



ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO E CONTROLE AMBIENTAL DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS CONTAMINADOS POR AGROTÓXICOS

Euclides A. P. Lima^{1,2}; Pablo G. Silva¹; Solidônio R. Carvalho²; Valério L. Borges²; Luiz C. Porto².

¹UNIUBE (Universidade de Uberaba), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,

²Universidade Federal de Uberlândia

euclidesapl@yahoo.com.br.

Palavras-Chave: Poluentes, Amostragem, Combustão.

Introdução

Uma das maiores problemáticas enfrentadas pela humanidade refere-se à destinação adequada de resíduos perigosos, especialmente diante do considerável aumento na sua geração. O crescimento na produção de resíduos está intimamente associado ao aumento da fabricação e do consumo de bens (Missiaglia, 2002).

Com a crescente demanda por produtos agrícolas e o consequente abastecimento da população mundial, a geração de resíduos provenientes do setor agroindustrial também apresenta índices elevados (Oliveira, 2010). Entre os resíduos de maior relevância gerados pela agroindústria destacam-se aqueles relacionados aos agrotóxicos (Barros, 2012).

A característica ambiental mais significativa desses resíduos está associada à sua periculosidade, decorrente principalmente da toxicidade de seus componentes, reforçando a necessidade de adoção de métodos seguros e adequados de tratamento (Baird, 2011).

Técnicas de tratamento de resíduos:

De acordo com a Lei Estadual nº 18.831, de 12 de janeiro de 2009 (Minas Gerais), a destinação final de resíduos consiste na submissão destes a um processo adequado à sua natureza e características, de modo a atender às exigências de saúde pública e proteção ambiental. Entre as alternativas previstas estão a reutilização, reaproveitamento, reciclagem, compostagem, reaproveitamento energético, tratamento térmico e disposição final.

No caso específico dos resíduos de agrotóxicos, Baird (2011) ressalta que a incineração é uma das técnicas mais seguras para a destinação final, desde que conduzida sob controle técnico rigoroso e com monitoramento das emissões.

Segundo Barros (2012), a incineração consiste em um processo de tratamento térmico de resíduos, baseado na combustão controlada em presença de oxigênio, com o objetivo de reduzir o volume e eliminar a toxicidade dos compostos.

Entre os produtos resultantes destacam-se as cinzas e as emissões atmosféricas, o que torna indispensável o uso de equipamentos de controle de poluição e práticas operacionais seguras (Guilherme, 2000).

Cardozo (2021) ressalta que, embora a incineração tenha como objetivo principal a redução da periculosidade e do volume dos resíduos, ainda é uma tecnologia que desperta questionamentos devido às emissões potencialmente perigosas geradas, que segundo Carvalho Júnior (2003), estão intimamente relacionadas à composição do resíduo queimado e às reações químicas envolvidas.

Tipos de Incineradores:

Atualmente, existem diversos tipos e modelos de incineradores, cada um projetado para um tipo específico de resíduo, com características diretamente relacionadas às propriedades dos materiais tratados.

Os principais modelos incluem o Incinerador de câmara fixa, incinerador de tambor rotativo e incinerador de leito fluidizado;

O incinerador de câmara fixa é o modelo mais básico, composto por duas ou mais câmaras interligadas. A combustão ocorre na câmara primária, onde as cinzas permanecem retidas. Os gases formados são queimados em câmaras secundárias (afterburners), com temperaturas variando entre 800–1000 °C na câmara primária e 1000–1100 °C na secundária (Dempsey, 1999).

Impacto ambiental:

Entre os principais impactos ambientais da incineração destaca-se a poluição do ar. De acordo com Galdino (2015) e Braga et al. (2005), a poluição consiste em uma alteração física, química ou biológica do meio que possa causar danos à saúde, à sobrevivência ou às atividades das espécies.

Para Calijuri et al. (2013), é fundamental o controle da poluição atmosférica, visando à proteção ambiental e à saúde pública.

No estado de Minas Gerais, os limites de emissão são estabelecidos pela Deliberação Normativa COPAM nº 187/2013, enquanto os padrões específicos para incineração são fixados pela Resolução CONAMA nº 316/2004, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Limites de emissões conforme CONAMA 316/04

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

Segundo Guilherme (2000), a operação de incineradores exige atenção às reações de combustão e as técnicas de controle de poluição atmosférica.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é propor um sistema de monitoramento das emissões atmosféricas provenientes da incineração de *blends* formados por resíduos de agrotóxicos, com o intuito de manter as concentrações dentro dos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente e garantir a segurança e eficiência do processo de preparo desses *blends*.

Material e Métodos

A estratégia de monitoramento e controle apresentada neste estudo foi estruturada em três etapas principais. A Etapa 1 consistiu na seleção de um *blend* padrão para a queima de resíduos perigosos contaminados com agrotóxicos, contendo uma quantidade conhecida do PCOP selecionado (Metomil). Na Etapa 2, foi realizada a queima do material no forno incinerador.

Por fim, a Etapa 3 correspondeu à medição das emissões atmosféricas na chaminé.

Etapa 1 - Seleção do blend:

O *blend* selecionado foi composto por 95,81% de material de papelão (caixaria) e 4,19% de contaminação (Metomil + Etanol), referente ao ativo do agrotóxico. Deste percentual de 4,19%, 21% correspondem ao PCOP (Metomil) e 79% ao etanol.

Etapas 2 - Queima do resíduo de agrotóxico:

Após a seleção do *blend*, foi realizada a queima do material no forno incinerador, sob condições operacionais de 7% de ar em excesso, temperatura da câmara primária acima de 800°C e temperatura da câmara secundária de 1000°C, com vazão de 970 kg/h.

Etapas 3 - Monitoramento ambiental das emissões com medidor de gases portátil:

Para a medição dos gases de combustão, foi utilizado o analisador portátil de gases de combustão ECIL Chemist 606 HC, apresentado na Figura 2. O equipamento foi configurado para leituras de gases de combustão, registrando O₂ em percentual, CO₂ em percentual, CO em ppm, NO_x em ppm e SO₂ em ppm.

A amostragem foi realizada no ponto de coleta da chaminé, onde são efetuadas as amostragens isocinéticas das emissões. As medições seguiram a metodologia pré-configurada do aparelho no modo UNI 10389, sendo realizadas cinco amostragens com intervalos de 60 segundos entre cada medição.

Resultados e Discussão

Foi preparado o *blend* contendo 970 quilogramas de resíduo contaminado por agrotóxico, na proporção de 4,19% de agrotóxico formulado e 95,81% de material base, composto por papelão e bombona de PEAD. Realizando-se a multiplicação do percentual pelo peso de resíduos, obteve-se:

- 929,36 kg de material base (caixa e bombona);
- 40,64 kg de agrotóxico formulado.

Do agrotóxico formulado, 21% é Metomil (ativo) e 79% é etanol. Desta forma, pode-se determinar que, dos 40,64 kg:

- 32,11 kg correspondem a etanol;
- 8,53 kg correspondem a Metomil.

Fazendo uma análise da composição química do *blend* formado, temos:

- Caixa de papelão (celulose) – (C₆H₁₀O₅)_n;
- Bombona plástica (PEAD) – (CH₂–CH₂)_n;
- Etanol – (C₂H₆O);
- Metomil – (C₅H₁₀N₂O₂S).

A partir de uma análise elementar, é possível prever a presença de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Dessa forma, foi possível prever que as emissões oriundas do gás de combustão deste *blend* apresentam formações de CO₂, CO, NO_x e SO_x. Portanto, foi possível monitorar essa emissão e testar o *blend* requerido com o equipamento ECIL Chemist 606.

Medição das emissões:

Para a leitura das emissões, foi aberto o ponto de amostragem isocinética da chaminé, sendo realizada uma limpeza prévia, para evitar acúmulo de particulados, conforme observado na Figura 1. Foi aguardado o período de 2 horas para secagem do ponto de coleta.



Figura 1: Limpeza do local de coleta. Acervo do autor, 2023.

Após o período, foi introduzida a sonda do medidor de gases ECIL Chemist, sendo aguardados 5 minutos para a estabilização da amostragem. Após este período, foi realizada a amostragem, realizando 5 coletas com intervalos de 60 segundos cada uma. A Figura 2 demonstra esta coleta.



Figura 2: Coleta de gases na chaminé. Acervo do autor, 2023.

Após as medições foram extraídas a média das 5 amostragens da memória interna do equipamento. Este processo foi repetido por mais duas vezes. A Figura 3 apresenta os resultados medidos nas três coletas e a média dos resultados.

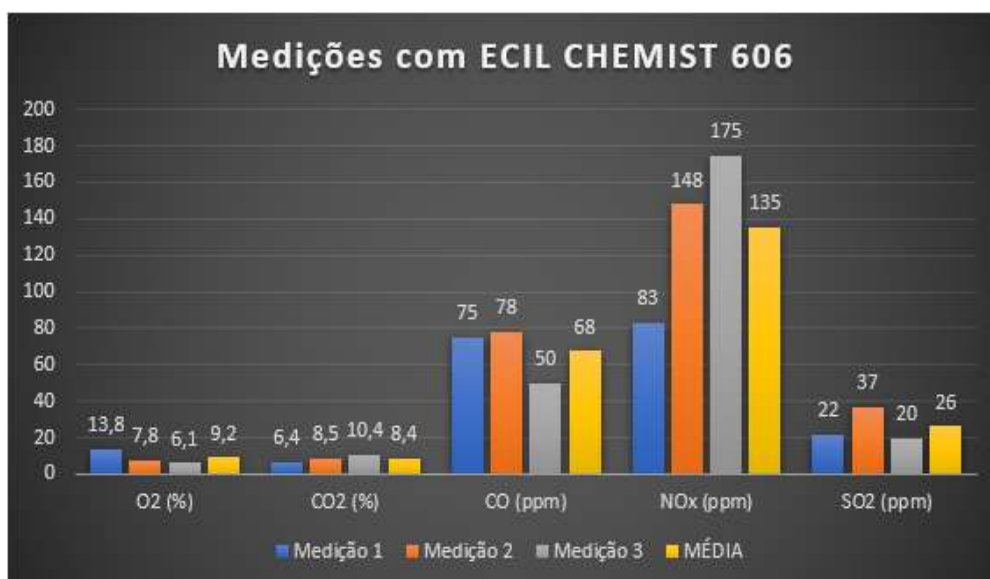


Figura 3: Resultado das medições com o ECIL Chemist 606. Acervo do autor, 2023.

As concentrações medidas estão em ppm, diferentemente do padrão previsto na CONAMA 316, conforme observado na Tabela 1. Dessa forma, foi necessário converter as concentrações de NO_x, SO_x e CO, que estão em ppm, para mg/Nm³ e ppm/Nm³. Para isso, foi utilizada a seguinte analogia:

A média das emissões de NO_x resultou em 135 ppm do composto, ou seja, 135 mols de NO_x em 10⁶ mol de gás. Para os fins deste estudo, considerou-se que o NO_x fosse definido como NO₂, conforme preconizado na CONAMA 316/02.

Assim, realizando uma conversão básica de 135 mols para ppm, utilizando o peso molecular do NO₂ como 46 g/mol, obtém-se a Equação 1.

$$135 \text{ mol NO}_2 * \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} * 1000 \frac{\text{mg}}{1 \text{ g}} \quad (1)$$

Para o gás, foi utilizada a equação de estado $PV = nRT$. Como o objetivo é determinar as condições normais de temperatura e pressão, a pressão foi considerada 101.300 Pa e a temperatura 273 K. O número de mols, portanto, é 10⁶. Assim, é possível calcular o volume utilizando a Equação 2.

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (2)$$

Como a unidade pretendida é a concentração do composto pelo volume normal de gás (mg/Nm³). Utilizando as Equações 1 e 2, é possível determinar a Equação 3.

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right) = \frac{135 * 46 * 1000}{10^6 * 8,314 * \frac{273}{101.300}} = 277,16 \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \quad (3)$$

De forma análoga, foi realizado o cálculo para o SO_x, obtendo 74,28 mg/Nm³. Também realizado para o CO, obtendo 68 ppm/Nm³.

Os resultados obtidos precisam ser corrigidos na base de oxigênio de referência, conforme determina a ABNT NBR 11.175/1990, corrigindo os valores das emissões para 7% de oxigênio, usando assim a Equação 4.

$$Ec = \frac{14}{21-OM} * EM \quad (4)$$

Ec: Emissão corrigida para o teor de oxigênio referido.

Om: Quantidade de oxigênio medido.

Em: Emissão medida.

Como a média do oxigênio medido no ECIL foi de 9,2%, observada na Figura 3, para determinar a concentração corrigida da emissão de NOx foi utilizado a Equação 5.

$$Ec = \frac{14}{21-9,2} * 277,16 = 328,83 \frac{mg}{Nm^3} \quad (5)$$

De forma análoga foi realizada a correção para o SOx obtendo o resultado de 88,13 mg/Nm³, e para o CO, obtendo o resultado 80,68 mg/Nm³.

A comparação das medições com os limites previstos na CONAMA 316/02 é apresentada na Tabela 2

Tabela 2: Comparação das medições com os limites da CONAMA 316/02

| Parâmetro Analisado | Valor medido no ECIL | Limite de emissão |
|------------------------|----------------------|-------------------|
| NOx mg/Nm ³ | 328,83 | 560 |
| SOx mg/Nm ³ | 88,13 | 280 |
| CO ppm/Nm ³ | 80,68 | 100 |

Conclusões

Como pode ser observado, os resultados medidos no blend apresentaram valores inferiores aos exigidos na legislação ambiental, estando assim dentro dos padrões de emissões atmosféricas.

Estes valores confirmam que este blend pode ser tratado no incinerador sem causar emissões acima dos limites permitidos, permitindo uma operação segura do incinerador, quando realizado o tratamento de resíduos perigosos, contaminados com agrotóxicos.

Este método, pode ser utilizado para os demais resíduos contaminados com agrotóxicos do empreendimento, fornecendo limites e características distintas de processo para cada tipo de resíduo a ser tratado.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos Finep, FAPEMIG, SEDE, EMBRAPPII, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.



Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 77 p.

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

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União. Disponível em: <http://www.ipaam.am.gov.br/wp-content/uploads/2021/01/Conama-316-02-Tratamento-T%C3%A9rmico-de-Res%C3%ADduos.pdf>. Acesso em: 10/10/2023.

BAIRD, C.; CANN, M. Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BARROS, R. M. Tratado sobre resíduos sólidos: Gestão, Uso e Sustentabilidade. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 357 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Deliberação normativa nº 187, de 16 de setembro de 2013. Estabelece condições e limites máximos de emissões de poluentes atmosféricos para fontes fixas e dá outras providências. Diário Executivo de Minas Gerais. Disponível em: <https://sistemas.meioambiente.mg.gov.br/reunioes/uploads/EgBvHJfUB-NDUYjoIu3AAIs4VrjnsGMQ.pdf>. Acesso em: 15/11/2023.

BRASIL. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. Deliberação normativa nº 217, de 06 de dezembro de 2017. Estabelece critérios para classificação segundo porte e potencial poluidor, e critérios locais para licenciamento ambiental de empreendimentos e atividades no estado de Minas Gerais. Diário Executivo de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=45558>. Acesso em: 16/10/2023.

BRASIL. Governador do estado de Minas Gerais. Lei Estadual nº 18.031, de 12 de janeiro de 2009. Dispõe sobre a política estadual de resíduos sólidos. Assembleia Legislativa de Minas Gerais. Disponível em: <https://www.almg.gov.br/legislacao-mineira/texto/LEI/18031/2009/?cons=1>. Acesso em: 16/10/2023.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (coord.) Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. 789 p.

CARDOZO, B. C.; MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A. Análise do monitoramento ambiental da incineração de resíduos sólidos urbanos na Europa e a necessidade de alterações na legislação brasileira. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v.26, n.1, p.123-131, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/v88qtgPDk8hwLKJnmgtYG9K/?format=pdf>. Acesso em: 18/10/2023.

CARVALHO JÚNIOR, J. A.; LACAVA, P. T. Emissões em processos de combustão. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 135 p.

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

GALDINO, A. M. R. Introdução ao estudo da poluição dos ecossistemas. Curitiba: InterSaberes, 2015. 279 p.

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

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