - 1 μm .

Alguns autores (20,40) sugerem que a complexidade da formação das partículas sub-micra não pode ser explicada por um único mecanismo. Vários processos físicos e químicos devem estar envolvidos, sendo que a importância relativa de cada um é função das condições específicas de queima e da composição do carvão. Entretanto, a maioria dos autores sugerem que a condensação homogênea é o mecanismo dominante na formação das partículas menores ($< 0,3 \mu\text{m}$).

2.2.4. - Comportamento da Matéria Mineral

O comportamento dos elementos maiores e traços, formadores da matéria mineral, durante a combustão do carvão é bastante complexo. Apesar da importância do assunto, as diversas transformações que ocorrem têm sido pouco estudadas. A maior parte dos trabalhos realizados baseiam-se em testes laboratoriais que tentam simular as condições reais de combustão.

Padia (43) simulou o comportamento de carvões americanos em uma caldeira tubular de fluxo laminar, determinando as principais transformações químicas dos constituintes minerais, sob condições oxidantes, numa faixa de temperaturas variando de 707 a 1557°C . Este autor verificou que os compostos resultantes da combustão são predominantemente óxidos e que a diminuição do peso das cinzas com o aumento da temperatura deve-se a decomposição do sulfato de cálcio e a vaporização da sílica e outros óxidos.

Um dos aspectos mais importantes no comportamento da matéria mineral durante a combustão é a volatilização da sílica. Na verdade , segundo Wall et al. (15) a sílica permanece praticamente inalterada durante a combustão do carvão. Entretanto, ocorrem reações que originam compostos de sílica voláteis (SiS_2 , SiO e SiF_4) ou produzem misturas de silicatos fundidos devido a presença de outros óxidos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3). Estes compostos

secundários de sílica vaporizam-se nas condições típicas de combustão das grandes caldeiras.

Sarofim et al. (26) verificaram que 4% da sílica vaporizou-se durante a combustão de dois carvões americanos em uma caldeira experimental. Estes autores sugerem que o principal responsável por esta volatilização é o SiO , o qual é formada pela reação da sílica com o carbono.

A sílica volatilizada pode recondensar-se heterogeneamente sobre a superfície das partículas ou homogeneamente(37), gerando grande quantidade de partículas muito pequenas (ver seção 2.2.3.1).

2.2.4.1. - Elementos-traço

Além da sílica o comportamento dos elementos-traço durante a combustão tem sido intensamente estudado. A distribuição destes elementos nos diversos produtos da combustão depende de suas concentrações no carvão, do tipo e das condições operacionais da caldeira, e dos equipamento de controle de poluentes.

Extensa bibliografia(20,44-51) trata da distribuição dos elementos-traço baseada, em geral, nos produtos da combustão e/ou resíduos dos processos de controle. Em vários destes trabalhos verificou-se que alguns elementos (As, Zn, Cd, etc..) são enriquecidos nas cinzas volantes ,

principalmente nas mais finas, e empobrecidos nas cinzas pesadas, enquanto outros elementos (Al, Zr, Ca, etc..) apresentam concentrações uniformes em ambas.

Davison et al.(44) propuseram o Modelo de Volatilização-Condensação para explicar este fenômeno. Segundo estes autores vários elementos são volatilizados durante a combustão em função das altas temperaturas da queima. Com a diminuição da temperatura as espécies voláteis condensam, preferencialmente nas partículas mais finas devido a sua maior área superficial por unidade de massa.

Vários trabalhos posteriores sobre o assunto estão baseados neste modelo, entre eles cita-se o de Klein et al. (45) que propuseram uma classificação dos elementos-traço de acordo com suas distribuições nas cinzas. Segundo estes autores os elementos-traço podem ser divididos em três grupos, em função de seus comportamentos durante a combustão:

Grupo I - Elementos que não são vaporizados mesmo nas altas temperaturas (1200-1600°C) de combustão formando uma massa fundida de composição bastante uniforme que dá origem a matriz das cinzas volantes e pesadas.

Grupo II - Elementos que são volatilizados durante a combustão e que condensam sobre a superfície das cinzas com o resfriamento subsequente dos gases. Como as cinzas volantes permanecem por um tempo relativamente longo em contato com os gases de combustão, as espécies voláteis condensam preferencialmente sobre estas partículas, enriquecendo-as nestas espécies.

Grupo III - São os elementos que volatilizam durante a combustão mas não condensam, sendo emitidos na forma de vapores pela chaminé.

Alguns autores (20,47) propõem um quarto grupo, que conteria alguns elementos que apresentam um comportamento intermediário entre os grupos I e II. Os elementos deste quarto grupo seriam parcialmente volatilizados, com quantidades variáveis permanecendo na matriz da cinza. As espécies voláteis, como no caso do grupo II, condensariam sobre as cinzas volantes. A Tabela I apresenta os elementos-traço classificados segundo Klein et al. (45), com dados de diversos autores. Observa-se que certos elementos são classificados no mesmo grupo pelos diferentes autores. Entretanto, alguns elementos apresentam classificação diversas. Isto ocorre, provavelmente, pelas diferentes associações destes elementos nos carvões estudados bem como pelas diferenças nas condições de combustão.

Kaakinen et al.(46) propuseram também uma classificação dos elementos-traço baseada num fator de enriquecimento correlacionado à área superficial dos diversos produtos da combustão. Esta classificação é basicamente a mesma proposta por Klein et al. (45), porém requer dados de área superficial muitas vezes não disponíveis. Os resultados obtidos com esta classificação foram razoáveis ocorrendo, entretanto, um desvio para alguns elementos.

Segundo alguns autores (20,45-47), os diferentes comportamentos dos elementos-traço reportados advêm das suas associações geoquímicas no carvão. Uma destas hipóteses

Tabela I - Classificação dos elementos-traço contidos nas cinzas volantes, pelo seus comportamentos durante a combustão.

Grupo I - (não vaporizam)

Al, Ba, (Be), Ca, Ce, Co, (Cr), Eu, Fe, Hf, La, Mg, Mn, (Ni), Rb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Th, Ti, (U), (Zr)

Grupo II - (vaporizam - condensam)

As, (B), (Ba), (Be), Cd, (Co), Cu, Ga, (Ge), Mo, (Ni), Pb, Sb, Se, (Sn), (Te), (Tl), (V), Zn

Grupo III - (vaporizam - não condensam)

B, Br, Cl, F, Hg

Grupo IV - (intermediário I/II)

(Ba), (Bi), (Co), Cr, Cs, (Cu), (I), (Mo), Na, Ni, (Se), (Sr), (Ta), U, V, (W)

Fonte: Adaptado de Smith(69).

sugere que os elementos associados preferencialmente a matéria orgânica (Se, Ge, Ga, etc...) apresentariam alta volatilidade na combustão, enquanto que os elementos que não apresentam esta tendência estariam associados à fração mineral do carvão (Al, Si, Mn, etc...).

Kaakinen et al.(46) e Davison et al.(44) correlacionam a volatilidade dos elementos-traço ao ponto de ebulição destes elementos e de seus óxidos derivados. Entretanto, como salienta Smith (20) vários elementos voláteis exibem altos pontos de ebulição, o que compromete parcialmente tal correlação.

Coles et al. (47), baseados na classificação geoquímica de Goldschmidt (21) , sugerem uma correlação entre a volatilidade do elemento na combustão e sua afinidade geoquímica no carvão. Elementos que tendem a volatilizar-se são calcofílicos (associação ao mineral sulfeto) enquanto que os não voláteis são litofílicos (associação ao mineral alumino-silicato).

Entretanto, como salientam estes autores, esta simples divisão não é capaz de explicar o comportamento intermediário de vários elementos, entrando em contradição em certos casos.

Em função do que foi exposto conclui-se que vários fatores devem estar envolvidos na volatilização dos elementos-traço durante a combustão. Klein et al. (45) propõem um esquema global para descrever este fenômeno, assumindo várias simplificações, o qual é apresentado a seguir:

(A) Os elementos-traço estão presentes no carvão associados aos alumino-silicatos, sulfetos inorgânicos ou como complexos orgânicos.

(B) Na combustão os alumino-silicatos não são decompostos, fundindo-se e coalescendo-se, dando origem a matriz das cinzas leves e pesadas.

(C) Durante os estágios iniciais da combustão, as condições nas imediações da partícula são redutoras. Nestas condições as ligações químicas entre os elementos-traço e o enxofre inorgânico, e os elementos-traço e a matéria orgânica são quebradas liberando-os na forma de espécies voláteis.

(D) Os elementos inicialmente volatilizados podem condensar nas cinzas volantes com o resfriamento dos gases de combustão.

(E) Como as cinzas pesadas permanecem em contato com os gases de combustão em um tempo muito curto, a condensação das espécies voláteis sobre estas cinzas é mínima.

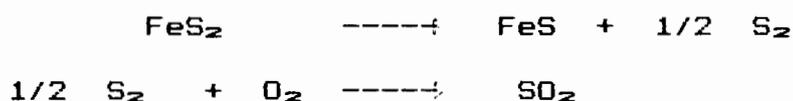
2.2.5. - Formação dos óxidos de enxofre, SO_x

A formação dos óxidos de enxofre durante a queima do carvão em grandes termoelétricas tem merecido grande atenção devido ao grande volume gerado (seção 2.4) e a significativa contribuição deste poluente à poluição atmosférica (seção 2.5.).

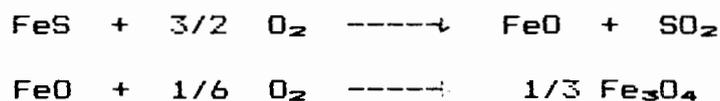
Os óxidos de enxofre denominados genericamente SO_x são compostos basicamente por SO_2 e SO_3 , onde este último é emitido na razão de 1-4% da concentração do SO_2 (53,54).

O enxofre ligado a matriz orgânica está na forma de tioéteres, tiofenos e mercaptanos(12), que são oxidados totalmente a SO_2 durante a combustão, que por sua vez é oxidado bem mais lentamente a SO_3 (54).

O enxofre inorgânico encontra-se, principalmente, na forma de pirita(14), que perde com o aquecimento metade do enxofre. O S_2 produzido, segundo Halstead e Raask (53), é oxidado através do seguinte mecanismo:



O resíduo fundido, FeS , é oxidado para FeO ou Fe_3O_4 , dependendo da pressão parcial e temperatura dos gases, como segue:



A oxidação mostrada nas duas equações acima é muito lenta devido a formação de uma camada sólida de óxido de ferro sobre a superfície do sulfeto de ferro remanescente. Porém as cinzas oriundas da queima do carvão não contém quantidades apreciáveis de pirita (54), o que leva a crer que o tempo de residência destas partículas na zona

de combustão é suficiente para que ocorra a decomposição completa da pirita.

Assim, presume-se que os compostos de enxofre contidos no carvão são quantitativamente oxidados para SO_2 e SO_3 , durante a combustão. Entretanto, parte destes gases podem ser capturados pelas cinzas volantes, transformando-se em sulfatos.

Raask(54) fez um estudo aprofundado da captura do SO_2 pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos contidos nas cinzas volantes e nas incrustações das caldeiras de diversas usinas térmicas britânicas. Os resultados obtidos mostraram que, em média, 15% do enxofre contido no carvão, foi capturado como sulfato pelas cinzas e incrustações, diminuindo assim a emissão de SO_2 (ver seção 2.6.2.).

2.2.6. - Formação dos óxidos de nitrogênio, NO_x

Os óxidos de nitrogênio são produzidos na combustão do carvão através de vários mecanismos complexos que não são totalmente compreendidos. Entretanto, verifica-se dois mecanismos principais de formação deste poluente: a) produzido pela fixação do nitrogênio do ar de combustão, sendo chamado NO_x -térmico e b) pela conversão do nitrogênio ligado ao carvão, o NO_x -combustível.

A formação do NO_x -térmico decorre da reação do oxigênio molecular com o nitrogênio do ar. A altas temperaturas, as moléculas de oxigênio dissociam-se em átomos muito reativos, estes por sua vez reagem rapidamente

com as moléculas de nitrogênio gerando o NO_x. Segundo Hupa et al.(55) e Siddiqui et al. (56) a reação de formação é a seguinte.



Esta reação é muito lenta em temperaturas baixas, somente a temperaturas superiores a 1200°C quantidades apreciáveis de NO são produzidas.

A formação do NO_x através da conversão do nitrogênio ligado ao carvão envolve duas etapas: a) a evolução e combustão de voláteis nitrogenados durante a volatilização do carvão, b) a oxidação do nitrogênio remanescente no resíduo desgaseificado(semi-coque) durante a combustão deste(24,57-59).

Vários autores citam como principal fonte de emissão do NO_x a oxidação do nitrogênio do carvão. Harding et al. (25) coletando dados de várias fontes concluíram que 60-90% do NO_x emitido advém do NO_x-combustível. Em função disto uma revisão mais detalhada dos mecanismos de formação do NO_x-combustível é feita.

Segundo Song et al. (57) nos estágios iniciais da combustão, o nitrogênio associado ao carvão é parcialmente transferido para a fase gasosa na forma de compostos voláteis nitrogenados, ficando parte retido no semi-coque. A volatilização dos compostos nitrogenados é cineticamente controlada, aumentando com a temperatura e o tempo de residência das partículas na caldeira.

Wendt (24) estudando os complexos mecanismos de formação do NO_x, observou que aproximadamente 50% do

nitrogênio ligado ao carvão é liberado durante a volatilização, numa chama típica de combustão de carvão pulverizado. Nos estágios iniciais de volatilização os compostos leves (Ver seção 2.2.3) despreendem-se da partícula de carvão. Os compostos nitrogenados são volatilizados após a saída destes compostos leves, em função do aumento de temperatura da partícula. As espécies dominantes nesta fase de volatilização são os hidrocarbonetos pesados, nitrogenados ou não, também chamados de alcatrão.

Segundo o mesmo autor o que controla a formação do NO_x -combustível é a competição por oxigênio existente entre os hidrocarbonetos e as espécies nitrogenadas. Nesta competição, a taxa de volatilização relativa das espécies envolvidas é fundamental. O despreendimento posterior dos voláteis nitrogenados, quando os hidrocarbonetos leves já consumiram a maior parte do oxigênio disponível, diminui consideravelmente a formação do NO_x .

Harding et al.(25) determinou, entretanto, que os compostos nitrogenados não reagem diretamente com as espécies oxidantes. Após a volatilização, as espécies nitrogenadas são rapidamente decompostas em compostos nitrogenados intermediários (HCN e NH_3), os quais reagem mais lentamente com os oxidantes ou com NO , formando NO ou N_2 respectivamente. Segundo Wendt (24) as reações de conversão são influenciadas pela presença do enxofre, sendo que altos teores de enxofre orgânico aumentam a formação do NO_x .

O nitrogênio remanescente no semi-coque também é passível de conversão a NO_x . Alguns experimentos (25,57,60) têm mostrado que esta conversão é baixa, em torno de 40%, porém não pode ser controlada por modificações na queima, como no caso do NO_x gerado pelos voláteis. As taxas de formação do NO_x do semi-coque são dependentes da cinética de combustão e da reatividade do semi-coque. Segundo Wendt (24) o NO_x pode ser visto como uma espécie intermediária, produzida e destruída na partícula carbonosa em combustão.

A figura 6 apresenta um esquema simplificado sugerido por Song et al. (57) e Harding et al. (25) para a formação do NO_x -combustível. Este esquema sintetiza as principais transformações do NO_x , discutidas anteriormente.

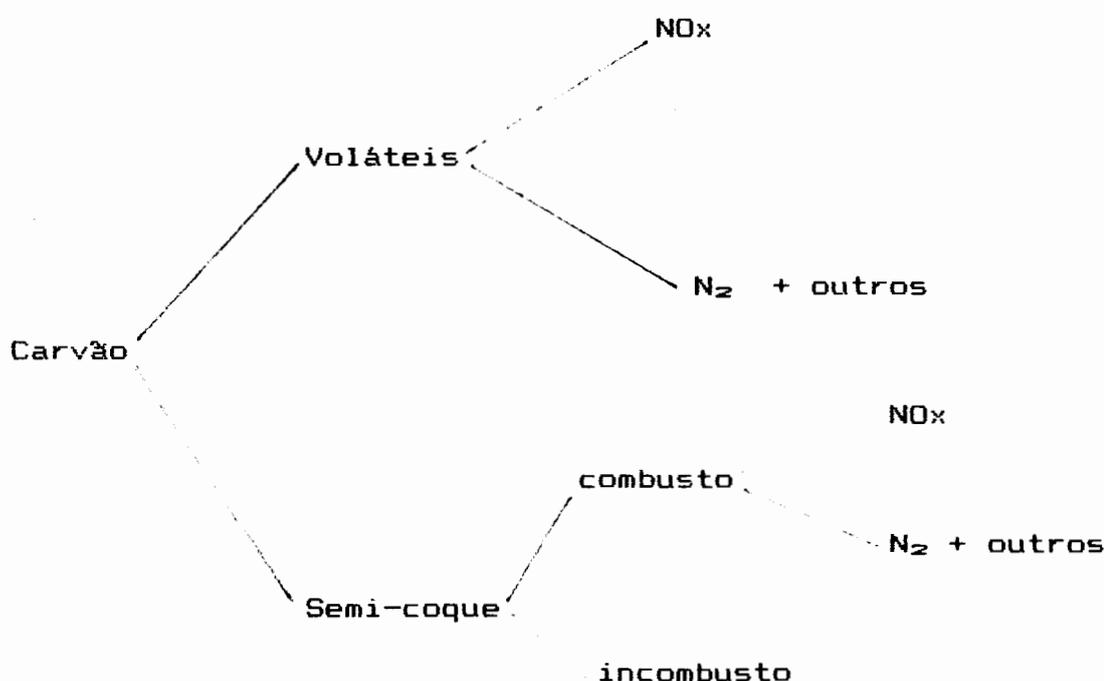


Figura 6 - Esquema de formação do NO_x -combustível.

2.2.7. - Formação dos Compostos Orgânicos

Constituintes inorgânicos traços não são os únicos compostos potencialmente tóxicos formados durante a combustão do carvão. Várias moléculas orgânicas complexas estão também presentes, incluindo os mono e dimetil sulfatos e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), existindo ainda um grande número de espécies não identificadas (61-66).

Lee et al. (61) identificaram a presença de dimetil sulfato e seu produto hidrolisado - monometil sulfato, em concentrações de até 830 ppm em cinzas volantes de termoelétricas americanas. Segundo estes autores o dimetil sulfato deve formar-se após o resfriamento dos gases, uma vez que este composto se decompõe no seu ponto de ebulição (188°C).

Bruinsma et al. (62) estudaram o efeito do rank do carvão e da temperatura de combustão na formação dos compostos orgânicos. Cerca de 120 espécies orgânicas foram detectadas, com 80% destas identificadas. Apesar do grande número e da complexidade dos compostos identificados, estes compostos podem ser agrupados, segundo suas funcionalidades, em aromáticos, benzofuranos e fenóis (alquilados ou não), e alcanos/alcenos (ver página 59).

Foram observadas diferenças significativas na liberação e conteúdo destas espécies orgânicas entre os diversos carvões analisados, com o aumento de temperatura. Segundo estes autores tal fato pode ser explicado em função das diferentes propriedades termoplásticas dos carvões.

Durante o estágio de volatilização, o desprendimento dos gases da superfície da partícula de carvão depende da viscosidade da massa fluída e da pressão interna da partícula, que são por sua vez depende da composição maceral do carvão.

Griest & Tomkins (65) salientam a importância das partículas carbonosas nas interações que ocorrem entre os compostos orgânicos formados e as cinzas volantes. Observou-se que a maior parte das espécies orgânicas encontram-se adsorvidas ou condensadas sobre as partículas carbonosas, devido a maior sorção destas. Assim, a emissão e transporte dos compostos orgânicos bem como suas biodisponibilidades ao meio são dependentes da formação e conteúdo destas partículas nas cinzas.

Tal constatação, somada ao fato de que as partículas sub-micra podem ter altos conteúdos de carbono incombusto (ver seção 2.2.3.1.) torna necessário um estudo mais aprofundado dos mecanismos de formação destes compostos orgânicos na combustão do carvão.

2.3 METODOS DE CONTROLE

2.3.1 Material Particulado

A combustão do carvão pulverizado gera grandes quantidades de cinzas volantes que são carregadas pelos gases de combustão à atmosfera. Se estas cinzas fossem emitidas sem nenhum controle, causariam graves problemas ao meio ambiente. Em função disto vários sistemas de coleta objetivando minimizar a emissão de cinzas volantes foram desenvolvidos.

Existem basicamente quatro sistemas de controle: os precipitadores eletrostáticos (PE), os filtros de manga, os lavadores de gases e os coletores mecânicos. Na Tabela II são apresentadas as eficiências de coleta destes equipamentos em função do tamanho de partícula do material tratado. Destes equipamentos os mais utilizados em termoelétricos são os filtros de manga e os PE, principalmente devido a suas maiores eficiências de coleta das partículas mais finas comparado aos demais equipamentos(67-68).

- Filtros de Manga

Na sua forma mais simples, os filtros de manga constituem-se de um conjunto de filtros através dos quais o fluxo de gases é forçado a passar. Vários mecanismos estão envolvidos na coleta de partículas, entre os quais cita-se a sedimentação, aglomeração, difusão e interceptação(1-3). As partículas aderidas ao filtro são periodicamente

retiradas por pulso de ar contrários ao fluxo de gases, sendo posteriormente removidas.

Estes equipamentos são altamente eficientes na coleta das partículas, principalmente das mais finas, o que pode ser observado pelos dados da Tabela II. Entretanto, os custos de operação e manutenção são bastante altos. A principal desvantagem é o tempo curto de uso dos filtros, que devem ser periodicamente trocados (67-68).

Apesar disto os filtros de manga têm sido bastante empregados na remoção de particulados dos gases de combustão do carvão. O aumento de sua utilização nos últimos anos se

Tabela II - Eficiências de coleta de material particulado pelos principais equipamentos de controle.

Equipamento	Eficiência de remoção (%)			
	< 1 um	1-3 um	3-10 um	> 10 um
Precipitador Eletros. de Alta Eficiência	96,5	98,3	99,1	99,5
Filtros de Manga	96,0	99,8	>99,9	>99,9
Lavador tipo Venturi	71,0	99,5	>99,8	>99,8
Lavador de Média Eficiência	26,0	77,0	98,0	99,6
Multiciclone	11,0	54,0	85,0	95,0
Ciclones de Média Eficiência	0,3	12,0	50,0	70,0

Fonte: Smith(69).

deve aos rígidos padrões de emissão adotados em alguns países, que muitas vezes só podem ser atingidos com a utilização destes equipamentos(67-69).

-Precipitadores eletrostáticos

Os precipitadores eletrostáticos são os equipamentos mais utilizados no controle das emissões de material particulado em grandes Centrais termoelétricas (67,69). No Brasil todas as centrais termoelétricas utilizam este tipo de equipamento para a coleta das cinzas volantes. Em função disto uma revisão mais detalhada dos precipitadores eletrostáticos(PE) é feita.

Fundamentalmente os PE são constituídos por uma carcaça metálica fechada através da qual circulam os gases carregados de partículas. No interior da carcaça são dispostos uma série de eletrodos, que são classificados como emissores ou receptores. Os eletrodos emissores, constituídos de fios metálicos, provocam a eletrização, pelo efeito corona, das partículas suspensas nos gases. Uma vez carregadas eletricamente, estas partículas são atraídas para os eletrodos receptores, sobre os quais se depositam e descarregam, sendo periodicamente retiradas por pulsações mecânicas. Os eletrodos receptores são geralmente constituídos de placas ou tubos dispostos paralelamente ao fluxo de gases(67-71).

A eletrização das partículas suspensas no gás pode ocorrer através de dois mecanismos: bombardeamento dos íons que se movem através do campo elétrico, chocando-se com a

partículas, e acoplamento provocado pela difusão dos íons, de acordo com a teoria cinética dos gases (70). Ambos mecanismos ocorrem simultaneamente, sendo o bombardeamento predominante para partículas $> 2 \mu\text{m}$ e o acoplamento para as partículas $< 0.2 \mu\text{m}$. Para partículas com diâmetro entre $0.2-2 \mu\text{m}$ a eletrização ocorre com menor intensidade por ambos mecanismos, o que vai traduzir-se na menor eficiência de coleta destas partículas.

A pressão e temperatura do sistema e a resistividade elétrica das partículas são os parâmetros mais importantes na coleta e descarga das partículas eletrizadas no eletrodo receptor. Destes a resistividade desempenha papel principal, uma vez que é uma característica inerente ao material tratado (70-71).

Se a resistividade da partícula for baixa elas descarregam rapidamente no eletrodo podendo ser arrastadas novamente à corrente gasosa porque as forças superficiais são insuficientes para reter os sólidos no coletor. Por outro lado, se a resistividade é muito elevada pode ocorrer o efeito corona reverso, o que reduz também a eficiência de coleta. O efeito corona reverso ocorre devido ao aumento da corrente, provocada por uma emissão secundária originada do pó depositado no eletrodo receptor.

A resistividade das cinzas volantes depende da temperatura e da composição química das mesmas, particularmente do teor de enxofre (70). A importância do enxofre baseia-se na quantidade de SO_3 formado durante a combustão, o qual juntamente com a umidade adsorvida na partícula modifica a condutividade superficial, diminuindo a

resistividade. Em consequência disto, o efeito corona reverso é minimizado e a eficiência de coleta aumentada.

Para carvões com altos teores de enxofre a resistividade ideal das cinzas ocorre ao redor de 170°C. Para que a temperatura dos gases esteja próxima deste valor o PE tem que estar localizado após os preaquecedores de ar. Os equipamentos assim instalados são chamados PE de zona fria.

Como as cinzas provenientes de carvões com baixos teores de enxofre apresentam elevada resistividade, modificações devem ser introduzidas para manter-se a eficiência de coleta. Três opções são geralmente adotadas: (A) aumento da área de coleta dos PE, (B) colocação dos PE antes dos preaquecedores de ar e (C) injeção de aditivos modificadores da resistividade.

A primeira opção apresentada demanda um aumento considerável no custo do equipamento e de operação do mesmo. Já a opção (B) baseia-se na relação inversa existente entre a resistividade e a temperatura. Assim se os gases de combustão chegarem ao PE numa temperatura mais elevada (ao redor de 300°C) a resistividade da cinza será menor, possibilitando uma maior eficiência de coleta. Para diferenciar-se dos PE de zona fria, estes equipamentos são denominados PE de zona quente.

A terceira opção têm sido largamente utilizado nos últimos anos com bastante sucesso. A injeção de SO_3 , H_2SO_4 , NH_3 e até mesmo água, têm sido tentada com o intuito de aumentar a coleta de cinzas com alta resistividade. A utilização de amônia tem recebido atenção especial devido a

sua utilização no controle de NO_x (ver 2.3.4). Em certas condições o uso de PE de zona fria com injeção de aditivos é preferível ao uso de PE de zona quente. No Japão estas combinações associadas à equipamentos de controle de NO_x têm sido largamente utilizadas.

O principal parâmetro de verificação de um PE é sua eficiência de coleta. O cálculo desta eficiência, baseado em dados físico-químicos foi deduzido por Deutsch. Segundo Strauss(70) a eficiência de coleta de um PE é função da área total de coleta, da velocidade de migração da partícula e do volume de gás tratado. Os erros decorrentes das simplificações assumidas por Deutsch são pequenos na maioria das aplicações. Entretanto, é necessário determinar-se a velocidade de migração das partículas, que varia com o material tratado e com as condições de operação do PE.

Cabe salientar que na realidade tem-se uma distribuição de velocidades de migração em função do tamanho de partícula. Isto ocorre porque os aerossóis tratados nos PE são polidispersos, podendo muitas vezes apresentarem também variações na composição com o tamanho de partícula. Estes fatores têm grande influência no valor da velocidade de migração das partículas, o que torna seu cálculo analítico complexo.

Na prática determina-se uma velocidade média de migração das partículas experimentalmente. Esta velocidade média deve descrever uma ampla distribuição de velocidades o que traz erros consideráveis na estimativa de coleta do precipitador.

Strauss(70) propõem a utilização de uma distribuição estatística de w , para minimizar o erro no cálculo da eficiência do PE. Coopermann & Coopermann(72) deduziram equações de cálculo desta eficiência baseados numa distribuição log-normal de tamanhos de partícula (ver seção 2.6.1.4) e recentemente Kern(73) propõem a utilização da distribuição log-bimodal. Segundo este autor esta distribuição reproduz com maior acuracidade a distribuição real de tamanhos das partículas das cinzas volantes.

2.3.2. - Elementos-traço.

Não existe nenhum método específico de controle da emissão dos elementos-traço oriundos da queima do carvão. Entretanto, os processos de controle de material particulado e de gases agem também, em menor ou maior grau, na remoção dos elementos-traço.

A queima de carvões com baixos teores de enxofre e cinzas, além de reduzirem a emissão de SO_x e particulados geram menores emissões de elementos-traço. No caso dos elementos traços o beneficiamento prévio do carvão altera significativamente as concentrações de vários destes elementos e conseqüentemente suas emissões pela chaminé.

Norton e Markuszewski (74) reportaram a remoção de elementos-traço durante o beneficiamento físico e químico de carvões americanos. Segundo estes autores os elementos-traço associados a matéria mineral podem ser eficientemente

removidos do carvão através de métodos físicos convencionais. Por outro lado, um tratamento químico é requerido para a remoção daqueles elementos associados ou disseminados na matéria orgânica. Singh & Deepak(75) citam também técnicas químicas de beneficiamento do carvão com objetivo de remover o enxofre orgânico e os elementos-traço, reportando altas remoções para alguns elementos (70-90%). Estes processos, entretanto, estão a nível de pesquisa acadêmica não sendo aplicados comercialmente.

Os elementos-traço podem também ser coletados junto com o material particulado. A habilidade do PE remover estes elementos depende do elemento específico bem como do tipo e condições de operação deste equipamento. Alguns autores (50,69) observaram que a eficiência de remoção do PE para os elementos-traço não voláteis é semelhante a remoção global do material particulado. Por outro lado esta eficiência diminui acentuadamente para o elementos voláteis, apresentando eficiências muito baixas para as espécies emitidas preferencialmente como vapor (Hg, F, Cl, etc...).

Outro aspecto importante é a diminuição da eficiência dos equipamentos de controle de particulados para as cinzas mais finas (ver Tabela II). Como os elementos-traço voláteis concentram-se preferencialmente nestas cinzas a eficiência de coleta é sensivelmente reduzida(38,69).

Ao contrário dos PE os demais equipamentos de controle são pouco estudados quanto a eficiência na coleta dos elementos-traço. Entretanto, devido a maior utilização destes equipamentos nos últimos anos, alguns trabalhos têm sido feitos.

Smith(69) cita que os filtros de manga apresentam eficiência de remoção, para a maioria dos elementos-traço, semelhante a remoção global do material particulado. Como estes equipamentos são mais eficientes que os PE e lavadores, principalmente para as partículas mais finas, sua utilização poderia diminuir consideravelmente a emissão destes elementos. Este autor saliente que os equipamentos utilizados no controle do SO_x apresentam altas eficiências de remoção da maioria dos elementos-traço, inclusive daqueles na forma vapor.

2.3.3 - SO_x

A primeira estratégia utilizada no controle do SO_x produzido pela queima do carvão foi o aumento da altura das chaminés das usinas termoelétricas (76). Com isto a pluma emitida teria maiores chances de se dispersar antes de atingir o solo, reduzindo assim a concentração deste poluente.

Esta estratégia, apesar de minimizar localmente o efeito destas emissões, transferiu o problema para outras regiões. Na Europa o reflexo da instalação das altas chaminés, principalmente na Inglaterra, refletiu-se no aumento da incidência de chuvas ácidas na Escandinávia(77). Problema análogo vêm ocorrendo com as emissões do SO_x geradas nos EUA que atingem o Canadá.

Uma alternativa que vêm sendo utilizada, com o intuito de minimizar as emissões de SO_x , é a queima de carvões com teores baixos de enxofre(78).

Para atingirem níveis baixos de enxofre, a grande maioria dos carvões devem passar por um beneficiamento. Os métodos convencionais de beneficiamento físico removem eficientemente somente o enxofre pirítico, enquanto que a maior parte do enxofre ligado ou disseminado na matéria orgânica permanece no carvão. Métodos químicos e biológicos não convencionais de remoção destas formas de enxofre têm sido propostos(74,79), entretanto não estão disponíveis comercialmente.

Apesar da minimização das emissões de SO_x com a queima de carvões com menor conteúdo de enxofre, os padrões de emissão mais rígidos adotados em vários países não são atingidos sem a remoção do SO_x dos gases de combustão(67,80). Em função disto vários processos de dessulfurização aplicados aos gases de combustão, têm sido desenvolvidos nos últimos anos.

Os processos de dessulfurização podem ocorrer a úmido ao a seco. No processo convencional a úmido a lavagem dos gases de combustão é feita com uma polpa alcalina, a qual pode ser ou não regenerada. O mecanismo de remoção baseia-se na passagem dos gases através do meio aquoso alcalino. Com o contato íntimo entre as fases líquida e gasosa o SO_x é capturado pelas espécies alcalinas, resultando num efluente líquido que é posteriormente tratado e armazenado em bacias de decantação.

A eficiência de remoção do SO_x é função principalmente do alcali utilizado. Os reagentes mais utilizados são o óxido e o carbonato de cálcio. O CaO é muito mais reativo sendo mais eficiente na remoção do SO_x que o calcário, entretanto, tem um custo mais elevado.

Cinzas alcalinas também podem ser utilizadas como reagente absorvente, Ness et al. (52) reportou altas eficiências de remoção do SO_x utilizando cinzas de carvões americanos.

Outro processo estudado é o denominado duplo alcalino, que se baseia na captura do SO_x por alcalis de sódio. Em geral, utiliza-se o carbonato de sódio como reagente absorvedor e alcalis de cálcio ou magnésio como regeneradores da polpa absorvente. Os custos operacionais destes processos são menores que no processo convencional porque as etapas de coleta do SO_x e regeneração do alcali são feitas no mesmo equipamento(67).

O principal inconveniente dos processos citados é o manuseio do efluente líquido resultante da dessulfurização, devido aos grandes volumes envolvidos. A deposição dos resíduos pode ser antecedida de processos de separação sólido-líquido, com a água retornando ao processo de dessulfurização.

Têm sido desenvolvidos processos mais sofisticados de remoção do SO_x envolvendo a regeneração do alcali e a produção de um subproduto vendável. Nestes sistemas o SO_x é recuperado numa forma que permite seu posterior processamento para a forma de enxofre elementar ou ácido sulfúrico. A eficiência de remoção destes processos é

elevada(> 90%), entretanto, os gastos com equipamentos e energia são muito altos, tornando-os pouco competitivos aos processos não regenerativos.

Outro processo que tem tido grande aplicação é o "spray drying", que é similar aos processos convencionais cal/calçário gerando porém um resíduo seco, de mais fácil manuseio. A remoção do SO_x se dá com o contato dos gases quentes com o meio absorvente disperso na forma de uma fina neblina. O SO_x é capturado pelos alcalis da fase líquida, que devido ao calor dos gases, perde água gerando partículas sólidas que são então capturadas pelos equipamentos de controle de material particulado.

Várias são as vantagens deste processo, entre elas citam-se a eliminação do reaquecimento dos gases, a redução da corrosão nos equipamentos e a facilidade do manuseio do resíduo seco. O custo dos equipamentos e energia requerida são inferiores aos processos convencionais (67,69). Apesar do aumento acentuado da utilização do processo "spray drying", principalmente nos EUA, ainda há incertezas quanto sua aplicação a gases de combustão de elevada concentração de SO_x, provenientes da queima de carvões com alto teor de enxofre.

Nos processo de dessulfurização a seco o reagente alcalino é injetado diretamente no fluxo de gases, entre a caldeira e os sistemas de controle de particulado, que necessariamente devem ser filtros de manga(69). O SO_x é então capturado pelas partículas do alcali, as quais são posteriormente retidas nos filtros junto com as cinzas volantes. Apesar de ter custos bem menores que o "spray

drying" o seu uso tem sido limitado pela necessidade do uso de reagentes especiais.

Outros métodos a seco foram desenvolvidos, baseados na adsorção do SO_x pelo calcário injetado na fornalha durante a combustão em multiestágios do carvão pulverizado(67-70). A vantagem destes processos é permitir a remoção simultânea do SO_x e NO_x . Apesar das baixas eficiências (50-60% para o SO_x e 50% para o NO_x)de remoção estes métodos apresentam custos muito menores do que os demais processos.

2.3.4. - NO_x

As técnicas de controle de emissão dos óxidos de nitrogênio formados durante a combustão do carvão podem ser divididos em dois grupos: a) minimização da formação do NO_x durante a combustão e b) remoção do NO_x dos gases de combustão através da lavagem destes gases.

O primeiro grupo baseia-se em modificações na combustão, seja pela mudança no projeto da fornalha(tipo de queimadores, sistema de queima, etc..), ou pela na escolha das condições operacionais mais adequadas (excessos de ar, combustão estagiada, etc ...) (55,56,67,82).

Entre estas técnicas uma das mais utilizadas é o uso de pequeno excesso de ar na combustão, o que proporciona uma diminuição na formação do NO_x (térmico e combustível). Entretanto, o excesso de ar está ligado diretamente a

eficiência global de queima, e uma redução drástica deste pode gerar grandes quantidades de carvão incombusto, aumentando os níveis de emissão de CO e fuligem.

A utilização de queimadores de baixa emissão de NO_x como a queima em configuração tangencial, tem aumentado muito nos EUA e Europa (82). Os mecanismos de formação do NO_x neste tipo de queima foram vistos na seção 2.2.6.. Os queimadores de baixa emissão baseia-se na ótima distribuição da mistura ar/combustível na fornalha, a qual controla a temperatura de chama e o tempo de residência do combustível na zona de alta temperatura. Desta forma é possível criar-se um meio redutor por tempo suficiente, até que os compostos nitrogenados tenham volatilizado, para transformar o nitrogênio do carvão em N₂. Reduções na ordem de 65-90% foram obtidas com esta técnica (56).

A combustão estagiada objetiva diminuir a quantidade de O₂ disponível no primeiro regime de combustão e reduzir a temperatura de chama, com isto a produção de NO_x é minimizada. Em sequência injeta-se quantidades suficientes de ar secundário capaz de promover a queima do carvão residual do primeiro estágio, não comprometendo a eficiência da combustão. Com o emprego desta técnica reduções de 30-50% na formação do NO_x foram alcançadas(56,82).

O segundo grupo constitui-se do tratamento dos gases de combustão visando a remoção do NO_x. Estes processos podem ser a úmido ao a seco. Os mais importantes são os processos a seco, entre os quais cita-se a redução catalítica seletiva, a redução seletiva não catalítica com amônia e a adsorção (55,56,82).

A redução catalítica seletiva foi desenvolvida no Japão para atender aos rígidos padrões de emissão do NO_x daquele país. Este processo está baseado na redução seletiva da amônia pelo NO_x a altas temperaturas (~ 400°C). Os catalisadores utilizados são a base de metais suscetíveis ao envenenamento pelo SO_x, o que dificulta o tratamento de gases com altos teores deste composto (56).

Devido a temperatura elevada o reator é colocado antes dos demais equipamentos de controle de poluentes. Em função disto a amônia em excesso pode causar problemas de corrosão nos equipamentos bem como catalisar a formação do SO₃. Reduções de até 90% do NO_x são obtidas, com concentrações residuais de amônia nos gases tratados menor que 20 ppm, porém com custos elevados.

Num outro tipo de processo o carvão ativado é utilizado como catalisador da reação da amônia com NO_x. O reator é instalado após o PE, porque a temperatura de processo deve ser menor que 150° C. O carvão ativado age também na adsorção do SO_x a esta temperatura, tornando este processo mais atraente. Remoções de 80% do NO_x e 90% do SO_x são alcançadas(67).

O processo não catalítico é baseado também da redução da amônia pelo NO_x, porém esta é injetada diretamente na caldeira, o que impede o uso de catalisador. Este processo é menos eficiente (40-60% de remoção do NO_x) que o processo catalítico e apresenta problemas de corrosão dos equipamentos e difícil controle.

O número de termoelétricas com processos de remoção do NO_x dos gases de combustão tem aumentado muito

nos últimos anos, principalmente no Japão e EUA (56,82). Esta tendência deve continuar devido a grande influência deste poluente nas transformações químicas da atmosfera (ver seção 2.5.).

2.3.5. - Compostos orgânicos

Como os elementos-traço , os compostos orgânicos não têm nenhuma técnica ou equipamento específico de controle, dependendo dos equipamentos utilizados na coleta dos poluentes maiores. Entretanto, um número bem mais reduzido de trabalhos têm sido feitos nesta área.

Harrison et al.(63) fizeram um estudo comparativo do conteúdo de compostos orgânicos em cinzas volantes coletadas por um precipitador eletrostático e um lavador tipo venturi. Observou-se que as cinzas coletadas pelo PE continham maior quantidade e diversidade de compostos orgânicos, com as normais parafinas sendo dominantes.

Segundo estes autores, o pequeno teor de compostos aromáticos verificado, pode ser explicado pela alta volatilidade destes, que são emitidos principalmente na forma vapor, e por tanto não sendo coletados eficientemente pelos equipamentos de controle. Roy et al.(66) citam que significativas condensações destes compostos, ocorrem após a emissão da pluma pela chaminé.

Por outro lado, os compostos condensados ou adsorvidos nas cinzas volantes, predominantemente nas carbonosas, apresentam maior concentrações nas partículas

mais finas. Como a eficiência de coleta do PE e o lavador é menor para estas partículas, quantidade relativamente grandes de compostos orgânicos são emitidas, associados às partículas respiráveis.

2.4 - EMISSÃO DE POLUENTES AEREOS POR TERMOELETRICAS

A contaminação da atmosfera por substâncias potencialmente tóxicas oriundas da combustão do carvão é significativa. Segundo Richter et al.(83) a poluição gerada pela queima de combustíveis fósseis nos anos setenta foi responsável por cerca de 30% das emissões antropogênicas globais. Neste contexto a combustão do carvão apresenta papel destacado devido a sua grande utilização como fonte de energia, principalmente nos países industrializados(67).

Dentre os vários poluentes emitidos pelas grandes Centrais térmicas a carvão, destacam-se tanto pela quantidade como pelo impacto ambiental, as cinzas volantes(ou material particulado), o SO_x e o NO_x. Como os padrões de emissão e de qualidade do ar são expressos em mg do poluente por Nm³(normal metro cúbico) de gás analisado, é comum expressar-se também as concentrações dos poluentes emitidos nestas unidades. Infelizmente esta prática não é adotada no caso do NO_x, que é comumente expresso em ppm, dificultando a comparação entre diversas fontes.

Para o material particulado e o SO_x expressam-se também as emissões em massa do poluente pela quantidade de energia gerada pela queima do combustível. Estas maneiras

diferentes de expressar a emissão destes poluentes visam facilitar a comparação entre fontes variadas, permitindo uma análise normalizada.

Na Tabela III estão mostrados valores típicos de emissão de material particulado e SO_x por termoelétricas a carvão, segundo vários autores. Falster(84) observou-se emissões de material particulado entre 15-120 mg/Nm³ pela queima de carvões em diversos países. Em estudo mais recente Meij et al.(49) reportou emissões de uma termoelétrica holandesa, próximas às de Falster(84). Zanella(6) estimou as emissões atmosféricas da usina de Candiota, localizada em Bagé-RS, reportando valores bastante elevados. Tal fato pode ser atribuído tanto pelo alto teor de cinzas do carvão queimado nesta usina, como pela baixa eficiência de coleta do precipitador eletrostático utilizado (em torno de 92,5%).

As emissões de SO_x por termoelétricas britânicas em 1982, foram estudadas por Raask(54), observando valores elevados(ver Tabela III), devido ao alto teor de enxofre dos carvões queimados (1,5 - 2,2%). Meij et al.(49) reportaram valores de emissão bastantes inferiores para uma termoelétrica holandesa, apesar de não haver nenhum processo de dessulfurização dos gases de combustão. Entretanto, o teor de enxofre do carvão queimado na Holanda, devido aos rígidos padrões de emissão deste país, não pode ser superior a 1,5%, o que explica os valores menores de emissão.

No caso da Usina de Candiota observa-se que as emissões de SO_x em 1987 são semelhantes aos das termoelétricas britânicas, e sensivelmente superiores a da

Tabela III - Emissão de Material Particulado(MP) e SOx termoeletricas a carvão.
em vários países.

	MP			SOx		
	kg/t de carvão	mg/Nm ³	ng/J	kg/t de carvão	mg/Nm ³	ng/J
Holanda (49)	0,1 - 0,2	9 - 30	3 - 7	2,7	290	100
Grã-Bretanha(54)				14,8 - 37,2		1040 - 1460
EUA(64)		15 - 120				
Brasil(6) (U.T. Candiota)	30	3000*	2529	9,0 - 11,0	3700*	724 - 887

* Segundo citação de Fiedler (4).

Tabela IV - Emissão de NOx pela combustão do carvão,
segundo vários autores.

	NOx ^a ppm	Tipo de queima
Wedt(24)	300 - 500	Queima tangencial
	400 - 800	Queima convencional
Cliff & Young(58)	>800 - 1300	Queima convencional
	140	Combustão estagiada
Starley(59)	300 - 500	Queima em leito fixo
Meij et al.(49)	295 - 460	Queima tangencial
Hegg & Hobbs(99)	400 - 500	Não especificado

a - Expresso como NO.

termoelétrica holandesa. Cabe salientar, entretanto, que o teor de enxofre do carvão queimado em Candiota é baixo.

As emissões de NO_x têm recebido maior atenção nos últimos anos, em especial aquelas oriundas de grandes fontes estacionárias. Em função disto um grande número de dados de emissão estão disponíveis na literatura, estando alguns deles mostrados na Tabela IV. Observa-se uma sensível redução na emissão do NO_x com as modificações introduzidas na combustão (ver seção 2.3.4.). Cabe salientar a significativa redução reportada por Cliff & Young(58) com a introdução da combustão estagiada em uma caldeira americana. Por outro lado, não existem dados de emissão de NO_x por termoelétricas brasileiras que possam ser comparados aos da Tabela IV.

Além dos poluentes maiores apresentados anteriormente, elementos-traço e compostos orgânicos em pequenas concentrações são emitidos junto com os gases de combustão. Dentre estas espécies salienta-se pela importância ambiental os metais pesados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH).

A importância da emissão dos elementos-traço pela queima do carvão, na Europa e EUA pode ser observada pelos dados da Tabela V. As maiores emissões são verificadas nos EUA, seguido pela URSS, Polônia e Grã-Bretanha, estas últimas com valores semelhantes. Cabe salientar que estes países são grandes consumidores de carvão como fonte energética. Por outro lado têm-se as baixas emissões na Holanda, devido tanto pelo menor consumo de carvão, como

Tabela V - Emissão dos elementos-traço pela queima do carvão em alguns países. Dados em ton/ano.

Elemento	Holanda	Polônia	G.B.	EUA	URSS
As	0,5	18,9	17,9	479,6	43,9
Be	0,1	2,0	1,9	39,0	4,6
Cd	0,2	5,8	5,7	38,2	13,5
Co	0,8	35,7	28,6		82,7
Cr	2,8	96,0	96,0	987,3	233,0
Cu	2,1	75,5	71,2		175,0
Hg*	13,0	400,0	374,0		921,0
Mn	2,3	81,8	79,3		190,0
Mo	0,6	24,6	21,7		57,1
Ni	3,2	121,0	109,0	481,5	80,0
Pb	1,8	68,4	62,0		159,0
Se	0,2	8,8	8,3		20,0
V	2,0	67,2	66,2		156,0
Zn	2,6	95,3	89,4		221,0

Fonte: Smith (69) * Em Kg/ano. G.B. - Grã-Bretanha.

Tabela VI - Emissão dos elementos-traço pela queima do carvão, relacionada às emissões antropogênicas globais.

Elemento	Europa (69) (%)	EUA (79) (%)
As	7	6
Be	100p	84p
Ba	-	30
B	-	38p
Cd	5	-
Co	43p	-
Cr	13	64p
Cu	12	6
F ⁻	-	21
Hg	-	26
Mn	11	10
Mo	70p	-
Ni	17	2
Pb	mp	9
Sb	74p	26
Se	50p	58p
V	mp	7
Zn	mp	2

p - Principal fonte. mp - Muito pequeno.

tambem pelos rígidos padrões de controle adotados neste pais(49).

Além de representarem quantidades absolutas significativas, as emissões dos elementos-traço pela combustão do carvão, têm um grande peso relativo nas emissões antropogênicas globais. Pela Tabela VI observa-se que a queima do carvão é a principal fonte de emissão atmosférica de Be, Co, Mo, Sb e Se na Europa, enquanto que nos EUA as emissões globais das termoelétricas(todos os efluentes) representam a maior parte do Be, B, Cu e Se mobilizado ao meio ambiente pelas atividades humanas.

Quanto ao Brasil não existem dados sobre as emissões globais, nem por fonte dos elementos-traço, sequer das provenientes da combustão do carvão. Entretanto, uma análise mais restrita pode ser feita através da comparação entre emissões de termoelétricas. A Tabela VII mostra de vários elementos-traço em ton/ano, por duas termoelétricas estrangeiras, uma holandesa (Amer) e outra americana não identificada, e pela Usina de Candiota.

Observa-se que a Usina de Candiota apresenta as emissões mais elevadas, mesmos quando comparada a termoelétrica americana em 1975. Em relação a termoelétrica de Amer, observa-se que somente o Br é emitido em taxa semelhante, com a emissão dos demais elementos ocorrendo em muito maior proporção. Como no caso do material particulado, discutido anteriormente, o alto teor de cinzas do carvão queimado na Usina de Candiota e a baixa eficiência do precipitador eletrostático devem ser as causas desta acentuada diferença de emissão.

Tabela VII - Emissões atmosféricas de elementos-traço por termoelétricas. Dados em kg/ano.

Elemento	Amer ¹ Holanda 600MW	AM ² EUA 1000MW	Candiota ³ Brasil 446MW
As	18-160	4	3787
B	4500-27000	4526	-
Ba	355-908	<1350	745
Be	7-17	<22	-
Bi	-	-	10178
Br	404-15044	-	-
Cd	2-4	7	-
Ce	33-77	-	-
Cl*	80-1400	150	597
Co	19-70	73	-
Cr	49-165	2956	-
Cs	9-20	-	-
Cu	49-196	635	61075
Eu	1-2	-	-
F*	41-115	14	195
Hg	20-40	88	870
La	15-33	-	-
Mn	141-311	912	67034
Mo	21-46	146	-
Ni	35-284	1496	9745
Pb	69-266	292	-
Rb	31-59	-	-
Sb	8-24	15	-
Sc	6-22	-	-
Se	80-1000	620	1615
Sm	4-10	-	-
Sr	633	-	-
Th	6-15	-	-
Tl	6	-	-
U	3-21	15	-
V	118-223	1314	-
W	5-11	-	-
Zn	275-552	4380	72000

Fontes: 1 - Meij et al.(86) 1984

2 - Page(50) 1975 e

3 - Zanella(6) 1987, considerando um consumo de 1.700.000 ton/ano de carvão.

* Em ton/ano.

Cabe salientar que a capacidade de geração de energia de Candiota(446 MW) é inferior a das outras termoelétrica, Amer 600 MW e 1000 MW da termoelétrica americana, o que torna a emissão da usina brasileira mais preocupante.

Além dos elementos-traço tradicionalmente estudados, as espécies radioativas emitidas em pequenas concentrações pelas centrais térmicas a carvão têm sido estudadas. Smith (69) e Roy et al (66) citam vários trabalhos que sugerem que a mobilização de espécies radioativas pela queima do carvão ao meio ambiente seria maior que a associada ao funcionamento de uma usina nuclear de mesma potência. Mais recentemente De Santio & Longo(85) analisando vários trabalhos publicados sobre este assunto contestaram os resultados obtidos por outros autores, concluindo que o risco da usinas térmicas a carvão é no máximo da mesma magnitude que às nucleares.

Um estudo citado por Roy et al.(66) sugere que o conteúdo total de hidrocarbonetos nas cinzas volantes do carvão está em torno de 9 mg/kg. Na Tabela VIII estão mostrados os principais compostos, observando-se que as concentrações são baixas, variando entre $> 0,2$ ug/kg e 36,8 ug/kg. Cabe salientar que apesar das baixas emissões, a combustão do carvão é a principal fonte de emissão de muitos destes compostos na atmosfera. Além disto os efeitos potencialmente adversos da mistura dos vários compostos orgânicos presentes nas cinzas não é compreendido e necessita ser melhor investigado(63).

Tabela VIII - Estimativa da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) em cinzas volantes de carvão.

PAH	Concentração (ug/kg)
1,2-Benzofluoreno	36,8
Fenantreno	17,6
9,10-Dihidroantraceno	12,6
2,3-Benzofluoreno	11,8
Bifenil	10,3
2-Metilantraceno	9,1
Naftaleno	8,3
1-Metilnaftaleno	5,2
2-Metilnaftaleno	5,0
1,6-e/ou 1,3-Dimetilnaftaleno	<0,2
2,6-Dimetilnaftaleno	<0,2
1,5-e/ou 2,3-Dimetilnaftaleno	<0,2
1-Metilpireno	<0,2
Piceno	<0,2
1-Metilfenanterno	<24,8
Pireno	<19,0
Fluoranteno	<13,4

Fonte: Roy et al.(88).

Finalmente cabe citar as emissões dos compostos orgânicos pelas pela combustão do carvão, apesar dos poucos trabalhos existentes nesta área. Meij et al.(49) reportou concentrações baixas dos compostos orgânicos nos gases de combustão(entre 1 - 5 mg/m³). As concentrações dos PAH considerados carcinogênicos (Benzo(a)pireno, etc..) foram também baixas (entre < 0,5 e 10 ug/m³).

2.5 - EFEITOS AO MEIO AMBIENTE DOS POLUENTES

O aumento acentuado de poluentes na atmosfera desde o início da Revolução Industrial tem acarretado efeitos danosos ao meio ambiente. Mudanças no clima, acidificação das precipitações, destruição da camada de ozônio e diminuição na visibilidade atmosférica são fenômenos já observados e que advêm da massiva emissão de poluentes aéreos, principalmente pelos países desenvolvidos(86).

A crescente queima de combustíveis fósseis para atender a demanda de energia das sociedades modernas trouxe consigo um aumento significativo da concentração de CO₂ na atmosfera. Estudos recentes comprovaram que o aumento de temperatura global verificado nos últimos anos está relacionado a duplicação do nível de CO₂ na atmosfera. Este fenômeno chamado efeito Estufa, tem causado grande apreensão devido as consequências que traria ao meio ambiente um aquecimento anormal do planeta.

Pesquisas mais recentes(87) mostraram que além do gás carbônico outros poluentes tem contribuído

significativamente para o Efeito Estufa. Cita-se como exemplo que o metano, os óxidos de nitrogênio, o ozônio e os compostos clorofluorcarbono são responsáveis atualmente por 50% deste efeito.

Apesar das dificuldades de se prever com segurança o quanto a temperatura irá aumentar nos próximos anos, as consequências de um aumento de 1°C já seriam desastroso para os ecossistemas mais frágeis(77,87). Vários modelos climatológicos têm sido propostos para a previsão das distribuições de temperatura e pluviosidade nos próximos anos. Entretanto, esta modelagem envolve um grande sistema, onde as múltiplas relações interdependentes e os complexos ciclos biogeoquímicos envolvidos, ainda não são totalmente compreendidos, o que tornam os resultados obtidos bastante incertos.

Outro fenômeno de repercussão mundial é a destruição da camada de ozônio estratosférico, pelos compostos clorofluorcarbono emitidos por fontes antropogênicas(88). O ozônio absorve diretamente a radiação ultravioleta emitidas pelo Sol e passa assim a ser um irradiador secundário de energia no infravermelho.

Com a diminuição da concentração do ozônio na estratosfera haverá um aumento da intensidade das radiações ultravioleta que chegam a superfície da Terra. Isto poderia acarretar um aumento da incidência de câncer de pele e uma influência direta sobre o suprimento de alimentos com a redução das safras agrícolas. Além disso a destruição total da camada de ozônio estratosférica poderia provocar grandes

mudanças na distribuição térmica e na circulação da atmosfera.

As precipitações ácidas tornaram-se um problema ambiental sério na Europa e EUA nas últimas décadas. Segundo Overrein (89) o aumento das emissões de SO_2 provinda da acentuada utilização de combustíveis fósseis, é o responsável pelo decréscimo do pH das chuvas, que chegam a 4-4,5.

Vários são os efeitos destas precipitações ácidas no meio ambiente. Cita-se como exemplos os impactos na saúde humana, nos materiais expostos ao ar, na água, nos ecossistemas e no solo(89).

Outra consequência da poluição atmosférica, que tem sido estudada mais recentemente é a diminuição da visibilidade devido a presença de aerossóis de origem antropogénica na atmosfera. Cita-se como exemplo o estudo realizado por Blumenthal et al.(90) sobre o efeito dos aerossóis emitidos pelas centrais termoelétricas a carvão no Oeste do EUA na diminuição da visibilidade da região.

Outro tópico preocupante é o carácter tóxico dos poluentes emitidos nas plumas de termoelétricas. A combustão do carvão mobiliza ao meio grandes quantidades de gases e material particulado. Além destes poluentes maiores, também são emitidos metais pesados e compostos orgânicos voláteis, que podem estar na forma de vapor ou associados às partículas de cinzas e fuligem.

O efeito dos poluentes gasosos primários tem sido bastante estudado(8,89-94). Cita-se por exemplo o efeito danoso do SO_2 em altas concentrações, para os seres vivos,

provocando o aumento da mortalidade principalmente por doenças pulmonares (91).

Neste contexto um trabalho bastante interessante foi realizado por Andrade(8). Este autor estudando o efeito da poluição atmosférica na saúde das populações das cidades de Charqueadas e Arroio dos Ratos concluiu que a população da primeira cidade apresentavam maior incidência de doença respiratória do que a segunda. Tal fato, segundo este autor, deve estar relacionado, principalmente, às intensas atividades de mineração e processamento do carvão na cidade de Charqueadas.

Estudos sobre o efeito das cinzas volantes provindas da queima de carvão mostraram a alta toxicidade deste material devido a presença de mutagens orgânicos e inorgânicos(93,94)

Em relação aos composto orgânicos observou-se também (91) que as partículas de fuligem que acompanha os gases de combustão são particularmente tóxicos devido a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) adsorvidos. Entre estes compostos, cita-se o Benzo(a)pireno, por apresentar propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Certos metais pesados emitidos pelas usinas térmicas podem também causar efeitos adversos ao meio ambiente. Gay & Davis(93) reportam que vários elementos maiores (p.ex. Al e Si) podem causar pneumoconiose enquanto que alguns elementos-traço(p.ex. Cr e Cd) podem causar câncer e redução da resistência às bactérias no homem.

2.6. - MODELOS

Através do que foi discutido nas seções anteriores observa-se que a formação e emissão dos poluentes aéreos pela queima do carvão envolve complexos processos, que por sua vez estão intimamente interligados à combustão.

A heterogeneidade do carvão e os diversos mecanismos envolvidos na sua queima tornam a previsão das emissões dos poluentes aéreos difícil(13,20). Tal fato, somado aos altos custos envolvidos na amostragem e análise, levaram vários pesquisadores a proporem diversos modelos de formação para estes poluentes.

Pela análise de vários trabalhos publicados sobre modelagem, aplicados à combustão do carvão, observa-se um tratamento diferenciado ao material particulado (cinzas volantes) e elementos-traço, comparados aos gases (SO_x e NO_x principalmente).

Como foi visto na seção 2.2.4.1, os processos de volatilização e enriquecimento dos elementos-traço estão relacionados à formação das cinzas volantes, o que torna necessário o estudo conjunto destes poluentes.

No que se refere ao SO_x e NO_x as interrelações com o material particulado exerce sem dúvida alguma influências significativas em suas formações, entretanto os mecanismos básicos de formação destes poluentes podem ser tratados separadamente sem erros significativos. Em função disto a criação de modelos que descrevessem os processos de combustão e formação dos poluentes globalmente seria extremamente complicado e de pouca praticidade.

Em função disto, inicialmente serão apresentados os modelos de formação das cinzas volantes e elementos-traço e em sequência são apresentados os modelos de formação do SO_x e NO_x.

2.6.1 - Modelos Relacionados às Cinzas Volantes e Elementos-traço

2.6.1.1 - Distribuição dos Elementos-traço no Carvão

A caracterização geoquímica do carvão é importante do ponto de vista ambiental porque a emissão dos elementos-traço durante a combustão está relacionada à associação destes elementos no carvão.

Goldschmidt (21) foi o primeiro a preocupar-se com a associação dos elementos-traço no carvão, postulando a presença de V, Mo, Ni na matéria orgânica na forma de complexos organo-metálicos. Apartir deste estudo pioneiro vários modelos tem sido propostos para a previsão da associação destes elementos na matéria orgânica e na matéria mineral do carvão.

Nicholls (17) propôs um método qualitativo para determinar a afinidade dos elementos nas frações orgânica e inorgânica do carvão. O método consiste na observação do efeito do teor de cinzas do carvão na concentração dos elementos traços nas cinzas e na amostra global. Para o uso deste método faz-se necessário a análise dos elementos-

traço em amostras calcinadas, obtidas em teste afunda-flutua com objetivo de obter-se diferentes teores de cinzas.

A principal desvantagem deste método é não permitir uma comparação da afinidade relativa dos diversos elementos-traço analisados com a matéria orgânica/inorgânica. Além disto, dados experimentais mostram que nem todos os elementos podem ser analisados através de uma simples técnica qualitativa.

Gluskoter et al.(96) desenvolveram um método empírico que permite o cálculo de um índice de afinidade orgânica dos elementos-traço. Este método está baseado na análise destes elementos em frações de carvão obtidas através de teste afunda-flutua. O índice de afinidade orgânica para um elemento específico é obtido através do cálculo da área abaixo da curva de lavabilidade. Este cálculo é feito na curva normalizada predeterminada e com escala constante.

Smith(20) desenvolveu um método de determinação da afinidade orgânica baseada na medição da concentração do elemento e do teor de matéria mineral das frações afunda-flutua de ensaios densimétricos. Com estes dados e a resolução simultânea das duas equações do balanço de massas do ensaio densimétrico, as concentrações parciais do elemento nas frações orgânica e inorgânica são estimadas. A afinidade orgânica é então calculada de forma diferente da proposta por Gluskoter et al.(96), uma vez que leva em conta o teor de matéria mineral do carvão.

Solari et al. (97) propuseram um modelo de distribuição dos elementos-traço baseado no conhecimento da distribuição em massa dos componentes orgânicos e inorgânicos do carvão (macerais e minerais), sendo que os últimos podem ser subdivididos em sulfetos e não-sulfetos (alumino-silicatos, carbonatos, etc).

Na sua forma mais geral, este modelo permite o cálculo da concentração dos elementos-traço em todos os componentes do carvão. No caso em que somente o teor de cinzas no carvão é conhecido uma versão simplificada (97), pode ser usada para o cálculo da concentração do elemento nas frações orgânica e inorgânica (CO e CI) do carvão, através da seguinte expressão.

$$C / W_i = (1 / W_i - 1) C_O + C_I \quad (2.1)$$

Onde C e W_i são a concentração total do elemento e o teor de matéria mineral da amostra, respectivamente. Se, por outro lado, a fração em massa de sulfetos (W_s) do carvão em estudo é conhecida pode-se calcular a concentração do elemento nas frações orgânica, sulfeto e não-sulfeto (C_O , C_S , e C_{NS}) através da expressão seguinte.

$$C = (1 - W_i) \cdot C_O + W_s \cdot C_S + (W_i - W_s) \cdot C_{NS} \quad (2.2)$$

Esta expressão pode ser rearranjada para permitir a aplicação direta da análise regressional múltipla(98) da seguinte forma:

$$C = (CNS - CO) W_i + (CS - CNS) W_s + CO \quad (2.3)$$

Assim, conhecidas a concentração do elemento no carvão e as frações mássicas da matéria mineral e dos sulfetos em várias amostras pode-se obter os valores das concentrações parciais do elemento nas frações orgânicas, sulfeto e não sulfeto, e conseqüentemente recalcular-se a concentração total do elemento no carvão de alimentação.

Como parâmetros de verificação do modelo utiliza-se os coeficientes de múltipla e simples correlação. Entretanto, estes coeficientes não são suficientes para uma análise do grau de significância da regressão obtida. Em geral utiliza-se o teste "F" de significância(98) para determinar o grau de ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto.

2.6.1.2. - Formação e Distribuição das Cinzas

Volantes por Tamanho de Partícula.

O conhecimento da distribuição mássica das cinzas volantes por tamanho de partícula é de extrema importância na caracterização e previsão o impacto ambiental das mesmas. Os processos de formação das cinzas, e a conseqüente distribuição de tamanhos, influenciam grandemente a mobilização dos elementos traços ao meio ambiente(20).

Sarofim et al. (26) sugerem o cálculo do tamanho de partícula das cinzas volantes a partir do conhecimento da distribuição da matéria mineral no carvão. Os resultados

obtidos em laboratório, utilizando a distribuição Rosin-Rammler, mostram que cada partícula de carvão origina de 3 a 5 partículas de cinza, independente do tamanho de partícula do carvão.

Entretanto, outros autores (20,27) mostraram que a distribuição do tamanho de partícula das cinzas volantes, obtidas pela queima do carvão em grandes caldeiras não seguem o modelo proposto por Sarofim et al.(26). Dunn-Rankin et al.(27) verificaram que a distribuição em número das partículas de carvão pulverizado se ajustam a função potência, e que esta distribuição é preservada durante a combustão, apenas com a diminuição do diâmetro médio. Apesar dos bons resultados obtidos, a aplicação deste modelo é restrita devido a utilização da frequência em número de partículas e não em massa ou volume e de não ter sido considerada a matéria mineral livre contida no carvão.

Fica evidente que a estimativa das distribuições dos tamanhos de partícula das cinzas volantes somente pela distribuição de tamanhos do carvão que lhes deu origem é difícil. Os resultados obtidos não são confiáveis, principalmente para carvões com altos teores de cinzas. Em função disto pesquisou-se na literatura dados de distribuições típicas das partículas de cinzas volantes oriundas da queima do carvão pulverizado.

O modelo mais utilizado para descrever a distribuição de tamanhos de partículas das cinzas volantes é a distribuição log-normal. Vários autores (20, 38, 75, 90, 99) ajustam seus dados experimentais, obtidos na forma de

frações discretas com determinados diâmetros médios, a esta distribuição contínua.

Esta distribuição é definida como sendo a distribuição de tamanhos cujos logaritimos são normalmente distribuídos(100). A função frequência de distribuição log-normal é dada por:

$$F(dp) = \frac{1}{dp \sqrt{2\pi} \ln s} \exp\left(-\frac{(\ln dp - \ln d_{mn})^2}{2 \ln^2 s}\right) \quad (2.4)$$

Onde \ln é o logaritimo natural, dp o diâmetro da partícula, d_{mn} e s o diâmetro médio (média geométrica ou em número) e o desvio padrão geométrico da distribuição, respectivamente. A distribuição acumulada desta distribuição é dada por:

$$f(dp) = d \left(\int_0^{dp} F(dp) d dp \right) / d dp \quad (2.5)$$

A função distribuição fica definida se conhecidos d_{mn} e s . A larga utilização desta distribuição está relacionada, principalmente, a facilidade da determinação destes parâmetros.

O desvio padrão(s) da distribuição log-normal é dado, como em qualquer distribuição normal, pela seguinte expressão.

$$\ln s = \ln (d_{04} / d_{50}) \quad (2.6)$$

Onde d_{50} e $d_{84.1}$ são os diâmetros para os quais 50 e 84.1 % partículas encontram-se abaixo destes diâmetros, respectivamente, e que são facilmente encontrados pela curva acumulada da distribuição.

Como em geral a distribuição, em massa ou volume, ao invés da distribuição em número de partículas é utilizada, faz-se necessário reconsiderar os parâmetros da distribuição. Existem várias equações de conversão(18), entre elas a de maior interesse é a que nos dá o valor de diâmetro médio mássico (d_{mm}) em função do diâmetro médio numérico (d_{mn}).

$$d_{mm} = d_{mn} \exp(3 \ln^2 s) \quad (2.7)$$

Como para uma dada distribuição de tamanhos s é invariável, estando a distribuição expressa em número ou em massa, a expressão (2.4) pode ser redefinida em função de d_{mm} e s . Outra simplificação geralmente usada é a troca do logaritmo natural pelo decimal, gerando a seguinte expressão:

$$F(dp) = \frac{1}{dp \sqrt{2 \log s}} \exp(-(\log dp - \log d_{mm})^2 / 2 \log^2 s) \quad (2.8)$$

No caso dos aerossóis atmosféricos e cinzas volantes(38) observou-se que a distribuição log-normal apresentava menor acuracidade para as partículas mais finas. Em função disto alguns autores propõem o ajuste com uma distribuição constituída da soma de duas distribuições log-

normais. Esta distribuição dupla é chamada distribuição log-bimodal porque a função frequência apresenta dois picos característicos. A expressão que descreve esta distribuição é definida como:

$$F(dp) = \frac{1}{dp \cdot 2\sigma} \left\{ \frac{R}{\log s_1} \exp(-(\log dp - \log d_{m1})^2 / 2 \log^2 s_1) + \frac{(1-R)}{\log s_2} \exp(-(\log dp - \log d_{m2})^2 / 2 \log^2 s_2) \right\} \quad (2.9)$$

Onde os subíndices 1 e 2 refere-se as frações de partículas finas e maiores respectivamente, e R é a fração mássica das partículas finas.

Além da distribuição de tamanhos, outro aspecto importante a ser considerado é a quantidade de cinzas volantes geradas durante a combustão. A queima pulverizada gera quantidades maiores de cinzas volantes que a gerada por outros tipos de combustão. Em geral 75 a 80% das cinzas produzidas em fornalhas com queima em suspensão são ditas leves ou volantes e acompanham os gases de combustão(15).

As cinzas volantes são compostas basicamente do resíduo da combustão da matéria mineral do carvão e de pequena quantidade de matéria orgânica incombusta. Assim, conhecidos o teor de cinzas do carvão e a fração de cinzas volantes produzidas é possível calcular-se a taxa de formação de cinzas leves, em toneladas/h, pela seguinte expressão:

$$F_{Cz} = n_1 \cdot CT \cdot Cz / 100 \quad (2.10)$$

Onde CT é o consumo de carvão em ton/h , Cz o teor de cinzas deste carvão e n1 a fração destas cinzas que acompanham os gases de combustão.

2.6.1.3. - Concentração dos Elementos-traço Versus Tamanho de Partícula

Como já foi citado na seção 2.2.4.1 os elementos que volatilizam durante a combustão são enriquecidos nas partículas mais finas das cinzas volantes. Estes fenômeno tem graves implicações ambientais, devido a menor eficiência de coleta das partículas mais finas pelos equipamentos de controle e da maior mobilidade das espécies químicas concentradas na superfície.

Em função disto vários modelos que tentam descrever a relação existente entre a concentração dos elementos voláteis com o diâmetro da partícula têm sido propostos.

Davison et al.(44) foram os primeiros a estudar detalhadamente o perfil de concentração dos elementos-traço em função do tamanho de partícula. Estes autores propõem o modelo de Volatilização-Condensação para explicar o enriquecimento de alguns elementos nas partículas mais finas. Davison et al.(44) propuseram a seguinte equação para descrever o fenômeno.

$$C = C_m + C_s' \text{ Adp} / d \text{ Vdp} \quad (2.11)$$

Onde Cm e Cs' são as concentrações parciais do elemento da matriz e na superfície da partícula, esta última

em unidade de massa por área. A_{dp} , V_{dp} e d são a área, o volume e a densidade da partícula, respectivamente.

Para o caso de partículas esféricas a equação (2.11) transforma-se em :

$$C = C_m + 6 \cdot C_s' / d \cdot dp \quad (2.12)$$

Onde dp é o diâmetro da partícula. Apesar dos bons resultados obtidos com a aplicação deste modelo, várias críticas têm sido feitas. O modelo falha obviamente quando se trata de partículas muito pequenas, onde a espessura da camada superficial se aproxima do raio da partícula. Por outro lado, as leis que governam o crescimento dos aerossóis não são observadas no equacionamento proposto(20).

Posteriormente Flagan e Friedlander (101), baseando-se no crescimento dos aerossóis, propuseram um modelo que relaciona a concentração com o inverso do diâmetro ao quadrado da partícula. Fisicamente este modelo é essencialmente o mesmo que o proposto por Davison et al. (44), entretanto prevê concentrações muito maiores, para os elementos voláteis, na superfície das partículas.

Os resultados obtidos por Smith(20) e Biermann & Ondov (33) mostraram que este modelo apresenta uma melhor aproximação aos dados experimentais. Entretanto, é mantida a premissa que a espessura da camada superficial é independente do tamanho de partícula, falhando na aplicação às partículas mais finas.

Smith(20) propõem um modelo de enriquecimento baseado no estudo aprofundado do comportamento dos

aerossóis. Segundo este autor a relação entre o fluxo de massa de uma espécie volátil para a superfície de uma partícula suspensa em um gás estagnado é função do tamanho da partícula (dp) e do caminho médio livre das moléculas do gás (lb). Em geral utiliza-se o número de Kundsén para descrever esta relação:

$$Kn = 2 lb / dp \quad (2.13)$$

Assim dois casos limites são de imediato definidos:

A) quando $Kn \gg 1$, o diâmetro da partícula é muito menor que o caminho médio livre do gás, podendo o sistema ser tratado pela teoria cinética dos gases, sendo denominado como regime molecular livre.

B) quando $Kn \ll 1$, o caminho médio livre é muito menor que o tamanho da partícula, sendo o sistema tratado pelas equações da mecânica dos fluidos, por isto, este regime é chamado de contínuo ou de Stokes.

O fluxo (F) de moléculas na superfície de uma partícula, em função do regime, é definido como:

$$\text{Regime molecular livre : } F = k dp^2$$

$$\text{Regime contínuo: } F = k dp$$

Onde k é uma constante. Como F é o fluxo de moléculas numa área relacionada a dp^2 , a espessura (l) da camada superficial resulta, para o regime molecular livre como $l \sim k$, e para o regime contínuo $l \sim k / dp$. Como é sugerido pelos modelos de Davison et al.(44) e Flagan & Friedlander(101).

Para partículas com diâmetro maiores que 1-2 μm , as equações do regime contínuo aplicam-se rigorosamente. A região de transição entre o regime contínuo e o molecular livre corresponde as partículas com diâmetro variando de 0.01 - 1 μm . Segundo Biermann & Ondov (33) e Smith (20) as equações do regime contínuo podem ser extendidas a partículas tão pequenas quanto as de 0.1 μm de diâmetro, sem erros consideráveis.

Segundo Smith (20), os modelos de Davison et al.(44) e Flagan & Friedlander(101) supõem camadas superficiais infinitamente pequenas e independentes do diâmetro da partícula. Entretanto, Linton et al (102) reportou camadas superficiais com espessuras na ordem de 0.01 - 0.1 μm .

Em função das limitações dos modelos anteriores, Smith (20) propõem um novo modelo de enriquecimento. Este autor assume que a condensação das espécies voláteis ocorre em regime contínuo, para toda a distribuição de partículas de cinzas volantes. E relaciona a espessura da camada superficial depositada com o inverso do diâmetro da partícula.

Considerando as partículas de cinzas esféricas e que as densidades da matriz e da camada superficial são iguais, Smith(20) deduziu a seguinte expressão para a concentração (C) de um determinado elemento em função do diâmetro da partícula:

$$C = (C_s d_p^3 + (C_m - C_s) (d_p - f / d_p)^3) / d_p^3 \quad (2.14)$$

Sendo que $C = C_s$ para $d_p < \sqrt{f}$. Onde C_m e C_s são as concentrações do elemento na matriz e na superfície da partícula respectivamente, d_p o diâmetro da partícula, e f uma constante. A dependência da espessura da camada superficial (1) está implícita, uma vez que $l = f / 2d_p$.

Da análise da equação (2.14), observa-se que f define o limite de tamanho de partícula abaixo do qual estas são compostas somente por material condensado, ou seja l tende para $d_p/2$. As principais simplificações assumidas por Smith (20) foram:

A) A escolha do regime contínuo para toda a distribuição de tamanhos de partícula. O que é bastante razoável, acarretando erros significativos somente para partículas com diâmetros menores que 0.1 μm .

B) Que todas as partículas são esféricas, o que é verificado para a maior parte das cinzas volantes menores que 20 μm . Como a condensação sobre as partículas maiores é negligenciável esta simplificação não traz erros consideráveis.

C) Que a densidade da matriz é igual a densidade da camada superficial. Esta simplificação não está baseada em resultados experimentais, e provavelmente devido a diferença de composição e densidade da matriz deve diferir da densidade da camada superficial.

Cabe salientar que Davison et al.(44) e Flagan & Friedlander(101) também assumem as simplificações (B) e (C).

A aplicação da equação (2.14) por Smith(20) a resultados experimentais de cinzas de duas termoelétricas

americanas, levaram-no a propor um novo mecanismo de formação das partículas sub-micra (Ver seção 2.2.3.1). Segundo este autor, se este mecanismo for dominante, um termo deve ser acrescentado a esta equação, transformando-a na seguinte expressão:

$$C = X_1 C_b + (1 - X_1) (C_s dp^3 + (C_m - C_s) (dp - f/dp)^3) / dp^3 \quad (2.15)$$

Onde C_b é a concentração do elemento nas partículas formadas por coagulação, e X_1 é a fração de partículas com diâmetro dp , oriundas da explosão das partículas maiores, que coagularam, durante a combustão. Entretanto, como salienta Smith (20), este mecanismo não pode ser generalizado. Temperaturas de combustão mais baixas ou diferente composição mineral do carvão queimado pode tornar o processo de explosão das partículas maiores insignificante. Nestes casos o perfil de concentração com dp , é melhor descrito pela equação (2.14).

Smith(20) propõem também um aperfeiçoamento do modelo de Volatilização-Condensação. Este autor sugere que existem outros fatores envolvidos neste fenômeno, entre os quais cita-se o processo de difusão do elemento volátil através da matriz da cinza.

Várias simulações foram feitas utilizando-se este modelo mais complexo, demonstrando que a difusão das espécies ligadas a matriz é fortemente influenciado pela razão C_m/C_s , bem como pela distribuição de tamanho de partícula e da fração volátil contida no carvão. Entretanto, a determinação exata da razão de difusão é difícil devido

as complexas transformações que ocorrem durante a combustão. Além disso, ainda não foi desenvolvido nenhum método que estima a fração volátil associada a matriz do carvão. O que torna a aplicação do modelo nesta forma mais completa bastante restrita.

Nestas simulações os valores de C_s , C_m e f foram arbitrados, entretanto para uma aplicação prática do modelo estes parâmetros deve ser determinados. Para um dado elemento, C_s e C_m serão constantes somente para uma dada distribuição de tamanhos de partícula, além disto a espessura da camada superficial é fortemente dependente do total de cinza volatilizada durante a combustão.

Segundo Smith(20) o cálculo de C_s e C_m pode ser feito considerando-se que os elementos-traço estariam associados a frações volátil e não volátil do carvão. A fração do elemento ligada a fração volátil(VV) do carvão vaporiza-se durante a combustão, com a posterior condensação sobre as partículas de cinzas volante. Assim, a concentração superficial do elemento na partícula pode ser determinada através da seguinte expressão:

$$C_s = C \cdot VV / C_z \cdot B \quad (2.16)$$

Onde C é a concentração do elemento no carvão, VV a fração volátil do elemento, C_z o teor de cinzas e B a fração vaporizada total desta cinza. O valor de B pode ser estimado através do conhecimento da distribuição de tamanhos das cinzas e de f , através da seguinte expressão.

$$B = F(dp) (f/dp)^3 / (dp + f/dp)^3 \quad (2.17)$$

Onde $F(dp)$ representa o somatório sobre todos os diâmetros(dp) das partículas.

Por outro lado, a fração não volátil do elemento permanece ligada a cinza volante durante a combustão, e sua concentração pode ser determinada através da seguinte expressão:

$$C_m = C_{NN} / C_z \quad (2.18)$$

Onde NN representa a fração não volátil do elemento no carvão. A determinação de NN e VV deve ser feita experimentalmente para cada elemento estudado. Smith(20) sugere a utilização da afinidade orgânica do elemento, calculada a partir de modelos de distribuição dos elementos-traço no carvão, como parâmetro de estimativa para a fração volátil do elemento (VV). O valor de NN pode ser então achado por diferença ($NN + VV = 1$).

Entretanto, como foi visto anteriormente(ver seção 2.2.4.1.), não só a porção do elemento associada a fração orgânica do carvão volatiliza durante a combustão. Elementos associados a minerais sulfetados apresentam também alta volatilidade, que deve ser levada em conta no cálculo de VV .

Com a utilização do modelo de distribuição dos elementos traços proposto por Solari et al.(86,97) é possível prever-se, com maior precisão, a fração volátil de cada espécie analisada. Através do cálculo das concentrações parciais nas frações orgânica e sulfeto do carvão é possível

determinar-se a afinidade às frações orgânica e sulfeto de cada elemento. A soma destas afinidades na forma fracionária nos dá o valor de VV.

2.6.1.4 - Retenção das Cinzas Volantes pelo Precipitador Eletrostático.

Antes de serem emitidos à atmosfera os gases de combustão passam por equipamentos de controle de poluição visando a retirada do material particulado em suspensão e/ou a captura dos gases ácidos. A Usina termoelétrica Jacuí I será equipada somente por um precipitador eletrostático de média eficiência para o controle dos poluentes aéreos. Em função disto a seguir é apresentado um modelo para estimar-se a quantidade e distribuição das cinzas volantes que escapam do precipitador eletrostático e são emitidas pela chaminé.

Como foi visto na seção 2.3.1 a eficiência de coleta do material particulado pelo precipitador eletrostático varia com a composição química e tamanho de partícula deste material. O cálculo teórico desta eficiência exige o conhecimento da velocidade de migração das partículas dentro do equipamento(ver seção 2.3.1.). Entretanto, este parâmetro é determinado experimentalmente, variando significativamente com as condições de operação do PE bem como com a composição do material tratado. Além disto a velocidade de migração é função do tamanho de partícula

das cinzas, o que resulta numa distribuição de velocidades de migração.

Na prática utiliza-se um valor médio para a velocidade de migração baseada no tamanho médio de partícula, resultando no cálculo da eficiência global de coleta do PE. Entretanto, do ponto de vista ambiental a distribuição de tamanhos das partículas emitidas é muito importante. Logo, a previsão da emissão das cinzas deve estar baseada na eficiência de coleta por tamanho de partícula.

Em função disto optou-se pela utilização de dados de eficiência por tamanho de partícula de precipitadores eletrostáticos publicados na literatura. Markowisk et al. (31) e Smith (20) reportam curvas de eficiência de coleta das cinzas volantes produzidas em duas grandes termoelétricas americanas por precipitadores de alta e média eficiência de coleta. Estas curvas estão mostradas na figura 7.

Observa-se que o PE 2 apresenta alta eficiência de coleta mesmo para as partículas mais finas ($< 1 \mu\text{m}$) enquanto o PE 1 tem sua eficiência de coleta diminuída para estas partículas. Em função do baixo teor de enxofre e do alto teor de cinzas do carvão a ser queimado na Usina Jacuí I e devido a média eficiência do PE, os dados do PE 1 devem estar, provavelmente, mais próximos da realidade do precipitador eletrostático da termoelétrica brasileira.

Conhecida a distribuição de tamanhos de partículas formadas na combustão e utilizando-se as curvas de eficiência de coleta do precipitador eletrostático citadas

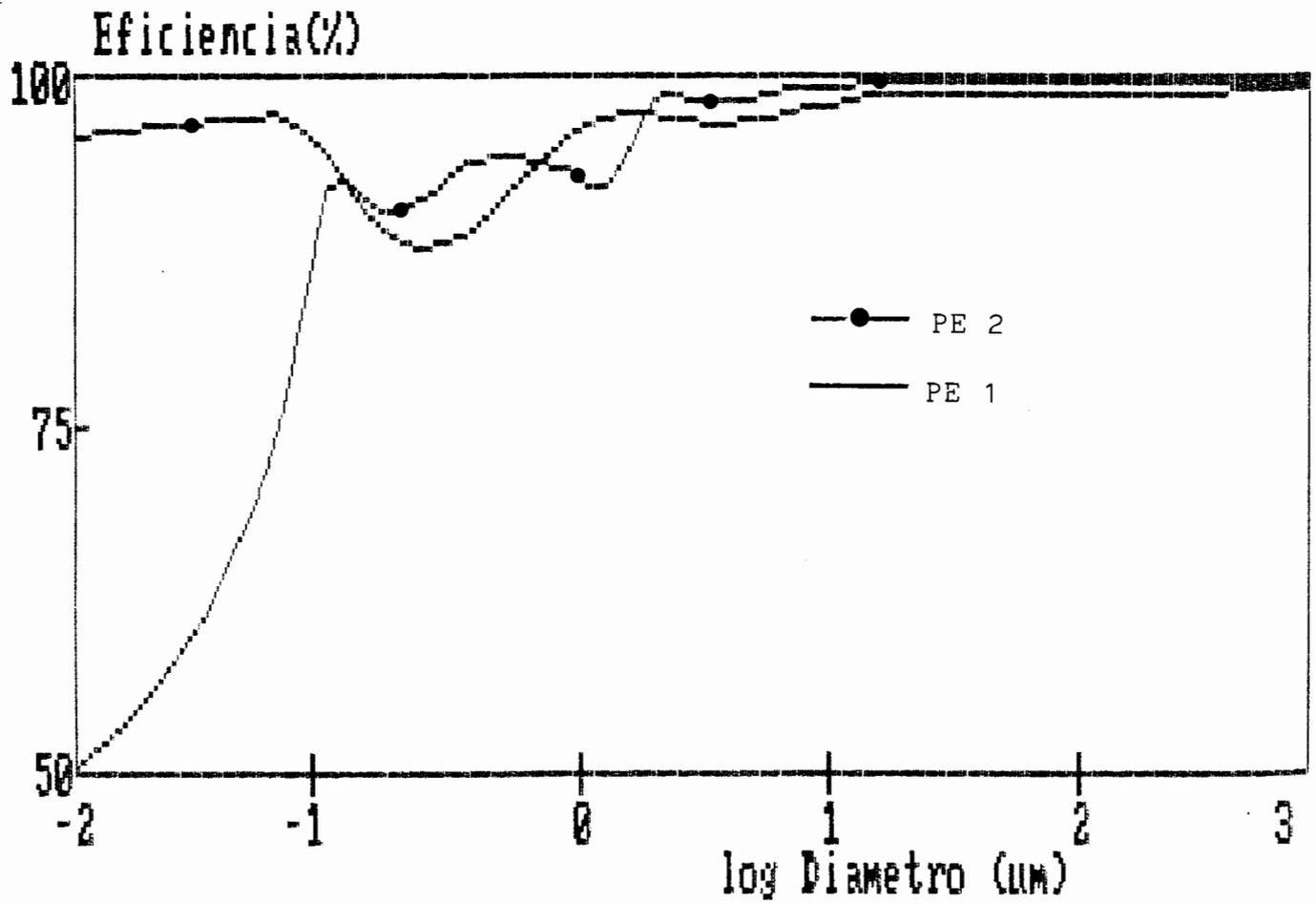


Figura 7 - Curvas de eficiência de coleta do material particulado de dois precipitadores eletrostáticos.

anteriormente, é possível prever-se a emissão total do material particulado pela chaminé bem como a distribuição de tamanhos deste material.

A estimativa da emissão atmosférica dos elementos traço associados às cinzas volantes também pode ser determinada de forma análoga a descrita anteriormente.

2.6.2. - Modelos de Formação do SO_x

A previsão da emissão do SO_x pela queima do carvão ao contrário dos demais poluentes é simples. A maioria dos autores sugerem que a conversão do enxofre a SO₂ é de 99%. Como a oxidação do SO₂ a SO₃ é muito pequena, nas condições de combustão, pode-se expressar todo o SO_x formado como SO₂, o qual pode ser determinado pela seguinte expressão:

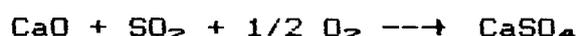
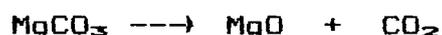
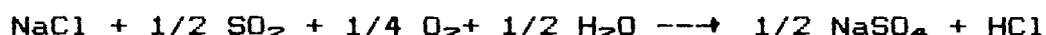
$$F_{SO_x} = 0,99 \cdot 20 \cdot CT \cdot S \quad (2.19)$$

Onde CT é a quantidade de carvão consumida em ton/h, S o teor de enxofre do carvão(%) e F_{SO_x} a emissão de SO_x em kg/h. Entretanto, como foi citado anteriormente(ver seção 2.2.5.) parte do SO_x formado durante a combustão pode ser capturado pelas cinzas e incrustações da caldeira transformando-se em sulfatos.

Segundo Raask(54) os cloretos e carbonatos de Ca, Na, K e Mg originalmente presentes no carvão decompõem durante a combustão. Para os carvões britânicos, uma fração

entre 30-45% destes elementos alcalinos interagem com o SO_x, convertendo-se nos sulfatos correspondentes.

A sulfonação dos cloretos e carbonatos é sumarizada abaixo:



Assim, a fração do enxofre total (Seq) necessária para converter os carbonatos e cloretos em sulfatos pode ser expressa nos seguintes termos:

$$\text{Seq} = (0,27 \text{Cl} + 0,58 \text{TCO}_2) / \text{S} \quad (2.20)$$

Onde Cl, TCO₂ e S são o teor de cloretos, carbonatos (expresso como CO₂) e enxofre total contidos no carvão. Raask(54) assume que não há perdas significativas do Na e Ca associado aos silicatos e que os carbonatos de Fe e Mn não formam sulfatos estáveis nas condições de combustão.

Entretanto, nem todas as espécies alcalinas estão disponíveis para converter-se em sulfatos. Parte do Ca, Na, Mg e K são capturados pelos silicatos contidos nas cinzas durante a combustão. A captura das espécies alcalinas é proporcional a área superficial das cinzas. A perda de alcalis livres é proporcional a: $1 - k \text{Cz}^{2/3}$, onde Cz é a

massa de cinzas e k uma constante numérica. Assim, a equação(2.20) pode ser rearranjada, transformando-se em :

$$Seq = (0,27 C_1 + 0,58 CO_2) (1 - k Cz^{2/3}) / S \quad (2.21)$$

Raask(54) estimou em 0,09 o valor de k para os carvões por ele estudados. Introduzindo este valor para k e rearranjando a equação(2.21) pode calcular a quantidade de SO_2 emitida:

$$SO_{2em} = 20 (S - (0,27 C_1 + 0,58 CO_2) (1 - k Cz^{2/3})) \quad (2.22)$$

Segundo este autor, de 12 a 18% do enxofre dos carvões betuminosos britânicos são retidos como sulfatos pelas cinzas e depósitos das caldeiras. Maiores retenções e conseqüentemente, menores emissões de SO_x ocorre para carvões com teores mais elevados de alcalis.

Richer et al.(83) salienta a importância da retenção do SO_x formado na combustão, pelas cinzas volantes e depósitos nas caldeiras. Estes autores citam retenções de 2 a 20% do SO_x oriundos da queima de carvões de variadas procedências.

2.6.3. - Modelos de Formação do NO_x

Como foi visto na seção 2.2.6 a formação do NO_x durante a combustão do carvão, ocorre basicamente de duas maneiras: através da fixação do nitrogênio do ar(NO_x

térmico) e através da conversão do nitrogênio contido no carvão(NO_x combustível).

Segundo Seinfeld(103) o NO_x -térmico pode ser estimado através da relação de equilíbrio, segundo a seguinte equação:

$$K_{eq} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] [\text{O}_2]} = 21,9 \exp(-43200/R_g T) \quad (2.23)$$

Onde $[\text{NO}]$, $[\text{N}_2]$ e $[\text{O}_2]$ são as concentrações dos gases no sistema, R_g a constante universal dos gases e T a temperatura de combustão em Kelvin. A determinação das concentrações de N_2 e O_2 podem ser estimadas pelo volume de gás injetado na caldeira. Considera-se que o volume teórico de ar para uma combustão completa do carvão deve ser de 3,08 Nm^3 por kg de carvão. Entretanto, na prática utiliza-se ar em excesso, geralmente de 10 a 25% do ar injetado.

Assim, para uma dada temperatura de combustão e levando-se em conta a composição volumétrica do ar (78,1 de N_2 e 20,9 de O_2) é possível calcular-se o volume teórico de NO_x -combustível formado durante a combustão, expresso na forma de NO .

A conversão do nitrogênio contido no carvão a NO_x envolve modelos de formação mais complexos. Vários estudos mostram que o parâmetro mais importante na transformação do N-combustível a NO_x é a razão carvão/oxigênio. Apesar de ser importante na volatilização das espécies nitrogenadas, a temperatura tem efeito inverso na conversão destas espécies

a NO_x, o que gera uma influência insignificante no processo como um todo(58).

Em função da complexidade das reações envolvidas não existe um modelo global de formação do NO_x-combustível. Entretanto, é possível estimar-se valores máximos e mínimos de conversão baseados em estudos realizados em diversos carvões. Nestes estudos foram considerados as conversões das espécies nitrogenadas voláteis e do nitrogênio residual do semi-coque.

Para as condições típicas de combustão reporta-se que a conversão do nitrogênio do carvão a NO_x varia de 22 a 45%. Starley (59) sugere que esta variação é função dos carvões queimados e das condições de combustão utilizadas.

Assim, a conversão do nitrogênio contido no carvão à NO_x-combustível pode ser definida como segue:

$$F_{NO_x} = 21,43 \cdot n_2 \cdot CT \cdot N \quad (2.24)$$

Onde F NO_x é a taxa de formação de NO em kg/h, CT a quantidade de carvão consumida em ton/h e N o teor de nitrogênio do carvão(%). O termo n₂ é a taxa de conversão do nitrogênio a NO_x, referida ao teor de nitrogênio do carvão(%).

3. - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. - MATERIAIS E REAGENTES

- Carvão

O carvão utilizado neste estudo foi proveniente da Mina de Leão I, de propriedade da CRM (Companhia Riograndense de Mineração). Cabe salientar que os carvões a serem queimados na Usina Termoelétrica Jacuí I serão provavelmente oriundos das Minas de Leão II (64%) e Iruí (36%). Infelizmente estas minas estão paradas, o que impossibilitou a coleta de amostras. Em função disto, e levando-se em conta que a maior parte do consumo de carvão da Usina Jacuí I será atendido pela Mina de Leão II, optou-se por trabalhar com o carvão da Mina de Leão I, por possuírem ambas características geológicas similares(104).

As amostras do carvão de Leão I foram coletadas pela CRM, diretamente da correia transportadora que leva o carvão lavado do jigue ao silo de armazenamento, segundo a norma NBR 8291/1983. Este carvão foi beneficiado visando a obtenção do carvão tipo CE 3700, o qual será utilizado em Jacuí I.

A seguir as amostras foram trazidas ao laboratório onde foi realizado o quarteamento manual da amostra de carvão beneficiado até a obtenção de uma porção de 3 kg, representativa da amostra global. Esta porção foi então cominuída em gral de porcelana até a obtenção de partículas menores que 37 μ m. Esta amostra foi então quarteada a fim de se obter frações menores para posterior análise e

caracterização, sendo guardadas em sacos de polietileno lacrados.

- Reagentes

No processo de extração oleosa foi utilizado hexano p.a. . Todos os reagentes utilizados nos demais testes e análises foram de pureza analítica. Água deionizada foi utilizada em todos os testes.

4.2 - METODOLOGIA

4.2.1. - Caracterização do carvão

- Análise Imediata

Foi empregada a norma ABNT-MB 15 para a determinação do teor de cinzas, umidade e matéria volátil das amostras.

- Análise de Enxofre e Nitrogênio

A análise de enxofre total foi realizada segundo norma ISO 334-1975(E). As determinações de enxofre piritico seguiu a norma ISO 157-1975(E). O enxofre orgânico foi determinado por diferença. Foi desconsiderado a presença do enxofre sulfático em função dos seus baixos teores(2).

O teor de nitrogênio da amostra de carvão beneficiado e no resíduo de pirólise deste carvão foram determinados na Fundação de Ciência e Tecnologia (Cientec) segundo metodologia desta Fundação denominada Cientec L001/74.

- Poder Calorífico

O poder calorífico superior das amostras de carvão beneficiado e ROM foi determinado na Cientec segundo norma ABNT-MB 51.

- Extração Oleosa

Foi utilizado o processo de extração oleosa com o objetivo de obter-se frações com teores variados de cinzas e enxofre a partir da amostra do carvão beneficiado. Os testes de extração oleosa do carvão foram realizados segundo metodologia desenvolvida por Pires & Solari(105).

Utilizou-se nos testes de extração um becker modificado com capacidade para dois litros, dotado de quatro defletores (dispostos 90 graus um em relação ao outro) e de uma torneira na parte inferior, para a retirada da fase aquosa. Inicialmente preparou-se 500ml de uma polpa com 5% de sólidos a qual foi adicionado 250ml de hexano sob agitação durante cinco minutos. Após a agitação separou-se a fase orgânica, rica em matéria carbonosa, da aquosa onde permanece a matéria mineral. A estas frações, orgânica e mineral, denominou-se amostras 3 e 5 respectivamente.

Visando obter-se amostras com teores mais elevados de cinzas fez-se novas extrações com hexano a partir da amostra 5. O procedimento adotado na fração aquosa resultante da primeira extração foi o mesmo descrito acima. Foram obtidas frações minerais com teores de cinzas crescentes a cada nova extrações sequenciais realizada. A estas frações denominou-se amostras 6, 7 e 8, as quais foram

oriundas da segunda, terceira e quarta extrações respectivamente.

Com objetivo inverso, fez-se a lavagem com água da amostra rica em matéria orgânica obtida no primeiro teste de extração. A emulsão carvão/hexano (amostra 3) adicionou-se quantidades variáveis de água (300 a 800 ml) sob agitação com o intuito de obter-se novas frações com teores mais baixos de cinzas. Após a agitação separou-se a fase orgânica lavada da fase aquosa, denominando-a amostra 2. A esta amostra fez-se uma relavagem seguindo o mesmo procedimento, originando uma fração mais rica em matéria carbonosa denominada amostra 1.

Logo após a realização dos testes todas as amostras foram filtradas em papel Watmann 42 e secas em estufa a 80°C. O filtrado foi analisado com o objetivo de verificar-se a possível lixiviação dos elementos-traço do carvão, pelo contato com a água. Entretanto, resultados destas análises indicaram que nenhum elemento de interesse foi encontrado acima do limite de detecção dos métodos instrumentais utilizados.

Testes densimétricos com líquidos orgânicos foram utilizados com o objetivo de enriquecer as frações minerais em enxofre pirítico. Entretanto, devido a fina granulometria das amostras não foram obtidos bons resultados com este método. Verificou-se significativa aglomeração das amostras com o contato com os líquidos orgânicos o que impossibilitou a utilização da densimetria.

- Análises da Matéria Mineral

Foram realizadas diversas análises com o objetivo de estimar o teor de matéria mineral das amostras obtidas pelos testes de extração, e de identificar os principais minerais contidos no carvão.

O teor aproximado de matéria mineral foi determinado por duas metodologias:

(A) Combustão de 1 grama de amostra a 370°C até atingir-se peso constante.

(B) Oxidação da matéria orgânica, pela digestão de 1 grama de amostra com peróxido de hidrogênio (30% v/v) a 85°C, durante aproximadamente 10 dias.

Cabe salientar que em ambos os métodos podem ocorrer alterações na matéria mineral contida nas amostras. Cita-se por exemplo a reação da calcita com o óxido oxálico na presença do peróxido de hidrogênio. E no caso da combustão a 370°C a perda da água de constituição pelas argilas e a redução dos sulfetos de ferro a óxidos. Além disso há a possibilidade que a combustão e oxidação da matéria orgânica não sejam totais, ocasionando erros na estimativa do teor de matéria mineral das amostras(16).

A determinação dos compostos minerais cristalinos foi realizada por difractometria de Raios-X nas amostras 1, 4 e 8, no Instituto de Física/UFRGS.

- Análise Termogravimétrica

Este estudo foi realizado com o objetivo de estimar-se a volatilização das cinzas em temperaturas elevadas. Utilizou-se balanças termogravimétricas pertencentes ao

Departamento de Metalurgia e ao Instituto de Química desta Universidade.

Nas análises realizadas no Instituto de Química foram analisadas amostras do carvão de Leão e da matéria mineral, com massas de 5 mg e com taxas de aquecimento de 10° C por minuto. No Departamento de Metalurgia foi analisado uma amostra de carvão de Leão com massa de 50 mg com mesma taxa de aquecimento citada acima.

- Análise granulométrica

Foi realizada análise granulométrica da amostra de carvão de Leão I, previamente cominuído, em um analisador de tamanho de partícula de marca Malvern Instruments pertencente a Companhia Vale do Rio Doce.

- Análise Química dos Elementos-traço.

As análises dos elementos-traço foram feitas por espectrofotometria de Absorção Atômica em forno de grafite nas amostras sólidas (1 a 8), e em chama e em forno de grafite nos filtrados dos testes de extração oleosa. Estas análises foram realizadas no Centro de Ecologia UFRGS e no Laboratório do Departamento do Meio Ambiente(DMA).

Os elementos analisados nas amostras sólidas foram os seguintes As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn no Centro de Ecologia da UFRGS. O ataque total das amostras foi feito segundo metodologia citada por Zanella(6), para amostras de carvão, em sistema fechado.

Os filtrados foram analisados quanto a presença do Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn no DMA. A verificação da presença do As, Hg e V foi feita no Centro de Ecologia.

3.2.2 - Cálculo das Emissões dos Poluentes

- Cinzas Volantes e Elementos-traço.

A metodologia de cálculo utilizada na estimativa das emissões das cinzas volantes e elementos-traço foi descrita na seção 2.6.1.

A estimativa do teor de sulfetos foi feita a partir da relação sugerida por Raask(14): $T_s = 1,9 \cdot S_p$, onde T_s e S_p são os teores em % de sulfeto e de enxofre pirítico da amostra, respectivamente.

- SO_x e NO_x

A metodologia de cálculo das emissões do SO_x e do NO_x foram descritas nas seções 2.6.2. e 2.6.3. respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. - Características Gerais do Carvão

Na Tabela IX encontram-se os resultados das análises imediata, do poder calorífico superior, e dos teores de nitrogênio e enxofre dos carvões ROM e beneficiado de Leão I. Para fins de comparação são apresentadas análises análogas referentes a mistura dos carvões de Leão II e Iruí a ser queimada na Usina Jacuí I(106).

Como foi citado na seção 3.1 o carvão beneficiado de Leão I é oriundo da jigagem do carvão ROM, visando a obtenção de um carvão termoelétrico especificado como CE 3700 (47% de cinzas, 15% de umidade e 1,5% de enxofre(2)). Entretanto, observa-se que o teor de cinzas do carvão beneficiado é mais alto que o previsto, provavelmente, devido ao alto teor de cinzas do carvão ROM. Porém este teor não difere substancialmente da apresentada pela mistura Leão II/Iruí.

Em relação ao enxofre observa-se que o carvão de Leão I apresenta teor mais baixo que o da mistura Leão II/Iruí. Tal fato deve-se, provavelmente, ao mais alto teor de enxofre encontrado no carvão de Iruí quando comparado ao de Leão(2,107), e além disto, o beneficiamento do carvão de Leão, que apesar de não reduzir o teor de cinzas ao nível desejado, mostrou-se relativamente eficiente na remoção da pirita.

Tabela IX - Caracterização dos carvões. Valores percentuais em base seca.

Características	Leão I ROM	Leão I Beneficiado	LeãoII + Irui ^a
Umidade		3,36	15,00
Cinzas	58,80	52,75	48,65
Mat. Volátil	-	20,72	21,51
Carbono Fixo	-	26,53	29,84
Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	2520	3235	3585
Enxofre	2,20	0,43	0,73
Nitrogênio	-	0,60	0,51

(a) Fonte: RIMA da Usina Jacuí I (106)

Tabela X - Caracterização das amostras obtidas por Extração Oleosa do carvão de Leão I
Dados em percentagem.

Amostra	Umidade	Cz 800°C	Cz 370°C	Oxidação		Enxofre	
				H ₂ O ₂ 85°C	Píritico	Orgânico	Total
1	4,34	17,15	16,14	16,87	0,24	0,37	0,61
2	4,70	20,37	21,86	22,38	0,25	0,35	0,59
3	7,83	43,24	46,17	48,80	0,35	0,14	0,54
4†	3,36	52,75	58,16	60,35	0,31	0,12	0,43
5	2,10	71,49	77,95	78,53	0,24	0,07	0,31
6	1,75	76,74	87,01	87,45	0,22	0,05	0,27
7	1,74	84,37	92,69	93,07	0,17	0,04	0,21
8	1,17	87,12	97,38	97,66	0,11	0,03	0,14

† Carvão de alimentação.

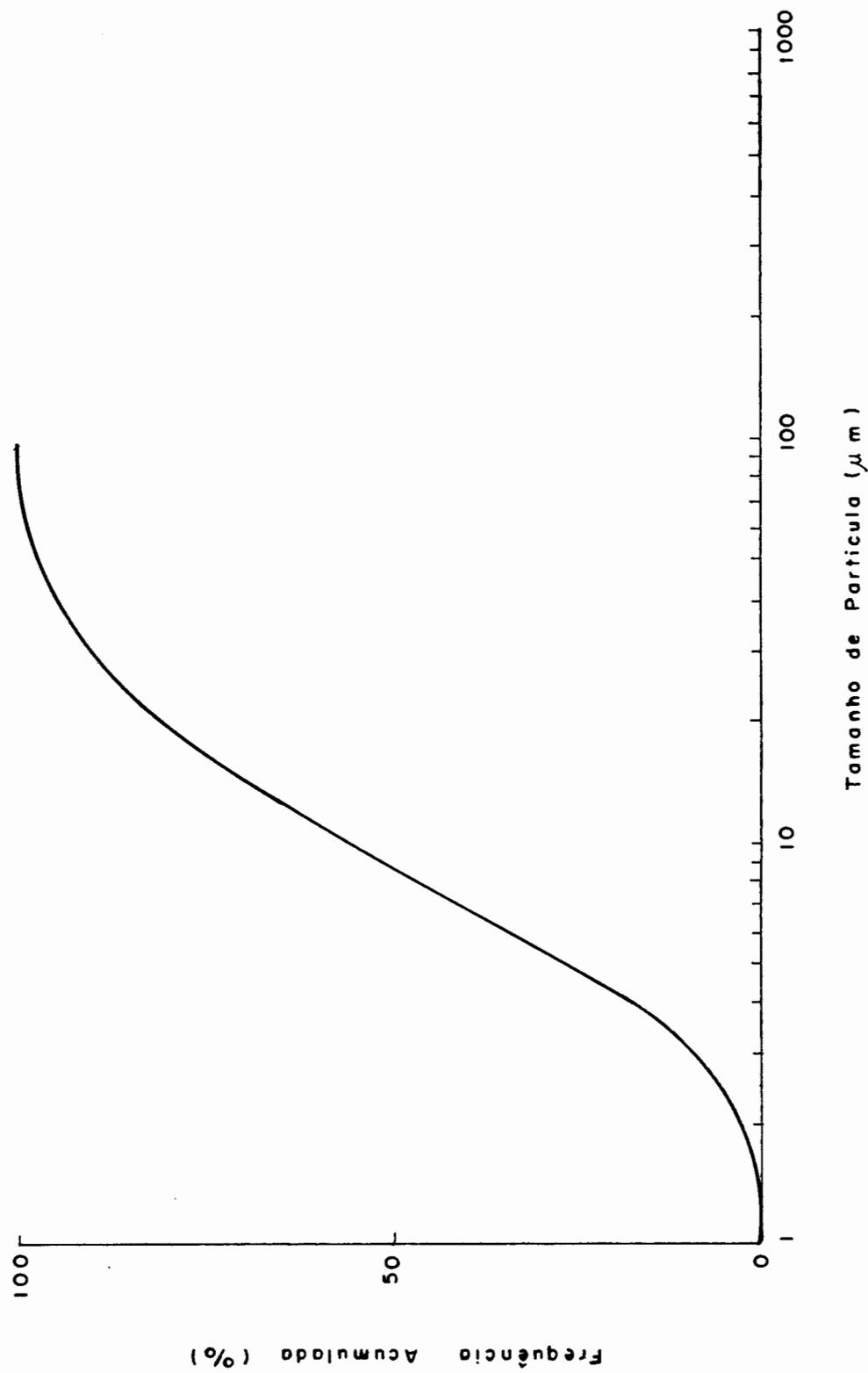


Figura 8 - Análise granulométrica da amostra de carvão de Leão I.

Quanto ao nitrogênio observa-se que ambas amostras apresentam teores ao redor de 0,5%. Já o poder calorífico apresenta certa variação, devido principalmente aos teores de cinzas diferenciados entre os carvões.

Os resultados da análise granulométrica da amostra de carvão de Leão I são mostrados na figura 8. Observa-se que o diâmetro médio mássico da distribuição de tamanhos é de 8,5 um e que 90% do material está abaixo de 30 um. Esta fina granulometria, obtida com uma intensa cominuição da amostra, teve significativa influência por um lado nas dificuldades encontradas nos testes de densimetria e por outro pelos bons resultados obtidos na determinação do teor de matéria mineral das amostra, apresentada a seguir.

4.2 - Cinzas Volantes e Elementos-traço

4.2.1 - Distribuição Geoquímica dos Elementos-traço no Carvão de Leão.

Foi utilizado neste estudo o modelo proposto por Solari et al.(97) para a determinação da distribuição geoquímica dos elementos -traço . Para sua utilização é necessário conhecer-se a concentração dos elementos-traço em frações do carvão que apresentem teores de cinzas e enxofre variados.

Sete frações foram obtidas através do método de extração oleosa(ver seção 3.2.1). Na Tabela X encontram-se os resultados das análises destas frações e do carvão de

alimentação (amostra 4), quanto aos teores de umidade, cinzas a 800°C e 370°C, resíduo de oxidação com peróxido de hidrogênio, enxofre total, pirítico e orgânico.

A diferenciação das amostras quanto aos teores de cinzas foi significativa, com os teores variando de 17 a 87% de forma crescente, em função das extrações sequenciais aplicadas ao carvão de alimentação. O teor de cinzas da amostra 1 apresentou-se como limite inferior para as condições aplicadas, não se conseguindo amostras com teores mais baixos nas extrações subseqüentes.

Os ensaios de cinzas a 370°C e a oxidação com peróxido de hidrogênio foram utilizadas visando a estimação do teor de matéria mineral das amostras. Observa-se que os resultados obtidos nestes dois testes foram bastante próximos, ocorrendo um acréscimo da diferença com o aumento do teor de cinzas das amostras. Este comportamento é esperado devido às grandes modificações e conseqüente perda de massa da matéria mineral a temperaturas mais elevadas, principalmente para os sulfetos e carbonatos.

Em relação ao enxofre total, verifica-se um aumento deste com a diminuição do teor de cinzas das amostras. Este comportamento pode ser relacionado ao comportamento do enxofre pirítico frente à extração oleosa, o qual por apresentar hidrofobicidade natural, provavelmente, foi extraído pelo hexano junto com a matéria orgânica. Assim, nas extrações sequenciais ocorre um enriquecimento da pirita nas frações com maior teor de matéria orgânica concomitantemente à presença crescente do enxofre orgânico.

Processo inverso ocorre para as amostras ricas em matéria mineral.

Cabe salientar que as separações obtidas quanto ao enxofre pirítico foram abaixo do esperado. Entretanto, devido à concentração preferencial da pirita nas frações orgânicas, a estimativa da volatilização dos elementos-traço não ficou prejudicada, uma vez que tanto os elementos ligados à matéria orgânica quanto aos ligados aos sulfetos vaporizam durante a combustão. Por outro lado, menores emissões de SO_x devem ocorrer devido ao menor teor de enxofre do carvão estudado.

Após a caracterização, as oito amostras apresentadas anteriormente, foram analisadas quanto à presença de metais traços. Os resultados da concentração média de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, V e Zn nestas amostras analisadas em triplicata, encontram-se na Tabela XI.

Na Tabela XII estão mostrados valores de concentração de alguns elementos-traço para os carvões de Leão e Iruí, segundo dados de literatura(7,106,108). Observa-se uma variação nas concentrações de certos elementos no carvão de Leão. Este comportamento é devido, provavelmente, aos diferentes métodos de análises e preparação de amostras utilizados e aos diferentes teores de cinzas das amostras analisadas.

Cita-se como exemplo as diferentes formas de preparação da amostra para a análise, utilizadas por estes autores. Enquanto Sanchez(7) e Azambuja(108) analisaram os elementos-traço nas cinzas calcinadas a 800° C, neste trabalho optou-se pela análise da amostra total após ataque

Tabela XI - Concentração média dos elementos-traço nas amostras obtidas por extração oleosa, do carvão de Leão. Dados em ppm.

Amostra	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	14,6	0,20	10,9	31,8	66,0	0,22	2,2	38,4	24,7	6,2	86,7	55,6
2	14,5	0,21	11,1	31,5	63,4	0,27	2,6	35,3	27,2	6,3	68,1	54,1
3	9,8	0,25	11,0	34,0	58,0	0,31	2,8	54,8	26,9	9,4	69,6	53,8
4*	12,3	0,22	11,5	35,5	40,2	0,18	2,6	52,1	26,9	7,9	85,6	49,9
5	8,3	0,17	11,8	35,7	35,7	0,29	2,3	62,8	23,4	7,6	117,5	51,9
6	4,1	0,12	13,6	35,8	35,0	0,98	2,2	53,6	31,9	7,4	149,6	51,4
7	3,2	0,10	11,7	37,0	24,0	0,93	2,0	57,7	24,6	6,8	124,7	49,2
8	3,1	0,11	13,3	35,4	15,3	0,45	2,0	39,4	31,5	5,2	119,5	47,7

* carvão de alimentação

Tabela XII - Concentrações de alguns elementos-traço nos carvões de Leão e Iruí, segundo vários autores. Dados em ppm.

Carvão	Iruí	Leão II	Leão I	Pires ¹
Referência	RIMA(106)	Sanchez(7)	Azambuja(108)	
Elemento				
As	5	5	< 5	12,3
Cd	1,51	1,36	0,033	0,22
Co	41,51	42,8	6,5	10 - 84
Cr	34,6	28,5	32,5	42 - 118
Cu	26,8	22,6	20,0	25 - 105
Hg	0,13	0,15	0,52	-
Mn	46,3	121,0	48,0	42 - 1300
Ni	64,4	66,4	17,0	21 - 171
Pb	95,2	96,9	43,0	10 - 225
V	-	-	74,0	85 - 250
Zn	29,6	33,5	40,0	20 - 345

1 - Resultados obtidos neste trabalho para o carvão de alimentação (amostra 4).

ácido em ambiente fechado(ver seção 3.2.2) por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite, que é uma das melhores técnicas de análise para vários elementos-traço.

De posse dos resultados das Tabelas X e XI foi feita a aplicação do modelo de distribuição geoquímica proposto por Solari et al.(97) para a determinação das concentrações parciais dos elementos-traço nas frações orgânica, sulfeto e não sulfeto(equação 2.3).

Em função da disponibilidade de dados, as seguintes simplificações foram feitas: a) O teor de matéria mineral das amostras foi tomado como sendo a média dos resultados obtidos para o teor de cinzas a 370°C e do resíduo da oxidação com peróxido de hidrogênio. Em função dos bons resultados obtidos nestes estudos esta simplificação não deve acarretar erros consideráveis.

b) O teor de sulfetos das amostras foi estimado a partir dos teores de enxofre pirítico (ver seção 3.2.2.) Esta simplificação também não deve acarretar erros significativos, uma vez que a pirita é o mineral sulfetado predominante nos carvões gaúchos(2,107).

Assim, calculados os teores de sulfetos, conhecidos o teor de matéria mineral e a concentração dos elementos traço nas diversas amostras, aplicou-se o modelo de distribuição geoquímica através da análise regressional múltipla(98), utilizando-se um programa de computador apresentado no Anexo 1.

A maior parte dos elementos analisados ajustaram-se bem ao modelo, fato verificado pelos altos coeficientes de

múltipla correlação e pelo grau de significância das regressões. Entretanto, os elementos Co, Hg, Mn, Ni e V apresentaram baixos coeficientes de correlação, não ajustando-se ao modelo. Tal fato foi verificado por Pires & Solari(86) na aplicação deste modelo a carvões americanos.

Com o intuito de testar-se o maior número de elementos-traço nas simulações posteriormente, optou-se pela aplicação da versão mais simples do modelo proposto por Solari et al.(97), que considera a distribuição dos elementos-traço somente nas frações orgânica e inorgânica do carvão. Esta versão é descrita pela equação 2.1 (ver seção 2.6.1.1.).

Os resultados da aplicação de ambas as versões do modelo de distribuição geoquímica encontram-se mostrados na Tabela XIII. A seguir serão descritos estes resultados por grupos de elementos que apresentaram comportamentos similares.

Observa-se que o As, Cu e Cd encontram-se distribuídos nas três frações estudadas. Estes elementos concentram-se preferencialmente na fração sulfeto, e em menor escala na fração orgânica, apresentando baixas concentrações na fração não sulfeto. Segundo Raask(14) estes três elementos são tipicamente calcofílicos, estando o As presente em diversos carvões na forma de arsenopirita($\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$). Já o Cd aparece geralmente associado aos minerais sulfetados através de ligações com o Zn. Em relação ao Cu, reporta-se sua presença de forma extrínseca na matéria mineral como calcopirita e também associado intrinsecamente à matéria orgânica. Azambuja(108)

Tabela XIII - Concentrações parciais dos elementos-traço nas fração orgânica, sulfeto, não sulfeto e inorgânica do carvão de Leão. Dados em ppm.

Elemento	CO	CS	CNS	CI	r	F
As	15,3	624,0	1,2		0,900	18
Cd	0,10	29,85	0,02		0,912	26
Co	11,1	-	-	12,90	0,999	> 200
Cr	29,2	844,6	34,5		0,907	24
Cu	62,9	3422,2	9,4		0,957	56
Hg	0,14	-	-	0,63	0,606	3*
Mo	1,6	217,0	1,4		0,849	14
Mn	33,9	-	-	62,4	0,969	94
Ni	26,4	-	-	29,2	0,994	> 200
Pb	0,6	1198,5	2,9		0,923	30
V	71,3	-	-	122,0	0,956	64
Zn	55,7	855,3	46,4		0,850	11

CO - Concentração na fração orgânica

CS - Concentração na fração sulfeto

CNS - Concentração na fração não sulfeto

CI - Concentração na fração inorgânica

r - Coeficiente de Correlação simples ou múltipla

F - Teste F de significância da regressão

* - Abaixo do nível de significância

Tabela XIV - Afinidades geoquímicas do carvão de Leão
Valores em percentagem

Elemento	FO	FS	FNS(FI)	VL	FV
As	58	35	7	93	5
Cd	31	54	15	85	-
Co	36	-	64	36	-
Cr	30	13	57	43	-
Cu	49	39	12	88	-
Hg	-	-	-	100	90
Mo	23	46	31	69	-
Mn	26	-	74	26	-
Ni	37	-	63	37	-
Pb	3	78	19	81	-
V	28	-	72	28	-
Zn	40	9	51	49	15

FO - Afinidade à F.Orgânica FS - Afinidade à F. Sulfeto

FNS(FI) - Afinidade à F. não Sulfeto ou à F.Inorgânica

VL - Volatilidade (FO+FS)

FV - Fração do elemento que não recondensa

constatou que Cu do carvão de Leão apresenta caráter calcofílico e ocorre também em concentrações elevadas no vitrênio.

Os elementos Cr, Mo e Zn apresentam também altas concentrações na fração sulfeto, com concentrações mais baixas, porém significativas, nas frações orgânica e não sulfeto. O comportamento calcofílico do Zn é bastante conhecido, ocorrendo na forma de esfarelita, sendo também reportado associado à matéria orgânica em alguns carvões (14,108). Em relação ao Mo, sugere-se (108) que sua concentração preferencial à fração sulfeto decorre de processos de co-precipitação dos sulfetos de Fe/Mo na matéria mineral. Por outro lado, o caráter calcofílico do Cr não é comum, estando este elemento geralmente associado à matéria orgânica do carvão (14,108). Entretanto, este elemento ajustou-se bem ao modelo, indicando a necessidade de um estudo mais aprofundado de sua associação geoquímica.

O Pb, por sua vez, apresentou um forte caráter calcofílico, com alta concentração na fração sulfeto, e concentrações bem mais baixas nas demais frações. Dados de literatura têm indicado a presença do Pb associado aos sulfetos, geralmente na forma de galena(14).

Como foi citado anteriormente, alguns elementos não apresentaram correlações quanto à aplicação do modelo na sua versão mais sofisticada, sendo então utilizada a versão mais simples. Portanto, a seguir os resultados são discutidos em função somente das frações orgânica e inorgânica. Estudos mais detalhados deverão ser realizados

visando esclarecer melhor este comportamento ou aperfeiçoar a concepção em que se baseia o modelo.

Os elementos Co, V e Mn apresentaram associações preferenciais à matéria inorgânica, com concentrações mais baixas porém significativas na matéria orgânica. Raask(14) reporta a presença do Co associado à matéria mineral de vários carvões, enquanto Azambuja(108) e Fiedler(4) sugerem um comportamento intermediário deste elemento para os carvões de Leão e Candiota respectivamente. A ocorrência do V é reportada tanto associado aos argilo-minerais como à fração orgânica. Já o Mn está associado geralmente aos carbonatos(14). Entretanto, Azambuja(108) reporta no caso do carvão de Leão, que a presença deste elemento adsorvido pelos argilo-minerais não pode ser desprezada.

O Ni apresenta uma associação intermediária típica, com concentrações médias em ambas as frações. Tal comportamento é confirmado por dados de literatura (4,14,108), que apontam a presença deste elemento associado à matéria mineral, aos sulfetos e aos argilo-minerais.

O Hg foi o único elemento que não se adaptou ao modelo, nem mesmo à versão mais simples, apresentando coeficientes de correlação baixos. Observa-se, entretanto, uma associação preferencial deste elemento à fração mineral, mas com concentrações significativas também na fração orgânica. Vários autores citam a presença deste elemento na matriz orgânica e nos sulfetos(14). Cabe salientar que a análise química deste elemento é difícil devido, principalmente, a sua alta volatilidade, o que torna os

resultados obtidos menos confiáveis do que os dos demais elementos estudados.

A volatilidade dos elementos-traço não pode ser estimada pela análise direta das concentrações parciais dos mesmos nas frações orgânica e sulfeto, mostradas na Tabela XII. É necessário correlacionar estas concentrações com as respectivas frações mássicas de matéria orgânica e sulfetos no carvão. Assim, pode-se definir a afinidade de um dado elemento às frações orgânica e sulfeto da seguinte forma:

$$FO = CO.(1-Wi).100 / C \quad (4.1)$$

$$FS = CS. Ws .100 / C \quad (4.2)$$

Onde, FO e FS são os percentuais em massa do elemento contido no carvão relacionados respectivamente às frações orgânica e sulfeto ou às afinidades a estas frações. C, CS e CO são as concentrações do elemento na amostra global e nas frações orgânica e sulfeto respectivamente(Tabela XIII). Wi e Ws são os teores de matéria mineral e sulfetos no carvão.

Calculou-se as afinidades orgânica, sulfeto e não sulfeto, esta última por diferença, para os elementos que se adaptaram bem ao modelo sofisticado, através das equações 4.1 e 4.2 . Os elementos para os quais o modelo simples foi aplicado, o valor da afinidade orgânica foi calculado pela equação 4.1, e por diferença obteve-se a afinidade inorgânica.

Os resultados das afinidades dos elementos-traço às frações, em cada um dos modelos, a estimativa da volatilidade e a fração do elemento emitido na forma vapor são mostrados na Tabela XIV.

A volatilidade dos elementos-traço estudados, com exceção do Hg, foi estimada a partir das afinidades às frações orgânica e sulfetos (FO+ FS). Cabe salientar que, para os elementos em que foi aplicado o modelo mais simples da distribuição geoquímica (Co, Hg, Mn, Ni e V), o valor da volatilidade pode ter sido subestimado. Devido provavelmente a associação parcial destes elementos à fração inorgânica não volátil.

Entretanto, observa-se que os resultados de volatilidade da Tabela XIV mostram uma certa concordância com os dados de enriquecimento reportados por Sanchez(7) na queima dos carvões de Leão e Recreio em caldeira de grande porte. Segundo este autor os elementos Zn, Pb, Mo, As, Cd e Cu apresentam forte enriquecimento nas cinzas volantes emitidas à atmosfera quando comparadas às cinzas pesadas. Observa-se pelos dados da Tabela XIV que estes elementos, com o exceção do Zn, apresentaram volatilidades altas, sugerindo-se a ocorrência do enriquecimento dos mesmos na combustão.

Sanchez(7) reporta ainda o enriquecimento moderado do Co, Cr, Ni e V e o empobrecimento do Mn nas cinzas leves. Tal comportamento também pode ser correlacionado à baixa volatilidade destes elementos calculada neste trabalho.

4.2.2 - Distribuição de Tamanho de Partícula e Emissão de Cinzas Volantes.

Neste trabalho optou-se pela utilização da distribuição log-bimodal para descrever a distribuição de tamanhos de partícula das cinzas volantes. Como foi visto na seção 2.6.1.2 a distribuição log-bimodal fica definida através dos diâmetros mássicos médios(dmm) e do desvio padrão(s). Além destes parâmetros é necessário conhecer-se a relação mássica(R) entre as partículas de menor e maior diâmetro. A escolha dos parâmetros característicos da distribuição log-bimodal foi feita apartir da análise de dados de literatura(72,73,100).

No caso das partículas sub-micra vários autores(29-35) reportam a presença destas partículas nas cinzas volantes provenientes da queima do carvão em termoelétricas. Markowisk et al. (38) sugeriram que o pico das partículas mais finas localiza-se ao redor de 0.1 um, com um desvio padrão típico em torno de 1.4. A quantidade gerada destas partículas varia de 0,5 a 2,2% em função do carvão e do tipo de queima. Para a queima de carvão pulverizado tem sido encontrado cerca de 1% de partículas de tamanhos < 1 um.

Já para as partículas de diâmetros maiores observa-se uma maior variação na localização do pico de maior frequência. Falster(85) sugere valores entre 12 e 25 um, enquanto que Wall(15) encontrou valores médios aproximadamente de 15 um, na queima pulverizada de carvões australianos, porém com grande variabilidade entre as diversas termoelétricas avaliadas.

Sarofim et al.(26) estudando a queima de carvões americanos a nível de bancada verificou um pico de distribuição ao redor de 16 μm .

Na literatura não existe dados sobre a distribuição de tamanhos das cinzas geradas pela queima de carvões brasileiros antes da passagem destas pelos equipamentos de controle de particulados.

Além disto, deve-se destacar que há poucos trabalhos relacionados à distribuição de tamanhos das cinzas volantes coletadas pelo equipamento de controle das usinas termoelétricas brasileiras. Andrade(5) determinou a distribuição das cinzas volantes coletadas pelo precipitador eletrostático da Usina de Candiota, reportando diâmetros médios mássicos em torno de 20 μm . Medidas das distribuições de tamanho das partículas coletadas pelos precipitadores eletrostáticos das usinas termoelétricas de Charqueadas-RS e Jorge Lacerda-SC resultaram em diâmetros médios de 22 a 25 μm com desvio padrão em torno de 3 (109).

Devido ao grande número de partículas finas produzidas durante a combustão do carvão e a menor eficiência de coleta destas partículas pelo precipitador eletrostático, espera-se que o diâmetro médio das partículas e o desvio padrão da distribuição das cinzas volantes antes de passarem pelos equipamentos de controle sejam menores e maiores respectivamente, a das que foram coletadas.

Em função do que foi exposto acima optou-se pelos seguintes parâmetros para descrever a distribuição log-bimodal utilizada neste trabalho: A) pico sub-micra, $d_{mm_1} =$

$0,1 \text{ um}$, $s_1 = 1,4$ e $(R) = 1\%$; B) pico das partículas maiores, $d_{mm2} = 15 \text{ um}$, $s_2 = 4$, $(1-R) = 99\%$.

A aplicação destes dados à equação 2.9 (ver seção 2.6.1.2) resultou numa distribuição contínua representada na figura 9. O cálculo destas curvas foram feitos através de um programa de computador apresentado no Anexo 1.

Conhecida a distribuição de tamanhos das cinzas volantes e utilizando-se as curvas de eficiência de coleta dos precipitadores eletrostáticos (figura 7, seção 2.6.1.4.) determinou-se a fração e distribuição por tamanhos das cinzas emitidas à atmosfera. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 10 A. Observa-se que as frequências de distribuição após o precipitador eletrostático 2 (PE 2), são sensivelmente inferiores as do precipitador eletrostático 1 (PE 1), devido a maior eficiência de coleta do primeiro (ver figura 7).

As distribuições de tamanhos acumuladas e normalizadas antes e depois da passagem pelos precipitadores são mostradas na figura 10 B. Observa-se que os diâmetros médios mássicos das cinzas volantes diminuí sensivelmente após a passagem pelos precipitadores eletrostáticos. A distribuição após o PE 2 apresenta frequências mais baixas que a distribuição do PE 1 para as partículas mais finas, subindo rapidamente a partir da região de menor eficiência ($\sim 0,5 \text{ um}$), ultrapassando a distribuição do precipitador de menor eficiência. Tal fato decorre da maior eficiência de coleta do PE 2, que reduz tanto as partículas mais finas como as de maior diâmetro, deslocando assim a curva

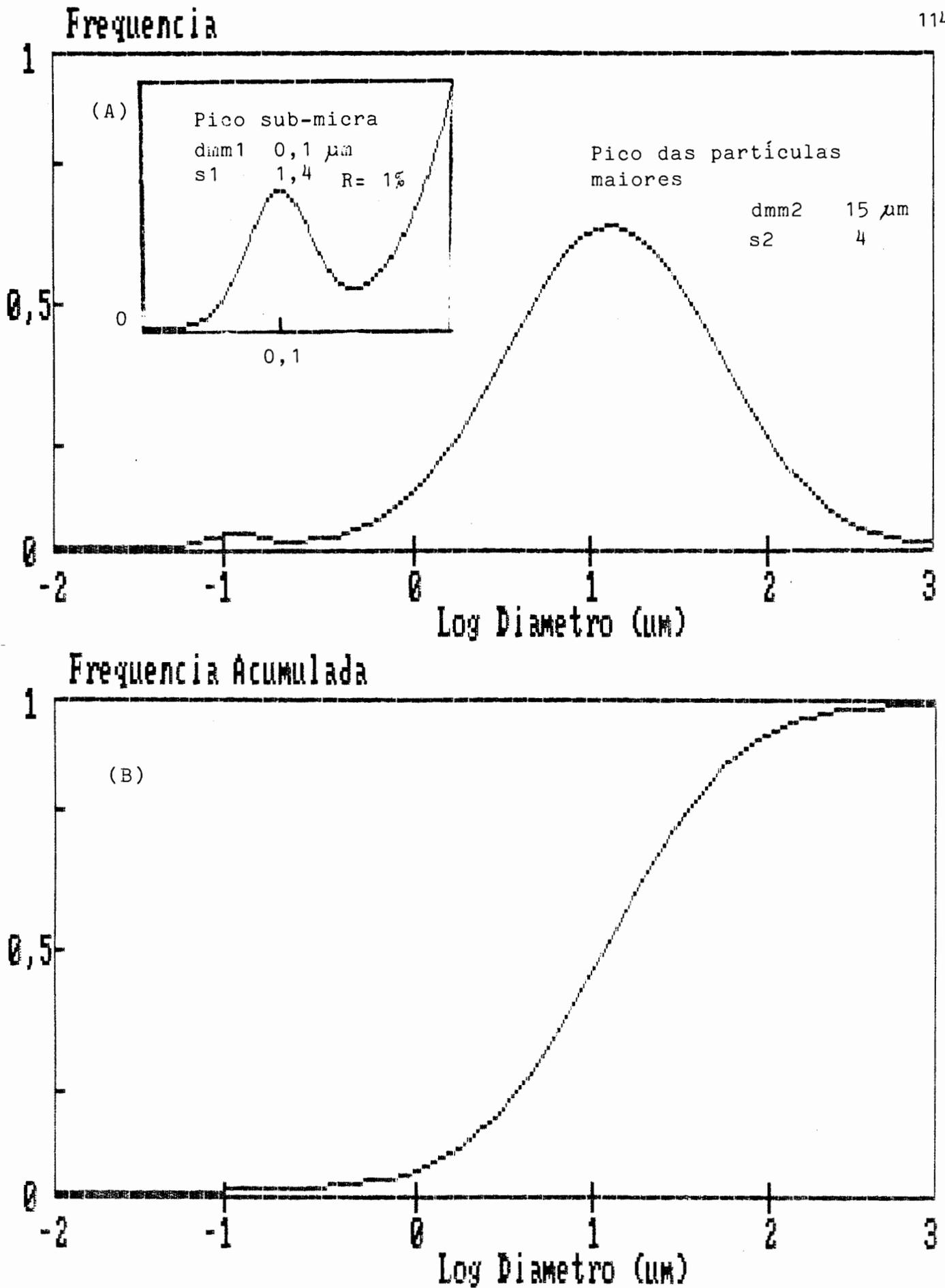


Figura 9 - Distribuição log-bimodal dos tamanhos de partícula das cinzas volantes(A). Distribuição acumulada (B).

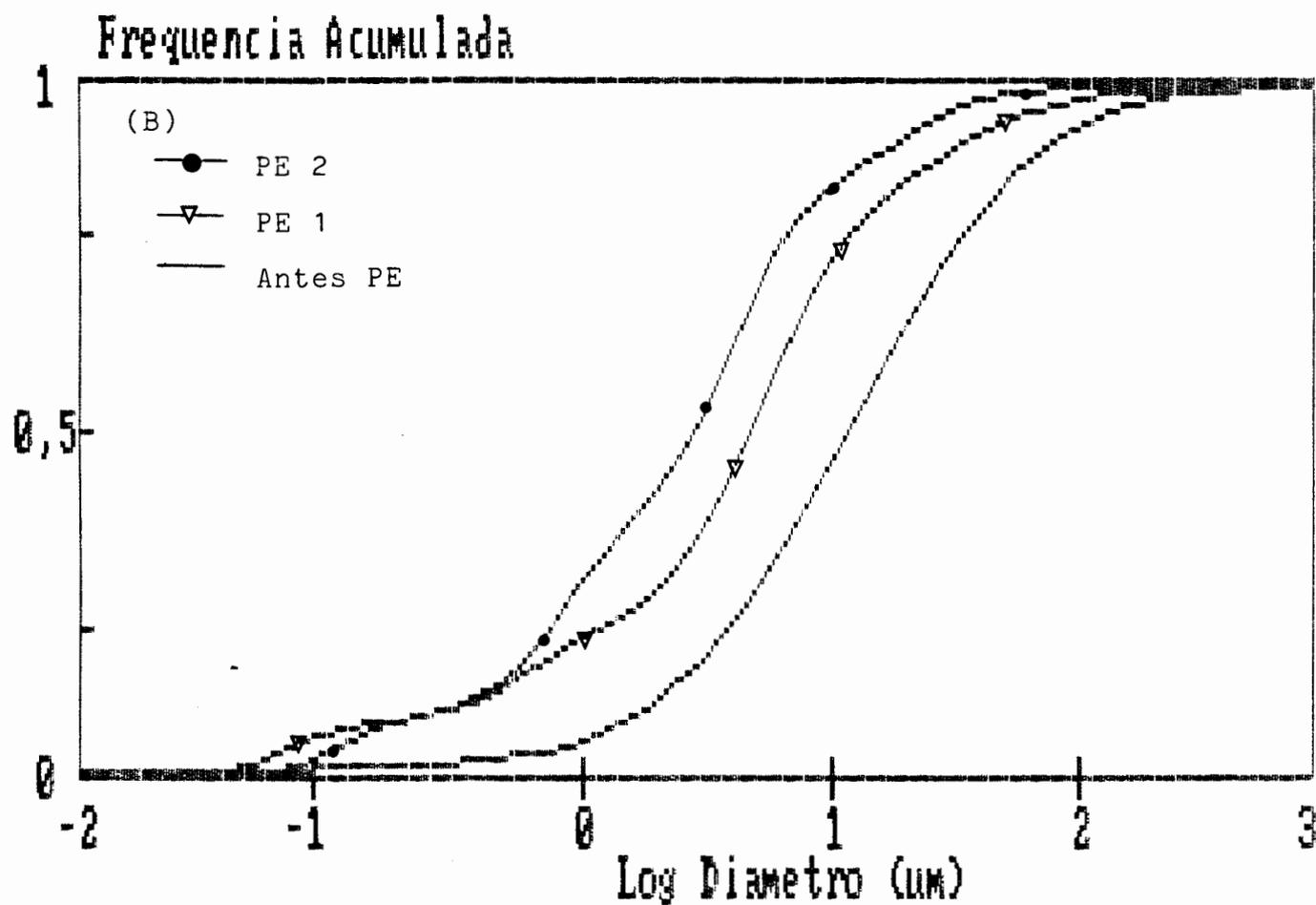
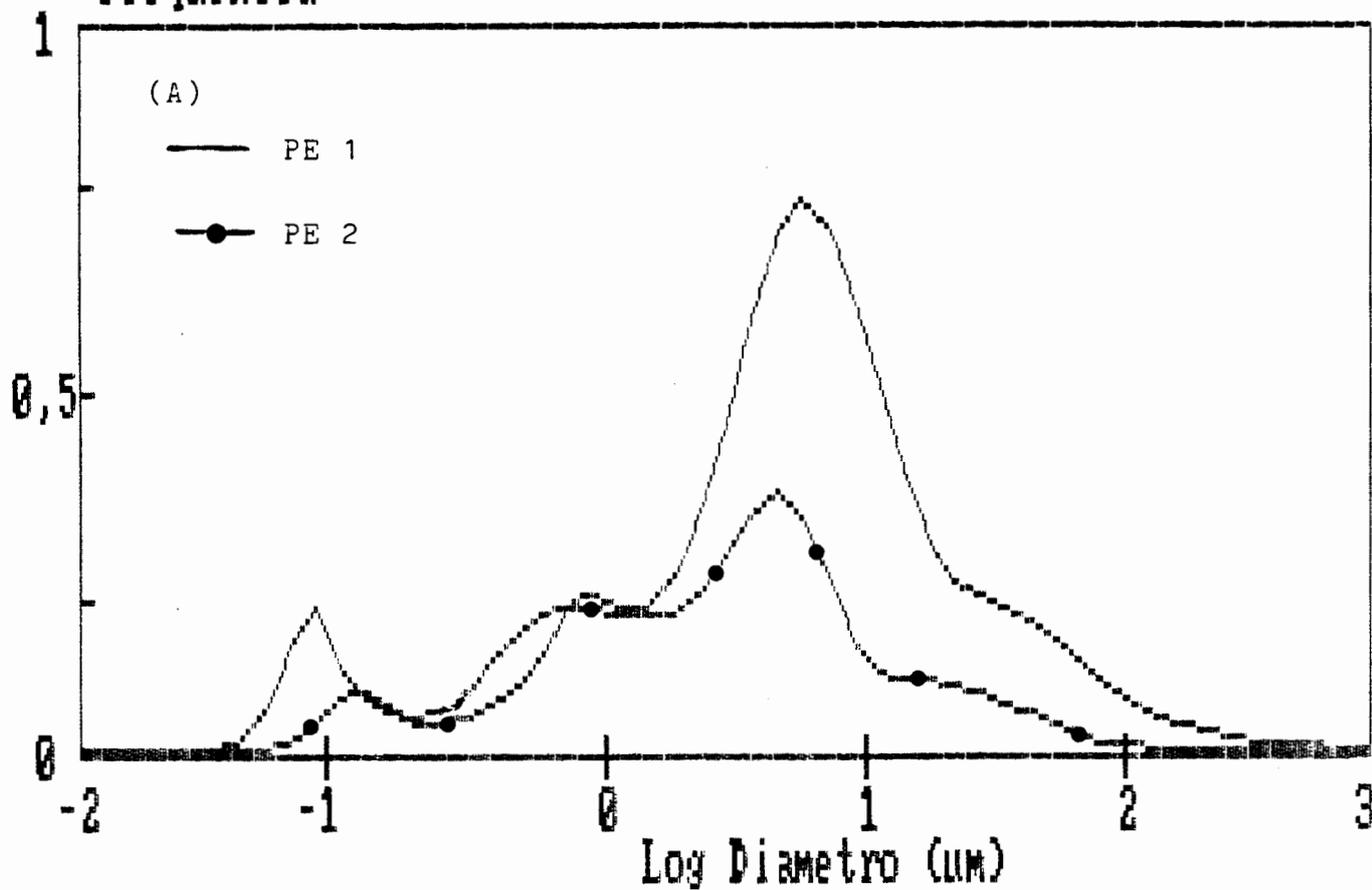


Figura 10 - (A) Distribuições de tamanhos de partícula das cinzas volantes após a passagem pelos precipitadores eletrostáticos. (B) Distribuições acumuladas antes e após a passagem pelos PE.

acumulada, e conseqüentemente gerando um valor de diâmetro médio mais baixo.

A eficiência global de coleta dos precipitadores PE 1 e PE 2, para a distribuição de tamanhos utilizada, foi de 98,2 e 99,1% respectivamente. Como a eficiência do precipitador da Usina Jacuí I deverá ser de 98%, a curva de eficiência de coleta do PE 1 será utilizada como padrão nas próximas simulações.

Além da distribuição de tamanhos de partícula é necessário considerar-se a emissão mássica total das cinzas volantes geradas pela usina. Este parâmetro pode ser calculado pela equação 2.10 descrita na seção 2.6.1.2. No caso da Usina Jacuí I o consumo de carvão será de 290,9 ton/h (247,3 ton/h em base seca), sendo que a fração de cinzas volantes deverá ser de 75% das cinzas totais produzidas.

Na Tabela XV são mostrados as taxas e fatores de emissão esperados para a Usina Jacuí I. O volume de gases gerados durante a combustão foi estimado em 4400 Nm³ por tonelada de carvão queimado(110). Observa-se uma diminuição de 50% nestes parâmetros com o aumento da eficiência do PE de 98 a 99%. Os valores sensivelmente inferiores obtidos com os dados do RIMA da Usina Jacuí I(106), podem ser explicados pelo maior teor de cinzas do carvão estudado(Tabela IX).

Comparando os resultados dos fatores de emissão estimados para a Usina Jacuí I com os de outras termoelétricas (Tabelas XV e III), verifica-se que esta termoelétrica irá emitir quantidades significativamente

Tabela XV - Emissão de Material Particulado pela Usina Jacuí I.

	Taxa de Emissão		Fatores de Emissão	
	ton/ano		kg/ton carvão	mg/Nm ³ ng/J
Carvão Leão I				
PE 98%	7398		6,72	1527 496
PE 99%	3699		3,36	764 248
Carvão Leão II + Iruí				
PE 98%	6823		6,20	1409 413
PE 99%	3412		3,10	704 207

Tabela XVI - Padrões de emissão dos principais poluentes, de vários países.

País	M P		SO _x		NO _x	
	mg/Nm ³	ng/J	mg/Nm ³	ng/J	mg/Nm ³	ng/J
Alemanha	50	21	400	148	800 200 ^a	333 83 ^a
Austrália	250	105			350	105
Bélgica	350	147	2000	740		
Brasil ¹	80 ^b	29 ^b	554 ^b	200 ^b		
Canadá	116	43	700	258	614	258
EUA	31	13	1238	520	619	260
Holanda	48	20	548	230	643	270
Japão	100	42	549	230	616	259
Suécia	36	13	240	100	411 ^b 667	173 ^b 280

Fonte: International Energy Agency(67)

MP - Material Particulado

a - Propostas de padrões.

b - Padrões para novas plantas.

1 - Segundo referência 110.

maiores que as usinas estrangeiras citadas. Por outro lado, os fatores de emissão da Usina de Candiota são em torno de cinco vezes maiores que os estimados para Usina Jacuí I. Deve-se, entretanto, levar-se em conta que o PE de Candiota tem baixíssima eficiência e que a qualidade do carvão queimado é pior (teor de cinzas, poder calorífico, etc..).

Os fatores de emissão do material particulado calculados são mais elevados que os padrões de emissão estipulados pelo DMA(110). Estes padrões juntamente com padrões de emissão de diversos países para material particulado, SO_x e NO_x, encontram-se na Tabela XVI.

Observa-se que para a Usina Jacuí I atinja os padrões exigidos, é necessário a adoção de precipitadores eletrostáticos com eficiência mínima de 99,86%. Cabe salientar, que no que se refere as cinzas volantes os padrões de emissão estipulados pelo DMA(110) são menos rígidos que os adotados nos EUA, Holanda, Alemanha e Suécia.

Além disto, existe um forte comprometimento da qualidade do ar devido a alta concentração de material particulado em suspensão na região em que a Usina Jacuí I está sendo instalada(10), o que justifica a adoção de padrões rígidos quanto a emissão de cinzas volantes por esta usina.

4.2.3 - Distribuição Mássica dos Elementos-traço nas Cinzas Volantes

Neste trabalho optou-se pela utilização do modelo proposto por Smith(20) para descrever o fenômeno de Volatilização-Condensação que ocorre com os elementos-traço durante a combustão do carvão. A escolha deste modelo foi devido ao seu melhor embasamento teórico e aos bons resultados obtidos na sua aplicação a dados experimentais(20,33). A equação 2.14(ver seção 2.6.1.3.) foi utilizada em todas as simulações mostradas a seguir.

Os primeiros parâmetros a serem definidos para a utilização deste modelo são as frações volátil(VV) e não volátil(NN) do elemento no carvão. Os valores de VV e NN para os elementos estudados foram estimados a partir dos dados de afinidade geoquímica discutidos na seção 4.2.1 e mostrados na Tabela XIV. Para os elementos emitidos também na forma de vapor o valor da fração volátil, disponível para a condensações sobre a superfície da partícula, deve ser recalculado através da seguinte expressão:

$$VV = 100 (FD+FS) (1 - FV / (100 - (FD+FS))) \quad (4.3)$$

Onde FV é o percentual do elemento contido no carvão que é emitido na forma vapor. Este valor foi estimado a partir de dados de literatura(45,49,69) para os elementos que apresentaram este comportamento em todas as referências consultadas. Dos elementos estudados verificou-se que o As, Hg e o Zn são emitidos em concentrações razoáveis na forma

vapor. Valores médios deste parâmetro para estes três elementos encontram-se mostrados na Tabela XIV.

A fração de cinza vaporizada durante a combustão (B) foi estimada pela equação 2.18., utilizando-se a distribuição de tamanhos de partícula definida anteriormente(seção 4.1.2) e f igual a 0,1. O valor obtidos para B nestas condições foi de 1,25%.

A escolha do valor de f envolve uma série de considerações. Em primeiro lugar, considerou-se que a raiz quadrada de f define o limite superior de diâmetro de partícula abaixo do qual estas partículas são compostas somente por material condensado. Para a distribuição padrão utilizada, este diâmetro deve estar por volta de 0,3 μm , considerando-se que as partículas sub-micra são formadas basicamente por condensação homogênea(ver seção 2.2.3.).

Como foi citado na seção 4.2.2, a determinação de f só pode ser feita de forma indireta, sendo muito difícil a estimativa experimental de seu valor, uma vez que demandaria a verificação da espessura da camada superficial deposita sobre as cinzas volantes de diferentes tamanhos.

Por outro lado, a verificação experimental da vaporização das cinzas e dos valores de B é bastante complexa, uma vez que é necessário simular as condições de queima que ocorreriam na caldeira. Entretanto, uma estimativa desta vaporização pode ser feita através do estudo do comportamento do carvão e da matéria mineral pela análise termogravimétrica.

Os resultados desta análise para o carvão e para matéria mineral obtidas pelos testes de extração

oleosa (seção 4.2.1), encontram-se mostrados nas figuras 11 e 12. Observa-se que a perda de massa da amostra de carvão após 800°C é muito pequena. Relacionando-se esta perda ao teor de cinzas da amostra têm-se 1,0 e 2,3% de perdas de massa a temperaturas de 1000 e 1500°C respectivamente.

Entretanto, estes valores não podem ser considerados diretamente como se fossem da fração de cinzas vaporizada durante a combustão devido as diferentes condições de queima dos dois processos. Além disso a análise da matéria mineral mostrou uma perda de massa, referente ao teor de cinzas das amostras, de 0,7% até 1000°C, inferior a do carvão. Este fato pode indicar que a queima da matéria orgânica não foi completa até 800°C. Em função disto não se pode estimar corretamente a vaporização das cinzas a partir da análise termogravimétrica convencional.

Entretanto, considerando-se que as condições reais de combustão são mais severas e que as temperaturas de combustão são mais altas (1200 a 1400°C) pode-se supor que a vaporização das cinzas deve ser maior que 0,7%, e não superior a 2,3%.

Assim, apesar dos testes termogravimétricos não serem conclusivos acredita-se que o valor de B assumido como 1,25% deve estar próximo do valor real.

Definidos os valores de f e de B, calculou-se as concentrações dos elementos na matriz (C_m) e na superfície da partícula de cinza (C_s) através das equações 2.18 e 2.16 (seção 2.6.1.3). Nestes cálculos foram utilizados os valores das concentrações dos elementos-traço mostradas na Tabela XI e o teor de cinzas de 52,75% (Tabela IX).

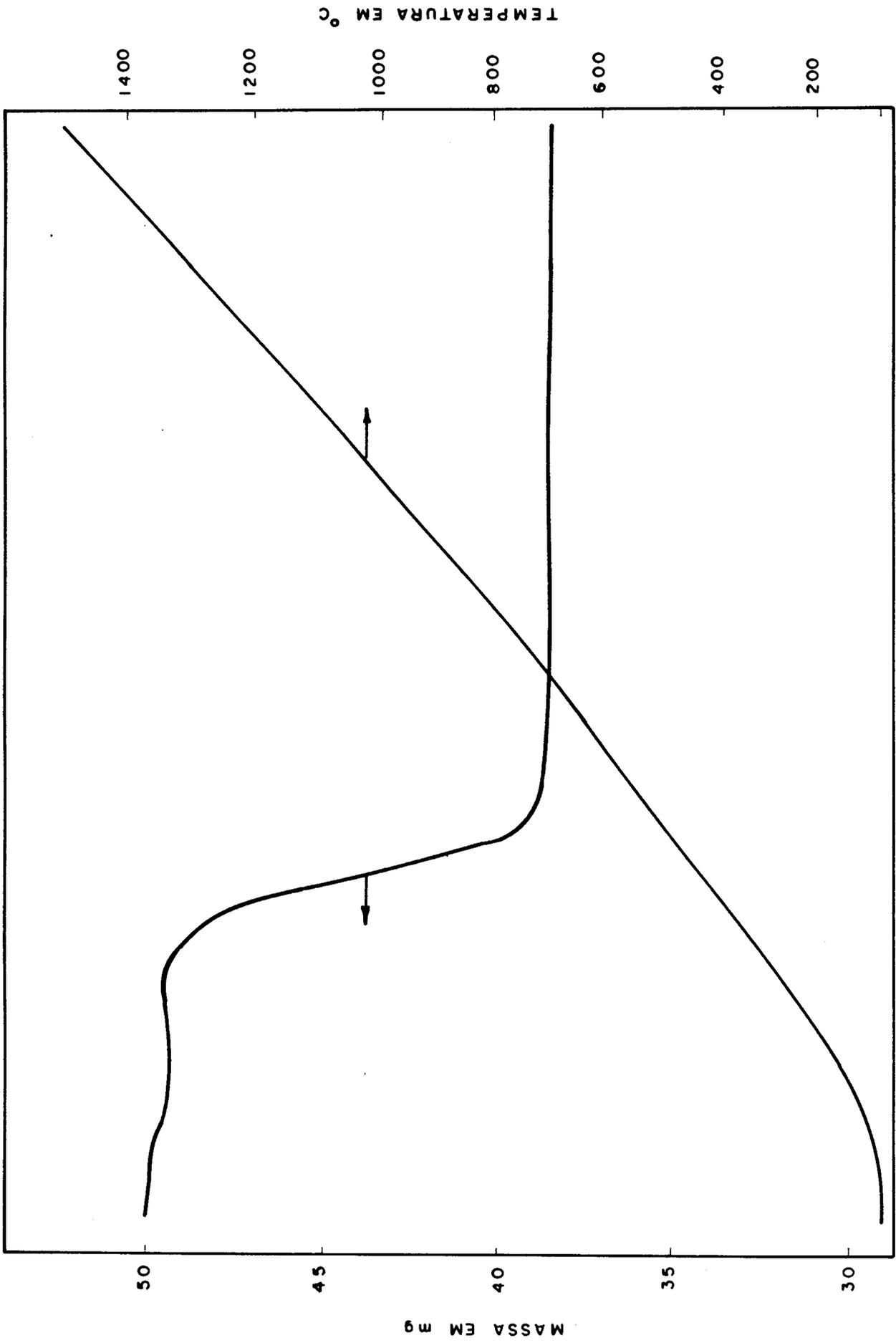


Figura 11 - Derivatograma da amostra de carvão de Leão I.

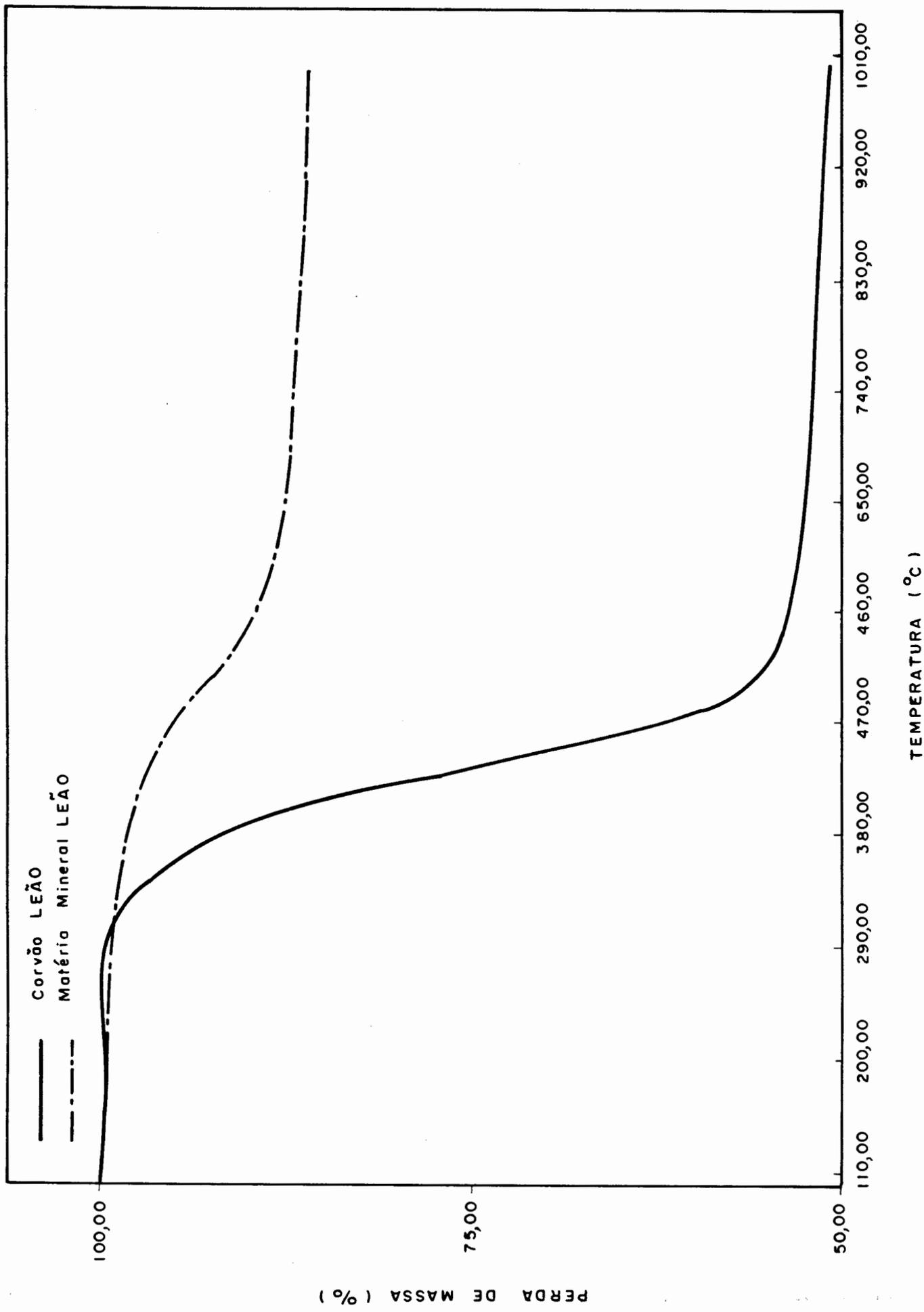


Figura 12 - Derivatograma da amostra do carvão de Leão I e da matéria mineral deste carvão.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela XVII. Observa-se altas concentrações superficiais especialmente para os elementos de maior volatilidade (As, Cd, Cu, Pb etc). Tal comportamento foi verificado por outros autores (20,33,44) com a utilização do Modelo de enriquecimento de Davison et al. (44) e corrobora com a hipótese de concentração preferencial destes elementos nas partículas mais finas, descrita na seção 2.2.4.1.

Tabela XVII- Concentrações dos elementos-traço na matriz e na superfície da cinzas volantes, segundo modelo proposto por Smith (20).

Elemento	Cm	Cs	Cs/Cm
As	2	1803	1088
Cd	0,1	30	289
Co	14	651	45
Cr	39	2436	62
Cu	9	5619	635
Hg	0	28	∞
Mo	2	282	178
Mn	75	2144	28
Ni	33	1568	47
Pb	3	1004	336
V	122	3717	31
Zn	50	3863	78

Cm, Cs- Concentração em ppm, do elemento na matriz e na superfície da partícula, respectivamente

Conhecidos os valores de C_m , C_s e f e da distribuição de tamanhos de partícula padrão (seção 4.2.2), calculou-se o perfil de concentrações de cada um dos elementos-traço estudados através da equação 2.14.

Na figura 13 é mostrada a curva que representa este perfil para o As. Observa-se um aumento acentuado na concentração deste elemento para as partículas mais finas, atingindo o valor máximo ao redor de 0,3 μm , tornando-se constante para diâmetros menores.

Perfis semelhantes são verificados para os demais elementos, com variação quanto a magnitude do enriquecimento nas partículas finas em função da razão entre as concentrações superficial e da matriz (C_s/C_m) (ver Tabela XVII).

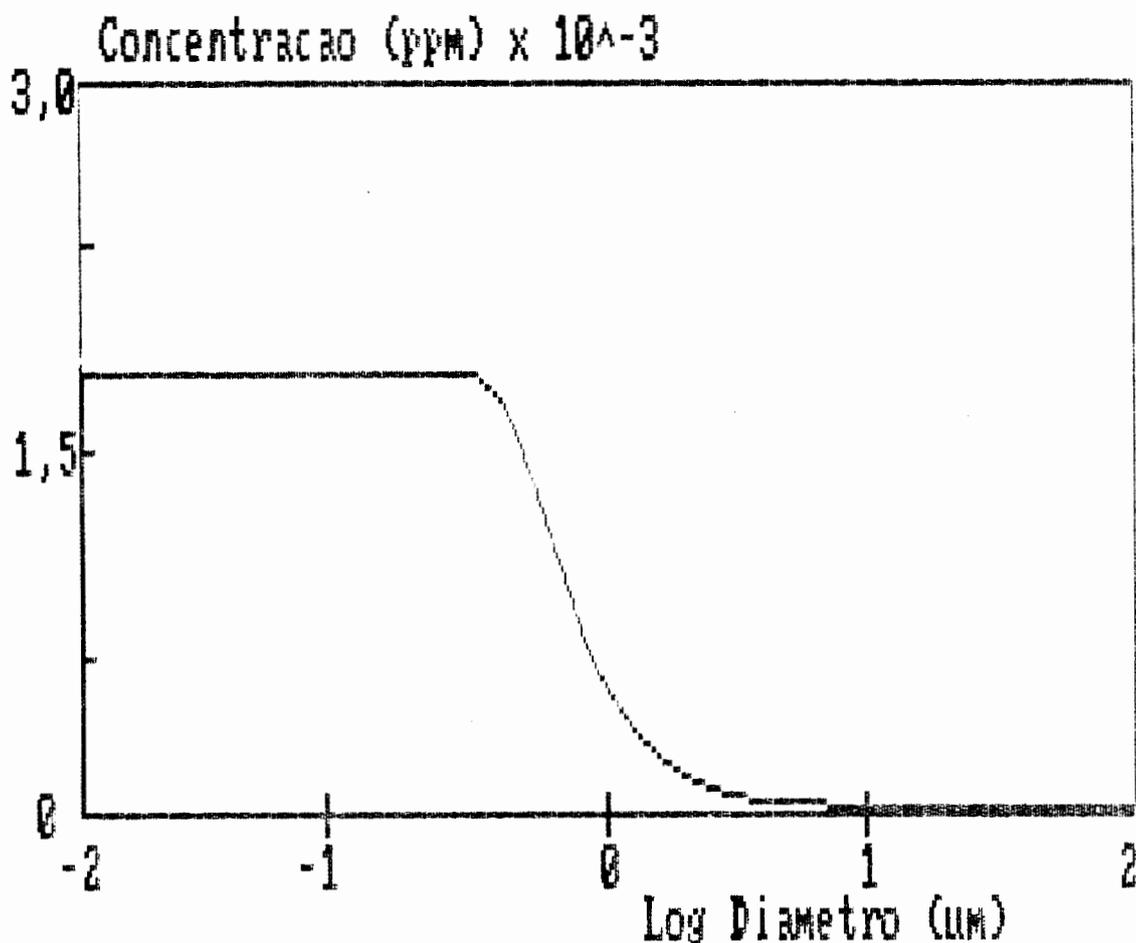


Figura 13 - Perfil de concentração de As por diâmetro de partícula segundo o modelo de enriquecimento proposto por Smith(20).

Este comportamento é sugerido por alguns autores para explicar a dependência da concentração dos elementos-traço com o diâmetro das partículas de cinza. Smith(20) e Biermann & Ondov(33) reportam ainda concentrações independentes do diâmetro para as partículas mais finas ($< 0,3 \mu\text{m}$), em função destas partículas serem formadas somente por material condensado.

Conhecidos os perfis de concentração e definida a distribuição de tamanho de partícula das cinzas é possível calcular-se a distribuição mássica dos elementos nas cinzas volantes. Este cálculo foi feito para todos os elementos estudados e observou-se que vários destes apresentavam distribuições mássicas semelhantes (figura 14), em função de apresentarem valores C_s/C_m próximos (Tabela XVII).

Segundo o enriquecimento nas partículas mais finas os elementos-traço estudados foram divididos em três grupos: (A) elementos com alto enriquecimento, As, Cd, Cu, Hg, Mo e Pb; (B) elementos com moderado enriquecimento, Co, Cr, Ni e Zn; e (C) elementos com pequeno enriquecimento, Mn e V.

Com o objetivo de facilitar a visualização das curvas foi escolhido um elemento representativo de cada grupo(As, Cr e Mn) e plotadas as respectivas curvas de distribuição mostradas na figura 15 A.

Observa-se que o As apresenta frações mássicas significativas nas partículas mais finas ($< 0,3 \mu\text{m}$), com sua distribuição atingindo valores superiores a 90% para as partículas $< 10 \mu\text{m}$, refletindo sua alta volatilidade. Já o Cr apresenta frações mássicas mais baixas nas partículas mais finas e um crescimento menos acentuado que o do As nas

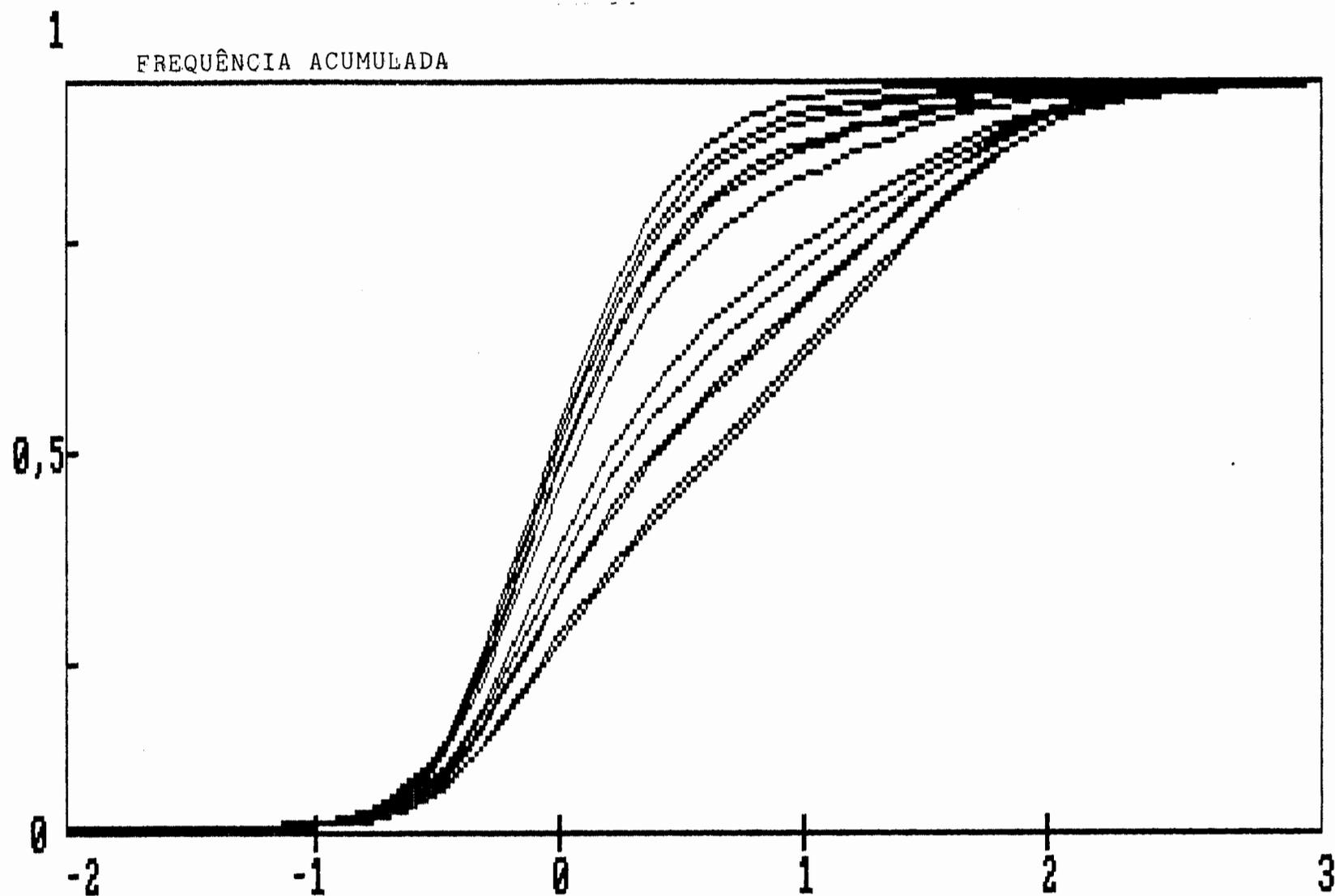


Figura 14 - Distribuição mássica dos elementos-traço nas cinzas volantes segundo o modelo de Smith(20)
Da esquerda para a direita | Hg, As, Cu, Pb, Mo, Zn, Cr, Ni, Co, V e Mn.

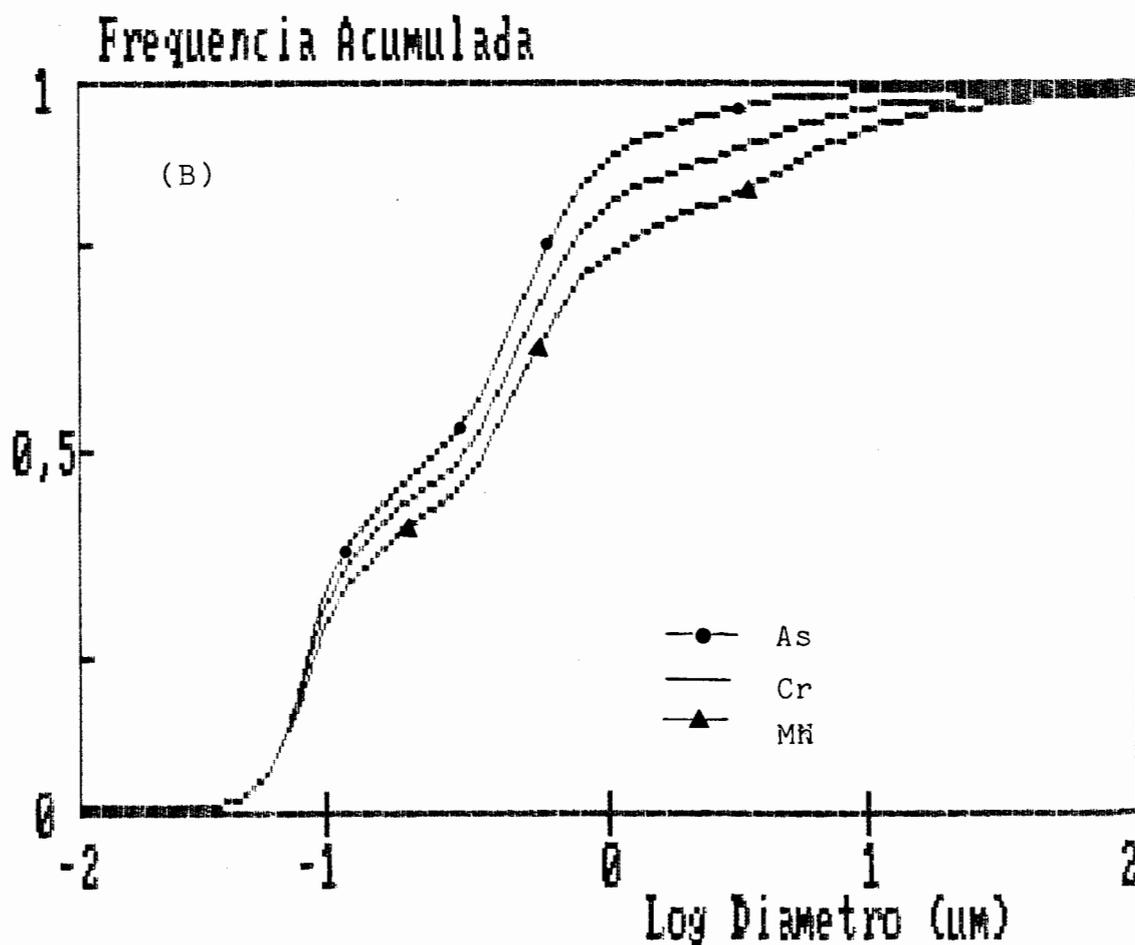
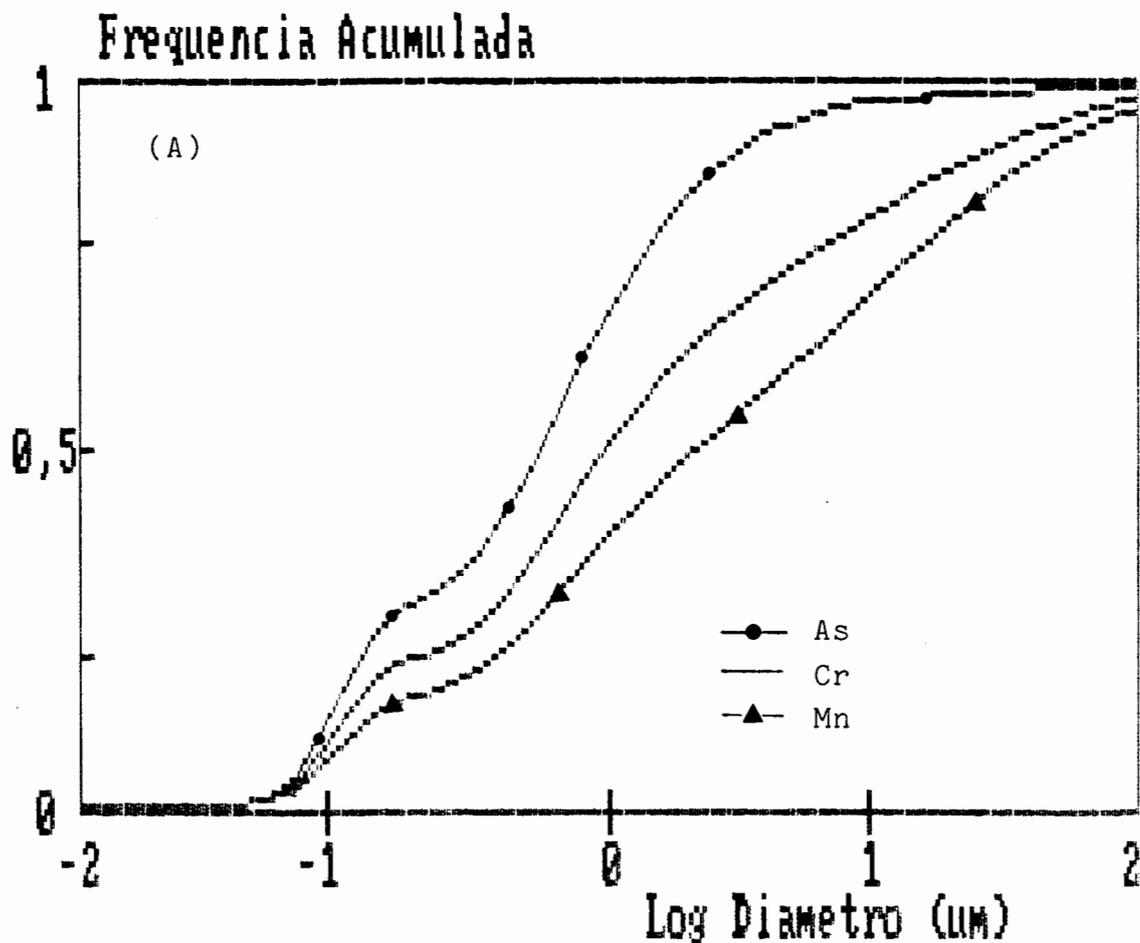


Figura 15 - Distribuição mássica de As, Cr e Mn em função do diâmetro das partículas de cinzas volante, antes(A) e após(B) a passagem / pelo precipitador eletrostático (PE 1).

partículas de maior diâmetro. Este comportamento era esperado em função da média volatilidade do Cr, originando um enriquecimento inferior nas partículas finas.

Para o Mn observa-se valores mais baixos, que a dos outros dois elementos, nas partículas sub-micra e um lento aumento nos diâmetros maiores. Significativa porção deste elemento está contida nas partículas de diâmetro $> 10 \mu\text{m}$, devido a sua baixa volatilidade.

Como foi mostrado na seção anterior, alterações significativas nas distribuições de tamanhos de partícula das cinzas volantes ocorrem na passagem dos gases pelo precipitador eletrostático durante a combustão. Estas alterações se refletem na distribuição mássica dos elementos-traço contidos nestas cinzas, o que pode ser observado pela figura 15 B, que apresenta esta distribuição após a passagem pelo PE 1. Comparando-se esta figura com a figura 15 A observa-se grandes reduções nos diâmetros médios mássicos e uma maior proximidade das curvas de distribuição

A diminuição do diâmetro médio mássico decorre provavelmente da menor eficiência do PE para partículas mais finas. Além disto como os elementos não voláteis encontram-se ligados principalmente à matriz das cinzas e conseqüentemente às partículas maiores, a retirada destas partículas da distribuição torna as frações mássicas destes elementos nas partículas mais finas importantes, acentuando a rápida ascensão das curvas nos diâmetros menores.

Observa-se que todos os elementos, mesmo os menos voláteis, apresentam a maior parte de suas massas

concentradas nas partículas menores que 10 um. Já os elementos mais voláteis apresentam entorno de 75% de suas massas nas partículas < 1 um.

Estas partículas mais finas representam um potencial de impacto à saúde humana pois têm altas probabilidades de atingirem as regiões mais profundas do aparelho respiratório(20), se ingeridas. Além disto, as concentrações elevadas dos elementos-traço na superfície destas partículas aumentam sua biodisponibilidades e conseqüentemente seus prováveis efeitos tóxicos.

Cabe salientar que as partículas finas têm um tempo de residência na atmosfera bastante grande, sendo até mesmo tratadas como se fossem gás nos modelos de dispersão de poluentes(111). Em função disto pode ocorrer o transporte destas partículas para regiões distante da fonte emissora.

4.2.3.1 - Simulações

Com o objetivo de verificar as variações que podem ocorrer com a mudança dos diversos parâmetros da distribuição log-bimodal de tamanhos de partícula e do modelo de enriquecimento dos elementos-traço, várias hipóteses foram testadas.

Em função do grande número de elementos estudados, optou-se pela escolha do elemento As como modelo, devido a sua alta volatilidade, aos bons resultados obtidos na modelação geoquímica(Tabela XIII) e sua elevada toxicidez(69).

Na figura 16 são mostradas as curvas representativas da distribuição padrão definida na seção 4.2.2 , variando-se a proporção de cinzas sub-micra geradas (parâmetro R) , observando-se uma diminuição acentuada do diâmetro médio mássico com o aumento da fração de partículas finas de 0 a 5%.

Para a distribuição de maior concentração de partículas finas (R = 5%) observa-se que mais de 30% da massa do elemento está contida nas partículas com diâmetro < 0,1 um, enquanto que para a distribuição que não contém o pico sub-micra (R = 0%), a fração mássica de As é insignificante neste diâmetro.

A localização do pico das partículas sub-micra (d_{m1}) também foi testado (figura 17), observando-se um deslocamento significativo das distribuições com a diminuição deste parâmetro. Para valores de d_{m1} de 0,05 e 0,1 um observa-se um grande fração do elemento contido nas partículas com diâmetro < 0,3 um , enquanto que no caso do $d_{m1} = 0,5$ um a influência das partículas sub-micra na distribuição é bastante minimizada.

Já em relação ao desvio padrão do pico sub-micra (figura 18) observa-se que este parâmetro têm pouca influência na distribuição mássica das partículas mais finas. Para diâmetros inferiores ao d_{m1} têm-se que quanto maior o desvio, menor a fração do elemento nestas partículas, ocorrendo o inverso para diâmetros maiores, até 1 um. Este comportamento pode ser entendido pelo achatamento da distribuição de tamanhos com o aumento do desvio padrão.

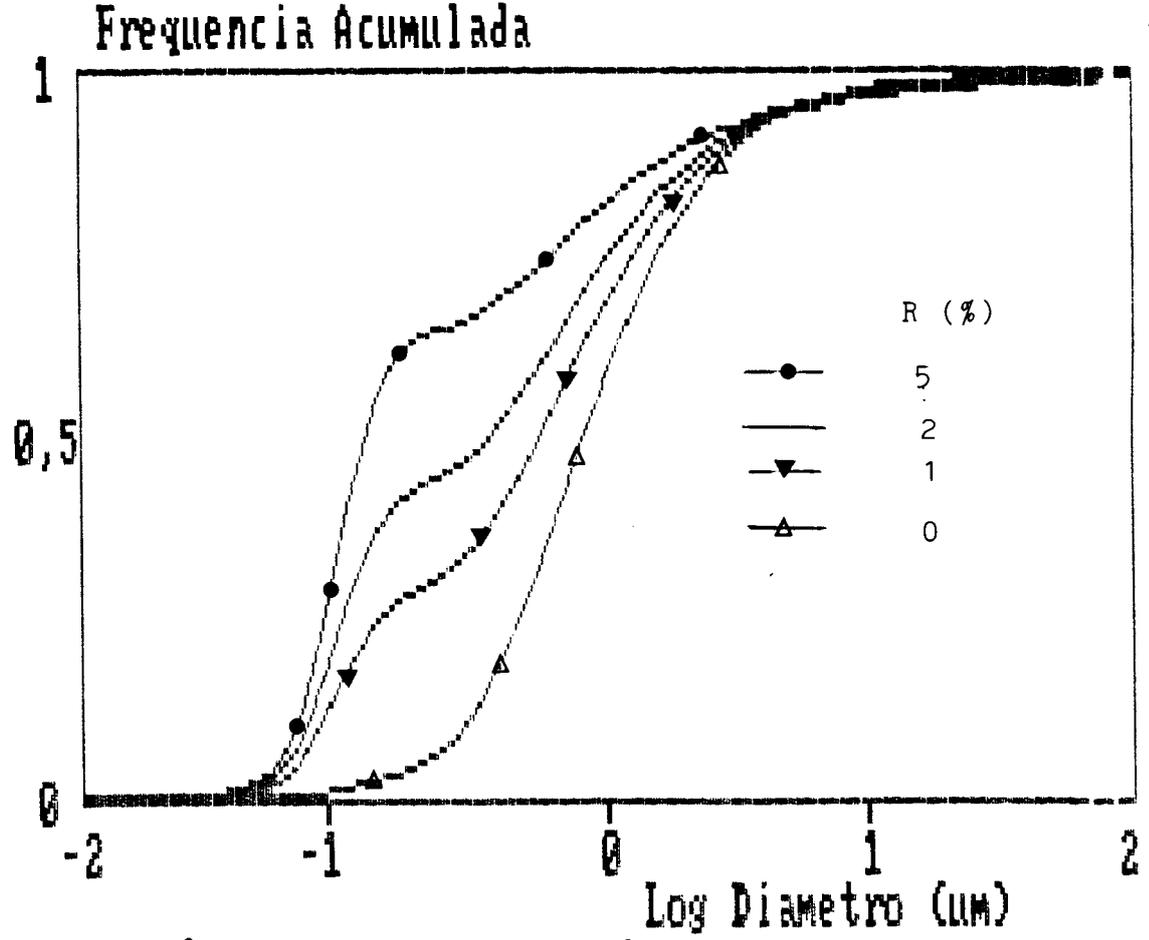


Figura 16 - Influência da quantidade de partículas sub-micra(R) na distribuição mássica de As.

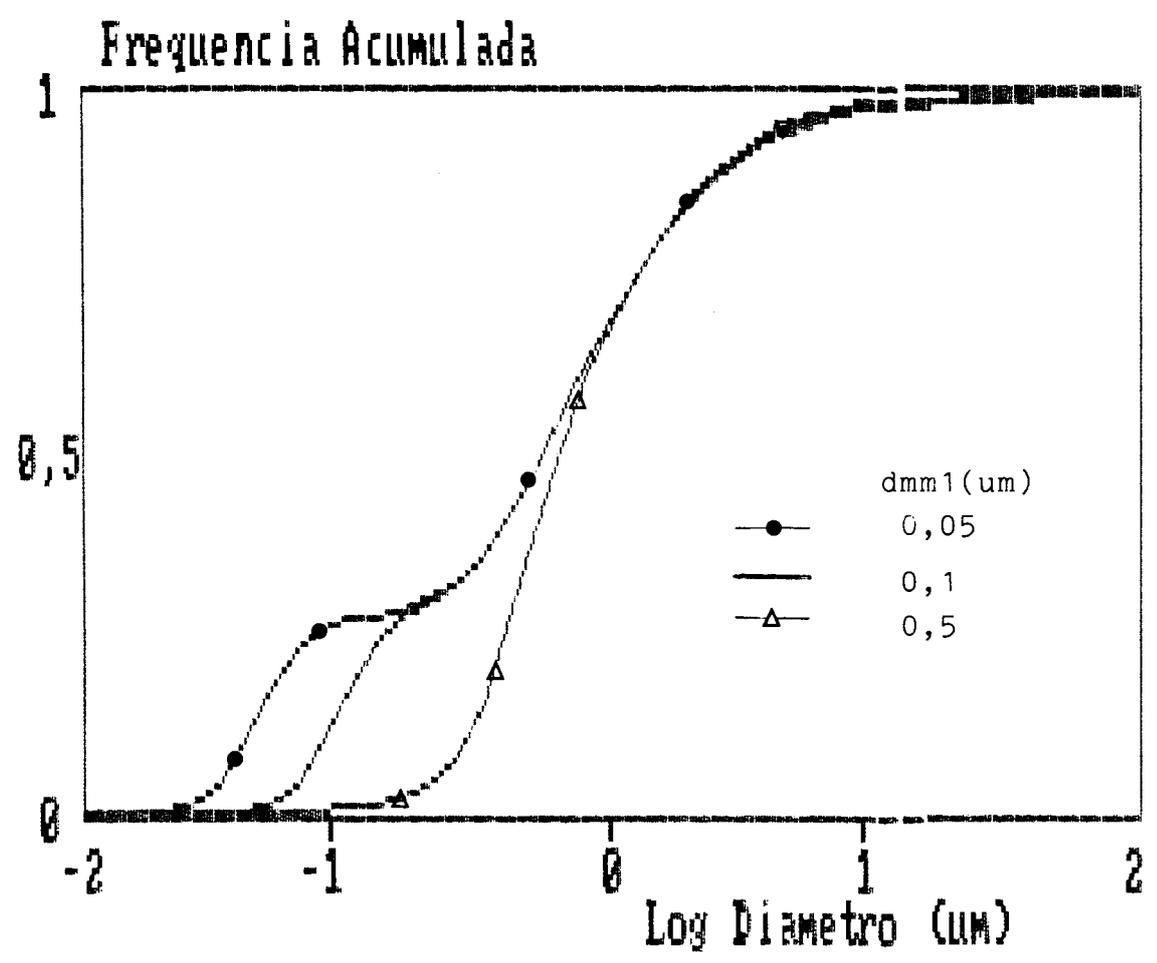


Figura 17 - Influência do diâmetro médio mássico das partículas sub-micra na distribuição mássica de As. (dmm1)

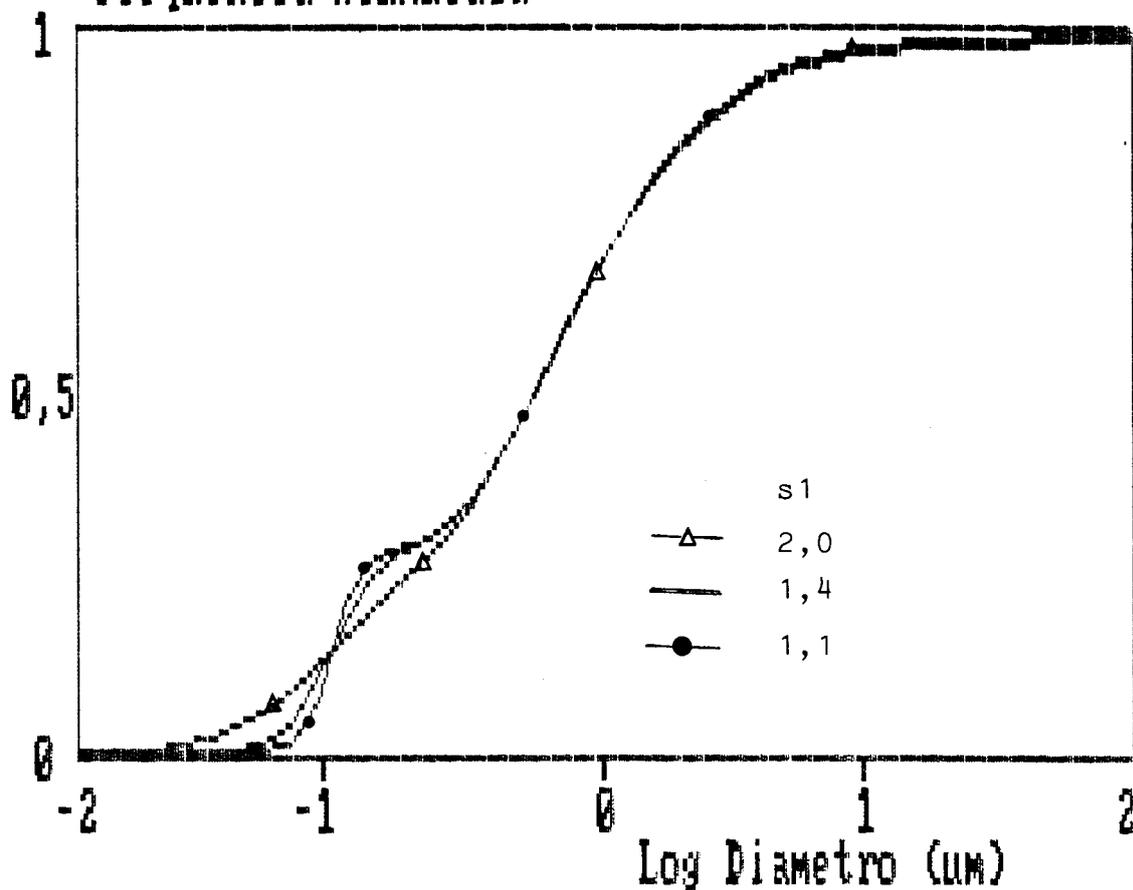


Figura 18 - Influência do desvio padrão(s1) do pico das partículas sub-micra na distribuição mássica de As.

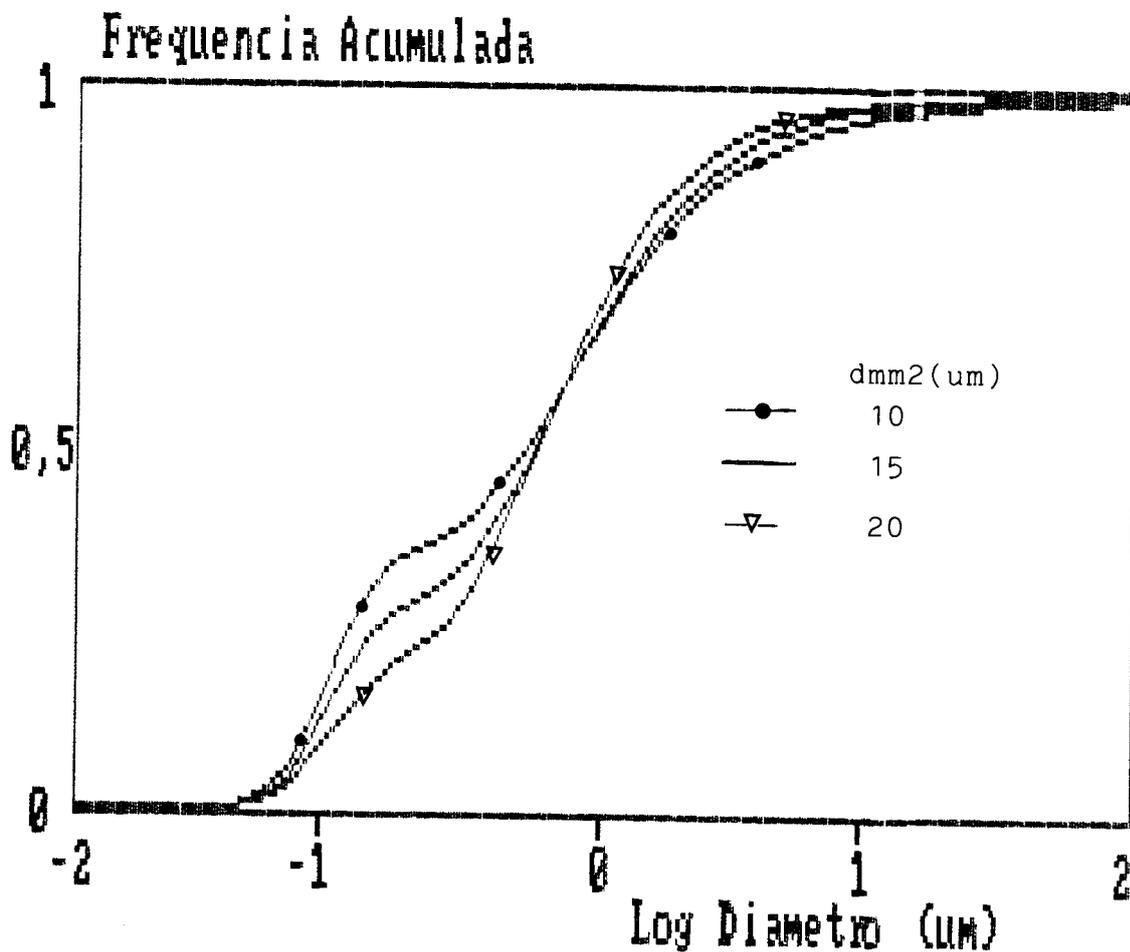


Figura 19 - Influência do diâmetro médio mássico(dmm2) das partículas maiores na distribuição mássica de As.

A variação do diâmetro médio mássico do pico das partículas maiores foi também testado (figura 19). Verificando-se um comportamento paradoxal, com a distribuição de maior diâmetro médio apresentando maiores frações mássicas nas partículas mais finas até aproximadamente 1 μm , e o inverso para diâmetros maiores.

Esperava-se que quanto maior fosse o diâmetro médio mássico, menor seria as frações do elemento contido nas partículas mais finas, devido ao menor número de partículas com diâmetro pequeno. Porém, a variação do diâmetro médio afeta também o valor da cinza vaporizada (B) que se torna menor com o aumento daquele parâmetro. Com valores menores de B, as concentrações superficiais calculadas aumentam, fazendo com que a influência das partículas sub-micra seja maior, devido as maiores concentrações do elemento nestas partículas.

Comportamento análogo é verificado com a variação do desvio padrão da distribuição das partículas maiores. Com o aumento deste parâmetro esperava-se que a fração mássica do elemento contido nas partículas mais finas fosse aumentar também, devido ao aumento no número desta partículas. Entretanto, comportamento inverso é reportado na figura 20, para distribuição com desvios padrões iguais a 3, 4 e 5. Novamente a variação de B é que determina o comportamento da distribuição, ocorrendo com o aumento deste parâmetro para os desvios maiores, uma diminuição de Cs e a minimização da influência das partículas sub-micra.

A variação do parâmetro f foi testada com valores iguais a 0,01; 0,1 e 1, estando as distribuição obtidas

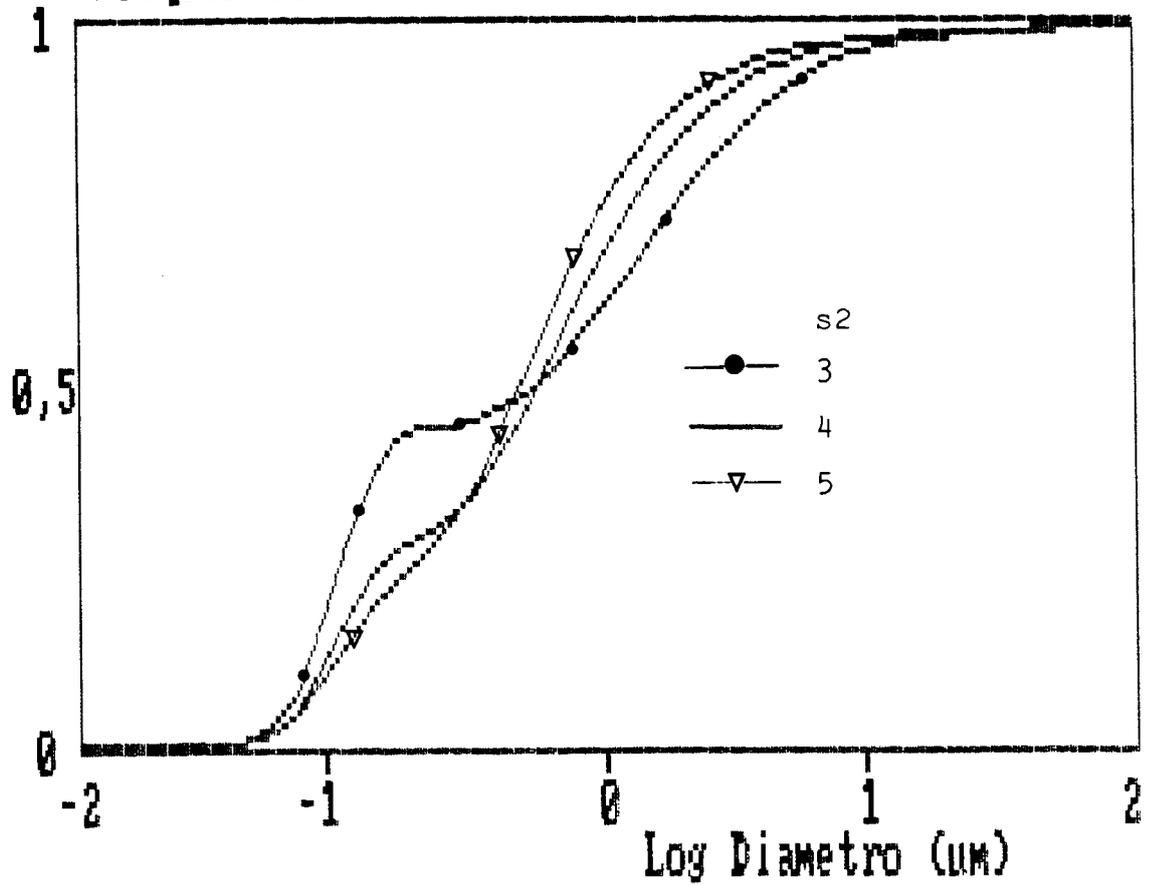


Figura 20 - Influência do desvio padrão(s_2) do pico das partículas maiores na distribuição mássica de As.

Frequencia Acumulada

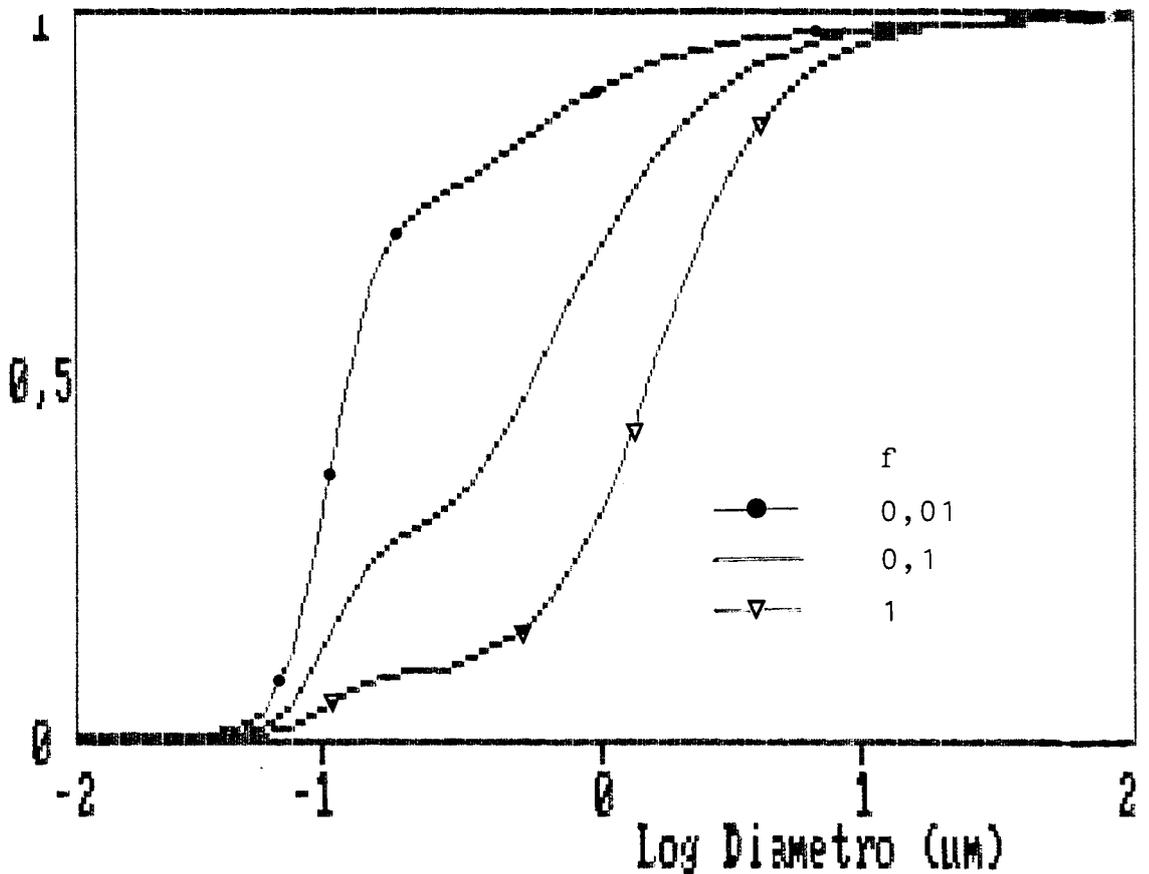


Figura 21 - Influência do parâmetro f (definido no texto), na distribuição mássica de As.

mostradas na figura 21. Observa-se um aumento significativo das frações mássica do elemento nas frações mais finas com a diminuição de f . Esta grande variação advém da importância que este parâmetro tem não só para o cálculo do perfil de concentrações, mas principalmente para a estimativa da concentração superficial do elemento traço (C_s) através da quantidade de cinza vaporizada (B). Esta relação não é direta, uma vez que com a diminuição de f ocorre a diminuição de B , e conseqüentemente um aumento de C_s .

Pelos resultados obtidos na série de simulações realizadas, observou-se que a ocorrência das partículas sub-micra têm um papel muito importante no perfil de enriquecimento dos elementos-traço nas cinzas volantes.

Além das possíveis variações quanto a localização, desvio padrão e quantidade de partículas do pico sub-micra, a mudança dos demais parâmetros envolvidos na distribuição de tamanhos (d_{mm_1} e s_1) e de concentrações (C_s), acarreta importantes transformações nas frações mássicas do elemento nas cinzas.

Este comportamento evidêcia principalmente a importância do conhecimento da distribuição de tamanhos das cinzas volantes. Entretanto, a falta de dados experimentais torna muito difícil o modelamento dos processos de formação das cinzas e do enriquecimento dos elementos-traço.

Além da distribuição, o conhecimento da vaporização das cinzas nas condições de combustão e conseqüentemente o valor de f , tornaria os resultados obtidos nas simulações mais confiáveis.

4.2.3.2 - Emissões dos Elementos-traço

Após toda a sistemática de cálculo descrita anteriormente, pode-se calcular finalmente as emissões prováveis da Usina Jacuí I quanto aos elementos-traço estudados associados às cinzas e/ou como vapor.

A emissão mássica total destes elementos associados às cinzas volantes, foi feita através do cálculo da eficiência específica de coleta pelo precipitador eletrostático (Tabela XVIII). Esta eficiência específica foi determinada pela diferença entre os somatórios das distribuições mássicas antes e após a passagem dos gases de combustão pelo PE.

Em relação às eficiências de coleta observa-se uma variação significativa entre os elementos analisados em função de suas volatilidades. Por exemplo no PE 1 (98% de eficiência global) foram obtidas para o Hg (volátil) e Mn (não volátil) eficiências específicas de 94,02 e 96,45% respectivamente. Esta diferença pode ser explicada pelo enriquecimento dos elementos voláteis nas partículas mais finas. O aumento na eficiência de coleta do Hg (95,67%) e do Mn (97,68%) no PE 2 (99%) deve-se a maior eficiência deste em relação ao PE 1.

Quanto a emissão dos demais elementos, verifica-se que está é menor para os elementos voláteis (As, Mo, Cd, Pb e Cu) nas partículas < 1 um após a passagem pelo PE 2 comparada ao PE 1. Já para as frações mássicas contidas nas partículas < 10 um observa-se valores significativamente maiores após a passagem pelo PE 2. Este comportamento pode

Tabela XVIII - Comparação das eficiências de coleta dos elementos-traço pelos precipitadores eletrostáticos(PE).

Elemento	PE 1		PE 2	
	Eficiência de Coleta	ME < 1 um < 10 um	Eficiência de Coleta	ME < 1 um < 10 um
As	94,16	76	95,78	72
		99		100
Cd	94,50	74	96,06	71
		98		99
Co	95,95	64	97,26	65
		92		97
Cr	95,61	67	96,98	67
		94		98
Cu	94,26	76	95,86	72
		99		100
Hg	94,02	77	95,67	72
		100		100
Mo	94,75	73	96,27	70
		97		99
Mn	96,45	58	97,68	61
		89		96
Ni	95,90	64	97,22	65
		93		97
Pb	94,44	74	96,01	71
		98		99
V	96,37	59	97,61	62
		90		96
Zn	95,39	69	96,80	68
		95		98

ME - Massa acumulada do elemento-traço emitido nas partículas com diâmetro menor que 1 e 10 um.

ser explicado pela maior eficiência global deste PE na coleta do material particulado(ver figuras 11 e 12), fazendo com que o dmm da distribuição tenda para valores mais baixos, devido a drástica diminuição no número de partículas maiores.

Conhecida a eficiência específica de coleta, pode-se calcular a taxa de emissão do elemento a partir da seguinte expressão:

$$E_p = E_{Fet} \cdot C \cdot CT \cdot ((F_O + F_S) \cdot (1 - F_V / (100(F_O + F_S))) + F_{NS} \cdot k) / 100 \quad (4.4)$$

$$E_g = C \cdot CT \cdot (F_O + F_S) \cdot F_V / 100 \quad (4.5)$$

Onde E_p e E_g , são as taxas de emissão em g/h do elemento-traço contido no particulado e na forma gasosa respectivamente. E_{Fet} a eficiência específica de coleta pelo precipitador. F_O , F_S e F_{NS} são as afinidades às frações orgânica, sulfeto e não sulfeto do elemento no carvão e F_V a fração do elemento emitida na forma vapor(Tabela XIV).

C e CT são a concentração do elemento-traço no carvão, em ppm, e a quantidade de carvão queimada, em ton/h. A constante k é a percentagem de cinzas formadas na combustão que acompanha os gases, que no caso da Usina Jacuí I é de 75%(106).

Com o objetivo de comparar os valores obtidos neste trabalho com os reportados no RIMA da Usina Jacuí I(106), calculou-se também as emissões previstas no caso da queima da mistura de carvões Leão II/Iruí. A mesma sistemática de cálculo foi seguida para estes carvões, assumindo-se afinidades geoquímicas semelhantes às reportada para o

carvão de Leão I e a mesma distribuição de tamanhos de partículas tomada como padrão no cálculo das eficiências específicas deste trabalho.

Na Tabela XIX é mostrado as emissões previstas dos elementos-traço estudados, em kg/ano e em mg/Nm³, pela queima do carvão de Leão I e da mistura Leão II/Iruí. Observa-se certa variação nas emissões prevista em função do carvão queimado, entretanto, com exceção do Pb, os valores reportados são razoavelmente próximos. As variações verificadas devem ter ocorrido devido as diferentes concentrações dos elemento reportadas nos carvões.

Tabela XIX - Emissão dos elementos-traço estudados pela Usina Jacuí I.

Elemento	Carvão			
	Leão I kg/ano	Leão I mg/Nm ³	Leão II + Iruí kg/ano	Leão II + Iruí mg/Nm ³
As	1413	0,3	575	0,1
Cd	14	0,003	88	0,014
Co	431	0,1	1585	0,3
Cr	1472	0,3	1274	0,2
Cu	2469	0,5	1482	0,2
Hg	179	0,04	142	0,02
Mo	138	0,03	-	-
Mn	1659	0,3	2988	0,5
Ni	1023	0,2	2497	0,4
Pb	459	0,1	5603	0,9
V	2799	0,6	-	-
Zn	10061	2,1	6249	1,0

Pela comparação das emissões da Usina Jacuí I (Tabela XVIII) com as emissões de outras termoelétricas (Tabela VII) verifica-se que esta usina emitirá quantidades maiores dos elementos-traço estudados, com exceção apenas do elemento Cr, do que as termoelétricas estrangeiras citadas. Se restringirmos a comparação somente a termoelétrica holandesa (Amer), observa-se que, com exceção do Hg e Mo, as emissões de da Usina Jacuí I serão no mínimo dez vezes maiores.

Por outro lado, comparando-se as emissões das Usinas Jacuí I e Candiota, observa-se valores muito maiores para esta última usina. Isto pode ser explicado pela baixa eficiência do precipitador eletrostático da Usina de Candiota (92%). Além disto a quantidade de carvão consumida na Usina de Candiota (~ 1.700.000 ton/ano) é maior que a prevista para a Usina Jacuí I (1.100.000 ton/ano).

Entretanto, deve-se examinar com cautela as emissões estimadas para Usina Jacuí I porque apesar de serem menores que às da Usina de Candiota, são bastante superiores às reportadas para as termoelétricas estrangeiras. Além disto é importante salientar que a Usina Jacuí I está situada numa região já comprometida quanto a qualidade do ar (10).

E proposto pelo Departamento do Meio Ambiente (110) como padrão de emissão para a Usina Jacuí I que o somatório das concentrações de Co, Cr, F⁻, Hg e Pb não deverão ultrapassar a 20 mg/Nm³; e que o somatório das concentrações de As, Be e Ni deve ser no máximo de 5 mg/Nm³.

As emissões do F⁻ e Be não foram previstas neste trabalho, entretanto pelos dados publicados no RIMA da Usina

Jacuí I(106), estas emissões deve ser da ordem de 110.000 e 112 kg/ano respectivamente. Recalculando-se em função da quantidade de gases gerados, tem-se que os valores de emissão em mg/Nm³ é de 99,2 para o F⁻ e 0,1 para o Be.

Assim, para o Co, Cr, F⁻, Hg e Pb o padrão de emissão estipulado pelo DMA(110) dificilmente será atingido devido a grande emissão dos fluoretos. Por outro lado as emissões do As, Be e Ni são estimadas em 0,6 mg/Nm³, sendo bastante inferior ao valor estipulado pelo DMA.

E importante salientar que as emissões dos elementos de maior volatilidade (F, Cl, Hg, As, Pb, etc..) são mais preocupantes devido as elevadas emissões prováveis e ao enriquecimento pronunciado destes elementos nas partículas menores, as quais deverão ser emitidas em grande quantidade por esta usina(ver seção 4.2.2).

4.2 - Emissão do SO_x

Para a utilização da fórmula de cálculo proposta por Raask(54) para a estimativa do SO_x emitido(ver seção 2.6.2), é necessário conhecer-se os teores de enxofre, cloretos e carbonatos do carvão. Infelizmente não foi possível determinar-se os teores de cloretos e carbonatos do carvão de Leão I. Em função disto, optou-se pela estimativa destes teores a partir de fontes bibliográficas.

Inicialmente verificou-se, através de análise qualitativa, a existência de carbonatos e cloretos na amostra estudada, através da análise por difractometria de Raios-X. Os resultados obtidos encontram-se mostrados na figura 22. Através deste difractograma constata-se a presença de caulinita, quartzo e calcita na amostra do carvão de Leão I. Não foi verificada a presença de cloretos, entretanto a existência destes compostos não pode ser descartada, uma vez que estes compostos podem estar presentes em concentrações baixas, não detectáveis através do método de difractometria.

Por outro lado, Sanchez(7) verificou a presença em baixas concentrações do cloro(0,056 - 0,087 %) no carvão de Leão. Este autor, utilizando métodos variados de análise, concluiu que quantidades significativas deste elemento estão associadas à matéria orgânica do carvão, estando a fração restante provavelmente na forma de cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Em relação aos carbonatos, é reportado suas presenças em alguns carvões brasileiros(5,107) em concentrações

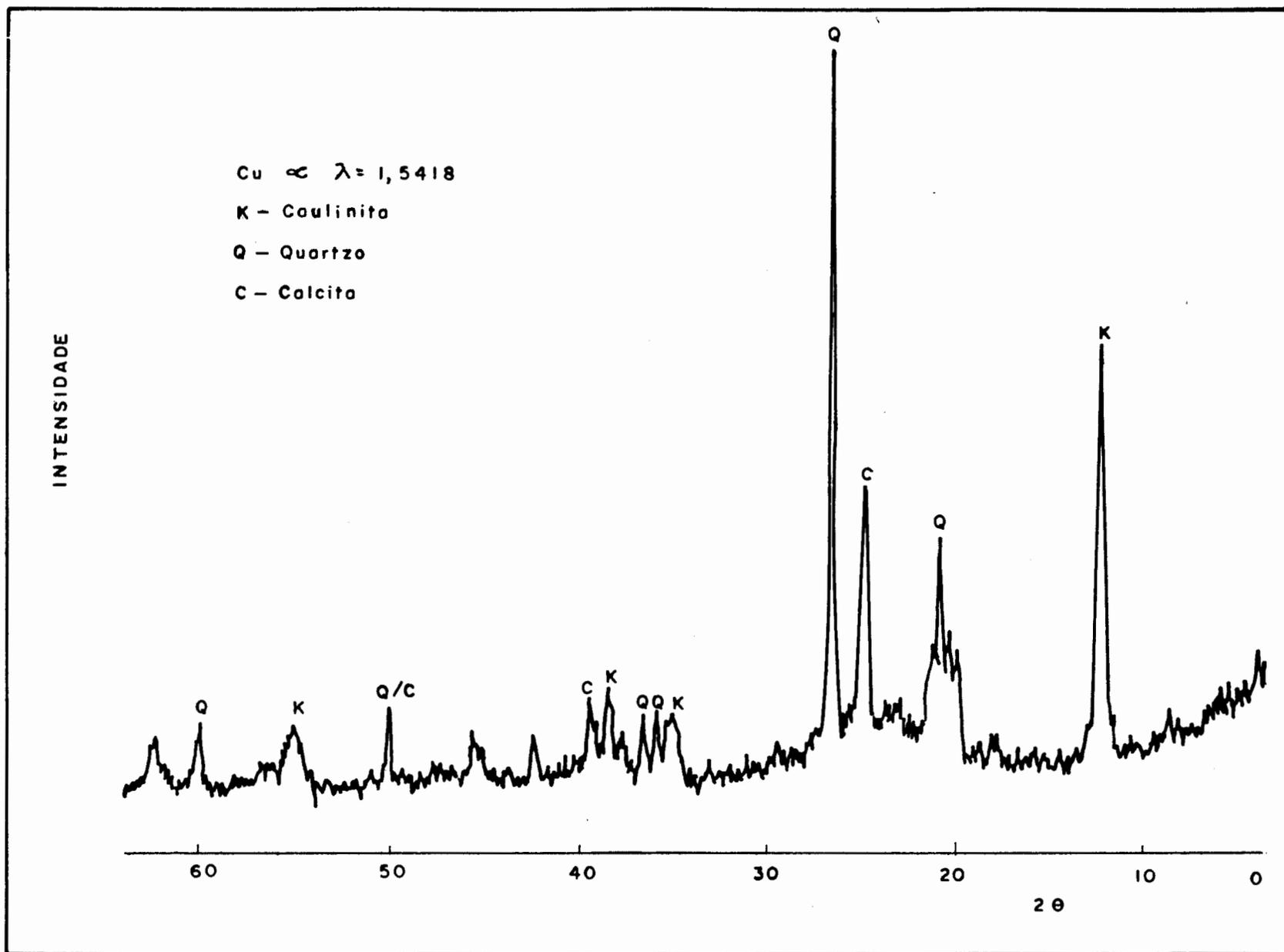


Figura 22 - Difratograma da amostra de carvão de Leão I.

consideráveis. No caso específico do carvão de Leão, foram observados teores ao redor de 1,25%(107), expressos na forma de CO_2 . Estes dados corroboram com a análise apresentada anteriormente que reporta a presença da calcita no carvão estudado.

Assim, pode-se supor para o carvão de Leão, que somente os carbonatos, principalmente o CaCO_3 , apresentam influência significativa na captura do SO_x , em função de seus teores consideráveis no carvão. Assumindo-se que a amostra estudada apresenta teor de carbonatos semelhante à reportada na referência (107), pode-se calcular a máxima retenção do enxofre do carvão através da equação 2.20, vista na seção 2.6.2.

Os resultados obtidos neste cálculo indicaram que a quantidade de carbonatos presentes é suficiente para reter todo o enxofre contido no carvão de Leão I.

Entretanto, como salienta Raask(54), uma grande parte dos metais alcalinos e alcalinos terrosos dos carbonatos e cloretos não estão disponíveis para a captura do SO_x , encontrando-se dissolvidos nos silicatos da matriz das cinzas volantes. O cálculo da quantidade "livre" destes metais, ou seja a fração não dissolvida nos silicatos, pode ser feito considerando-se o teor de cinzas do carvão, através do expressão $(1 - k \text{Cz}^{2/3})$, contido na equação 2.21.

Os dados relativos ao carvão estudado foram aplicados à equação citada acima, porém os resultados obtidos mostraram-se incoerentes, obtendo-se valores negativos de retenção. Este comportamento ocorreu provavelmente pelas diferenças de composição entre os

carvões britânicos estudados por Raask(54) e os deste trabalho. Cita-se como exemplo os teores diferenciados de cinzas deste carvão, enquanto os carvões britânicos apresentam teores médios de 18%. Os carvões de Leão I e a mistura Leão II/Iruí apresentam valores ao redor de 50% de cinzas.

Em função disto a equação empírica proposta por Raask(54) não pode ser diretamente utilizada, sendo necessárias adaptações à realidade dos carvões brasileiros.

Tentou-se estimar a retenção do SO_x nas cinzas a partir de dados sugeridos por Richter et al.(83), obtidos através de estudos em diversos tipos de combustíveis. Estes autores reportam retenções na ordem de 2 a 20% do enxofre contido em diversos carvões como sulfatos. Os resultados obtidos por Raask(54) para os carvões britânicos estão dentro desta faixa, com valores médios de 15%.

Apartir dos dados da Tabela IX e da equação 2.19, calculou-se a formação e emissão do SO_x , bem como os fatores de emissão deste poluente pela Usina de Jacuí I, para os carvões de Leão I e da mistura Leão II/Iruí. Os resultados destes cálculos encontram-se na Tabela XX. Quanto a retenção do SO_x nas cinzas são calculados valores para dois casos considerados como limites(2 e 20% de retenção).

Pelos valores reportados na Tabela XX, em relação as taxas de emissão do SO_x , observa-se uma variação entre o carvão de Leão I e da mistura Leão II/Iruí. Estas diferenças podem ser explicadas devido aos teores diferenciados de enxofre destes carvões(Tabela IX).

Tabela XX - Emissão do SO_x pela Usina Jacuí I.

	Carvões	
	Leão I	Leão II / Iruí
Emissão (ton/ano)		
SO _x formado	9148	13503
SO _x emitido		
Retenção 2%	8965	13233
" 20%	7318	10802
Fatores de Emissão		
kg SO _x /ton carvão	6,6 - 8,1	9,8 - 12,0
mg/Nm ³	1509 - 1849	2227 - 2727
ng/J	490 - 601	653 - 800

Por sua vez, os fatores de emissão devem ser analisados a partir da comparação com valores reportados para outras usinas e pelos padrões de emissão estipulados para este poluente. Observa-se através da comparação com os dados da Tabela III, que os fatores de emissão estimados para Jacuí I são comparáveis aos de Candiota, com exceção dos valores calculados em mg/Nm³. Entretanto, Fiedler(4) reporta que a precisão na determinação deste fator de emissão para a Usina de Candiota é questionável devido a problemas na amostragem dos gases.

Já em relação às termoelétricas estrangeiras, observa-se que os fatores de emissão da Usina Jacuí I

apresentam valores intermediários entre os reportados para a usina holandesa(Amer) e as usinas britânicas. Este fato decorre, dos teores mais elevados de enxofre dos carvões britânicos comparados aos queimados na Holanda e às rígidas normas de controle adotadas neste país(ver seção 2.4).

Entretanto, apesar de parecerem baixos, os fatores de emissão do SO_x pela Usina Jacuí I estão acima dos padrões da maioria dos países(Tabela XVI), com exceção da Austrália que apresenta padrões de emissão mais elevados que os estimados para a Usina Jacuí I.

Para que as emissões de SO_x pela Usina Jacuí I, atinjam os padrões exigidos pelo DMA(110), serão necessárias reduções na ordem de 70%, mesmo considerando-se a possível captura deste poluente como sulfato nas cinzas. Para reduções desta ordem é imprescindível a instalação de equipamentos para a dessulfurização dos gases de combustão (ver seção 2.3.2).

Os padrões estipulados pelo DMA(110) parecem a princípio bastante rígidos. Observa-se que entre os valores reportados na tabela XVI, o padrão estipulado para Jacuí I é inferior somente aos da Alemanha e da Suécia. Entretanto, deve-se ter em mente que a Usina de Jacuí I está localizada numa região em que a qualidade do ar já é comprometida(10). Além disto, considerando-se a grande altura da chaminé e a proximidade de regiões densamente povoadas (ver figura 1) o impacto da emissão do SO_x por esta usina assume um caracter regional, justificando os padrões adotados.

4.3. - Emissão do NO_x

A estimativa do NO_x-térnico foi feita através da relação de equilíbrio proposta por Seinfeld(103), a qual foi descrita na seção 2.6.3 . Para a aplicação da equação 2.23 é necessário conhecer-se o volume de ar necessário para que a combustão seja completa. Este volume foi estimado a partir do teor de carbono do carvão ser queimado na Usina Jacuí I, segundo dados publicados no RIMA desta usina(110), este valor é de 40,23% . Com este dado estimou-se que são necessário 2,42 Nm³ de ar por kg de carvão para que ocorra a combustão completa.

De posse da quantidade de ar necessária à combustão foram feitas uma série de simulações envolvendo a equação 2.23 e variando-se a temperatura e o excesso de ar na combustão. Os resultados destas simulações encontram-se mostrados da figura 23. Observa-se que tanto a temperatura como o excesso de ar têm grande influência na formação do NO_x-térnico. Verifica-se que a taxa de formação deste poluente aumenta com o aumento destes parâmetros.

Para a Usina Jacuí I, em função da configuração tangencial de queima, supõem-se que a temperatura de combustão deve situar-se ao redor de 1200°C (106). Em relação ao excesso de ar, tem-se que o valor geralmente utilizado em grande caldeiras gira entorno de 20%(15). Assim, a taxa de formação do NO_x(expresso como NO) é de 1334 kg/h.

Cabe salientar, entretanto, que este valor é calculado a partir de uma relação de equilíbrio, o qual pode não

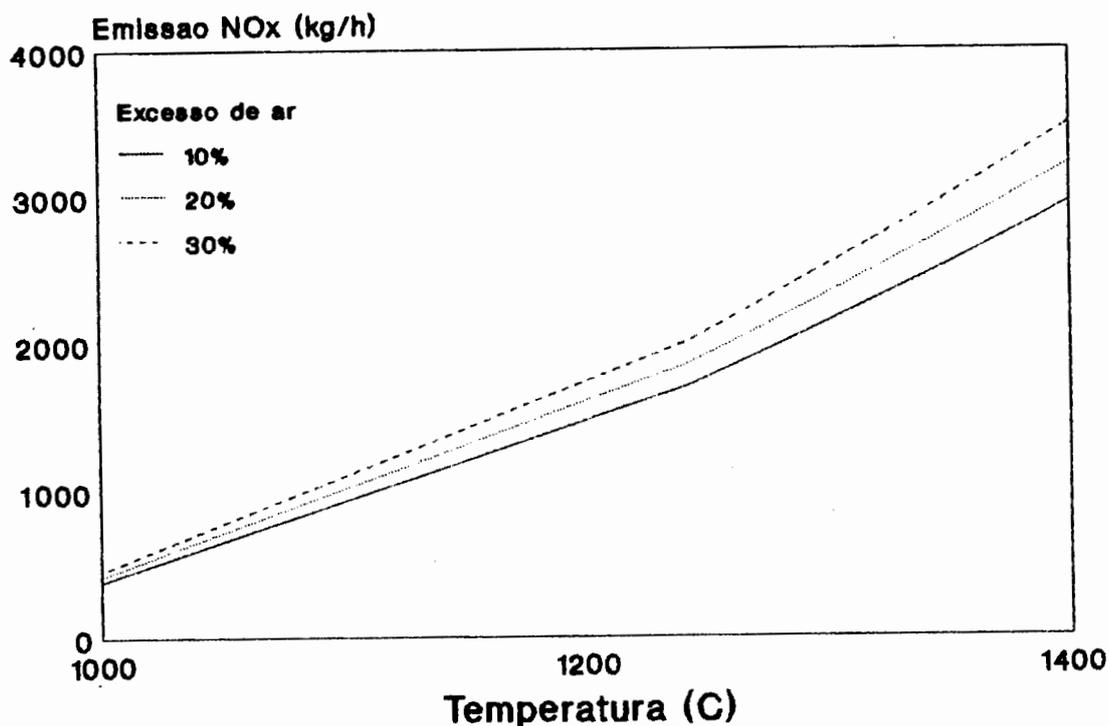


Figura 23 - Formação do NOx-térmico segundo modelo proposto por Seinfeld(103), variando-se a temperatura e o excesso de ar na combustão.

atingido durante o curto espaço de tempo em que os gases permanecem na zona de altas temperaturas na fornalha.

Em relação a formação do NOx-combustível, tem-se que considerar dois aspectos: a volatilização e conversão das espécies nitrogenadas nos estágio iniciais da combustão e a conversão posterior do nitrogênio retido no semi-coque.

Foi observado para amostra de carvão de Leão I estudada, que 60% do nitrogênio volatiliza-se durante a pirólise conduzida a 950°C. Entretanto, Wendt (24) verificou volatilizações médias do nitrogênio ao redor de 50% para carvões americanos.

Em relação a conversão das espécies nitrogenadas voláteis, vários autores(57-60) sugeram taxas elevadas, salientando a grande influência da razão combustível /oxigênio. Por outro lado a conversão do nitrogênio retido no semi-coque é baixa, fazendo com que a conversão global do nitrogênio do carvão situe-se na faixa de 22 a 45%(57-60).

Apesar de não existirem dados sobre este assunto para carvões brasileiros, pode-se supor taxas de conversão semelhantes as reportadas por Cliff e Young(58) para carvões australianos. Segundo estes autores, a conversão global do nitrogênio do carvão a NO_x é de 43%, para um excesso de ar de 20% e temperaturas ao redor de 1200°C .

Tabela XXI- Emissão do NO_x pela Usina Jacuí I.

	Carvão	
	Leão I	Leão II /Iruí
Emissão (ton/ano)		
NO _x -térmico	5044	5044
NO _x -combustível	5153	4394
Total	10197	9438
Fatores de Emissão		
mg/Nm ³	2100	1939
ng/J	682	568

Os resultados calculados através da equação 2.24, utilizando esta taxa de conversão, para os carvões de Leão I e Leão II/Iruí, juntamente com as taxas de formação do NO_x térmico e os fatores de emissão deste poluente, encontram-se na Tabela XXI.

Observa-se uma diferença entre as taxas de emissão dos carvões de Leão I e Leão II/Iruí, as quais advêm dos teores diferentes de nitrogênio destes carvões (ver Tabela IX). Entretanto, em ambos os casos verifica-se que as emissões são bastante elevadas, quando comparadas por exemplo as emissões globais das termoelétricas a carvão da Finlândia que somaram 38.000 toneladas em 1987 (9).

Em relação aos fatores de emissão, observa-se que os valores estimados para Usina Jacuí I são superiores aos padrões de emissão de todos os países citados na Tabela XV. Entretanto, deve-se levar em conta que os valores estimados são apenas aproximados, em função do grau de incerteza envolvido na modelação dos processos de formação do NO_x.

Ao contrário dos demais poluentes maiores, o DMA não fixou padrões exatos de emissão do NO_x pela Usina Jacuí I. Somente é recomendado que a concentração deste poluente não deve ultrapassar a 330 ppm nos gases emitidos à atmosfera(110). Pelos cálculos realizados neste trabalho, estima-se que a concentração deste gás deverá ser na ordem de 1500 ppm, valor bastante superior ao estipulado pelo órgão ambiental.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através dos diversos modelos utilizados neste trabalho, pode-se estabelecer as seguintes conclusões:

1. Cinzas Volantes e Elementos-traço.

- Pelo estudo da associação geoquímica dos elementos-traço no carvão de Leão I observou-se que:

a) a extração oleosa mostrou-se satisfatória como técnica de separação das matérias mineral e orgânica do carvão. Partindo-se de um carvão com teor de cinza de 53%, obteve-se diversas amostras com teores de cinza variando de 17 a 87%.

b) os elementos As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn apresentam-se associados preferencialmente à fração sulfeto. Foram observadas associações secundárias significativas à fração orgânica (As, Cd e Cu) e às frações orgânica e não sulfeto (Cr, Mo e Zn).

c) os elementos Co, Mn, Ni e V apresentam-se associados preferencialmente à fração inorgânica. Observou-se associações mais pronunciadas do Co, Mn e V à fração inorgânica. O Ni apresentou um comportamento intermediário e o Hg não se adaptou ao modelo utilizado.

- Pela aplicação do Modelo de Volatilização-Condensação, conclui-se que os elementos-traço estudados podem ser divididos em três grupos em função de sua

volatilidade e conseqüente enriquecimento nas partículas de menor diâmetro das cinzas volantes:

A) As, Cd, Cu, Hg, Mo e Pb, elementos com alta volatilidade e pronunciado enriquecimento.

B) Co, Cr, Ni e Zn, elementos com volatilidade média e moderado enriquecimento.

C) Mn e V, elementos com baixa volatilidade e pequeno enriquecimento.

- Baseado nas distribuições mássicas dos elementos-traço nas cinzas volantes concluiu-se que a Usina Jacuí I emitirá à atmosfera quantidades elevadas dos elementos estudados, quando comparada às emissões de usinas estrangeiras.

- Considerando a eficiência global de coleta do precipitador eletrostática de 98%, estimou-se a emissão de 7110 ton/ano de cinzas volantes. Este valor é superior ao padrão de emissão exigido pelo DMA, sendo necessário a adoção de um equipamento de controle do material particulado com eficiência de coleta de no mínimo 99.86%, para que este padrão seja atendido.

2. SO_x e NO_x

- A emissão de SO_x pela Usina de Jacuí I será na ordem de 10.900 ton/ano. Este valor é superior ao padrão de emissão de vários países e do exigido pelo DMA. Redução de no mínimo 70% da concentração do SO_x nos gases de combustão, é necessária para que o padrão de emissão seja atendido.

- Os resultados obtidos para o NO_x envolve uma maior grau de incerteza devido às dificuldades encontradas no

modelamento de sua formação. Entretanto, os valores obtidos indicam que a Usina Jacuí I emitirá entorno de 9.800 ton/ano deste poluente. Para que a a concentração deste poluente atinja o padrão sugerido pelo DMA é necessário uma redução na ordem de 78% do NOx contido nos gases de combustão.

Em função das altas emissões estimadas dos poluentes estudados, e levando-se em consideração a localização da Usina Jacuí I, recomenda-se a adoção de equipamentos de controle com maiores eficiências de coleta das cinzas volantes e do SOx. Se estas medidas não foram realizadas é bastante provável que ocorra uma maior deteriorização da qualidade do ar da região sob influência desta usina.

6. SUGESTÕES

Recomenda-se para futuras trabalhos a verificação experimental dos resultados obtidos neste estudo, através da amostragem e análise das emissões atmosféricas da Usina Jacuí I.

Esta verificação envolve uma série de estudos. Entretanto, ao nosso ver é fundamental a determinação da distribuição de tamanhos de partícula das cinzas volantes e do perfil de concentrações dos elementos traços contidos nestas cinzas, antes e após a passagem dos gases de combustão pelo precipitador eletrostático.

Recomenda-se também a verificação da associação geoquímica dos elementos-traço no carvão e sua correlação com a volatilidade dos mesmos durante a combustão. Este estudo pode ser realizado através da extração sequencial dos elementos-traço contidos no carvão por métodos químicos(112) e do balanço mássicos destes elementos nos diversos produtos da combustão (cinzas pesadas e volantes, e gases).

Em relação aos poluentes gasosos, recomenda-se a análise in situ do SO_x , NO_x , compostos orgânicos e vapores inorgânicos contidos nos gases de combustão emitidos à atmosfera.

Estes estudos propostos, além de proporcionarem a verificação dos modelos utilizados neste trabalho, se revestem de grande importância devido ao número reduzido de dados experimentais existentes sobre a queima dos carvões brasileiros.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - DOCUMENTO mostra possibilidades para o carvão mineral. SÃO PAULO ENERGIA, 59:3-6,1989.
- 2 - BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Perfil analítico do carvão. Porto Alegre, 1987. (Boletim, 6).
- 3 - ZOLLER, W. et alii. Symposium on Trace substances in environment health, 8., Univ. of Missouri, Columbia, 1974, p. 167-72.
- 4 - FIEDLER, H.D. Caracterização do carvão de Candiota e implicações ambientais do seu processamento. Porto Alegre PPGEMM/UFRGS, 1987. Dissertação de mestrado.
- 5 - ANDRADE, A. Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1985. Dissertação de mestrado.
- 6 - ZANELLA, R. Investigação dos problemas ambientais relacionados com a exploração intensiva e a queima de carvão termoelétrico em Candiota, RS. Santa Maria, CPG-Química/UFSM, 1988. Dissertação de mestrado.
- 7 - SANCHEZ, J.C.D. Emissão de elementos traços provenientes da combustão de carvão em caldeira de grande porte. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, Dissertação de mestrado, 1987.
- 8 - ANDRADE, P.P. Estudo dos efeitos da poluição ambiental aérea sobre a saúde da população, entre duas cidades da região carbonífera do Rio Grande do Sul : Charqueadas e Arroio dos Ratos. Porto Alegre, CPG-Pneumologia/UFRGS, 1989. Dissertação de mestrado.

- 9 - MARTINS, A.F. et alli. Influência da atividade mineradora e de geração termoelétrica sobre o teor de fluoreto em amostras ambientais nas regiões de Candiota e Charqueadas. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO, Porto Alegre, 1989. Anais... v.1.
- 10 - Comunicação pessoal técnicos da ELETROSUL.
- 11 - RELATORIO de Estágio Integrado na cidade de Charqueadas-RS. CPG- Ecologia, UFRGS, 1990.
- 12 - STACH, E. Coal petrology. Gebruder Borntraeger, 2ª ed., Berlin, 1975.
- 13 - JUNTGEN, H. Coal characterization in relation to coal combustion. Wissenschaft and Technik. 40(4):153-165, 1987.
- 14 - RAASK, E. The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. Progress in Energy Combustion Science. 11:97-118, 1985.
- 15 - WALL, T.F. Mineral matter in coal and the thermal performance of large boilers. Progress in Energy Combustion Science. 5:1-29, 1979.
- 16 - ALPERN, B. et alli. Mineral matter in ashy and non-washable coals - Its influence on chemical properties. In: SYMPOSIUM ON GONDWANA COALS. Proceedings..., Lisboa, 1983.
- 17- NICHOLS, B.D., The geochemistry of coal bearing strata. In: MURCHISON, D. & STANLEY WESTON, T., eds. Coal and coal bearing strata. Edinburg, Oliver and Boyd, 1968. p. 269-307.
- 18 - KREJCI-GRAF, K. The minor elements in coals. In: AUGUSTITHIS; S.S., Ed. The significance of trace

- elements in solving pre-tectonic problems and controversies. Theophrastus Pub. S.A., Athens, 1983, 917p
- 19 - BREGER, I. Geochemistry of Coal. Econ. Geol. (53):823-41, 1958.
- 20 - SMITH, R.D. Trace elements chemistry of coal during combustion and emissions from coal fired plants. Progress Energy Combustion Science. 6 : 53-119, 1980.
- 21 - GOLDSCHMIDT, V.M. Geochemistry. Oxford, Clarendon, 1954.
- 22 - MEAD, R.C. et alii. Summary of trace emissions and recommendations of risk combustion sources. Report no 203-024-41. Radian Corporation.
- 23 - SEMINARIO SOBRE TECNOLOGIA DO CARVÃO. Anais.... UFSC/RWTH, Florianópolis, 9 a 11 Setembro 1981, v. B.
- 24 - WENDT, J.O.L. Fundamental coal combustion mechanisms and pollutant formation in furnaces. Progress in Energy Combustion Science. 6:201-222, 1980.
- 25 - HARDINGS, N.S. et alii. Nitrogen Pollutant formation in pulverized coal combustion. AIChE Journal. 28(4): 573 -580, 1982.
- 26 - SAROFIM, A.F. et alii. The physical transformation of the mineral matter in pulverized coal under simulated combustion conditions. Combustion Science and Technology. 16:187-204, 1977.
- 27 - DUNN-RANKIN, D. & KERSTEIN, A.R. Numerical simulation of particle size distribution evolution during pulverized coal combustion. Combustion and Flame. 69:193-209, 1987.

- 28 - FISHER, G.L. et alli. Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structure and the mystery of the spheres. Science. 192:553-555, 1976.
- 29 - SHIBAOKA, M & PAULSON, C.A. Genesis of char and ash spherules. Fuel. 65:1020-1022, 1986.
- 30 - FISHER, G.L. et alli. Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash. Environmental Science Technology. 12(4):447-451, 1978.
- 31 - MARKOWSKI, G.R. et alli. A submicron aerosol mode in flue gas from a pulverized coal utility boiler. Environmental Science Technology. 14(11):1400-1402, 1980.
- 32 - McELROY, M.W. et alli. Size distribution of fine particles from coal combustion. Science. 215:13-19, 1982.
- 33 - BIERMANN, A.H. & ONDOV, J.M. Application of surface deposition models to size-fractionated coal fly ash. Atmospheric Environment. 14:289-295, 1980.
- 34 - NEVILLE, M. et alli. Size fractionation of submicrometer coal combustion aerosol for chemical analysis. Atmospheric Environment. 17(12):2599-2604, 1983.
- 35 - SCHMIDT, E.W. et alli. Size distribution of fine particulate emissions from a coal-fired power plant. Atmospheric Environment. 10:1065-1069, 1976.
- 36 - GLANDEY, E.S. et alli. Composition and size distribution of in stack particulate material at a coal-fired power plant. Atmospheric Environment. 10:1071-1077, 1976.

- 37 - McNALLAN, M.J. et alli. The formation of inorganic particulates by homogeneous nucleation in gases produced by the combustion of coal. Combustion and Flame. 42:45-60, 1981.
- 38 - MARKOWSKI, G.R. & FILBY, R. Trace element concentration as a function of particulate size in fly ash from a pulverized coal utility boiler. Environmental Science Technology. 19(9):796-804, 1985.
- 39 - SADAKATA, M. et alli. Emission of submicron carbon from pulverized coal combustion system. Combustion and Flame. 56: 245-249, 1984.
- 40 - SADAKATA, M. et alli. Formation and behavior of sub-micron fly ash in pulverized coal combustion furnace. Combustion and Flame. 74:71-80, 1988.
- 41 - SAROFIM, A.F. Pollutants formation and destruction . In: SEMINAR OF FUNDAMENTALS OF THE PHYSICAL-CHEMISTRY OF PULVERIZED COAL COMBUSTION. Proceeding..., Les Arcs, 28 Julho a 1 de Agosto 1986.
- 42 - HOLVE, D.J. Sandia National Laboratories, Report 83-8847, Livermore, 1983.
- 43 - PADIA, S. P et alli. The behaviour of fly ash in pulverized coal under simulated combustion conditions. In: MEETING OF COMBUSTION INSTITUT, Proceeding ..., 1971.
- 44 - DAVISON, R.S. et alli. Trace elements in fly ash : dependence of concentration on particle size. Environmental Science Technology, 8:1107,1974.
- 45- KLEIN, D. H. et alii. Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. Environmental Science Technology, 9(10): 973-9, 1975.

- 46 - KAAKINEN, J.W. et alii. Trace element behavior in coal fired power plants. Environmental Science Technology. 9(9):862-9, 1975.
- 47 - COLES, D.G. et alii. Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant. Environmental Science Technology, 13(4):455-9, 1975.
- 48 - TEIXEIRA, E.C. Etudes des phenomenes relatifs a la concentration et a la lixiviation des elements traces dans les cendres volantes produites lors de la combustion du charbon pulverise. Nancy, Institute Nationale Polytechnique de Lorraine, 1988. Tese de doutorado.
- 49 - MEIJ, R.; JANSSEN, L.H.J.M. & VAN DER KOOIJ, J. Air pollutant emissions from coal-fired power stations. Kema Scientific and Technical Reports. 4 (6):51-69, 1986.
- 50 - PAGE, A.L. et alii. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. Residue Reviews. 71:83-120, 1979.
- 51 - HANSEN, D. & FISHER, G. Elemental distribution in coal fly ash particles. Environmental Science Technology. 14(9):1111-1117, 1980.
- 52 - FURUYA, K. et alii. Elemental characterization of particle size-density separated coal fly ash. Environmental Science Technology. 21(9):898-903, 1987.
- 53 - HALSTEAD, W.D. & RAASK, E. Behaviour of sulphur and chlorine compounds in pulverized coal fired boilers. Journal of Institut Fuel. 42:344, 1969.

- 54 - RAASK, E. Sulphate capture in ash and boiler deposits in relation to SO₂ emission. Progress in Energy Combustion Science. 8:261-276, 1982.
- 55 - HUPA, M. et alli. Nitrogen Oxide emissions of boilers in Finland. Journal of the Air Pollution Control Association. 39(11):1496-1501, 1989.
- 56 - SIDDIQUI, A.A. & TENINI, J.W. NO_x controls in review. Hydrocarbon Processing. 20:115-124, 1981.
- 57 - SONG, Y.H. et alli. Nitric oxide formation during pulverized coal combustion. Combustion Science and Technology. 28:31-39, 1982.
- 58 - CLIFF, D.I. & YOUNG, B.C. NO_x generation from the combustion of Australian brown and subbituminous coals. Fuel. 64:1521-1524, 1985.
- 59 - STARLEY, G.P. et alli. Influence of fuel composition on nitric oxide formation in mass-burning stokers. Fuel. 65:1047-1050, 1986.
- 60 - KOZLOVA, S.T. et alli. An investigation of the formation of oxides of nitrogen the combustion of Irsha-Borodino coal. Solid Fuel Chemistry. 16(4):123-125, 1982.
- 61 - LEE, M.L. et alli. Dimethyl and monomethyl sulfate. Presence in coal fly ash airborne particulate matter. Science. 207:186-188, 1980.
- 62 - BRUINSMA, O.S.L. et alli. Organic emissions in coal combustion in relation to coal structure and combustion temperature. Fuel. 64:1468-1474, 1985.
- 63 - HARRISON, F.L. Comparison of organic combustion products in fly ash collected by a venturi wet scrubber and electrostatic precipitator at coal-fired

- power station. Environmental Science Technology. 19(2): 186-193, 1985.
- 64 - SOLTYS, P.A. et alli. Time-resolved solvent extraction of coal fly ash retention of Benzo(a)pirene by carbonaceous components and solvent effects. Environmental Science Technology. 20:175-180, 1986.
- 65 - GRIEST, W.H. & TOMKINS, B.A. Influence of carbonaceous particles on the interaction of coal combustion stack ash with organic matter. Environmental Science Technology. 20(3):291-295, 1986.
- 66 - ROY, W.R. et alli. Coal fly ash e review of the literature and proposed classification system with emphasis on environmental impacts. Illinois State Geological Survey. Environmental Geology, (notes 198) , 1986.
- 67 - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. The clean use of coal. Paris, OECD/IEA, 1985.
- 68 - FORD, G.C. et alli. Controlling particulate emissions from utility and industrial boilers. Power, 124(6): s1-20, 1980.
- 69 - SMITH, I. M. Trace elements from coal combustion emissions. IEA CR/01, London, IEA Coal Research, 1987. 87p.
- 70 - STRAUSS, W. Air Pollution Control. New York, John Willey & Sons, 1971, v.1.
- 71 - GARCIA, F.E. Precipitacion Eletrostática. In: Técnicas de defensa del Medio Ambiente. Barcelona, Ed. Labor S/A, 1978, cap. 15.

- 72 - COOPERMAN, P & COOPERMAN, G.D. Precipitador efficiency for log-normal distributions. Atmospheric Environment. 16(2):307-313,1982.
- 73 - KERN, C.P. Predicting the performance of particulate control equipment. Jornal of the Air Pollution Control Association. 39(12):1585-1587,1989.
- 74 - NORTON, G.A. & MARKUSZEWSKI, R. Trace elements removal during Physical and Chemical Coal Cleaning. Coal Preparation. (7):55, 1989.
- 75 - SINGH, J.J. & DEEPAK, A. ed. In:ENVIRONMENTAL AND CLIMATE IMPACT OF COAL UTILIZATION, Proceedings..., 1919.
- 76 - ROSS, F.F. 25 years of tall-stack technology, why scrubbers?. Combustion. :27-31,1980.
- 77 - ROBINSON ,F.A. ed. Conference on Environmental effects of utilising more coal. Proceedings...,1980, London,
- 78 - DOCTOR, R.D. et alli. Coal cleaning as a sulfur reduction strategy in the midwest. Jornal of the Air Pollution Control Association. 35(4):331-336,1981.
- 79 - LIM, M.Y. Trace elements from coal combustion atmospheric emissions. London, ICTIS/TROS, 1979.
- 80 - ESTADOS UNIDOS. Embaixada (Brasil).(Plano de governo Bush para o controle da poluição atmosférica): 1989-. Brasília, Ministério das Relações Exteriores, 1989.
- 81 - NESS, H.M. et alli. Flue gas desulphurization using fly ash alkali derived from western coals, US EPA - 600/7-77-075, 1977.

- 82 - ESKINAZI, D. et alli. Stationary combustion NO_x control. Journal of the Air Pollution Control Association. 39(8):1131-1139,1989.
- 83 - RICHTER, L.A. et alli. Thermal power plants and environmental control. Mir Publishers, Moscou, 1984 p.18.
- 84 - FALSTER, H. & JACOBSEN, L. Dust emission, its quantity and composition, depending on dust collector, coal quality and other factors. Water Science and Technology. 15:23-31, 1983.
- 85 - DE SANTIS, V. & LONGO, I. Coal energy vs nuclear energy a comparison of the radiological risks. Health Physics. 46(1):73-84, 1984.
- 86 - PIRES, M. & SOLARI, J.A. Aplicação de um modelo teórico de distribuição de elementos traços no carvão. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO, Anais...,Porto Alegre, 1989.
- 87 - HUSSET, M.J. Climat: les nouveaux scénarios. Science e Avenir, 517:21-38, 1990.
- 88 - KIRCHHOFF, V.W.J.H. Ozônio , ameaça sobre a Antártida. Tecnologia. 10:55-58, 1988.
- 89 - OVERREIN, L.N. Acid precipitation - an international environmental problem. Water Science and Technology. 15:1-7,1983.
- 90 - BLUMENTHAL, D.L. et alli. Effects of a coal fired power plant and other sources on southwestern visibility. Atmospheric Environment. 15(10/11):1955-1969, 1981.
- 91 - BARFKNECHT, T.R. Toxicology of soot. Progress in Energy combustion Science. 9:199-237, 1983.

- 92 - FISHER G.L. Potencial health significance of coal fly ash. Emission Control from Stacionary Power Sources. 201(76):172-176, 1980.
- 93 - GAY, A.J. & DAVIS,P.B. Some environmental aspects of coal fly ash. Coal Science and Chemistry. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987, p.221-243.
- 94 - CHRISP, C.E. et alli. Mutagenicity of filtrates from respirable coal fly ash . Science. 199(6):73-75, 1978.
- 95 - HOLMBERG, B. & AHLBORG, U. Mutagenicity and carcinogenicity of car exhausts and coal combustion emissions. Environmental Health Perspectives, 47: 1-30, 1983.
- 96 - GLUSKOTER, M.J. et alli. Occurrence and contribution of potentially volatile trace elements in coal a final report. Urbana, Il., Illinois State Geological Survey, 1974. (Circular, 499).
- 97 - SOLARI, J.A. et alli. Modelling of the distribution of trace elements in coal. Fuel. 68:536-539, 1989.
- 98 - SNEDECOR, G & COCHRAN, W. Statistical Methods, Iowa State Uni. Press, 1982, 334p.
- 99 - HEGG, D.A. & HOBBS, P.V. Measurements of gas-to-particle conversion in the plumes from five coal-fired letric power plants. Atmospheric Environment. 14:99-116,1980.
- 100 - HINDS, N.C. Aerosol Technology. New York, John Willey & Sons, 1982, 424 p.
- 101 - FLAGAN, R.C. & FRIEDLANDER, S.K. Particle formation in pulverized coal combustion - a review. In:

SYMPOSIUM ON AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY.
Proceedings..., Atlantic City, 1976.

- 102 - LINTON, R.W. et alli. Science. 191:952, 1976.
- 103 - SEINFELD, J.H. Air Pollution Control, guidebook for management. McGraw-Hill, New York, 1974, p.16.
- 104 - Comunicação pessoal, técnicos da CRM.
- 105 - PIRES, M. & SOLARI, J.A. Ultrafine coal beneficiation by liquid-liquid extraction. In: Symposium on the production and Processing of fine particles, Montreal, Canadá, 28-31 Agosto 1988.
- 106 - RELATORIO do impacto ambiental da usina termelétrica Jacuí I, ELETROSUL, 1986.
- 107 - BRASIL, Companhia Auxiliar de Empresas Elétricas Brasileiras, Carvões minerais do Brasil. Porto Alegre, 1980.
- 108 - AZAMBUJA, D.S. Estudo da associação dos elementos traços com a fração orgânica e inorgânica do carvão de Leão. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1978. Dissertação de mestrado.
- 109 - Comunicação pessoal, Elba. C. Teixeira.
- 110 - RIO GRANDE DO SUL. Departamento do Meio Ambiente. Exigências fixadas para a emissão, ejeção e emanção de agentes poluidores específicos para a Termoelétrica de Jacuí I/ELETROSUL. Agosto de 1989.
- 111 - WAGENET, R.J. et alli. Environmental transport model of heavy metals. Jornal of the environmental engineering division. 61-77, 1978.

- 112 - PESTANA, M.H.D. Partição geoquímica de metais pesados em sedimentos estuarinos nas baías de Sepetiba e da Ribeira, RJ. Rio de Janeiro, Programa de Geoquímica/UFF, Dissertação de mestrado, 1989.

8. APENDICE

Os programas apresentados a seguir foram utilizados nos cálculos das associações geoquímicas dos elementos-traço no carvão (Programa 1) e das distribuições mássicas dos elementos-traço nas cinzas volantes (Programa 2).

PROGRAMA 1

```
DECLARE SUB MULTI ()
DECLARE SUB GRAFICO (X!(), Y!(), NN!, NE$)
DECLARE SUB LINEAR ()
DECLARE SUB INSERE ()

COMMON SHARED COR, A, B, GRAF$, VY$, VX$, et$, CO, CS, CNS, CI, SB1, SB2
COMMON SHARED N, F, INI, MCZ, MS, PT, XM, CD, E2, SQ, SS, S, SM, T1, T2
COMMON SHARED SE AS DOUBLE

CLEAR
DIM SHARED KA(20), KE(20), CZ(20), S(20), C4(20), MC(20), M(3, 4), IN(3, 3)
DIM ASH(20), ST(20), et$(40), X(20), Y(20), UMI(20), m2(20)

ted$ = "S"
MC(0) = 1
CS$ = "INI"
INI = 1
GOTO INICIO

TABELA:
'SUBROTINA QUE MOSTRA OS RESULTADOS NA TELA
CLS
PRINT TAB(10); "Valores medios calculados para o "; et$
PRINT TAB(10); "Modelo - "; MODE$
IF MODE$ = "Simples" THEN
PRINT : PRINT " CO CI"
PRINT
PRINT "Conc.(ppm)";
PRINT TAB(17); USING "#####.##"; CO;
```

```

PRINT TAB(34); USING "#####.##"; CI
ELSE
PRINT : PRINT "          CO          CS          CNS"
PRINT
PRINT "Conc.(ppm)";
PRINT TAB(17); USING "#####.##"; CO;
PRINT TAB(34); USING "#####.##"; CS;
PRINT TAB(52); USING "#####.##"; CNS
END IF

```

```

IF CS$ = "FIM" THEN
PRINT "Carvao(%)";
PRINT TAB(20); USING "###"; PCO * 100;
PRINT TAB(37); USING "###"; PCS * 100;
PRINT TAB(55); USING "###"; PCNS * 100
END IF
PRINT
PRINT "  Amostra          CC.medido          CC.calculado          Erro(%)"
PRINT
FOR I = 0 TO N
IF MODE$ = "Simples" THEN
TE = CO * (1 - CZ(I)) + CI * CZ(I)
ELSE
TE = (1 - CZ(I)) * CO + S(I) * CS + (CZ(I) - S(I)) * CNS + EA1
END IF
PRINT TAB(1); NOME$(I);
IF MC(I) <> I THEN
ER = (C4(I) - TE) / C4(I)
IF I = 0 THEN ERA = ER
PRINT TAB(17); USING "#####.##"; C4(I);
PRINT TAB(34); USING "#####.##"; TE;
PRINT TAB(51); USING "#####.##"; ABS(ER * 100)
END IF
NEXT I
PRINT
PRINT "Coeficiente de correlacao - "; CR2
PRINT "Teste de Significancia - "; F
PRINT "T1 - "; T1;
PRINT "          T2 - "; T2
IF RI$ = "N" THEN
EMBRI: IF INKEY$ = "" THEN GOTO EMBRI
END IF

```

```

IF CS$ = "FIM" THEN
PCO = CO * (1 - CZ(0))
PCS = CS * S(0)
PCNS = CNS * (CZ(0) - S(0))
IF PCO < 0 THEN PCO = 0
IF PCS < 0 THEN PCS = 0
IF PCNS < 0 THEN PCNS = 0
PTOT = PCO + PCS + PCNS
PCO = PCO / PTOT; PCS = PCS / PTOT; PCNS = PCNS / PTOT
F = F * F1

```

IMPRESSAO DOS RESULTADOS

```

IF RI$ = "S" THEN
LPRINT TAB(10); "No Carvao(%)";
LPRINT TAB(23); USING "###.##"; PCO * 100;
LPRINT TAB(37); USING "###.##"; PCS * 100;
LPRINT TAB(48); USING "###.##"; PCNS * 100
END IF

```

```

IF RI$ = "S" THEN
LPRINT TAB(10); MODE$;
LPRINT TAB(20); USING "#####.##"; CO;
IF MODE$ = "Simples" THEN
LPRINT TAB(34); USING "#####.##"; CI;
ELSE
LPRINT TAB(34); USING "#####.##"; CS;
LPRINT TAB(45); USING "#####.##"; CNS;
END IF
LPRINT TAB(58); USING "#.###"; ABS(CR2);
IF F < 200 THEN
LPRINT TAB(64); USING "###.##"; F;
ELSE
LPRINT TAB(64); ">200";
END IF
LPRINT TAB(72); USING "###.#"; ABS(ERA * 100)
IF MODE$ = "Simples" THEN
SOMA = CO * (1 - CZ(0)) + CI * CZ(0)
SCO = CO * (1 - CZ(0)) / SOMA
SCI = CI * CZ(0) / SOMA
LPRINT TAB(10); "No Carvao(%)";
LPRINT TAB(23); USING "###.##"; SCO * 100;
LPRINT TAB(37); USING "###.##"; SCI * 100;
END IF
END IF
END IF
RETURN

```

```

'CARREGA OS DADOS DE UM ARQUIVO JA EXISTENTE
'OU CRIA UM NOVO ARQUIVO DE DADOS

```

```

INICIO:
CLS
LOCATE 1, 3
INPUT "O arquivo ja (E)xite ou sera (C)riado/Alterado ? ", esc$
IF esc$ = "C" THEN
CALL INSERE
CLS
END IF

```

```

'LEITURA DOS DADOS
LOCATE 3, 3
INPUT "Qual eh o arquivo que contem os dados do carvao ? ", car$
LOCATE 5, 3
INPUT "Qual e o drive em uso (A, B ..) ?", drive$
OPEN "R", 1, drive$ + ":" + car$ + ".I", 40
FIELD 1, 16 AS CARVAO$, 4 AS AMOSTRA$, 6 AS RANK$
GET 1, 1
COAL$ = CARVAO$
age$ = RANK$
N = CVS(AMOSTRA$) - 1

```

```

FOR G = 2 TO N + 2
FIELD 1, 12 AS C$(1), 4 AS C$(2), 4 AS C$(3), 4 AS C$(4), 4 AS C$(5), 4 AS C$(6)
GET 1, G
I = G - 2
NOME$(I) = C$(1)

```



```

IF FEED$ = "S" THEN
INI = 0
ELSE
INI = 1
END IF
FOR I = INI TO N
KA(I) = CZ(I): KE(I) = S(I)
NEXT I
CN = N
CLS
FOR I = 1 TO N
MC(I) = 0
NEXT I
CLS
LOCATE 5, 10
INPUT "Voce quer imprimir os resultados globais obtidos (S/N) ? ", RI$
IF RI$ = "s" OR RI$ = "S" THEN
LPRINT : LPRINT : LPRINT
LPRINT TAB(20); "CARVAO      -      "; COAL$
LPRINT TAB(20); "RANK          -      "; age$
LPRINT : LPRINT
LPRINT "ET          MODELO          CO          CI(CS)          CNS          COR          F
ERRO"
LPRINT
END IF

HH = 1
NGH = ng
FIELD 1, 3 AS TRA$
ALI:
GET 1, NGH
IF TRA$ = "FIM" THEN et$(HH) = "FIM": GOTO MEIO
et$(HH) = TRA$
HH = HH + 1
NGH = NGH + N + 2
GOTO ALI
MEIO:
CLS
'APRESENTA NA TELA LISTA DOS ELEMENTOS TRACOS DISPONIVEIS

LOCATE 2, 10
PRINT "Lista dos elementos disponiveis para a analise "
FOR I = 1 TO HH
IF I < 16 THEN
LOCATE I + 3, 5
ELSE
IF I < 30 THEN
LOCATE I - 12, 20
ELSE
LOCATE I - 26, 35
END IF
END IF
PRINT I;
PRINT "- "; et$(I)
NEXT I
IF ted$ = "S" THEN
LOCATE 20, 5
INPUT "Voce quer analisar todos os elementos (S/N) ? ", ted$
nee = 1
END IF

```

```

IF ted$ = "N" OR ted$ = "n" THEN
LOCATE 21, 5
INPUT "Qual eh o elemento escolhido (numero) ?", nee
ELSE
GRA$ = "N"
EDG$ = "S"
END IF
analise:
FIELD 1, 3 AS traco$, 20 AS METODO$, 2 AS AD$, 3 AS UD$
ed = (ng + (nee - 1) * (N + 2))
GET 1, ed
et$ = traco$
met$ = METODO$
DA$ = AD$
DU$ = UD$
FOR j = 0 TO N
FIELD 1, 4 AS valor$
GET 1, ed + j + 1
C4(j) = CVS(valor$)
C4A(j) = C4(j)
C4(j) = C4(j) / (1 - UMI(j))
IF C4(j) = 0 THEN
MC(j) = j: MCR(j) = MC(j)
END IF
IF DU$ = "CZ" OR DU$ = "Cz" OR DU$ = "cz" THEN
C4(j) = C4(j) * CZ(j)
END IF
NEXT j

cindi:
'MODELO SIMPLIFICADO
FOR I = INI TO N
IF MC(I) <> I THEN
KA(I) = (1 / CZ(I) - 1): KE(I) = C4(I) / CZ(I)
END IF
NEXT I
CALL LINEAR
MODE$ = "Simples"
CR2 = COR: CO = A: CI = B: CS = 0: CNS = 0
IF RI$ = "S" OR RI$ = "s" THEN
LPRINT
LPRINT et$;
LPRINT C4(0);
END IF
GOSUB TABELA

'MODELAMENTO PELOS SULFETOS

CTA = 0: E2 = 0
FOR I = INI TO N
IF MC(I) <> I THEN
M(1, 2) = M(1, 2) + CZ(I)
M(1, 3) = M(1, 3) + S(I)
M(2, 2) = M(2, 2) + CZ(I) ^ 2
M(2, 3) = M(2, 3) + CZ(I) * S(I)
M(3, 3) = M(3, 3) + S(I) ^ 2
M(1, 4) = M(1, 4) + C4(I): E2 = E2 + C4(I) ^ 2
M(2, 4) = M(2, 4) + C4(I) * CZ(I)
M(3, 4) = M(3, 4) + C4(I) * S(I)

```

```

ELSE
CTA = CTA + 1
END IF
NEXT I
PT = N - CTA
IF INI = 0 THEN PT = PT + 1
M(1, 1) = PT
M(2, 1) = M(1, 2): M(3, 1) = M(1, 3): M(3, 2) = M(2, 3)
MCZ = M(1, 2) / PT
MS = M(1, 3) / PT
CALL MULTI

MODE$ = "Reg. Mul"
CR2 = CD
EA1 = 0
GOSUB TABELA
F1 = (SM - SS1) / (SQ / (PT - 3))
F2 = (SM - SS2) / (SQ / (PT - 3))

FOR I = 1 TO 3
FOR j = 1 TO 4
M(I, j) = 0
NEXT j: NEXT I

OUTRO:
'OUTRO ELEMENTO
FOR I = 1 TO 10
MC(I) = 0
NEXT I
T1 = 0: T2 = 0
MC(0) = 1000
IF ted$ = "S" OR ted$ = "s" THEN
nee = nee + 1
IF et$(nee) <> "FIM" THEN
S$ = "INI"
GOTO analise
ELSE
GOTO GF
END IF
END IF
CLS
INPUT "Voce quer calcular para outro elemento (S/N) ? ", R$
IF R$ = "S" OR R$ = "s" THEN
ted$ = "N"
VEZ = 0
CS$ = "INI"
GOTO MEIO
END IF
GF:
CLOSE
CLS
PRINT
INPUT "Voce quer analisar outro carvao (S/N) ? ", oc$
IF oc$ = "S" OR oc$ = "s" THEN
FOR I = 1 TO 10
MC(I) = 0
NEXT I
ted$ = "S"

```

```

CS$ = "INI"
YEZ = 0
GOTO INICIO
END IF

```

SUB INSERE

'SUBROTINA QUE CRIA E ATUALIZA O ARQUIVO DE DADOS DAS AMOSTRAS
'DE CARVAO UTILIZADOSNO MODELAMENTO GEOQUIMICO

```

DIM name$(20), eti$(40)
CLS
LOCATE 3, 3
INPUT "Voce quer (C)riar ou (A)tualizar o arquivo de dados ? ", PRE$
LOCATE 5, 3
INPUT "Qual e o drive em uso (A, B ..) ? ", drive$
IF PRE$ = "C" OR PRE$ = "c" THEN GOTO cria
LOCATE 7, 3
INPUT "Nome do arquivo a ser atualizado ? ", arq$
OPEN "R", 1, drive$ + ":" + arq$ + ".I", 40
FIELD 1, 16 AS CARVAO$, 4 AS AMOSTRA$, 6 AS RANK$
GET 1, 1
NN = CVS(AMOSTRA$)
HH = 1
NGH = NN + 2
FIELD 1, 3 AS TRA$
AALI:
GET 1, NGH
IF TRA$ = "FIM" THEN eti$(HH) = "FIM": GOTO MMEIO
eti$(HH) = TRA$
HH = HH + 1
NGH = NGH + NN + 1
GOTO AALI
MMEIO:
CLS
LOCATE 2, 10
PRINT "Lista dos elementos disponiveis no arquivo "
FOR I = 1 TO HH
IF I < 16 THEN
LOCATE I + 3, 5
ELSE
IF I < 30 THEN
LOCATE I - 12, 20
ELSE
LOCATE I - 26, 35
END IF
END IF
PRINT I;
PRINT "- "; eti$(I)
NEXT I
LOCATE 20, 5
INPUT "Voce quer acrescentar dados (S/N) ? ", ted$
IF ted$ = "S" THEN
ng = NGH
LOCATE 22, 5
INPUT "Quantos elementos serao acrescentados ? ", nee
FIELD 1, 12 AS C$(1)
FOR I = 1 TO NN
GET 1, I + 1
name$(I) = C$(1)

```

```

NEXT I
SOTO ATUA
END IF
cria:
CLS
LOCATE 3, 3
INPUT "Nome do arquivo (ate 8 letras) - ", car$
OPEN "R", 1, drive$ + ":" + car$ + ".I", 40
FIELD 1, 16 AS CARVAO$, 4 AS AMOSTRA$, 6 AS RANK$
LOCATE 5, 3
INPUT "Rank - ", age$
LOCATE 5, 30
INPUT "Numero de Amostras - ", NN
LSET CARVAO$ = car$
LSET RANK$ = age$
LSET AMOSTRA$ = MKS$(NN)
PUT 1, 1
FIELD 1, 12 AS C$(1), 4 AS C$(2), 4 AS C$(3), 4 AS C$(4), 4 AS C$(5), 4 AS C$(6)
LOCATE 7, 25
PRINT "Caracterizacao das amostras "
PRINT
PRINT " Nome MM1 MM2 CZ ST SP "
PRINT
FOR G = 2 TO NN + 1
LOCATE G + 9, 3
INPUT " ", NOME$
LOCATE G + 9, 17
INPUT " ", MM1
LOCATE G + 9, 31
INPUT " ", MM2
LOCATE G + 9, 43
INPUT " ", CZ
LOCATE G + 9, 55
INPUT " ", ST
LOCATE G + 9, 63
INPUT " ", S
name$(G - 1) = NOME$
LSET C$(1) = NOME$
LSET C$(2) = MKS$(MM1)
LSET C$(3) = MKS$(MM2)
LSET C$(4) = MKS$(CZ)
LSET C$(5) = MKS$(ST)
LSET C$(6) = MKS$(S)
PUT 1, G
NEXT G
ng = NN + 2
LOCATE 20, 5
INPUT "Quantos elementos serao arquivados ? ", nee
ATUA:
FOR k = 1 TO nee
FIELD 1, 3 AS traco$, 20 AS METODO$, 2 AS AD$, 3 AS UD$
CLS
LOCATE 3, 5
INPUT "Elemento - ", et$
LOCATE 3, 35
INPUT "Metodo - ", met$
LOCATE 4, 5
INPUT "Unidade(ppm / %) - ", DA$
LOCATE 4, 35

```

```

INPUT "Na CZ ou CO ? ", DU$
LSET traco$ = et$
LSET METODO$ = met$
LSET AD$ = DU$
LSET UD$ = DA$
PUT 1, ng
LOCATE 7, 25
PRINT "Amostras          Concentracao"
FOR l = 1 TO NN
LOCATE l + 8, 27
PRINT name$(l)
NEXT l
FIELD 1, 4 AS valor$
FOR j = 1 TO NN
LOCATE j + 8, 45
INPUT " ", nume
LSET valor$ = MKS$(nume)
PUT 1, ng + j
NEXT j
ng = ng + j
NEXT k
LSET valor$ = "FIM"
PUT 1, ng
CLOSE
END SUB

```

```
SUB LINEAR
```

```
' SUBROTINA QUE CALCULA A REGRESSAO LINEAR
```

```

CTA = 0
KI = 0: SQ = 0: SXY = 0: SY = 0
X = 0: Y = 0: XY = 0: X2 = 0: Y2 = 0: YM2 = 0
FOR I = INI TO N
IF MC(I) <> I THEN
X = X + KA(I): Y = Y + KE(I): X2 = X2 + KA(I) * KA(I)
Y2 = Y2 + KE(I) * KE(I): XY = XY + KA(I) * KE(I)
ELSE
CTA = CTA + 1
END IF
NEXT I
PT = N - CTA
IF INI = 0 THEN PT = PT + 1
XM = X / PT
YM = Y / PT
C = (XY - (X * Y) / PT): A = C / (X2 - X * X / PT)
B = (Y - A * X) / PT
COR = C / SQR((X2 - X * X / PT) * (Y2 - Y * Y / PT))
FOR I = INI TO N
IF MC(I) <> I THEN
SXY = SXY + (KA(I) - XM) * (KE(I) - YM)
KI = KI + (KE(I) - (A * KA(I) + B)) ^ 2

```

```

SQ = SQ + (KA(I) - XM) ^ 2
SY = SY + (KE(I) - YM) ^ 2
END IF
NEXT I
SS = SQR((SY - SXY ^ 2 / SQ) / (PT - 2))
S = SXY ^ 2 / SQ
MSQ = ((A ^ 2) * SQ)
mKI = KI / (PT - 2)
F = MSQ / mKI
SE = SQR(mKI)
END SUB

```

```

SUB MULTI
'SUBROTINA QUE CALCULA A REGRESSAO MULTIPLA

```

```

M = 3: SE = 0
DIM C(M, M), R(M)
FOR I = 1 TO M
FOR j = 1 TO M
C(I, j) = M(I, j)
NEXT j
IN(I, I) = 1
R(I) = M(I, M + 1)
NEXT I
k = 0
DO
k = k + 1
PIVO = 1 / C(k, k)
j = k - 1
DO
j = j + 1
C(k, j) = C(k, j) * PIVO: IN(k, j) = IN(k, j) * PIVO
LOOP UNTIL j = M
R(k) = R(k) * PIVO
j = 1
VOLTA:
IF k = j THEN GOTO TESTA
PIVO = C(j, k)
l = k - 1
DO
l = l + 1
C(j, l) = C(j, l) - C(k, l) * PIVO
IN(j, l) = IN(j, l) - IN(k, l) * PIVO
LOOP UNTIL l = M
R(j) = R(j) - R(k) * PIVO
TESTA:
IF j <> M THEN
j = j + 1
GOTO VOLTA
END IF
LOOP UNTIL k = M

'SOLUCAO
CO = R(1)
CNS = R(2) + CO

```

```
CS = R(3) + CNS
TESTES
SQ = 0: SM = 0
FOR I = INI TO N
IF MC(I) <> I THEN
SQ = SQ + (C4(I) - (R(1) + CZ(I) * R(2) + S(I) * R(3))) ^ 2
SM = SM + ((CZ(I) - MCZ) * R(2) + (S(I) - MS) * R(3)) ^ 2
X1 = X1 + (CZ(I) - MCZ) ^ 2
X2 = X2 + (S(I) - MS) ^ 2
X12 = X12 + (CZ(I) - MCZ) * (S(I) - MS)
END IF
NEXT I
SIGNIFICANCIA
MSM = SM / 2
SE = SQ / (PT - 3)
F = MSM / SE
CD = 1 - (SQ / (E2 - (M(1, 4) ^ 2 / PT)))
END SUB
```

PROGRAMA 2

DISTRIBUICAO DO TAMANHO DE PARTICULA
E ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS-TRACO

```

DECLARE SUB integral ()
DECLARE SUB B ()
DECLARE FUNCTION pe! (j!)
DECLARE FUNCTION ef1! (D!)
DECLARE FUNCTION FC! (a1)
DECLARE FUNCTION conce! (C1!, C2!, F!, D)
DECLARE FUNCTION freque# (a!, B!, C!)

DECLARE FUNCTION log10! (x!)
COMMON SHARED j, NP, lr1, lr2, ld1, ld2, M1, M2, r2$, K, soma
COMMON SHARED FL, CS, Cm
DIM SHARED xp(50), yp(50), g2(30)
DIM P(20), i(20), S(20), C(20)
DIM et$(20), CT(20), CT2(20), FO(20), FS(20), FSN(20), FG(20), FGI(20)

```

```

'precipitador
READ NP
FOR P = 1 TO NP
READ xp(P), yp(P)
xp(P) = LOG(xp(P)) / LOG(10#)
yp(P) = yp(P) / 100
NEXT
faz:
n1 = NP + 1

```

'MONTAGEM DA MATRIZ TRIDIAGONAL PARA ENCONTRAR g"(x)

```

'Diagonal superior
FOR P = 2 TO NP - 2
S(P) = 1

```

```

NEXT P

```

```

FOR P = 2 TO NP - 1

```

```

'Diagonal principal
P(P) = 2 * (xp(P + 1) - xp(P - 1)) / (xp(P + 1) - xp(P))

```

```

'Coluna dos termos independentes

```

```

C(P) = ((yp(P + 1) - yp(P)) / (xp(P + 1) - xp(P)) ^ 2 - (yp(P) - yp(P -
1)) / (xp(P + 1) - xp(P)) / (xp(P) - xp(P - 1))) * 6

```

```

NEXT P

```

```

'Diagonal inferior

```

```

FOR P = 3 TO NP - 1
i(P) = (xp(P) - xp(P - 1)) / (xp(P + 1) - xp(P))
NEXT P

```

'RESOLUCAO DO SISTEMA TRIDIAGONAL

```

FOR P = 2 TO NP - 1

```

```

S(P) = S(P) / P(P)
C(P) = C(P) / P(P)

```

$$C(P) = C(P) / P(P)$$

```

END IF
LOCATE 22, 5: INPUT "f "; FL
VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(-3, 1)
LOCATE 1, 5: PRINT "                               Distribuicao do Tamanho de Particula"
LOCATE 2, 5: PRINT "Frequencia "
}r2 = log10(rg2)
ld2 = log10(mmd2)
IF r2$ = "S" THEN
lr1 = log10(rg1)
ld1 = log10(mmd1)
END IF
X1 = -2: y1 = 0: f0 = 0
SR = 0: SRI = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
IF D >= SQR(FL) THEN
R = (FL / D) ^ 3 / (D) ^ 3
RR = R * FR * .1
SR = SR + RR
ELSE
SRI = SRI + FR * .1
END IF
Y2 = FR: X2 = j
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
NEXT j

LOCATE 10, 10: PRINT "Cz Vol. (%) "; USING "##.#####"; (SR + SRI) * 100
LOCATE 11, 10: PRINT "< "; SQR(FL); USING "###.#"; SRI * 100
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra distribuicao (S/N) ?", r3$
IF r3$ = "S" THEN GOTO inicio

```

```

'Distribuicao Acumulada
VIEW: CLS
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(-3, 1)
LOCATE 1, 5: PRINT "                               Distribuicao do Tamanho de Particula Acumulada"
LOCATE 2, 5: PRINT "Frequencia "
X1 = -2: y1 = 0: f0 = 0
SR = 0: SRI = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
'acumulada
Y2 = FR * .1 + f0: X2 = j
IF (10 ^ j) <= SQR(FL) THEN CV = Y2
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)

```

```

X1 = X2: y1 = Y2
f0 = Y2
NEXT j
GOSUB COO
IBA: IF INKEY$ = "" THEN GOTO IBA

TY = .1
'PRECIPITADOR
agan0:
VIEW: CLS
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)

LOCATE 1, 5: PRINT "          Distribuicao do Tamanho de Particula apos ESP"
LOCATE 2, 5: PRINT "Frequencia "
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
X2 = j: Y2 = FR * (1 - pe(j))
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
NEXT j
LOCATE 3, 1: PRINT TY
GOSUB COO
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 30: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO agan0
END IF

TY = .5
'ESP acumulada
agana:
VIEW: CLS
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)

LOCATE 1, 5: PRINT "          Distribuicao do Tamanho de Particula apos ESP Acumulada"
LOCATE 2, 5: PRINT "Frequencia "
X1 = -2: y1 = 0
efp = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
'acumulada
Y2 = FR * (1 - pe(j)) * .1 + efp: X2 = j
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
efp = Y2
NEXT j

LOCATE 7, 5: PRINT "Eficiencia ESP "; USING "###.#"; (1 - efp) * 100

```

```

LOCATE 8, 5: PRINT "Penetracao      "; USING "###.#"; P * 100
GOSUB COO
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 30: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO agana
END IF

'Acumulado Normalizado
VIEW: CLS
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, 1)
LOCATE 1, 5: PRINT "          Distribuicao Normalizada dp Emitida Acumulada"
LOCATE 2, 5: PRINT "Frequencia "
X1 = -2: y1 = 0
ac = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
'acumulada
yy = FR * (1 - pe(j)) / efp: X2 = j
Y2 = yy * .1 + ac
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
ac = Y2
NEXT j
GOSUB COO
embri: IF INKEY$ = "" THEN GOTO embri
END IF

CONCI:
'Entrada dos dados da distribuicao
CLS
SCREEN 2
VIEW: CLS
LOCATE 3, 5: PRINT "Parametros da distribuicao de Tamanho das Particula"
LOCATE 5, 10: INPUT "A distribuicao e Bimodal ?", r6$
IF r6$ = "S" THEN
LOCATE 9, 5: PRINT "Dados da 1a Distribuicao ( Submicron ) "
LOCATE 11, 5: INPUT "Diametro medio massico ? ", mmd1
LOCATE 12, 5: INPUT "Desvio padrao ? ", rg1
LOCATE 13, 5: INPUT "Fracao da 1a ? ", M1
LOCATE 15, 5: PRINT "Dados da 2a Distribuicao "
LOCATE 17, 5: INPUT "Diametro medio massico ? ", mmd2
LOCATE 18, 5: INPUT "Desvio padrao ? ", rg2
LOCATE 19, 5: INPUT "Fracao da 2a ? ", M2
ELSE
LOCATE 9, 5: PRINT "Dados da Distribuicao"
LOCATE 11, 5: INPUT "Diametro medio massico ? ", mmd2
LOCATE 12, 5: INPUT "Desvio padrao ? ", rg2
M2 = 1
END IF
soma = 0
lr2 = log10(rg2)
ld2 = log10(mmd2)
IF r2$ = "S" THEN

```

```

lr1 = log10(rg1)
{d1 = log10(mmd1)
END IF
'Concentracao x Dp
CLS
READ CZ, umi
READ mc1, mc2, pcs, vg
READ N
FOR i = 1 TO N
  READ et$(i), CT(i), FO(i), FS(i), FSN(i), FGI(i)
  FG(i) = FGI(i) / (FO(i) + FS(i))
  'CT(I) = CT(I) * 4 / 11 + CT2(I) * 7 / 11
NEXT i
LOCATE 5, 5: PRINT "DADOS DO MODELO "
LOCATE 7, 5: INPUT "f = ", FL
LOCATE 9, 5: INPUT "B (%) = ", bB
CZ = CZ / 100
bB = bB / 100
elem:
CLS
LOCATE 2, 10
PRINT "Lista dos elementos disponiveis "
FOR i = 1 TO N
  IF i < 16 THEN
    LOCATE i + 3, 5
  ELSE
    IF i < 30 THEN
      LOCATE i - 12, 20
    END IF
  END IF
  PRINT i;
  PRINT "- "; et$(i)
NEXT i
LOCATE 20, 5: INPUT "qual e o elemento escolhido (numero) ? ", ne
SCREEN 2
VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 30)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, 1)
NC = 0
GRAFO:
Cm = (CT(ne) * FSN(ne)) / CZ
CS = (CT(ne) * ((FO(ne) + FS(ne) * (1 - FG)))) / (CZ * bB)
'Maximo
MAX = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
  D = 10 ^ j
  IF D >= SQR(FL) THEN
    C = conce(CS, Cm, FL, D)
  ELSE
    C = CS
  END IF
  IF C > MAX THEN MAX = C
NEXT j
TY = 10 ^ (INT(log10(MAX) + 1))
agan:
SCREEN 2
VIEW: CLS
GOSUB COO

```

```

VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
IF D >= SQR(FL) THEN
C = conce(CS, Cm, FL, D)
ELSE
C = CS
END IF
X2 = j: Y2 = C
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
NEXT j
LOCATE 1, 5: PRINT "                Concentracao X    Tamanho de Particula para ";
t$(ne)
LOCATE 2, 5: PRINT TY; "                Concentracao "
LOCATE 3, 4: PRINT TY
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 30: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO agan
END IF
frec:
CALL integral
TY = 1
AGAN2:
'FR*C normalizada
SCREEN 2
VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 20)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
C = conce(CS, Cm, FL, D)
X2 = j: Y2 = FR * C / soma
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
NEXT j
LOCATE 1, 5: PRINT "                Frequencia * Concencracao para "; et$(ne)
LOCATE 2, 5: PRINT " F*C "
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
LOCATE 24, 55: PRINT " Log Diametro (um)";
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 40: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO AGAN2
END IF

'Acumulada
VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 30)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, 1)

```

```

X1 = -2: y1 = 0: fc0 = 0: ef0 = 0
NP = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
C = conce(CS, Cm, FL, D)
X2 = j: yy = FR * C / soma
Y2 = yy * .1 + fc0
IF D <= 1 THEN am1 = Y2
IF D <= 10 THEN am10 = Y2
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
fc0 = Y2
NEXT j
LOCATE 2, 15: PRINT "          F*C Acumulada para "; et$(ne)
LOCATE 4, 1: PRINT "1"
LOCATE 6, 5: PRINT " < 1 um ";
PRINT USING "###.#"; am1 * 100
LOCATE 7, 5: PRINT " < 10 um ";
PRINT USING "###.#"; am10 * 100
EMBROMA: IF INKEY$ = "" THEN GOTO EMBROMA

TY = .1
'EFICIENCIA ESP
AGAN3:
VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 30)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)

SOMA2 = 0
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
C = conce(CS, Cm, FL, D)
X2 = j: yy = FR * C / soma
Y2 = yy * (1 - pe(j))
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
NEXT j
LOCATE 2, 5: PRINT "          Emissao de "; et$(ne); " versus dp"
LOCATE 3, 5: PRINT TY; " Fracao "
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
LOCATE 24, 55: PRINT " Log Diametro (um)";
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 40: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO AGAN3
END IF

TY = .5

```

```

AGAN4:
'acumulado
VIEW: CLS
VIEW (25, 30)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, TY)
ef0 = 0
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
C = conce(CS, Cm, FL, D)
X2 = j: yy = (FR * C * (1 - pe(j)) / soma)
Y2 = yy * .1 + ef0
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
ef0 = Y2
NEXT j
LOCATE 2, 5: PRINT "                               Fracao emitida Acumulada de "; et$(ne)
LOCATE 3, 5: PRINT " Fracao "
LOCATE 6, 5: PRINT TY
LOCATE 10, 5: PRINT "Eficiencia ESP "; USING "###.#"; (1 - ef0) * 100
LOCATE 24, 5: INPUT "Outra escala (S/N) ? ", r5$
IF r5$ = "S" THEN
LOCATE 24, 40: INPUT "Nova escala ? ", TY
GOTO AGAN4
END IF

```

'acumulado do acumulado

```

VIEW: CLS
GOSUB COO
VIEW (25, 30)-(600, 170), , 1
WINDOW (-2, 0)-(3, 1)

ep0 = 0
X1 = -2: y1 = 0
FOR j = -2 TO 3 STEP .1
D = 10 ^ j
FR = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN
FR = FR + M1 * freque(lr1, ld1, j)
END IF
C = conce(CS, Cm, FL, D)
X2 = j: yy = (FR * C * (1 - pe(j)) / soma) / ef0
Y2 = yy * .1 + ep0
IF D <= 1 THEN MM1 = Y2
IF D <= 10 THEN MM10 = Y2
LINE (X1, y1)-(X2, Y2)
X1 = X2: y1 = Y2
ep0 = Y2
NEXT j
LOCATE 2, 10: PRINT "                               Distribuicao do "; et$(ne); " na fracao emitida
LOCATE 3, 5: PRINT "1 Fracao "
LOCATE 6, 5: PRINT "Eficiencia Coleta (%) ";
PRINT USING "###.##"; (1 - ef0) * 100

```

```

LOCATE 7, 5: PRINT " < 1 um ";
PRINT USING "###.#"; MM1 * 100
LOCATE 8, 5: PRINT " < 10 um ";
PRINT USING "###.#"; MM10 * 100
EMBIRA: IF INKEY$ = "" THEN GOTO EMBIRA

' CALCULO DAS EMISSOES
VIEW: CLS
SCREEN 0
FATOR1 = ((FO(ne) + FS(ne)) * (1 - FG(ne)) + FSN(ne) * .75) * ef0
fator2 = ((FO(ne) + FS(ne)) * FG(ne))
ct(ne) = ct(ne) * 100 / (100 - umi)
mp1 = mc1 * CT(ne) * FATOR1 / 1000
mg1 = mc1 * CT(ne) * fator2 / 1000
mp2 = mc2 * CT(ne) * FATOR1 / 1000
mg2 = mc2 * CT(ne) * fator2 / 1000
CLS
LOCATE 2, 20: PRINT " Taxa de emissao do "; et$(ne)
LOCATE 4, 5: PRINT "Capacidade 100% 60%"
LOCATE 5, 28: PRINT " kg/h kg/ano kg/h kg/ano"
LOCATE 6, 5: PRINT "Como particulado ";
PRINT USING "#####.###"; mp1; mp2; mp1 * .6; mp2 * .6
LOCATE 7, 5: PRINT "Como gas ";
PRINT USING "#####.###"; mg1; mg2; mg1 * .6; mg2 * .6
LOCATE 8, 5: PRINT "Total ";
PRINT USING "#####.###"; mg1 + mp1; mp2 + mg2; (mp1 + mg1) * .6; (mp2 + mg2)
.6
LOCATE 10, 5: PRINT "Fatores de Emissao - ";
WW = 1000000 * (mp1 + mg1) / (pcs * mc1)
PRINT USING "#####.###"; WW;
PRINT " ug/Kcal";
PRINT USING "#####.###"; 1000 * WW / 4.186;
PRINT " mg/GJ";
PRINT USING "#####.###"; 1000000 * (mp1 + mg1) / mc1 / vg;
PRINT " mg/Nm3"
LOCATE 12, 5: PRINT "Eficiencia de coleta do precipitador (%) - ";
PRINT USING "###.##"; (1 - ef0) * 100;
PRINT " FI = ";
PRINT USING "###.##"; ef0 * 100 / 1.4
LOCATE 14, 5: PRINT "Perctual do elemento emitido com relacao a alimentacao"
LOCATE 15, 47: PRINT "%"
LOCATE 16, 5: PRINT "No particulado - ";
PRINT USING "###.##"; FATOR1 * 100
LOCATE 16, 35: PRINT "< 1 um ";
PRINT USING "###.##"; MM1 * 100
LOCATE 17, 5: PRINT " (";
PRINT USING "###.##"; FATOR1 * .02 * 100 / ef0;
PRINT " )"
LOCATE 17, 35: PRINT "< 10 um ";
PRINT USING "###.##"; MM10 * 100
LOCATE 18, 5: PRINT "No gas - ";
PRINT USING "###.##"; fator2 * 100
LOCATE 19, 5: PRINT "Total - ";
PRINT USING "###.##"; (FATOR1 + fator2) * 100
LOCATE 21, 5: PRINT "C ";
PRINT USING "#####.##"; CT(ne);
PRINT " Cm ";
PRINT USING "#####.##"; Cm;
PRINT " Cs ";
PRINT USING "#####.##"; CS;

```

```

PRINT USING "#####.##"; CS / Cm
ELSE
PRINT "      "
END IF
burro: IF INKEY$ = " " THEN GOTO burro

LOCATE 24, 5: INPUT "Voce quer calcular para outro elemento (S/N) ?", re$
IF re$ = "S" THEN GOTO elem

END

```

```

'dados precipitador
'SMITH
DATA 14
DATA 0.01,50,0.05,68.7,0.08,82.7,0.1,92,0.13,93.5,0.3,88,1,96,5,97,10,98
DATA 20,99.1,50,99.2,100,99.3,300,99.4,1000,99.5

```

```

'DADOS NOSSOS
DATA 50.98,3.36
DATA 290,1100000,3235,4400
DATA 12

```

```

DATA "Zn",49.9,.4017,.09,.5083,.15
DATA "Cd",.14,.3118,.5413,.2370,.15
DATA "As",12.3,.5834,.3479,.0687,.05
DATA "V",85.6,.2758,0,.7242,0
DATA "Mn",52.10,.2614,0,.7386,0
DATA "Cu",40.20,.4949,.3929,.1122,0
DATA "Cr",35.5,.3034,.1325,.5641,0
DATA "Ni",26.9,.3702,0,.6298,0
DATA "Co",11.5,.3595,0,.6405,0
DATA "Pb",7.9,.0278,.7797,.1926,.15
DATA "Mo",2.6,.2296,.4591,.3113,0
DATA "Hg",.18,1,0,0,.9

```

```

FUNCTION conce (C1, C2, F, D)
IF D >= SQR(F) THEN
conce = (C1 * (D ^ 3) + (C2 - C1) * ((D - F / D) ^ 3)) / (D ^ 3)
ELSE
conce = C1
END IF
END FUNCTION

```

```

SUB integral

soma = 0
xa = -2: xb = 3
ni = 50
dx = (xb - xa) / ni

FOR j = xa TO xb STEP dx
i = i + 1
D = 10 ^ j
'Distribuicao
fr = M2 * freque(lr2, ld2, j)
IF r2$ = "S" THEN

```

```
fr = fr + M1 * freque(lr1, ld1, j)
```

```
END IF
```

```
r = conce(CS, Cm, fl, D)
```

```
IF i > 1 AND i < ni THEN
```

```
IF (-1) ^ i > 0 THEN
```

```
spar = spar + fr * c
```

```
ELSE
```

```
simpar = simpar + fr * c
```

```
END IF
```

```
END IF
```

```
NEXT j
```

```
sex = 0
```

```
FOR j = xa TO xb STEP (ni - 1) * dx
```

```
D = 10 ^ j
```

```
fr = M2 * freque(lr2, ld2, j)
```

```
IF r2# = "S" THEN
```

```
fr = fr + M1 * freque(lr1, ld1, j)
```

```
END IF
```

```
r = conce(CS, Cm, fl, D)
```

```
sex = sex + fr * c
```

```
NEXT j
```

```
soma = (sex + 2 * spar + 4 * simpar) * dx / 3
```

```
END SUB
```

```
FUNCTION freque# (a1, a2, a3)
```

```
freque = (1 / (SQR(2 * 3.1428) * a1)) * EXP(-((a3 - a2) ^ 2) / (2 * a1 ^ 2))
```

```
END FUNCTION
```

```
FUNCTION log10 (x) STATIC
```

```
log10 = LOG(x) / LOG(10#)
```

```
END FUNCTION
```

```
FUNCTION pe (j)
```

```
x = j
```

```
FOR P = 2 TO NP
```

```
IF x <= xp(P) THEN i = P - 1: GOTO trem1
```

```
NEXT P
```

```
trem1: dx = xp(i + 1) - xp(i)
```

```
'Equacao do spline
```

```
g = g2(i) / 6 * ((xp(i + 1) - x) ^ 3 / dx - dx * (xp(i + 1) - x)) + g2(i + 1)
```

```
6 * ((x - xp(i)) ^ 3 / dx - dx * (x - xp(i))) + yp(i) * (xp(i + 1) - x) / dx +
```

```
p(i + 1) * (x - xp(i)) / dx
```

```
pe = g
```

```
END FUNCTION
```