

SILVIA LAYARA FLORIANI

**POTENCIAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS
INDUSTRIAIS COMO FONTE DE ENERGIA E
AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EM
COMBUSTOR EM ESCALA PILOTO.**

**FLORIANÓPOLIS
2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**POTENCIAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS
INDUSTRIAIS COMO FONTE DE ENERGIA E
AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EM
COMBUSTOR EM ESCALA PILOTO.**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

SILVIA LAYARA FLORIANI

Florianópolis, Agosto de 2007.

POTENCIAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS COMO FONTE DE ENERGIA E AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EM COMBUSTOR EM ESCALA PILOTO.

Silvia Layara Floriani

‘Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração em Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.’

Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D.Sc.
Orientadora

Prof. Humberto Jorge José, Dr.rer.nat.
Co-Orientador

Prof. Agenor Furigo Jr., D. Sc.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.
Presidente da Banca

Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, D. Sc.

Eng. Leonardo Paes Rangel, Ph.D.

A Deus,
por me inspirar e iluminar o meu caminho.

Aos meus pais Aidée e Oldoni,
Pela vida, amor, apoio e incentivo para que meus
objetivos sejam sempre alcançados e meus sonhos
realizados.

Aos meus irmãos Pedro e Adriana,
Por estarem sempre presentes e alegres
incentivando e pelos bons momentos sempre que
estamos juntos.

Ao Romero,

Pelo amor, carinho, compreensão, ensinamentos e por
me incentivar compartilhando momentos muito
felizes estando sempre presente.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, proteção e inspiração.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, dedicação, amizade, incentivo, por tudo!!

Ao Romero pelo amor e por estar ao meu lado incentivando com paciência e alegria.

A professora Regina pela oportunidade, orientação, incentivo, pelos conhecimentos transmitidos e por acreditar na realização desta dissertação.

Ao Professor Humberto pela indispensável co-orientação, incentivo e conhecimentos transmitidos, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

À Elaine pela amizade e companheirismo nos estudos, viagens e experimentos.

Ao Engenheiro e professor José Luciano Soares pelo apoio na concretização do trabalho além dos conhecimentos e experiências repassadas.

Aos demais colegas do LEMA pela amizade, alegria e bom convívio durante a realização deste trabalho.

Aos membros da banca pela participação e colaboração com sugestões de melhoria para o trabalho.

À empresa Albrecht Equipamentos Industriais por proporcionar condições necessárias e espaço físico possibilitando a realização de experimentos em sua planta piloto; especialmente à Christine pelo apoio durante os experimentos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

POTENCIAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS COMO FONTE DE ENERGIA E AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS EM COMBUSTOR EM ESCALA PILOTO.

Silvia Layara Floriani

Agosto/2007

Orientadora: Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.

Co-orientador: Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.

Área de Concentração: Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais.

Palavras-chave: biomassa, combustão, poluentes.

RESUMO: Biomassas vêm sendo utilizadas como fonte de energia alternativa no setor industrial. Devido a problemas de disposição de resíduos, o aproveitamento energético se torna economicamente e ambientalmente visado. Este trabalho avalia o potencial energético de resíduos industriais e as emissões gasosas resultantes da combustão de biomassas provenientes do tratamento de efluentes líquidos industriais em uma unidade piloto. A caracterização química indicou conteúdo de material volátil na faixa de 44 – 75%, que representam valores elevados, indicando que esses sólidos podem ser rapidamente queimados. O poder calorífico superior dos sólidos resultou em valores entre 2377kcal/kg e 5664kcal/kg. As rotas de formação de poluentes foram apresentadas neste trabalho, prevendo-se a formação de HCl e a de corrosão devido a formação de névoa ácida. Foram medidos os teores de umidade e material particulado (MP) nos gases de exaustão tendo como resultado teores de MP entre 0,76mg/Nm³ e 1,61mg/Nm³, que são baixos, mostrando uma queima eficiente com teores de umidade entre 6,21% e 15,27%. As emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) foram analisadas qualitativamente, sendo que benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram quantificados nos gases de exaustão. As emissões de CO, CO₂, NO_x, C_xH_y e SO₂ foram medidas sob diferentes condições operacionais e os resultados foram comparados com um modelo baseado em estequiometria das reações de combustão e resultaram em boa concordância somente quando se utilizou baixo excesso de ar, indicando que um modelo de escoamento mais detalhado é necessário para descrever a combustão da biomassa na unidade piloto.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Chemical Engineering.

INDUSTRIAL SOLID WASTES POTENTIAL AS AN ENERGY SOURCE AND GASEOUS EMISSION EVALUATION IN A PILOT SCALE BURNER.

Silvia Layara Floriani

August/2007

Advisor: Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.

Co-advisor: Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.

Area of Concentration: Chemical Reactions Engineering and Materials Development.

Keywords: biomass, combustion, pollutants.

ABSTRACT: Biomass is being used as an alternative energy source in industry. Because of the disposing problems of wastes, the energetic use of them becomes economically and environmentally well seen. This work estimates the energetic potential of industrial wastes and their gaseous emissions resultant from the combustion of biomass, which are from industrial liquid effluent treatment in a pilot unit. The chemical properties have shown that the volatile matter values were between 44 and 75%, which represents high values indicating that these solids can burn rapidly. The higher heating value of the solids ranged between 2377 kcal/kg and 5664 kcal/kg. Routes of formation of pollutants were presented, anticipating the HCl formation and corrosion by the formation of acid fog. Gases moisture and particulate matter (PM) were measured in the exhaust gases resulting in PM values between 0,76 mg/Nm³ and 1,61 mg/Nm³, which are low, showing an effective combustion and the moisture values were between 6,21% and 15,27%. Volatile organic compounds (COV) emissions were qualitatively analyzed, in which benzene, toluene, etilbenzene and xilenes were also quantified in exhaust gases. Gaseous emissions of CO, CO₂, NO_x, C_xH_y and SO₂ were measured under different operational conditions and the results were compared with a model based on stoichiometry of chemical reactions of combustion which resulted in good agreement only when low values of excess of air were used, what indicates that a more detailed flux model would be necessary to describe the biomass combustion in the pilot unit.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	A química da combustão.....	4
2.2	Emissão de poluentes em processos de combustão.....	4
2.2.1	Monóxido de carbono.....	5
2.2.2	Hidrocarbonetos	7
2.2.2.1	Compostos orgânicos voláteis	7
2.2.2.2	Hidrocarbonetos poliaromáticos.....	8
2.2.3	Compostos de nitrogênio.....	17
2.2.3.1	NO térmico	18
2.2.3.2	NO ativo	19
2.2.3.3	NO combustível.....	20
2.2.3.4	N ₂ O.....	20
2.2.3.5	Técnicas de redução da formação de NO _x na fonte.....	20
2.2.4	Material particulado.....	21
2.2.5	Emissão de metais	23
2.2.6	Compostos de cloro	25
2.2.7	Emissão de compostos com enxofre.....	26
2.2.7.1	O problema da corrosão.....	29
2.2.8	Dioxinas e furanos	30
2.2.8.1	Amostragem de gases para análise de dioxinas e furanos.....	32
2.3	Sinterização de cinzas.....	35
2.4	Limites de emissão	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38

3.1	Caracterização dos materiais	38
3.1.1	Análise imediata	38
3.1.2	Análise elementar	39
3.1.3	Análise termogravimétrica	39
3.1.4	Cloretos e fluoretos.....	39
3.1.5	Poder calorífico superior e inferior.....	40
3.1.6	Determinação de presença de metais pesados (LTA).....	40
3.1.7	Determinação da composição química das cinzas (LTA).....	41
3.1.8	Fusibilidade das cinzas (LTA).....	41
3.2	Testes na planta piloto.....	41
3.2.1	Condições de operação do queimador	43
3.3	Análise das emissões gasosas	44
3.3.1	Análises de gases de combustão	44
3.3.2	Análise da umidade dos gases	45
3.3.3	Determinação do teor de material particulado em gases	46
3.3.4	Determinação de compostos orgânicos voláteis.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Caracterização das biomassas	51
4.1.1	Análises Termogravimétricas (TGA)	52
4.2	Previsão de corrosão nos equipamentos por deposição de névoa ácida	59
4.3	Previsão das emissões de HCl nos gases de exaustão	60
4.4	Composição química das cinzas (LTA)	62
4.5	Análise qualitativa por fluorescência de raios-X.....	67
4.6	Análise de metais pesados (LTA)	67
4.7	Análise dos gases de combustão	68
4.8	Teor de umidade e material particulado nos gases	82
4.9	Cálculo de emissões	82

4.10	Determinação de COV por CG-MS.....	84
	CONCLUSÕES.....	90
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo final de biomassa: Consumos setoriais no Brasil. (10^6 tep).....	1
Figura 2: Mecanismo de formação de HPAs via pirólise.....	10
Figura 3: Cartucho para amostragem de HPAs.	13
Figura 4: Ponto de orvalho do SO_3 . Temperatura x Quantidade de enxofre [% massa].	30
Figura 5: (a) Dibenzo-p-dioxina; (b) Dibenzofurano	31
Figura 6: Formação de poluentes.....	32
Figura 7: Esquema da planta piloto.	42
Figura 8: Temperaturas do combustor (início do teste).....	42
Figura 9: Temperaturas do combustor (final do teste).	43
Figura 10: Aparato de amostragem para determinação da umidade dos gases.	45
Figura 11: Aparato de coleta de material particulado nos gases de exaustão.....	46
Figura 12: Cartucho de amostragem para coleta e identificação dos COV.....	48
Figura 13: Bomba de amostragem e cartucho para coleta de COV.....	48
Figura 14: Análise de TGA do LTA.....	53
Figura 15: Análise de TGA do LTM.....	54
Figura 16: Análise de TGA da LTM em atmosfera oxidante.....	54
Figura 17: Análise de TGA da BC.	55
Figura 18: Análise de TGA da BC em atmosfera oxidante.....	56
Figura 19: Análise de TGA da LJ.....	56
Figura 20: Análise de TGA da LTB.	57
Figura 21: Análise de TGA da LF.	57
Figura 22: Cinzas da LTM sinterizadas.....	65
Figura 23: Peso relativo x temperatura, comportamento de fusão das cinzas.	66
Figura 24: Concentração x excesso de ar (LTM 1).	70
Figura 25: Previsão de emissão e dados experimentais (LTM 1).....	70
Figura 26: Concentração de CO x Excesso de ar (LTM 1).	71
Figura 27: Concentração de CO prevista pelo modelo e medida com o excesso de ar (LTM1).	72

Figura 28: Concentração x excesso de ar (LTM 2).	73
Figura 29: Previsão das emissões pelo modelo e dados experimentais (LTM 2).....	73
Figura 30: Concentração de CO x excesso de ar (LTM 2).....	74
Figura 31: Variação da concentração de CO prevista e medida com o excesso de ar (LTM2).....	74
Figura 32: Concentração x excesso de ar (BC).	76
Figura 33: Previsão de emissões pelo modelo e dados experimentais (BC).	76
Figura 34: Concentração de CO x excesso de ar (BC).....	77
Figura 35: Variação da concentração de CO pelo modelo e medida com o excesso de ar (BC).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos HPAs por sua carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (EPA) e periculosidade (ABNT).	9
Tabela 2: Coeficientes de equivalência benzo[a]pireno.	17
Tabela 3: % mássica de S em diferentes combustíveis.	26
Tabela 4: Fatores de toxicidade equivalente.	34
Tabela 5: Limites de emissão de poluentes.	37
Tabela 6: Condições de operação do queimador.	44
Tabela 7: Características de adsorventes.	47
Tabela 8: Composição das diferentes biomassas.	51
Tabela 9: Análises de TGA em atmosfera inerte comparadas com teor de M.V.	58
Tabela 10: Dados de TGA outras biomassas.	59
Tabela 11: Teor de S e ponto de orvalho do SO ₃	60
Tabela 12: Provável emissão de HCl.	61
Tabela 13: Composição química das cinzas da LTA.	63
Tabela 14: Composição e índices das cinzas de diferentes biomassas.	64
Tabela 15: Análise de fusibilidade das cinzas da LTA.	66
Tabela 16: Análise qualitativa por fluorescência de raios-X das cinzas das biomassas.	67
Tabela 17: Metais pesados na biomassa LTA.	68
Tabela 18: Concentrações medidas na combustão da biomassa LTM 1.	69
Tabela 19: Concentrações medidas na combustão da biomassa LTM 2.	72
Tabela 20: Concentrações medidas na combustão da biomassa BC.	75
Tabela 21: Concentrações LTM 1 com referência 7% O ₂ para comparação com a legislação.	79
Tabela 22: Concentrações LTM 2 referência 7% O ₂ para comparação com a legislação.	80
Tabela 23: Concentrações BC referência 7% O ₂ para comparação com a legislação.	81
Tabela 25: Análise de umidade dos gases e teor de material particulado.	82
Tabela 26: Parâmetros calculados.	84
Tabela 27: Dados previstos pelo modelo.	84

Tabela 28: Quantidade de compostos de funções diferentes detectados pelo CG-MS.	85
Tabela 29: Análise quantitativa de BTEX da LTM 1.....	85
Tabela 30: Análise quantitativa de BTEX da LTM 2.....	86
Tabela 31: Análise quantitativa de BTEX da BC.....	88

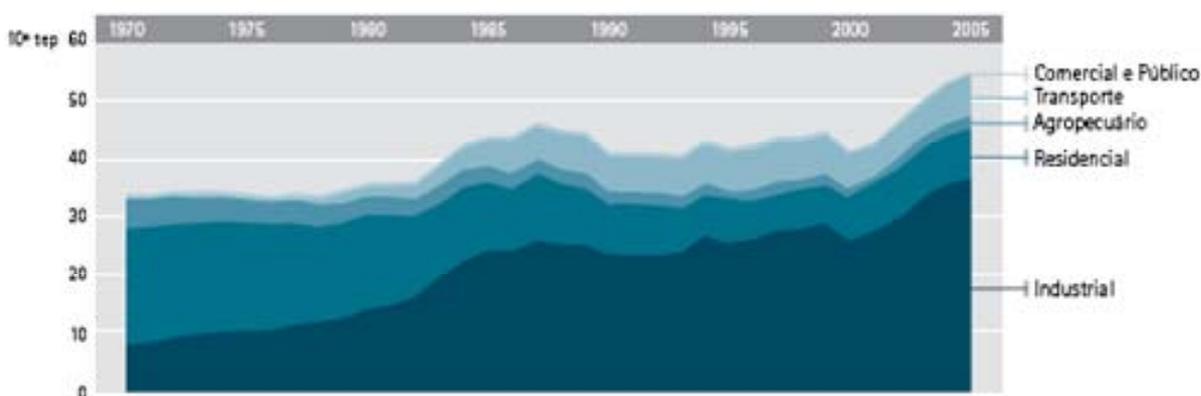
SIMBOLOGIA

λ	Fator de excesso de ar
ABNT	Associação Brasileira de Norma Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Material.</i>
BC	Borra de café
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno
CF	Carbono fixo
CG-MS	Cromatografia gasosa – espectrometria de massa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
CTCmat	Centro de Tecnologia em Materiais
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FID	<i>Flame ionization detector</i>
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos
HPLC	<i>High Performance Liquid Cromatography</i>
IARC	Agência Internacional de Pesquisas em Câncer
ISE	Eletrodo íon-seletivo
IVD	<i>Institute of Process Engineering and Power Plant Technology</i>
LCQar	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LF	Lodo frigorífico + serragem
LJ	Casca de laranja
LTA	Lodo têxtil de tratamento biológico A
LTB	Lodo têxtil de tratamento biológico B
LTM	Lodo têxtil mistura
MM5	<i>Modified method 5</i>
MP	Material particulado
MV	Material volátil

NHPA	Nitro-hidrocarbonetos poliaromáticos
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
PCDD	<i>Polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>
PCDF	<i>Polychlorinated dibenzo-p-furan</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PUF	<i>Polyurethane foam</i>
T _{amb}	Temperatura ambiente
TEQ	Toxicidade equivalente
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{gas}	Temperatura do gás
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

1 INTRODUÇÃO

A biomassa vem sendo utilizada alternativamente como fonte de energia e os principais setores consumidores são o industrial (cerca de 52% do consumo final), o residencial (cerca de 16%) e de transportes, com 12%. O uso industrial de biomassa teve um alto incremento na primeira metade da década de 80, quando o uso de carvão vegetal começou a substituir o óleo combustível e o bagaço de cana começou a ser utilizado na produção de álcool. A Figura 1 mostra o consumo de biomassa como fonte energética nos diferentes setores no Brasil. (BEN, 2006)



*Figura 1: Consumo final de biomassa: Consumos setoriais no Brasil. (10⁶ tep).
(Fonte: BEN, 2006).*

Uma das principais vantagens da utilização de biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos, caldeiras, etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos sócio-ambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise, também sendo comum a co-geração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética.

([http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf))

Embora grande parte da biomassa seja de difícil contabilização, devido ao uso não-comercial, estima-se que possa representar até 14% de todo o consumo mundial de

energia primária. Atualmente, o recurso de maior potencial para geração de energia elétrica no Brasil é o bagaço de cana-de-açúcar.

Do ponto de vista técnico-econômico, os principais entraves ao maior uso da biomassa na geração de energia elétrica são: a baixa eficiência termodinâmica das plantas e os custos relativamente altos de produção e transporte. Porém, além de ambientalmente favorável, o aproveitamento energético e racional da biomassa tende a promover o desenvolvimento de regiões menos favorecidas economicamente, por meio da criação de empregos e de geração de receita, reduzindo o problema do êxodo rural e a dependência externa de energia, em função da sua disponibilidade local.

Industrialmente, muitos resíduos sólidos podem ser classificados como biomassas e a utilização destes como fonte de energia reduz custos com disposição, além de que a sua queima para aproveitamento energético ou simples incineração pode reduzir a emissão de poluentes perigosos que geralmente são emitidos por combustíveis fósseis. Mesmo com tantas vantagens, deve ser levada em conta a composição dos gases de exaustão liberados na atmosfera a partir da combustão da biomassa.

Atualmente, existem opções modernas e diferenciadas no que se trata da utilização da biomassa como fonte energética. Estudos mostram que a co-combustão de biomassa com carvão não somente reduz as emissões causadoras do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , etc) por unidade de energia produzida como pode trazer um impacto positivo na emissão de outros poluentes como SO_2 e NO_x . (Senneca, 2007)

O Protocolo de Kyoto compromete países a alcançar, no período de 2008 a 2012, uma redução de 5,2% na emissão de gases causadores do efeito estufa comparada com níveis de 1990. Uma opção realista a cumprir com as exigências é substituir combustíveis fósseis por combustíveis com baixos teores de carbono, como a biomassa, para produzir energia.

A motivação principal deste trabalho é a utilização de resíduos industriais (biomassa) como fonte energética, que sejam ambientalmente menos nocivos do que os combustíveis fósseis sólidos convencionais e que se enquadrem no contexto de energia renovável.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é a verificação da possibilidade de utilização de determinados resíduos sólidos industriais como fontes de energia correlacionando as emissões de gases de exaustão da combustão destes em unidade piloto com as caracterizações físico-químicas das diferentes biomassas.

Os objetivos específicos são:

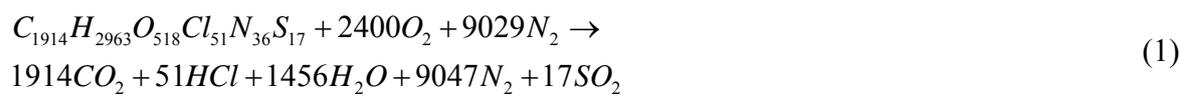
- Avaliar a composição elementar das determinadas biomassas;
- Avaliar a taxa de queima e as temperaturas de perda de massa das biomassas;
- Determinar a composição química das cinzas provenientes da queima da biomassa e previsão de sinterização destas;
- Quantificar as emissões de gases leves provenientes da queima de biomassas e o teor de umidade e de material particulado nos gases de exaustão;
- Predizer a deposição de névoa ácida causada pela combustão de biomassa que contém enxofre e a formação de HCl;
- Identificar a formação e liberação de compostos orgânicos voláteis durante a combustão das biomassas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A química da combustão

Combustão é um processo de oxidação a alta temperatura, onde o oxigênio do ar combina com os elementos contidos nos combustíveis para criar produtos oxidados. Os problemas surgem quando ocorre combustão incompleta, pois além dos produtos de combustão completa como o CO₂, etc., que já são poluentes, podem ocorrer reações entre poluentes ou emissões de contaminantes não combustíveis.

Uma reação de oxidação de biomassa idealizada é mostrada na reação (1) assumindo uma fórmula para resíduos orgânicos (sem cinzas) e usando a estequiometria que assume combustão completa. (Robert *et al.*, 1998)



Todo o processo de utilização térmica de combustíveis sólidos é influenciado pelo tipo de combustível utilizado e suas características físico-químicas. No processo ideal a combustão completa representa uma oxidação da parte orgânica do sólido em CO₂ e H₂O. Essa conversão ocorre em três etapas: secagem do combustível (vaporização da água), pirólise/gaseificação (degradação térmica/devolatilização na ausência ou presença mínima de oxigênio) e oxidação do coque e gases. (Obernberger *et al.*, 2006)

2.2 Emissão de poluentes em processos de combustão

Durante a combustão completa o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio para formar dióxido de carbono e água conforme a reação (2):



Durante a combustão incompleta os seguintes poluentes podem ser formados e lançados ao meio ambiente: monóxido de carbono, hidrocarbonetos, substâncias com odores, fuligem, entre outras. A combustão incompleta acontece por diversos motivos ou falhas na combustão como a insuficiência de ar, mistura insuficiente entre ar e combustível, tempo de reação insuficiente, entre outros.

A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera define o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, as plantas e os materiais.

2.2.1 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás poluente sem cheiro, tóxico e sem cor e é formado na queima incompleta de combustíveis que contém átomos de carbono. O CO é emitido anualmente para a atmosfera por fontes antropogênicas no mundo (motores de veículos, queima de combustíveis fósseis para gerar eletricidade e calor, processos industriais, disposição de resíduos sólidos), sendo que 60% do total são emitidos através da queima de combustíveis fósseis (Davis e Cornwell, 1992).

A oxidação do CO requer uma temperatura de ignição de pelo menos 1263°C para ser queimado e convertido em CO₂. Se a temperatura de combustão e o tempo de residência na chama são insuficientes, ou se há insuficiência de ar, parte do CO é emitida juntamente com os gases de exaustão.

Não há registros nos últimos 30 anos de mudanças significativas da concentração de CO na atmosfera, mesmo tendo as emissões dobradas no mesmo período. (Davis e Cornwell, 1992)

Duas rotas de formação do CO durante a combustão foram postuladas. A primeira ocorre com o ataque primário do oxigênio nos hidrocarbonetos, assim o CO é formado pelo mecanismo apresentado na reação (3). A reação subsequente do CO a CO₂

na reação (4) é lenta e requer alto tempo de residência adequado para a reação se complete. Sendo assim, é possível produzir emissões significativas de CO, mesmo na presença de grandes quantidades de excesso de ar.



Na segunda rota, como o combustível permanece no leito após a reação primária, o oxigênio já se encontra mais esgotado e o dióxido de carbono é reduzido pela reação de Boudouard como mostrado na reação (5).

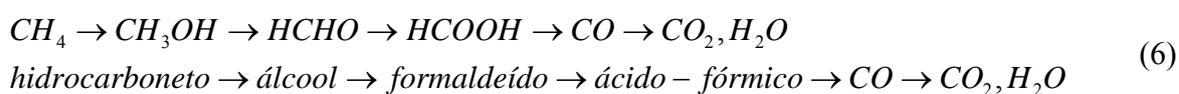


Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard são: a temperatura, a composição da atmosfera gasosa, o tipo de sólido, os componentes das cinzas do sólido, a estrutura química do sólido, estrutura porosa do sólido e as condições experimentais.

Considera-se, de um modo geral, que diferentes regimes de temperatura correspondem diferentes etapas limitantes da reação. Em temperaturas baixas, a velocidade depende da reação química. Então sob condições adequadas de temperatura e concentração de oxigênio, os gases de combustão formados na zona primária contendo alto teor de CO₂ vão se equilibrando conforme entram em contato com combustível ainda não queimado. Como a reação de redução é endotérmica, acontecerá um resfriamento dos gases conforme a reação se procede. Quando a temperatura cai de forma que a taxa de reação se torna desprezível, o processo de equilíbrio cessará e a concentração de CO estagnará. Este fenômeno ocorre quando a temperatura está em cerca de 600-700 °C. (Ndiema *et al.*, 1998)

2.2.2 Hidrocarbonetos

Quando os hidrocarbonetos não são totalmente oxidados durante a combustão, uma variedade de substâncias pode aparecer nos gases de exaustão, como por exemplo: álcoois, aldeídos ou ácidos orgânicos. Os hidrocarbonetos podem ser oxidados a dióxido de carbono e água segundo a oxidação mais ou menos estável no qual é possível emissão de qualquer dos componentes da cadeia de reações (6). (Roberts *et al.*, 1998)



Durante a combustão incompleta ou mistura ar combustível insuficiente na chama, parte do combustível pode ser emitida sem que haja a reação de oxidação juntamente com os gases de exaustão. Se existir insuficiência de ar, pode ainda ocorrer decomposição térmica (pirólise) deste, também englobada na reação de oxidação parcial, formando compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno) e compostos aromáticos policíclicos (HPAs). (Davis e Cornwell, 1992).

A formação de metano durante a combustão de biomassa, como exemplo, depende de inúmeros fatores que incluem desde o combustor em si até a complexidade da química da biomassa, tamanho de partícula e temperatura de decomposição. (Ndiema *et al.*, 1998)

2.2.2.1 Compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COV) ou *volatile organic compounds* (VOC) são vistos como fator contribuinte à formação de ozônio troposférico, um poluente comum que tem sido provado ser um risco a saúde pública. O ozônio na camada troposférica é extremamente reativo e pode afetar o funcionamento dos sistemas respiratório e imunológico de seres humanos.

(http://www.parish-supply.com/volatile_organic_compounds.htm)

Os COV reagem no ar com os óxidos de nitrogênio e a luz solar para formar ozônio. Emissões mais altas de CO e COV podem acontecer principalmente em casos que se efetua um fornecimento de combustível não totalmente controlado e/ou em que há uma mistura pouco eficaz com o ar comburente, originando localmente uma deficiência de oxigênio.

Os hidrocarbonetos aromáticos representam uma fração significativa dos compostos orgânicos voláteis, sendo que os hidrocarbonetos monoaromáticos (como o benzeno) têm sido o principal alvo de análise e prevenção de emissão. O benzeno é considerado carcinogênico e os alquilbenzenos são precursores na formação de ozônio troposférico.

2.2.2.2 Hidrocarbonetos poliaromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou PAHs (*polynuclear aromatic hydrocarbons*) consistem de carbono e hidrogênio na forma de anéis benzênicos fundidos e são cancerígenos aos humanos e tóxicos a vida aquática. Eles fazem parte de um grupo de mais de cem compostos orgânicos e como regra, conforme aumenta o peso molecular dos HPAs, a solubilidade em água desses compostos decresce, a solubilidade em gordura aumenta e o ponto de fusão e ebulição aumentam.

Quando liberados diretamente na atmosfera, os HPAs podem atacar pequenas partículas e serem transportados a distâncias grandes antes de retornarem à terra diretamente ou através de chuvas. Os HPAs estão presentes em baixas concentrações praticamente em toda atmosfera, ocasionalmente podem aparecer em concentrações elevadas como resultado de prolongadas atividades industriais envolvendo combustão.

As emissões de HPAs podem ser geradas através de:

- Emissões individuais: fornalhas, automóveis, fornos, cigarro;
- Emissões industriais: plantas de combustão de carvão ou óleo para produção de energia, incineradores de resíduos, produção de asfalto, fundições de alumínio, produção de carvão, tratamento da madeira, etc;

- Emissões naturais: queimadas, erupções vulcânicas, deterioração da matéria orgânica.

São dezesseis os HPAs prioritários definidos pela USEPA, e estes são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos HPAs por sua carcinogenicidade (IARC), carcinogenicidade e ocorrência (EPA) e periculosidade (ABNT).

HPAs	IARC	EPA	ABNT
Fluoreno	3	P	NM
Fenantreno	3	P	NM
Antraceno	3	P	NM
Metilfenantrenos	3	P	NM
Pireno	3	P	NM
Fluoranteno	3	P	CP
Benzo[a]antraceno	2A	P	CP
Criseno	3	P	CP
Benzo[b]fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[k]fluoranteno	2B	P	NM
Benzo[e]pireno	3	P	NM
Benzo[a]pireno	2A	P	CP
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P	CP
Benzo[g,h,i]pirileno	3	P	NM
Coroneno	3	P	NM

IARC = *International Agency for Research on Cancer*; EPA = *Environment Protection Agency*; ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10.004).

2A = provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais (IARC); 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais (IARC); 3 = não é carcinogênico para humanos (IARC); P = prioritário EPA; CP = confere periculosidade (ABNT); NM = não mencionado (ABNT).

O benzo[a]pireno é um dos HPAs mais fáceis de se detectar em emissões e é utilizado como marcador da presença de outros HPAs carcinogênicos.

A identificação e minimização de HPAs são imperativas nos processos de combustão. Vários estudos estão sendo realizados tendo em vista a caracterização e a redução das emissões desses compostos durante a combustão de diversos resíduos como o de biomassa, lixo doméstico, plásticos e outros materiais poliméricos, e principalmente de lodos municipais (incineradores), porém muito pouco vem sendo estudado no setor industrial. (Chien e Shih, 2006).

Dados sobre fatores de emissão de HPAs são limitados e os que estão disponíveis geralmente são publicados de diversas maneiras o que dificulta a comparação dos dados.

Até hoje, sabe-se que os compostos poliaromáticos e seus derivados são gerados devido à combustão incompleta e pirosíntese de material orgânico (Lee *et al.*, 2003). Em sua maioria, os HPAs são emitidos em forma de material particulado (Durlak *et al.*, 1998). A formação pirolítica de HPAs é bastante complexa e variável dependendo de fatores como a temperatura e pressão. O mecanismo aceito para esta reação envolve a polimerização via radicais livres em várias etapas até a formação de núcleos aromáticos condensados (Figura 2) (Lopes e Andrade, 1996).

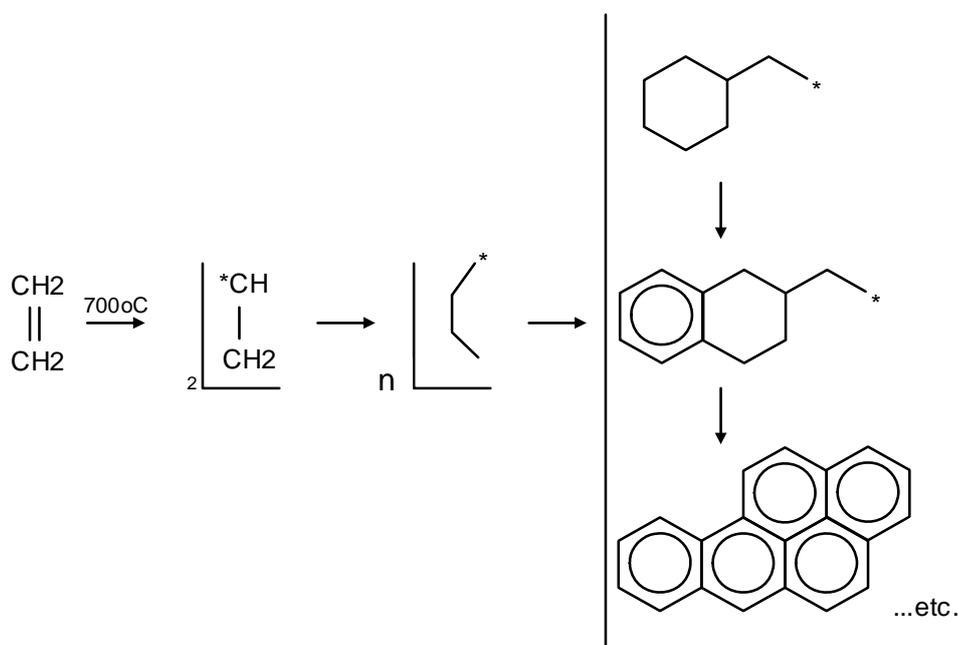


Figura 2: Mecanismo de formação de HPAs via pirólise.

Genericamente as reações que envolvem os HPAs podem ser classificadas como de substituição (um átomo de hidrogênio é substituído por outro elemento ou grupo) ou adição (uma ligação dupla é desfeita) seguida ou não de eliminação (regeneração da ligação dupla). Os produtos destas reações podem sofrer transformações e dar origem a compostos mais complexos.

De acordo com a literatura, a degradação dos HPAs depende de vários parâmetros físicos e químicos tais como composição espectral e intensidade de radiação, composição e características físicas de adsorventes e também presença e concentração de espécies químicas reativas (NO_x , O_3) (Lopes e Andrade, 1996).

Os HPAs, principalmente os mais pesados, são extremamente sensíveis à oxidação e substituição eletrofílica, assim óxidos de nitrogênio e ácido nítrico diluídos podem interagir com os HPAs resultando em reações de adição, substituição ou oxidação. O alto grau de mutagenicidade dos nitroderivados de HPA, aliado à constatação de que muitos deles são amplamente distribuídos no ambiente, resultou em crescente interesse pelas reações entre esses hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio que formam os nitro-HPAs. Os nitro-HPAs (NHPAs) são ainda mais tóxicos e cancerígenos que os HPAs e também são emitidos diretamente por fontes de combustão. (Lopes e Andrade, 1996)

Comportamento e destino dos HPAs no meio ambiente

Os HPAs atingem a água através da precipitação da poeira no ar ou através da lixiviação de partículas contaminadas no solo. Assim, os HPAs dissolvidos na água podem ser absorvidos pelas plantas e voltam ao solo quando a planta morre, se decompõe ou é queimada. Os HPAs também chegam até o meio aquático através de descargas de atividades humanas incluindo: efluentes de esgoto, vazamento de materiais contendo HPAs, como óleo, pavimentação com asfalto, estacionamentos, etc.

No meio ambiente os HPAs são lentamente degradados. Alguns podem também ser acumulados nos tecidos de organismos marinhos. Altas concentrações podem ocorrer nos organismos quando expostos em baixas concentrações a longo prazo no meio ambiente.

Elevadas concentrações em sedimentos vêm causando problemas no fígado e tumor em peixes além de efeitos negativos na reprodução destes. (*Danish Environmental Protection Agency, 2002*)

Condições de processo e operação para formação de HPAs

A formação e emissão de HPAs varia com o sistema de combustão. Muitos estudos mostram que nas altas temperaturas da zona de combustão produz-se espécies reativas dos compostos voláteis no qual conseqüentemente produzem HPAs e dioxinas durante o processo de resfriamento. Assim pode ser deduzido que, predições do modelo de equilíbrio dos gases são fortemente dependentes da concentração de oxigênio e da temperatura escolhida. (Chagger *et al.*, 1998) A vazão de alimentação no sistema também tem influência na emissão dos HPAs. (Wang *et al.*, 2002)

O tipo e o tamanho de queimador escolhido são influenciados pelo tipo e propriedades de resíduo a ser queimado, como o poder calorífico, heterogeneidade, umidade, etc. Quando o resíduo a ser queimado é perigoso, algumas quantidades devem ser determinadas antes da combustão ou incineração, como teores de cloro, flúor, enxofre e metais pesados.

Industrialmente, com uma taxa de queima de centenas de quilogramas por hora, a combustão apresenta produtos mais estáveis e o controle do processo é eficiente, assim, como resultado, é liberada uma menor quantidade de HPAs do que em queimadores em escala pequena. Para um mesmo tipo de planta industrial as emissões de HPAs não são iguais devido a diversos fatores, como o combustível utilizado e as condições de operação (Yang *et al.*, 1998).

A utilização de biocombustíveis normalmente resulta em maiores emissões de HPAs. Isso é relacionado ao alto teor de material volátil nesses combustíveis, no qual geralmente promove uma combustão incompleta. Em países em desenvolvimento, o maior uso de biocombustíveis se encontra na área rural onde os queimadores, geralmente fornos, operam numa eficiência baixa de 8-12% (Oanh *et al.*, 1999).

Amostragem de gases de exaustão e análise de HPAs

Muitos estudos vêm sendo realizados e averiguados na área de amostragem e análise de HPAs provenientes de processos de combustão.

O método 429 da *Califórnia Environmental Protection Agency*, foi instituído para a determinação de emissões de HPAs de fontes fixas. Outro método, para amostragem de HPAs, é o MM5 (*modified method 5*) da USEPA, que é muito semelhante ao 429 e mais utilizado atualmente no mundo.

Em ambos os métodos os HPAs contidos no material particulado e em fase gasosa são extraídos isocineticamente da fonte e coletados por adsorção em resina XAD-2, em *impingers*, ou em outro aparato formado por filtro e sonda. Somente a quantidade total de HPAs pode ser determinada por este método. A Figura 3 mostra o cartucho para amostragem de pequenos volumes de gases de exaustão, contendo duas camadas de espuma de poliuretano (PUF) separadas por uma camada de resina XAD-2 servindo de adsorvente de HPAs em estado gasoso. Todo o aparato é fornecido pela Supelco® da empresa Sigma-Aldrich Co.



Figura 3: Cartucho para amostragem de HPAs.

Muitos trabalhos vêm desenvolvendo metodologias e adaptações nos métodos de amostragem e análise.

Chien e Shih, 2006, utilizaram para a amostragem, filtros de fibra de vidro em série com a resina XAD-2. Para proceder a análise, os filtros e a XAD-2 foram submetidos à extração em *Soxhlet* com cloreto de metileno durante 24h. O extrato foi concentrado a 1mL e a concentração dos 16 HPAs prioritários denominados pela USEPA foram determinadas por CG-MS. Os autores utilizaram a coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm), sendo as condições de cromatografia de 290 °C no injetor, e temperatura inicial do forno de 70 °C por 1min e após com uma taxa de 4,3 °C/s até uma temperatura final de 280 °C por 15 min. Na análise dos autores, a combustão de *displays* de cristal líquido emitiu significativamente maior concentração de HPAs que a combustão de lodo biológico. Tanto para a combustão do *display* como a combustão de biomassa, o naftaleno foi observado como maior constituinte nas emissões de HPAs.

Martinis *et al.*, 2002, quantificaram os HPAs contido no material particulado presente no ar na região de São Paulo, utilizando método semelhante ao utilizado por Chien e Shih, 2006, porém só analisaram a fração sólida. Foi identificado que o HPA mais abundante era o benzofluoranteno, seguido pelo pireno.

Dallarosa *et al.*, 2005, verificaram a presença de HPAs em particulados no ar ambiente de Porto Alegre. Para a amostragem, utilizaram filtros de fibra de quartzo e para análise os filtros foram submetidos à extração em *Soxhlet* durante 18h utilizando como solvente diclorometano e dimetilsulfóxido. A coluna do CG foi a mesma utilizada por Chien e Shih, 2006, e as condições do forno foram de variação de temperatura de 60-300°C numa taxa de 6 °C/min, mantendo 300 °C por 20 min. Para quantificação, utilizaram um detector de massas.

Outros autores como Abrantes, *et al.*, 2004, também amostraram HPAs utilizando a resina XAD-2 nas mesmas condições que Dallarosa *et al.*, 2005. Porém os autores sugerem que a análise seja feita em HPLC. A determinação era para ar ambiente levando em consideração as emissões a partir de veículos movidos a diesel que chegaram a emitir 8,948-55,239 mg/L de HPAs por litro de diesel utilizado. O naftaleno também foi encontrado em maior concentração que outros HPAs e a soma dos teores de naftaleno, fenantreno e fluoranteno representou 87% dos HPAs emitidos.

Corrêa e Arbilla, 2006, estudaram emissões provenientes de motores a diesel e sugerem que a emissão de HPAs a partir do diesel é referente a moléculas não queimadas de combustível, pirosíntese e modificações estruturais durante a combustão. No trabalho, os autores utilizaram filtros de teflon® para coleta de particulados e resina XAD-2 em série para reter os HPAs na fase gasosa. Para a quantificação, utilizou-se além do cromatógrafo gasoso com detector de massas, o detector de ionização de chama, e usando a coluna DB-1 (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm). A extração neste caso, antecedendo a análise em CG, ocorreu em banho ultrassônico com diclorometano conforme metodologia 3550B USEPA, 1996. Neste estudo, verificou-se que o naftaleno, fluoreno e fenantreno representaram 2/3 do total de HPAs emitidos durante a combustão em motores a diesel.

Algumas investigações vêm sendo realizadas mundialmente em processos que envolvem queima de biomassa. Kakareka, e Kukharchyk, 2003, coletaram amostras de particulados e gases de exaustão de um forno caseiro utilizando filtro de fibra de vidro para fase sólida e espuma de poliuretano (PUF – *polyurethane foam*) como adsorvente sólido da fase gasosa de HPAs. A amostragem foi de pequenos volumes e para a determinação da concentração dos HPAs foi utilizado um CG-MS. A maior concentração foi a do fenantreno no material particulado no qual representou até 55% dos HPAs em fase sólida. Na fase vapor, o naftaleno representou 88% dos HPAs. Os autores verificaram também que ocorreu um aumento na emissão de HPAs quando a temperatura de combustão era maior. Siegman e Satter, 1996, mostraram que a concentração de HPAs contida nos fumos de um forno de cozinha foi maior que a medida em um escritório onde 96 cigarros foram consumidos em 6 h.

Em se tratando de processos industriais, Yang, *et al.*, 1998, verificaram que a emissão de HPAs é maior em sistemas que utilizam óleo pesado como combustível. Também verificaram que a maioria das emissões eram de HPAs com moléculas de 4 e 5 anéis benzênicos.

Lee, *et al.*, 2003, investigaram as emissões de HPAs em incineradores hospitalares e sua influência na atmosfera. Para amostragem, utilizaram a norma MM5-USEPA. As amostras de particulados e as adsorvidas foram extraídas em *Soxhlet* por 24 h. Li, *et al.*, 2003, analisaram a emissão de HPAs em fornos caseiros e utilizaram o mesmo

aparato de amostragem que Lee, *et al.*, 2003. A análise individual dos HPAs mostrou que em todos os fornos amostrados, o naftaleno apresentou maior concentração quando somadas as frações de HPAs contidas nos particulados e na fase gasosa.

Wang, *et al.*, 2002, estudaram um método para redução de HPAs em processos de incineração de lodos biológicos. O aparato de amostragem utilizado foi de acordo com o MM5-USEPA. Os autores concluíram que a queima do lodo biológico em fornalhas ou combustores como co-combustível, não só reduziu o consumo de combustível fóssil como reduziu as emissões de HPAs em até 17%. Outros autores que estudaram a emissão de HPAs em sistemas de incineração de resíduos (Li, *et al.*, 1995) e verificaram que mais de 87% dos HPAs se encontram na fase gasosa e o restante se encontra no material particulado emitido e nas cinzas, e que a presença de HPAs no combustível contribui significativamente durante emissão em processos de combustão. Jenkins, *et al.*, 1996, estudaram a influência das condições de combustão de biomassa na emissão de poluentes. Foi verificado que a emissão de HPAs diminui conforme aumenta a eficiência de combustão e aumenta conforme aumenta a emissão de material particulado.

Para atender requisitos de legislação, os HPAs são convertidos para concentrações em equivalentes de benzo[a]pireno pela equação (7).

$$Equivalente(BaP) = \left(\sum_1^n C_{HPA} \cdot coeficiente \right) \quad (7)$$

Onde: $Equivalente(BaP)$ = concentração equivalente em benzo[a]pireno;

C_{HPA} = concentração de cada HPA;

coeficiente = coeficiente de equivalência.

Alguns coeficientes de equivalência de HPAs em benzo[a]pireno estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Coeficientes de equivalência benzo[a]pireno.

HPA	Coeficiente de equivalência
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Antraceno	0,0005
Benzo[a]antraceno	0,005
Benzo[b]fluoranteno	0,1
Benzo[k]fluoranteno	0,05
Benzo[ghi]perileno	0,01
Benzo[a]pireno	1
Criseno	0,03
Dibenz[a,h]antraceno	1,1
Fluoranteno	0,05
Fluoreno	0,0005
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,1
Fenantreno	0,0005
Pireno	0,001

2.2.3 Compostos de nitrogênio

A atmosfera apresenta naturalmente vários tipos de compostos de nitrogênio, dentre os quais se destacam: N₂O (óxido nitroso), NO (monóxido de nitrogênio), NO₂ (dióxido de nitrogênio), NH₃ (gás amoníaco), sais de NO₃, NO₂ e NH₄ (amônia) (Lora, 2000). O nitrogênio e o oxigênio estão abundantemente presentes na atmosfera e em temperaturas superiores a 1300°C eles reagem segundo a reação (8):



Quando o gás de combustão é rapidamente resfriado após a saída dos gases da chaminé a reação cessa e é formado o N_2O , pois na atmosfera o NO reage com o N_2 e vem a formar o N_2O conforme a reação (9):



Na troposfera o N_2O é decomposto ao reagir com o ozônio troposférico formando o NO_2 e o NO_3 , de acordo com a reação mostrada na reação (10) (Rahman *et al.*, 2000):



2.2.3.1 NO térmico

O NO térmico forma-se da reação de nitrogênio atmosférico com o oxigênio a altas temperaturas. A temperatura elevada ($>1200^\circ\text{C}$) faz com que as moléculas de oxigênio, normalmente estáveis, se dissociem em átomos reativos. Estes por sua vez atacam moléculas de nitrogênio, que de outra forma também seriam estáveis.

A velocidade de formação do NO é muito menor do que a velocidade da maioria das reações de combustão e, portanto, a maior parte do NO é formado após a conclusão da chama. (Miller e Bowman, 1989)

O mecanismo de formação do NO térmico foi proposto por Zeldovich em 1946. A concentração de átomos de oxigênio disponíveis depois ou durante a combustão é responsável pela formação deste tipo de NO. Em temperaturas superiores a 1200°C a concentração de O aumenta consideravelmente como resultado da dissociação do O_2 . Conseqüentemente a velocidade de formação do NO também aumenta. As reações (11) e (12) mostram as reações de formação do NO térmico.



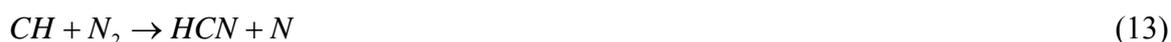
A quantidade de NO térmico formada é influenciada pelos seguintes fatores (Miller e Bowman, 1989):

- A razão ar/combustível na zona de reação: as emissões de NO geralmente diminuem com o decréscimo dessa razão;
- Temperatura na zona de reação: a reação é dependente da alta temperatura, e a dissociação do O₂ também, portanto, quanto maior a temperatura, maior a formação de NO;
- O tempo de residência dos gases na zona de reação numa temperatura máxima, ou a velocidade da mistura depois da reação com os gases mais frios da reação: quanto menor o tempo de residência, menor a formação de NO.

2.2.3.2 NO ativo

O termo NO ativo vem do inglês *prompt NO* e foi usado pela primeira vez por Fenimore, 1971 para designar o NO formado na frente da chama, ou seja, na região da chama, próximo a parte luminosa, onde ocorre grande parte das reações de combustão. A formação do NO ativo, segundo Fenimore, dá-se através de um mecanismo através do qual NO é gerado a partir do nitrogênio molecular em reações com radicais hidrocarbônicos e a existência dele é limitada ao estágio inicial da chama. (Vergnhanini Filho e Ushima, 1995)

Nas áreas da chama em que tem pouco oxigênio, o NO pode ser formado via radicais do próprio combustível, como o $\dot{C}H$ com o nitrogênio molecular, então o NO é chamado de ativo (reações (13), (14), (15), (16) e (17)).



Onde: R= resíduo orgânico

2.2.3.3 NO combustível

A quantidade de nitrogênio do combustível convertida a NO é fortemente dependente da estequiometria da chama, quanto maior for o excesso de ar, maior será a conversão, e somente levemente dependente da temperatura. Em condições de temperatura relativamente baixa, NO combustível é a fonte dominante; aumentando a temperatura, a concentração de NO térmico aumenta até passar a ser a fonte dominante. Entretanto, durante a combustão somente parte do nitrogênio do combustível é transformado em NO. Quanto menor a ligação do nitrogênio no combustível, maior a velocidade de formação do NO.

2.2.3.4 N₂O

N₂O é um dos gases causadores do efeito estufa. Ele é responsável pela destruição do ozônio na atmosfera. Quando existe um aumento de temperatura no processo de combustão, as emissões de NO_x aumentam e a do N₂O diminui.

A co-combustão de carvão com biomassa pode reduzir as emissões tanto de N₂O como de NO_x. (Shen *et al.*, 2003) Esses estudos mostram que a emissão de N₂O diminui conforme aumenta a quantidade de biomassa na co-combustão. A redução desses dois poluentes pode ter várias explicações, uma delas é a possibilidade de que uma quantidade maior de voláteis irão consumir grande parte do oxigênio na área de formação do N₂O e do NO_x.

2.2.3.5 Técnicas de redução da formação de NO_x na fonte

A formação de NO_x pode ser reduzida pelo uso de combustíveis com baixo teor de nitrogênio e através de técnicas de modificação da combustão.

Combustão com baixo excesso de ar

Esta técnica diminui a formação de NO_x , tanto o térmico como o combustível. Alguns experimentos mostram que a redução do excesso de ar ao mínimo, menor valor sem emissão de CO e fuligem pela chaminé, pode causar reduções de 17 a 38% no teor de NO_x . (Magrini *et al.*, 2005)

Combustão estagiada

A combustão estagiada se baseia na operação de uma zona de combustão primária rica em combustível, portanto com pouca disponibilidade de O_2 e baixa temperatura de pico, seguida pela injeção de ar secundário para completar a queima do combustível.

Na zona primária ocorre a liberação das espécies nitrogenadas do combustível. Sendo esta zona rica em combustível, a formação do NO térmico é inibida, assim como a formação do NO combustível à medida que nessas condições irão predominar as reações de decomposição do NO.

Recirculação interna ou externa dos gases de combustão

A recirculação dos gases para a zona de combustão reduz a formação de NO à medida que diminui a temperatura de pico da chama e dilui o oxigênio em excesso.

Como o método reduz basicamente o NO térmico, sua aplicação é verificada com maior incidência em chamas de gás natural ou combustível com baixo teor de nitrogênio (Vergnhanini Filho e Ushima, 1995).

2.2.4 Material particulado

Material particulado (MP) é qualquer substância, à exceção da água pura, que existe como líquido ou sólido na atmosfera e que tem dimensões microscópicas ou

submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares (Lora, 2000). Oitenta por cento do MP é fuligem. O material particulado representa partículas finas que geralmente são sílica, óxidos de alumínio, outros óxidos metálicos e ocasionalmente alguns metais tóxicos. Se as partículas são muito grandes, estas caem no solo pela força da gravidade e em proporções pequenas flutuam no ar e podem ser inaladas por seres vivos.

Quando as chaminés emitem fumaça, é visível a presença de particulados nos gases de exaustão. As partículas finas combinadas com o gás de arraste (gases de exaustão), também são chamadas de aerossóis.

Uma grande porcentagem de particulados no ar tem sua origem em processos de combustão dependendo dos seguintes fatores: tipo de combustível, tipo de preparação do combustível e condições de combustão (temperatura da chama, mistura, oxigênio etc.).

Fuligem

A fuligem consiste num aglomerado de carbono elementar e, em parte de hidrocarbonetos. As substâncias que podem ocasionar a formação de fuligem são acetilenos e poliacetilenos, ou ainda compostos aromáticos e hidrocarbonetos poliaromáticos.

A formação de fuligem é favorecida pela ausência de oxigênio na base da chama, por mistura insuficiente de ar/combustível e por temperaturas muito altas nesta fase. A formação depende não somente das condições de queima, mas também do combustível utilizado.

São partículas aproximadamente esféricas e de diâmetro médio na faixa de 200 a 400 Å, basicamente de carbono e hidrogênio na proporção molar de 9:1.

A emissão de fuligem é indesejável tanto do ponto de vista ambiental como da conservação de energia; inclusive parte dessas emissões pode ser de hidrocarbonetos poliaromáticos. Por outro lado, partículas de fuligem são a principal causa da luminosidade das chamas e sua formação é promovida quando se quer maximizar a transferência de calor por radiação da chama para as paredes da câmara de combustão, pois ao contrário de gases como CO₂ e H₂O que só emitem radiação em determinados comprimentos de onda,

fuligem emite e absorve ao longo de toda a faixa espectral, inclusive na região visível. (Magrini, *et al.*, 2005)

A emissão de fuligem é função basicamente da quantidade e da distribuição granulométrica das partículas que atingem a frente da chama e das condições locais. Assim, o processo tende a não emitir fuligem, caso esta atinja o topo da chama em pequena quantidade, tenha diâmetro reduzido, encontre temperatura e teor de O₂ relativamente altos e permaneça nessa região por um tempo suficiente para sua oxidação completa.

Técnica de redução das emissões de material particulado (MP)

Existem, basicamente, três alternativas para a redução das emissões de MP: precipitador eletrostático, bateria de ciclones e lavador de gases.

A vantagem principal do precipitador eletrostático é a baixa perda de carga introduzida no escoamento e baixo custo operacional, tendo ainda como vantagem adicional o fato do material coletado se apresentar seco, e, portanto, de fácil disposição ou reaproveitamento. Tem como desvantagem o alto valor de investimento.

A vantagem principal de uma bateria de ciclones é o baixo valor de investimento, tendo como maior desvantagem a alta perda de carga introduzida no escoamento dos gases. Esta alternativa também tem a vantagem de descarregar o material coletado seco.

O lavador de gases tem como característica o baixo custo fixo e alto custo operacional, uma vez que implica na implantação de sistema para tratamento do efluente líquido gerado.

2.2.5 Emissão de metais

Muitos resíduos contêm metais pesados em sua composição, os quais em processos de combustão podem ser transformados em espécies diferentes ou não e assim emitidos. Metais com alta pressão de vapor, como Hg e Se, podem ser emitidos na forma de vapor; outros metais com baixa pressão de vapor podem ser emitidos ao meio ambiente

em forma de partículas. Uma vez emitidos, metais na forma gasosa ou em partículas são depositados na atmosfera e durante esse processo eles podem mudar o seu tamanho e a sua composição, e serem depositados no solo através de precipitação ou pela própria condensação. A poluição ambiental nas últimas décadas tem levado a um aumento na concentração de metais pesados nos biocombustíveis. (Oberberger *et al.*, 2006)

O modo com que o metal entra na forma gasosa depende:

- Da forma com que o elemento entra no combustor;
- Temperatura;
- Composição do gás formado.

O metal pode reagir com matéria mineral, como silicatos, para formar compostos estáveis que por sua vez não vaporizam. O metal também pode sofrer transformação física e ser capturado por partículas de cinzas. Sob resfriamento, um metal vaporizado pode condensar na superfície de partículas já existentes ou de forma homogênea por nucleação.

Em sistemas de combustão, a maioria dos metais encontrados em resíduos não são tóxicos, como o ferro e o alumínio, porém pode existir uma fração de metais perigosos como o chumbo, mercúrio, cádmio, cromo, arsênio, berílio, níquel, vanádio, zinco entre outros.

A emissão de metais na atmosfera também depende da taxa de alimentação e da concentração de cada metal encontrado no combustível.

Com exceção do mercúrio a maioria das emissões de metais nas fontes fixas é em forma de material particulado. (Roberts *et al.*, 1998)

Como o maior objetivo de operar um queimador é fazer com que os produtos da combustão incompleta alcancem a combustão completa, os metais pesados e seus compostos devem ser convertidos a outros compostos se recombinando na câmara de combustão. (Wey *et al.*, 2001)

2.2.6 Compostos de cloro

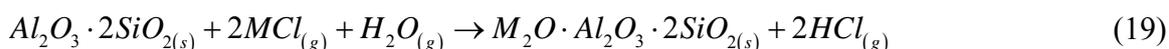
Durante a combustão o cloro contido no combustível em sua grande maioria forma HCl e Cl₂. A integração do cloro nas cinzas depende principalmente da concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como de Si, no qual reagem com o cloro.

Wey *et al.*, 2001, verificaram que compostos clorados determinam a formação e emissão de HCl durante a combustão. Segundo os autores, a presença de cloretos orgânicos no combustível é mais preocupante do que a presença de cloretos inorgânicos visto que os íons cloretos se combinam com o hidrogênio rapidamente em temperaturas altas. Na presença de NaCl, a formação de HCl depende da quantidade de água do combustível, pois a afinidade do Na com o hidrogênio é maior que a afinidade com o Cl⁻.

A presença de cloretos também influencia a formação de SO₂, sendo que a concentração deste decresce, em altas temperaturas, na presença de cloretos inorgânicos, entretanto a presença de cloretos orgânicos não ocasiona mudanças significativas. (Wey *et al.*, 2001)

HCl é termodinamicamente estável e deve ser removido, pois em grandes quantidades causa tanto corrosão de equipamentos como problemas respiratórios nos seres vivos expostos. Os principais efeitos do cloro são o potencial corrosivo dos sais clorados e HCl nas partes metálicas do equipamento, a emissão de HCl em forma de particulados (KCl, NaCl, ZnCl₂, PbCl₂) e sua influência na formação de dioxinas e furanos. (Oberberger *et al.*, 2006)

Reações entre cloretos alcalinos e alumino-silicatos podem formar HCl de acordo com o mecanismo apresentado por Scandrett e Clift, 1984, representado nas reações (18) e (19).



Onde M: Na ou K.

Cálculos termodinâmicos mostram que a reação (19) é menos favorecida em temperaturas altas. (Scandrett e Clift, 1984)

2.2.7 Emissão de compostos com enxofre

A atmosfera contém enxofre sob diversas formas, entre elas é possível citar: COS (carbonil sulfeto), CS₂ (sulfeto de carbono), H₂S (sulfeto de hidrogênio), SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₄ (sulfatos). (Lora, 2000)

O SO₂ é um gás incolor com odor irritante e é altamente solúvel em água (10,5g/100 mL a 20 °C). O sulfeto de hidrogênio (H₂S) tem odor desagradável e é altamente tóxico. Este é altamente instável e transforma-se rapidamente em SO₂ na atmosfera (Lora, 2000). A Tabela 3 mostra a quantidade de enxofre existente em diferentes combustíveis.

Tabela 3: % mássica de S em diferentes combustíveis.

(Davis e Cornwell, 1992).

Combustível	% massa
Gás natural	0,0005-0,02
Gás liquefeito (C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀)	Nada detectado
Gasolina	0,001-0,06
Diesel	Maior que 1,0
Óleo pesado	0,7- >2,0
Madeira pura	Nada detectado
Casca de madeira	<0,15
Carvão mineral	0,5-2,0 0,8-1,0
Coque	0,6-1,0
Linhito	1,0-2,0

Os óxidos de enxofre (SO_x) podem ter origem primária ou secundária. No caso do SO_2 a origem é primária e é diretamente proporcional ao conteúdo de enxofre no combustível, de acordo com a reação (20) (Davis e Cornwell, 1992).



A reação do enxofre com o oxigênio é quase 100% eficiente, isso quer dizer que a cada 1 grama de enxofre no combustível, 1,9 gramas de SO_2 são formados.

Através de uma fotoexcitação ocorrida na atmosfera (oxidação fotoquímica), o SO_2 sofre transformação conforme reação (21) (Davis e Cornwell, 1992):



O $*SO_2$ reage com o oxigênio na atmosfera, formando trióxido de enxofre e oxigênio livre conforme reação (22):



Em contato com a umidade, o SO_3 , que é muito higroscópico, é facilmente convertido a ácido sulfúrico, que é o causador da chuva ácida e da corrosão nos equipamentos, como mostra a reação (23).

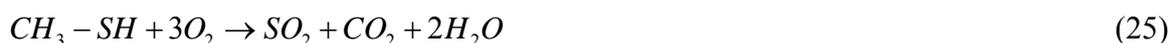


A reação do dióxido de enxofre com a molécula de água origina o H_2SO_3 (ácido sulfuroso), também responsável pela corrosão dos equipamentos e tubulação, como mostra a reação (24):

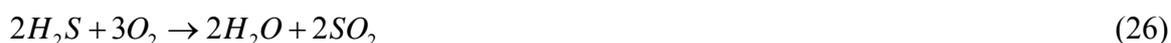


Em combustíveis que o carbono aparece somente em forma de hidrocarbonetos, os compostos com enxofre aparecem geralmente em forma de mercaptanas.

Se todo o enxofre contido no combustível é queimado completamente, então somente dióxido de enxofre é formado de acordo com a reação (25):



Durante a combustão incompleta, o enxofre elementar ou H₂S podem ser formados, dependendo da temperatura, sob condições redutoras dos combustíveis contendo enxofre como mostram as reações (26) a (29).



Parte do SO₂ emitido pode ser oxidado a SO₃ e quando combinado com vapor de água, o ácido sulfúrico é formado em forma de aerossol.

Não existem formas de se inibir a formação de SO₂ e SO₃, se o que se deseja é uma combustão completa. O que pode ser feito é variar a taxa de conversão de SO₂ em SO₃, mas, como na atmosfera, praticamente todo o SO₂ e SO₃ formado se converte em ácido sulfúrico, em termos de poluição ambiental esta possibilidade é de pequena importância.

Existem quatro formas possíveis de se reduzir a emissão de SO_x:

- Uso de combustíveis com baixo teor de enxofre;
- Dessulfurização dos combustíveis;
- Remoção de SO_x durante a combustão: óxidos de metais alcalinos terrosos são adicionados ao leito e estes absorvem o enxofre;

- Remoção dos óxidos de enxofre dos gases de combustão antes de serem enviados à atmosfera.

2.2.7.1 O problema da corrosão

O enxofre contido no combustível forma principalmente SO_2 , SO_3 e sulfatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Por causa do resfriamento subsequente à combustão, os SO_x formam sulfatos e condensam nas superfícies metálicas no qual entram em contato ou formam partículas de cinzas finas, assim a importância do S não é somente quanto à emissão de SO_2 , mas o seu potencial corrosivo. (Oberberger *et al.*, 2006)

Quando o dióxido de enxofre (SO_2) passa por superfícies mais frias como, por exemplo, as paredes metálicas na exaustão, deve ser garantido uma temperatura de superfície acima do ponto de orvalho da água, o que evita a formação de H_2SO_4 que é o grande causador de corrosão.

Assim como a formação de gases de trióxido de enxofre (SO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) é preocupante, pesquisas mostram que ocorre apenas uma pequena condensação quando a temperatura é o ponto de orvalho ácido (SO_3). De fato a máxima condensação não ocorre até que a temperatura não seja menor que o ponto de orvalho ácido em 27-38°C. Menos de 2% do dióxido de enxofre nos gases de exaustão são convertidos em trióxido de enxofre, assim é evidente que quantidades mínimas de ácido sulfúrico irão condensar nas superfícies aquecidas a temperaturas de ponto de orvalho ácido. (<http://www.kentube.com>)

É possível calcular o ponto de orvalho ácido tendo o teor de enxofre no combustível. A Figura 4 mostra o gráfico do ponto de orvalho ácido levando em consideração a temperatura de exaustão e a quantidade de enxofre contida no combustível (% em massa).

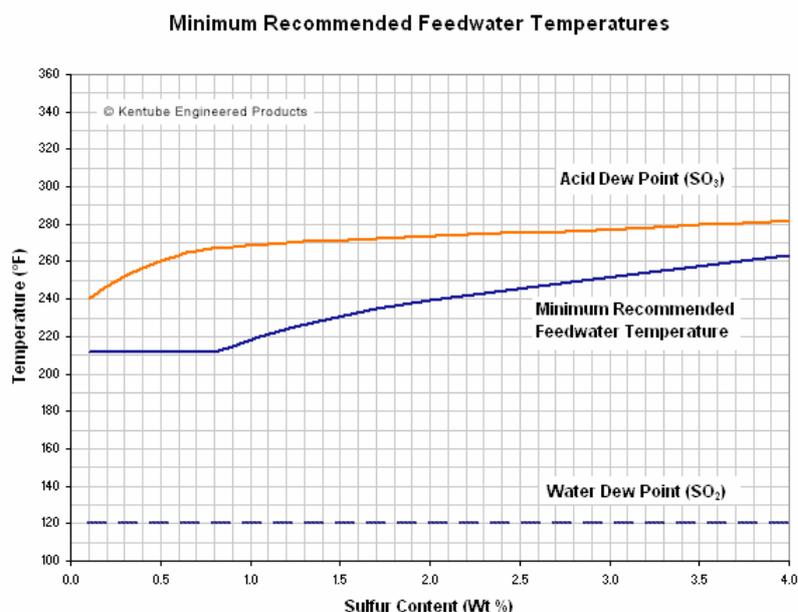


Figura 4: Ponto de orvalho do SO₃. Temperatura x Quantidade de enxofre [% massa].

(Fonte: <http://www.kentube.com>)

2.2.8 Dioxinas e furanos

Dioxinas fazem parte dos compostos mais tóxicos conhecidos até hoje. Relatórios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos confirmam que a exposição a qualquer nível de concentração de dioxinas pode causar câncer, problemas reprodutivos e de regulação de hormônios. (USEPA, 1999)

Dioxinas e furanos, PCDDs (*Polychlorinated dibenzo-p-dioxin*) e PCDFs (*Polychlorinated dibenzo-p-furan*), são compostos com composição química muito similar. Cada composto é formado por dois anéis benzênicos interconectados por átomos de oxigênio.

A Figura 5 mostra a estrutura química das dioxinas e furanos nos quais os números mostram onde ligações com o cloro ocorrem aleatoriamente em posição e em número, diferenciando-se em toxicidade.

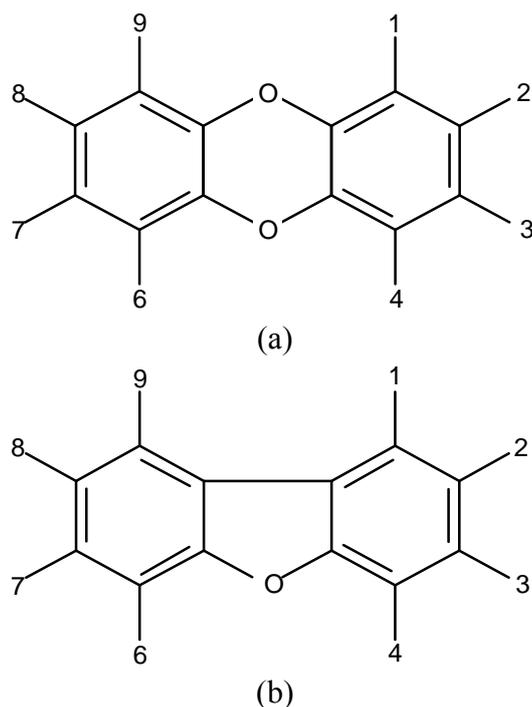


Figura 5: (a) Dibenzo-*p*-dioxina; (b) Dibenzofurano

As dioxinas pertencem a uma família de compostos de 75 congêneres e os furanos fazem parte de uma família de 135 compostos. As dioxinas e os furanos são encontrados em pequenas quantidades em gases de exaustão. Estes são extremamente difíceis de detectar e quantificar.

Todos os PCDDs e PCDFs são substâncias orgânicos com alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor. São caracterizados por terem solubilidade em água extremamente baixa e têm tendência de serem adsorvidos na superfície do material particulado.

Uma hipótese de formação desses compostos é em qualquer situação onde cloro, carbono, hidrogênio e oxigênio coexistam.

É amplamente aceito que o mecanismo de formação de dioxinas e furanos nos gases de exaustão é a síntese *denovo* (carbono, cloro e hidrogênio nas cinzas leves reagem na presença de oxigênio para formar compostos aromáticos clorados). A síntese *denovo* é conhecida pela formação das dioxinas onde os gases que são resfriados a 250 – 450°C e o carbono do material orgânico reagem formando novos compostos orgânicos. Esta reação ocorre essencialmente num processo de oxidação parcial e cloração parcial de um carbono matriz. A quantidade de dioxinas formadas durante a síntese *denovo* é diretamente proporcional ao tempo de reação. (Davis e Cornwell, 1992)

A formação desses compostos pode ser minimizada com uma boa combustão dos precursores, além de condições de operação do combustor adequadas. Um fator importante a ser observado é o resfriamento dos gases de exaustão.

A Figura 6 mostra um caminho para a formação de dioxinas e furanos.

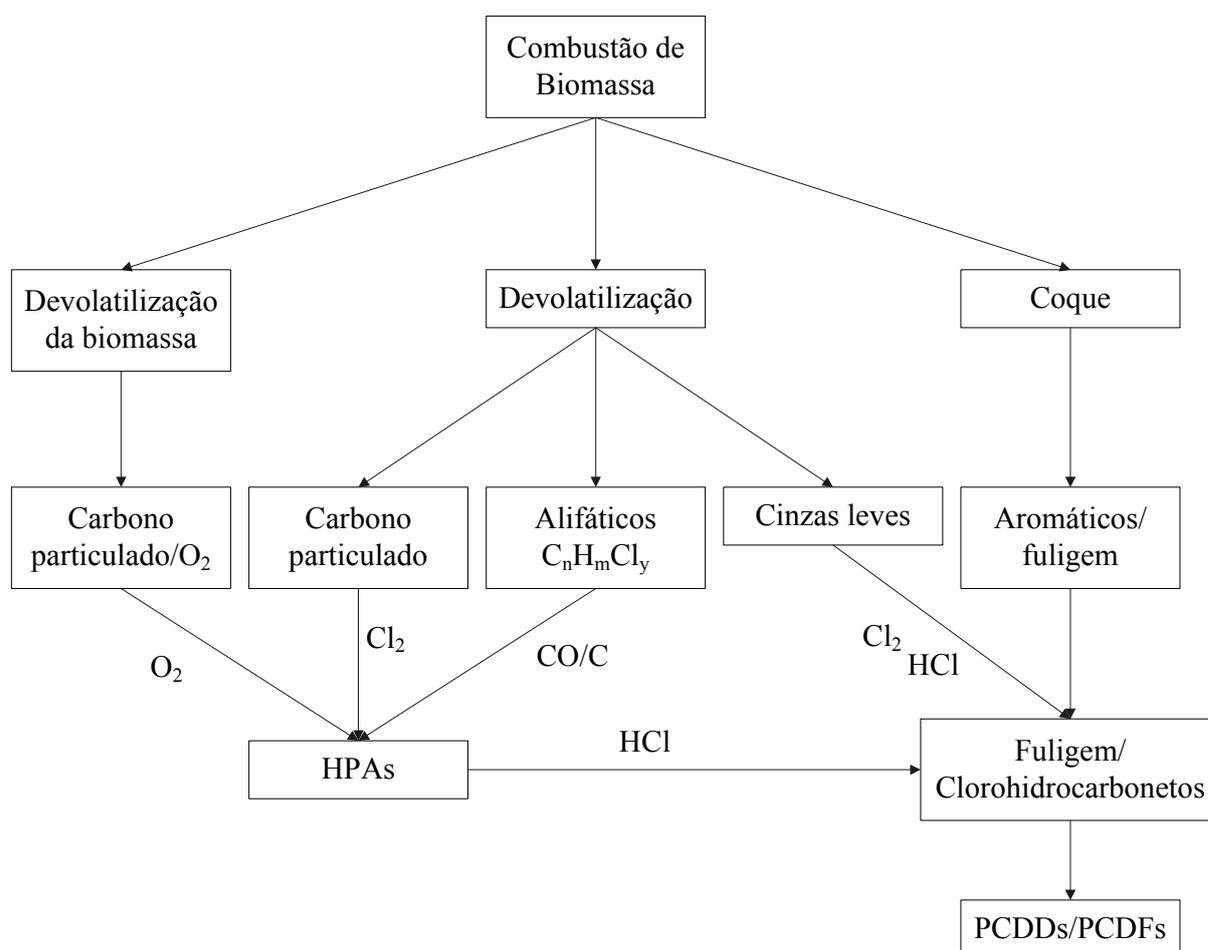


Figura 6: Formação de poluentes.

(Chagger et al., 1998)

2.2.8.1 Amostragem de gases para análise de dioxinas e furanos

Pfeiffer et al., 2000 procederam a amostragem de dioxinas e furanos seguindo um método de condensação. O condensado era coletado num tubo seguido por duas unidades de absorção operadas em paralelo, consistindo de dois *impingers* (borbulhadores) preenchidos com etoxietanol. A umidade foi separada por uma torre de secagem. O volume

amostrado foi determinado utilizando-se um gasômetro. Toda a amostragem foi realizada isocineticamente.

Para análise das dioxinas, as soluções foram filtradas com papel filtro e este submetido a uma extração em *Soxhlet* durante 8 horas com tolueno. Após a concentração em rotaevaporador, a amostra foi misturada a 3 mL de n-heptano, transferida a um *vial* (tubo) de 5 mL e 2 mL de H₂SO₄ foi adicionado. A mistura foi tratada por 20 min a 70 °C. A fase do n-heptano foi coletada e o solvente foi removido gentilmente por corrente de N₂.

A análise de cada dioxina foi realizada num cromatógrafo a gás de alta resolução acoplado com espectrômetro de massas. Esse método de amostragem e análise se baseia no método 23 da USEPA que é amplamente utilizado.

Nem todos os congêneres de dioxinas e furanos apresentam efeitos tóxicos. A sua toxicidade depende da existência, em simultâneo, de átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Encontram-se nestas condições 7 congêneres de dioxinas e 10 de furanos. Deve-se salientar que entre estas 17 espécies ocorrem graus de toxicidade diferentes. Para facilitar a interpretação dos resultados analíticos, e com a finalidade de agregar os possíveis efeitos toxicológicos dessas misturas de congêneres, desenvolveram-se fatores de toxicidade equivalente (TEQ). Os TEQs comparam a toxicidade de cada congênere relativamente ao de maior toxicidade: o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Ao TCDD foi atribuído um TEQ de 1. A toxicidade global de uma amostra é estimada pela multiplicação da concentração de cada congênere pelo correspondente valor de TEQ. Deste modo, qualquer resultado analítico de dioxinas e furanos pode ser apresentado de duas formas distintas:

- em concentração mássica real, em ng/m³;
- em concentração equivalente a TCDD, em ng I-TEQ/m³.

Salienta-se que ambos os modos de representação são de grande interesse. Ao representar a quantidade de dioxinas e furanos em massa real identificam-se os compostos presentes numa amostra, enquanto que a representação em TEQs é adequada para avaliar e comparar a toxicidade de várias amostras. Poderá haver amostras com níveis em TEQ

semelhantes, mas que apresentam concentrações em massa muito distintas, dado que o padrão de distribuição de congêneres é diferente. Como exemplo limite pode apresentar-se o exemplo de duas amostras com 1 ng TEQ/m³: a primeira amostra conterá unicamente 1 ng/m³ de TCDD (TEQ=1), enquanto que a outra amostra seria composta por 1000 ng/m³ de octoclorodibenzo-p-dioxina (TEQ = 0,001). O conhecimento do padrão de distribuição dos vários congêneres permite assim, averiguar qual a origem das dioxinas e furanos e, identificar a potencial fonte emissora. A Resolução 316/2002 do CONAMA apresenta os fatores de toxicidade equivalente relacionados na Tabela 4.

Tabela 4: Fatores de toxicidade equivalente.

Dioxinas	TEQ
mono-, di-, e tri-CDDs (mono-, di- e tri-cloro-dibenzo-p-dioxinas)	0
2,3,7,8 - TCDD (tetracloro-dibenzo-p-dioxina)	1
outros TCDDs (tetracloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,7,8 - PeCDD (pentacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,5
outros PeCDDs (pentacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,4,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
outros HxCDDs (hexacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD (heptacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,01
outros HpCDDs (heptacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,001
Furanos	TEQ
Mono-, di-, tri-CDFs (mono-, di- e tri-cloros-dibenzofuranos)	0
2,3,7,8 - TCDF (tetracloro-dibenzofurano)	0,1
outros TCDFs (tetracloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,05
2,3,4,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,5

outros PeCDDs (pentacloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,4,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
outros HxCDDs (hexacloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01
outros HpCDFs (heptacloros-dibenzofuranos)	0
OCDF (octacloro-dibenzofurano)	0,001

2.3 Sinterização de cinzas

A tendência de sinterização das cinzas de um combustível é um importante fator a considerar tendo em vista o dano que pode ser ocasionado no combustor ou fornalha. (Skrifvars *et al.*, 1998) Os efeitos negativos da sinterização das cinzas são: a obstrução do contato ar-combustível devido à formação de aglomerados e a formação de depósitos em trocadores e calor reduzindo a capacidade de troca térmica e dificultando a limpeza dos mesmos. (Llorente e García, 2005)

A sinterização das cinzas pode acontecer em pelo menos três formas diferentes: através da presença de uma fase líquida, através de processos de sinterização de fase sólida, e através de reações químicas. Um derretimento menos viscoso acontece quando misturas de sais alcalinos e alcalino-terrosos estão presentes nas cinzas. O derretimento mais viscoso ocorre quando sílica se faz presente nas cinzas. A fusão de silicatos é ainda mais preocupante por sua capacidade de formar fases vítreas. (Skrifvars *et al.*, 1998)

Para evitar o problema deve-se observar a temperatura de início da sinterização para ajuste dos parâmetros de combustão e definição da operação.

2.4 Limites de emissão

Para se ter um padrão de emissão e licença de operação, as concentrações de poluentes devem ser comparadas com limites exigidos por órgãos especializados permanecendo dentro da faixa exigida.

No Brasil a resolução 316/2002 do CONAMA dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, ou seja, para processos com temperatura acima de 800 °C. A EPA 40 CFR parte 60 estabelece limites de emissão de poluentes em sistemas de combustão em fontes fixas. Na Alemanha, a legislação que estabelece esses limites é a 17.BImSchV, porém são limites de emissão por tempo de operação da fonte fixa. A Dinamarca possui uma regulamentação em se tratando de emissão por processos de combustão instituída por sua agência de proteção ambiental (*Danish Environmental Protection Agency*). Esses limites de emissão estão relacionados na Tabela 5.

Tabela 5: Limites de emissão de poluentes.

Parâmetro	CONAMA 316/2002 (7%O ₂)	EPA 40 CFR part 60 (7%O ₂)	17.BlmSchV 30min (11%O ₂)	17.BlmSchV 24h (11%O ₂)	Danish environmental protection agency (11%O ₂)
CO [mg/Nm ³]	124,94	157ppmv	100	50	-
Compostos clorados expressos em HCl [mg/Nm ³]	80	62	60	10	100
Compostos fluorados expressos em HF[mg/Nm ³]	5	-	4	1	5
NO _x [mg/Nm ³]	570*	388ppmv	400	200	400*
SO ₂ [mg/Nm ³]	280	20ppmv	200	50	400
Dioxinas e furanos [ng-TEQ /Nm ³]	0,5	0,41	-	-	0,1
HPAs	--	-	-	-	0,005mg de equivalentes em Benzo[a]pireno/Nm ³
Material particulado [mg/Nm ³]	70	70	30	10	0,01
Compostos orgânicos expressos e COT [mg/Nm ³]	-	-	20	10	-
Pb [mg/Nm ³]	7	0,04	0,5	0,5	1,0
Hg [mg/Nm ³]	0,028	0,47	0,05	0,03	0,1

* Expresso em termos de NO₂.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos industriais utilizados neste trabalho foram caracterizados química e fisicamente: lodo têxtil de tratamento biológico A (LTA), lodo têxtil mistura (LTM), borra de café (BC), casca de laranja (LJ), lodo têxtil de tratamento biológico B (LTB) e lodo frigorífico misturado com serragem (LF). O LTM era composto de 65% de lodo de tratamento biológico, 28% de resíduo de malhadeira e 7% de resíduo de fiação.

Todas as análises de caracterização química e física da LTA foram realizadas no *Institute of Process Engineering and Power Plant Technology* (IVD) na Universidade de *Stuttgart* - Alemanha. As demais biomassas foram caracterizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente - LEMA (análise imediata) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA da UFSC, Central de Análises do Departamento de Química da UFSC (análise elementar, cloretos, fluoretos, PCI/PCS, TGA) e no Centro de Tecnologia em Materiais – **CTCmat** na cidade de Criciúma-SC (fluorescência de raios-X). A determinação dos COV foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade do Ar (LCQar) no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

Para a análise de emissões, o ponto de amostragem estava localizado após a passagem dos gases de combustão por um separador de finos (ciclone).

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada seguindo a norma ABNT NBR-8112 que trata da análise imediata para carvão vegetal. A umidade foi determinada a 105 °C em estufa durante 2 h. A matéria volátil foi realizada em mufla a 900 °C durante 7 min e a determinação do teor de cinzas foi feita variando-se a temperatura de 550 °C até 850 °C

em atmosfera de O₂. Os teores foram determinados gravimetricamente e o carbono fixo foi calculado por diferença.

3.1.2 Análise elementar

Os resultados da análise elementar foram obtidos utilizando-se a metodologia ASTM 3176, num analisador de CHNS modelo E-1110, *Carlo Erba*. A análise determina os teores de C, N, H, S. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura.

Para a análise, foi utilizado o equipamento *Shimadzu TGA-50*. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10,0 °C/min a partir da temperatura ambiente até 900 °C numa atmosfera de nitrogênio. Atmosfera oxidante também foi utilizada para as biomassas LTM e BC a um fluxo de 50,0 mL/min.

3.1.4 Cloretos e fluoretos

Para a determinação de cloretos e fluoretos nas amostras de biomassa foi utilizada técnica potenciométrica utilizando-se eletrodos de íon seletivo. A potenciometria é uma técnica eletroanalítica com a qual se pode medir concentrações de espécies eletroativas. Um eletrodo íon-seletivo (ISE) produz um potencial que é relacionado à concentração de um analito. O ISE mais comum é o eletrodo de pH que contém uma fina membrana de vidro que responde à concentração de H⁺ em uma solução. ISEs para outros íons tem uma membrana apropriada que é sensível ao íon de interesse, mas não é sensível a íons interferentes. Por exemplo, um cristal de LaF₃ pode funcionar como uma membrana de eletrodo para íons de fluoreto.

Para a determinação de cloretos e fluoretos nas amostras de biomassa foi utilizada técnica potenciométrica utilizando-se eletrodos de íon seletivo.

3.1.5 Poder calorífico superior e inferior

Para a determinação do poder calorífico foram feitas três pastilhas de aproximadamente um grama, presas a um fio de metal, colocadas em uma bomba calorimétrica, modelo 210, da marca *Ika Werk*, em atmosfera rica em oxigênio e, posteriormente, aquecidas devido a uma descarga elétrica provocada no fio, que consequentemente queima a amostra.

3.1.6 Determinação de presença de metais pesados (LTA)

A determinação de metais pesados contidos na LTA foi realizada segundo a norma DIN 22022 partes 3-5.

Por espectrometria de absorção atômica, misturas de ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno foram utilizadas provocando uma chama para evaporar a solução e tornar a amostra em seus respectivos átomos. Quando a luz de uma lâmpada catódica (selecionada baseada no elemento a ser analisado) passa através da nuvem de átomos, os átomos de interesse absorveram a luz da lâmpada.

A absorção foi medida por um detector e foi utilizada para calcular a concentração do elemento contido na amostra. O uso de uma chama limitou a temperatura de excitação alcançada por uma amostra num máximo de aproximadamente 2600 °C.

Compostos de metais alcalinos, por exemplo, e muitos metais pesados como chumbo ou cádmio e metais de transição como manganês ou níquel são atomizados com boa eficiência. Entretanto, existe um grande número de elementos refratários como vanádio (V), zircônio (Zr), Molibdênio (Mo) e Boro (B) na qual não atuam muito bem com o recurso de chama, pois a temperatura máxima alcançada não é suficiente para atomizar compostos destes elementos.

3.1.7 Determinação da composição química das cinzas (LTA)

Foi utilizada a norma DIN51729 – 10 para determinar a composição química das cinzas da biomassa LTA.

3.1.8 Fusibilidade das cinzas (LTA)

Foi utilizado um método do laboratório IVD adaptando metodologias DIN e ASTM.

A preparação das cinzas foi feita a 550-600 °C. As amostras de cinzas foram aquecidas em atmosfera de CO₂ com taxa de aquecimento de 10 K/min de 700 °C até 1500 °C. Através de uma janela de controle na fornalha, as amostras juntamente com a temperatura durante o aquecimento foram gravadas com uma câmera de vídeo para poderem ser analisadas após o término do aquecimento. A altura da amostra foi medida a cada diferença de 20 K até que a amostra ficou totalmente fundida. O resultado foi colocado em um gráfico da altura da amostra pela temperatura.

3.2 Testes na planta piloto

Os testes na planta piloto foram realizados na empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A. localizada na cidade de Joinville - SC a qual possui uma planta piloto de secagem e queima de materiais. A Figura 7 mostra o esquema da planta piloto de queima de resíduos.

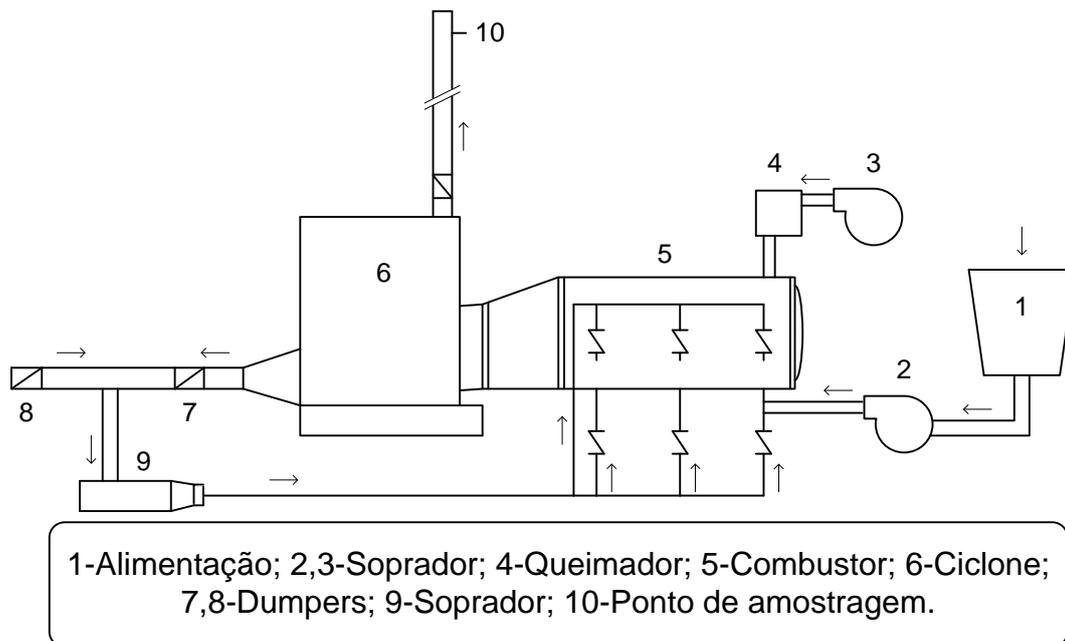


Figura 7: Esquema da planta piloto.

A Figura 8 mostra as medidas de temperatura do combustor a partir do início da combustão até atingir o regime permanente de operação e a Figura 9 mostra a continuação da curva de queima até o final do teste de combustão.

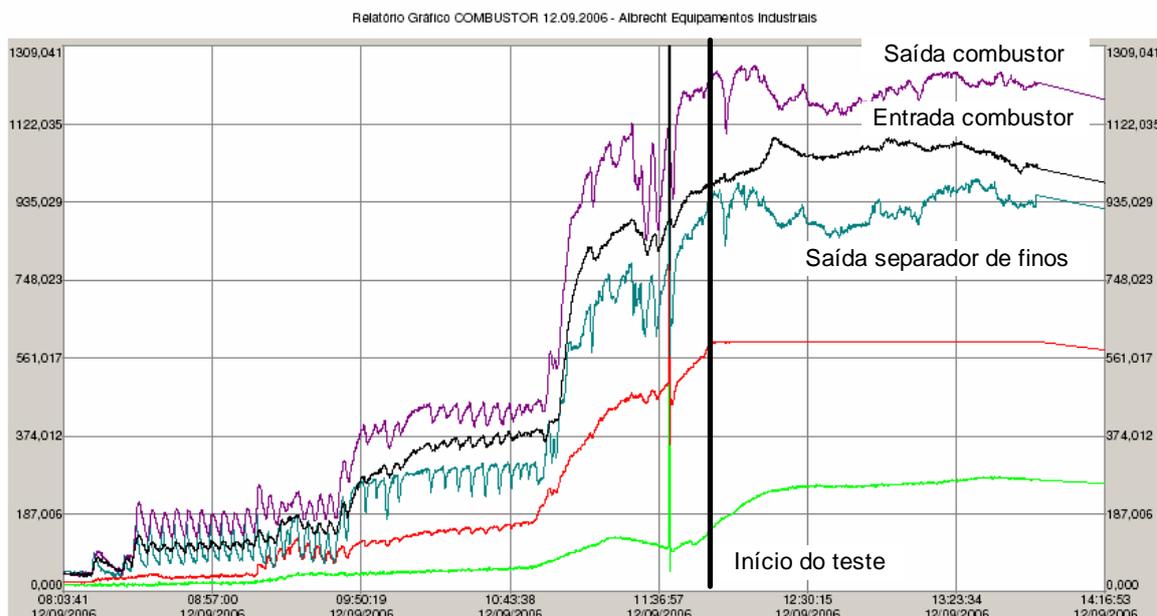


Figura 8: Temperaturas do combustor (início do teste).

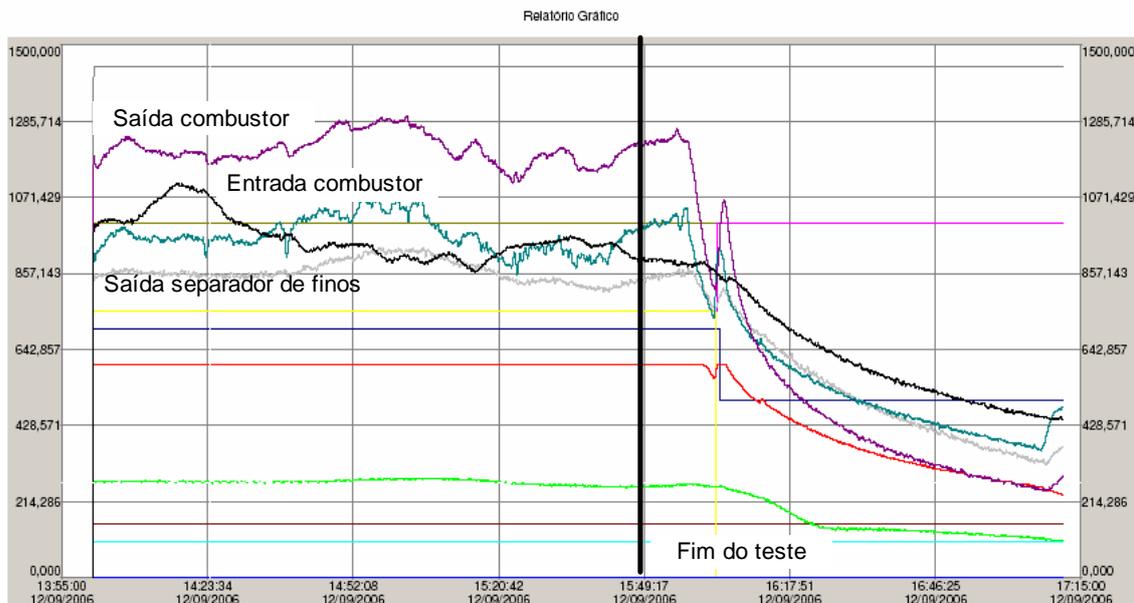


Figura 9: Temperaturas do combustor (final do teste).

Toda a amostragem ocorreu quando o combustor operava em regime permanente de queima. Todos os testes tiveram duração de pelo menos 3 horas em regime permanente médio.

3.2.1 Condições de operação do queimador

Foram realizados três testes na planta piloto: dois testes utilizando a biomassa LTM como combustível e um teste utilizando a BC. As condições do queimador foram ajustadas visando a menor emissão de poluentes possível.

A Tabela 6 mostra as condições de operação do queimador nos testes de combustão. No primeiro e no segundo teste foi queimada a biomassa LTM, assim sendo, as denominações LTM 1 e LTM 2 são referentes aos testes 1 e 2 de queima para a mesma biomassa.

Tabela 6: Condições de operação do queimador.

	LTM 1	LTM 2	BC
Temp. do combustor [°C]	1228±50	1200±50	1219±50
Temp. no separador de finos [°C]	935±50	855±50	855±50
Recirculação de gases [%]	25	50	50
Vazão mássica de combustível [kg/h]	100	95	85
Vazão de gases na exaustão [m ³ /h]	930	N.A.	N.A.

N.A.: Não analisado.

Cada teste de queima na planta piloto apresentou particularidades para cada tipo de combustível. Os parâmetros de recirculação dos gases e vazão mássica de combustível eram facilmente ajustáveis, levando em conta a necessidade de uma queima o mais regular possível e tendo em vista a menor emissão de poluentes para a atmosfera.

Os diferentes testes de queima utilizando o mesmo combustível (LTM 1 e LTM 2) diferenciam-se pelos parâmetros de recirculação dos gases e vazão de alimentação de combustível no combustor.

3.3 Análise das emissões gasosas

3.3.1 Análises de gases de combustão

As amostras foram coletadas utilizando-se um analisador de gases de combustão e fuligem modelo *Greenline MK2, Eurotron*, a partir da imersão de uma sonda nos pontos de amostragem. O analisador de gases, operando de forma contínua, baseia-se em um grupo de células eletroquímicas, para análise de CO, SO₂, NO, NO₂, e O₂, e peristor para C_xH_y. O CO₂ é calculado com base em combustível previamente definido, e no excesso de ar.

Os resultados foram comparados com um modelo baseado em estequiometria e termodinâmica das reações de combustão apresentado no Apêndice I. (Ribeiro, 2002)

3.3.2 Análise da umidade dos gases

A umidade dos gases de exaustão foi determinada isocineticamente utilizando-se o método 4 USEPA. (USEPA-Method 4, 2000)

Uma amostra de gás foi extraída a taxa constante da fonte estacionária, a umidade foi determinada gravimetricamente sendo que a parte condensável é condensada e a não condensável é absorvida em sílica-gel.

O sistema de amostragem é composto por uma sonda inserida no orifício de amostragem; por um filtro de fibra de vidro para retenção de particulados (mantido a 120°C), conectado a um sistema de 4 *impingers* em série, sendo os que 2 primeiros continham volume conhecido de água destilada, o terceiro permaneceu vazio e o último continha sílica-gel, todos imersos em um banho de gelo a aproximadamente zero grau para garantir a condensação de vapor. Todos os *impingers*, tanto o vazio quanto os contendo água e sílica, foram pesados em balança analítica antes e depois da amostragem para determinação do teor de umidade gravimetricamente. Após o sistema de *impingers* um rotâmetro, para controle da vazão de amostragem, seguido por uma bomba de vácuo estavam conectados em série.

A amostragem teve duração suficiente para que o volume total coletado fosse de no mínimo 0,5 Nm³. Para isso foi ajustada uma vazão de 8 L/min durante 1 h.

O aparato experimental está apresentado na Figura 10.



Figura 10: Aparato de amostragem para determinação da umidade dos gases.

3.3.3 Determinação do teor de material particulado em gases

Para a determinação do teor de material particulado (MP) foi utilizado o método 5 USEPA. (USEPA-Method 5, 2000)

O MP foi coletado isocineticamente da fonte estacionária em um microfiltro de fibra de vidro, modelo GF-4 da marca *Macherey-Nagel* mantido a 120 °C para garantir a ausência de umidade. O peso do filtro foi determinado antes e depois da amostragem para a determinação gravimétrica do teor de MP. O volume de gás coletado foi medido para cálculo da concentração de material particulado. O aparato experimental é composto por uma sonda inserida no ponto de amostragem, seguido de um suporte e filtro de fibra de vidro. O suporte foi conectado ao sistema de determinação de umidade nos gases apresentado no item 3.3.2 e os parâmetros de amostragem foram os mesmos.

O aparato experimental está apresentado na Figura 11.



Figura 11: Aparato de coleta de material particulado nos gases de exaustão.

3.3.4 Determinação de compostos orgânicos voláteis

Para a análise de COV em gases de exaustão utilizou-se um aparato de adsorção de gases e o adsorvente deve ser adequado para garantir a presença do composto que

deseja-se analisar. A Tabela 7 mostra características do adsorvente utilizado para coleta de COV.

Tabela 7: Características de adsorventes.

(Fonte: TO-17/USEPA, 1997)

Adsorvente	Analito/ Faixa de volatilidade	Temperatura Máx. [°C]	Área superficial [m²/g]	Exemplo de analitos
Carbotrap®	(n-C4) n-C5 até n-C14	400	100	Ampla faixa de COVs, cetonas, álcoois e aldeídos.

Para análise de COV em gases de exaustão, foi amostrado pequenos volumes, já que é previsto a emissão de concentrações maiores que as encontradas no ar ambiente. Para a determinação de compostos orgânicos voláteis foi utilizado o método TO-17 (USEPA, 1997). O método se resume em amostrar um volume conhecido de ar num cartucho contendo adsorvente para coletar COV seguido por dessorção térmica e análise por CG-MS.

Apesar de o método ser para amostragem de ar ambiente, é possível, com alguns ajustes utilizá-lo para amostragem de gases de exaustão. As vantagens do método são:

- Tamanho do aparato de amostragem reduzido, o que facilita o transporte para o local de amostragem;
- Disponibilidade de vários adsorventes compatíveis com os COV desejados, inclusive os polares;
- Facilidade de acesso a sistemas de dessorção térmica acoplados em sistemas analíticos.

O condicionamento de um cartucho serve para eliminar os interferentes que possam dificultar o processo de análise. Este segue as etapas de selagem do cartucho em uma corrente de gás inerte, purga com ar na temperatura ambiente e aquecimento a temperatura maior do que a usada no processo de análise.

Antes de serem utilizados, os cartuchos de amostragem contendo o adsorvente foram condicionados sendo submetidos a uma temperatura de 350 °C com fluxo de hélio puro a pelo menos 50 mL/min por 30 min.

Para a amostragem em si, utilizou-se um cartucho de aço inoxidável da marca *Perkin Elmer*. Esses cartuchos são específicos para uso em equipamento de dessorção térmica automática acoplados a um cromatógrafo gasoso. A Figura 12 mostra um esquema do cartucho de amostragem.

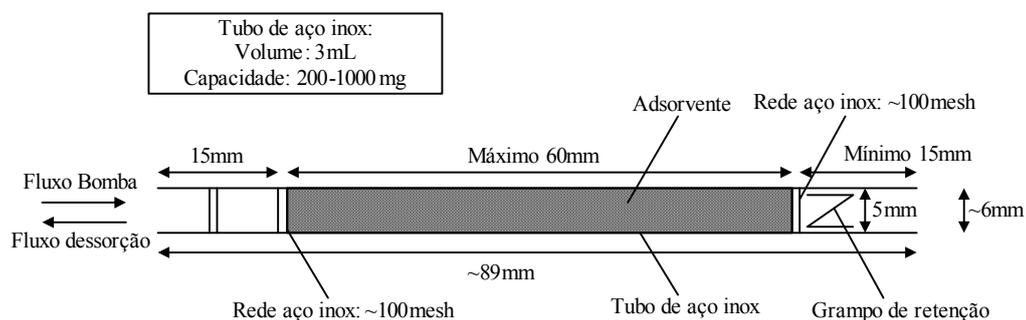


Figura 12: Cartucho de amostragem para coleta e identificação dos COV.

A Figura 13 mostra o aparato de coleta (bomba de amostragem e cartucho) de gases para análise de COV.



Figura 13: Bomba de amostragem e cartucho para coleta de COV.

A coleta dos gases é realizada através de um bombeamento, por uma bomba de amostragem de ar, modelo 224-PCXR8 da marca SKC Inc. Todos os cartuchos foram preenchidos com uma mesma massa de carvão ativado *CarbotrapTM* (20-40 *mesh*) fornecido pela Supelco. O *CarbotrapTM* apresenta área superficial específica de 100 m²/g e suporta uma temperatura de até 400 °C; podendo ser usado para amostrar ampla faixa de COV incluindo cetonas, álcoois e aldeídos.

Para garantir o volume correto em cada cartucho e evitar saturação, todas as amostragens tiveram as vazões calibradas levando em conta diferenças de empacotamento do material adsorvente utilizando-se um calibrador eletrônico de vazão modelo DCL-M da marca *DryCal*®. Foi utilizada vazão de amostragem de aproximadamente 100 mL/min e volumes entre 2 e 4 L.

Os volumes de gases de exaustão foram coletados, no ponto de amostragem descrito anteriormente, utilizando-se uma serpentina para a condensação da umidade e resfriamento dos gases a aproximadamente 80 °C já que estes estavam a uma temperatura superior ao especificado temperatura máxima para o adsorvente. Assim, foi garantida a adsorção dos COV sem que a temperatura os desorvesse.

Depois de amostrados, os cartuchos foram mantidos em temperatura ≤ 4 °C até o momento de quantificação.

O método visa identificar dos COV por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (CG-MS).

Para início do procedimento de análise, os cartuchos foram desorvidos por sistema de desorção térmica automática (DTA) da marca *Perkin Elmer*, modelo TurboMatrix, acoplado no CG-MS da marca *Perkin Elmer*, modelo *Autosystem XL*. Para separação em CG utilizou-se uma coluna cromatográfica capilar apolar *Ciola 5-MS* (5% fenil-metilpolisiloxano) e uma coluna *Elite-WAX* da marca *Perkin Elmer* conectadas em série, ambas com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo e 0,25 µm de espessura de filme. O forno do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 30 °C mantida por 10 min; aquecimento a uma taxa de 6 °C/min até atingir 95 °C e aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 180 °C.

Após separação pelo CG, os compostos foram detectados e identificados no espectrômetro de massas também da marca *Perkin Elmer*, modelo *Turbo Mass*. Os parâmetros utilizados para detecção dos compostos foram: *mass range* (m/z): 30-300 (varredura completa dos compostos); tempo de aquisição: 30 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das biomassas

Num processo de combustão a composição do combustível é essencial em se tratando de avaliação de queima e, especialmente, de emissões gasosas. A Tabela 8 apresenta os resultados de caracterização das biomassas LTM, BC, LJ, LTA, LTB e LF.

Tabela 8: Composição das diferentes biomassas.

B.S.	LTA*	LTM	BC	LJ*	LTB*	LF*
Análise Elementar						
C [% massa]	21,70	36,14	55,56	43,45	25,38	45,02
H [%massa]	4,80	5,54	7,50	6,87	3,83	6,42
N [%massa]	5,40	1,56	2,36	1,37	4,17	3,30
S [%massa]	1,40	1,14	0,15	0,14	2,44	0,48
O [%massa]	15,98	34,34	26,64	32,18	33,41	14,81
Cloretos e Fluoretos						
Cl [%massa]	0,62	0,43	0,21	0,007	2,53	0,10
F [%massa]	N.A.	0,013	0,0006	0,0003	<L.D.	<L.D.
Análise Imediata						
Cinzas [%massa]	37,50	8,24	4,24	4,32	16,41	4,32
Umidade [%massa]	12,60	12,61	3,34	11,66	11,83	25,85
MV [%massa]	44,10	68,23	71,53	75,05	70,8	57,08
CF [%massa]	5,80	10,92	20,88	8,97	0,95	12,75
Poder Calorífico						
PCI [kcal/kg]	2124,72	3661,92	5244,08	3526,27	N.A.	4853,07
PCS [kcal/kg]	2376,48	3938,31	5664,02	3817,37	N.A.	5221,16

*Não foram submetidas a testes de combustão.

B.S.: Base seca.

L.D.: Limite de detecção.

N.A.: Não analisado.

MV: Material Volátil.

As análises mostram baixos teores de carbono fixo, sendo que o maior foi o da BC, o que explica o seu poder calorífico mais alto que as outras biomassas. O material volátil é responsável por grande parte da combustão que é apresentado em altos teores para todas as biomassas analisadas especialmente para a LJ. O teor de material volátil também determina a estabilidade da chama durante a combustão e a razão (carbono fixo)/(material volátil) é importante quando se trata de propriedades da chama, pois quanto mais material volátil o combustível tiver, maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama.

4.1.1 Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica permite um maior conhecimento da temperatura inicial e final para degradação dos lodos. Esta análise também pode ser utilizada para investigar a reatividade de materiais carbonosos. A temperatura de pico é identificada no perfil de queima como o ponto no qual a taxa de perda de massa devido à combustão é máxima, e essa é referenciada como uma medida da reatividade da amostra. (Demirbas, 2004)

A análise termogravimétrica representa a perda de massa em função do aumento da temperatura e foi realizada tanto em atmosfera oxidante como em atmosfera inerte. Quando realizada em atmosfera oxidante, o primeiro pico, geralmente em temperaturas inferiores a 100 °C, refere-se à liberação de umidade contida na biomassa. O maior pico representa a liberação dos voláteis e por este motivo também indica a temperatura de ignição, essa é uma região de queima rápida.

Após a diminuição da taxa de perda de massa, alguns picos menores aparecem, representando a queima lenta do carbono residual.

Neste trabalho, as análises foram realizadas em atmosfera inerte (N₂) o que não ocasiona a combustão da amostra, porém os picos que representam as taxas de perda de massa provenientes da liberação de umidade e voláteis são os mesmos sendo possível a obtenção da temperatura de ignição (maior pico). A TGA também foi realizada em atmosfera oxidante com as biomassas submetidas a testes de combustão (LTM e BC).

A Figura 14 apresenta a análise de TGA em atmosfera inerte da biomassa LTA mostrando a variação de massa em função da temperatura.

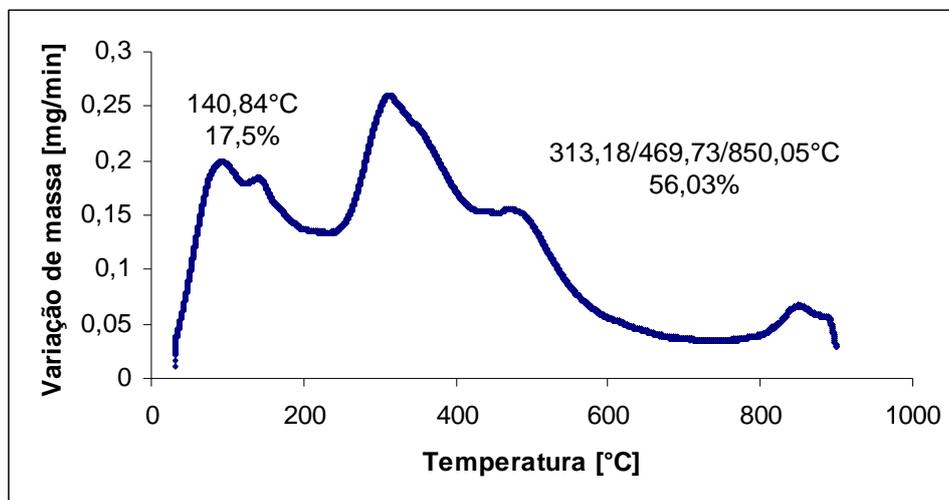


Figura 14: Análise de TGA do LTA.

Nesse caso, ocorreu uma perda em distribuição contínua e homogênea de material volátil o que impossibilitou a integração dos picos. Foi determinada a temperatura e perda de massa referente à umidade (17,5%) e unindo os demais picos se obteve a perda de massa referente ao material volátil (56,03%). A provável temperatura de ignição é de aproximadamente 220 °C.

A Figura 15 apresenta os resultados de variação de massa em relação à temperatura obtidos na análise de TGA da biomassa LTM em atmosfera inerte.

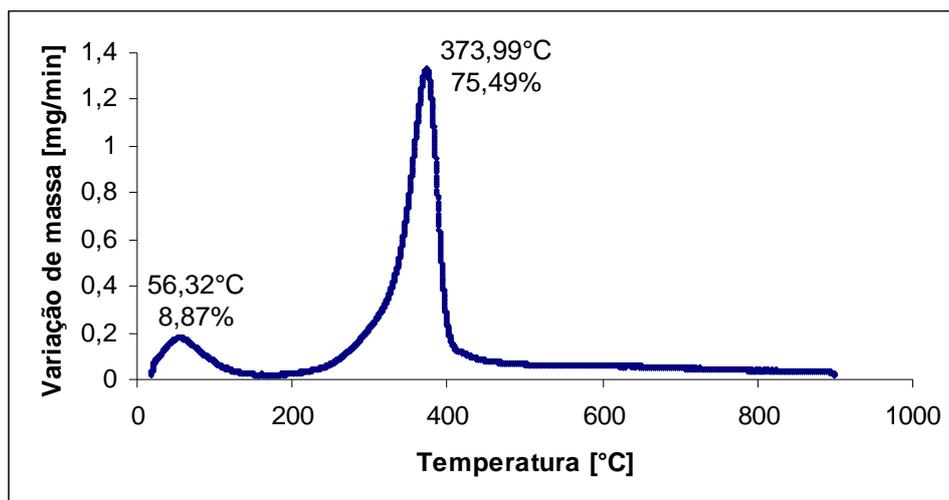


Figura 15: Análise de TGA do LTM.

Para o caso da LTM ficam evidentes os picos de perda de umidade (8,87%) e o de perda de material volátil (75,49%). Isso indica que como a liberação de material volátil se dá em temperatura aproximadamente 200 °C, provável temperatura de ignição. Para esta verificação, a Figura 16 mostra o gráfico obtido na análise de TGA da LTM em atmosfera oxidante.

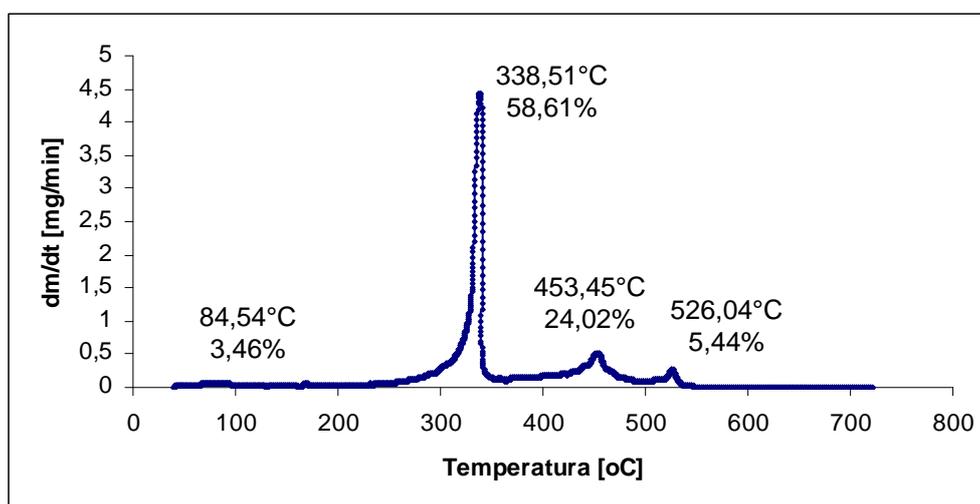


Figura 16: Análise de TGA da LTM em atmosfera oxidante.

Verifica-se que os segundos picos das análises em atmosfera inerte e oxidante apareceram em temperaturas próximas comprovando que a maior taxa de perda de massa (4,5 mg/min) se dá a aproximadamente 340 °C e a temperatura de ignição pode ser

identificada a partir do gráfico em atmosfera oxidante no início do segundo e maior pico sendo esta 165 °C. Os picos que não apareceram no gráfico em atmosfera inerte se referem aos materiais carbonosos residuais que queimam lentamente.

O resultado da análise TGA para a biomassa BC em atmosfera inerte está apresentado na Figura 17.

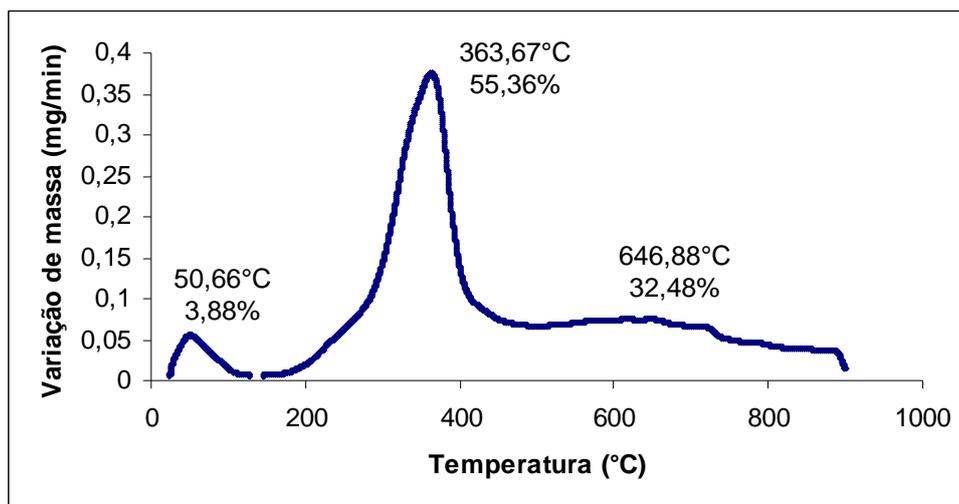


Figura 17: Análise de TGA da BC.

A análise para a BC apresentou três picos de perda de massa caracterizando perda de umidade iniciando a 50 °C, perda de material volátil com pico em 363,67 °C e perda de material a partir da quebra de ligações e formação de material volátil. Verifica-se o início de liberação do material volátil em temperatura inferior a 200 °C indicando a provável temperatura de ignição. Para confirmação, a Figura 18 mostra resultados da análise de TGA da BC em atmosfera oxidante.

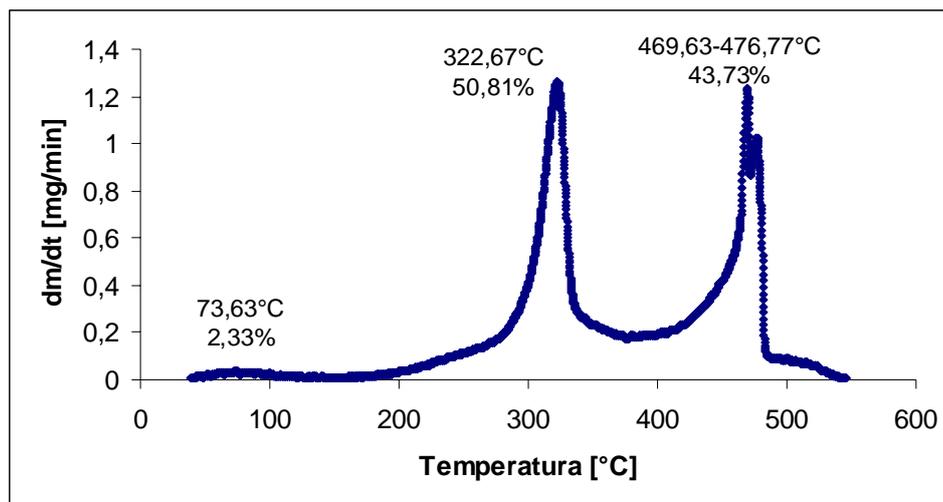


Figura 18: Análise de TGA da BC em atmosfera oxidante.

A análise mostra que a temperatura de ignição é de 179 °C que é onde inicia a liberação de material volátil. O terceiro pico também mostra que a queima do carbono residual também se dá de forma rápida, sendo a taxa máxima de queima de 1,25 mg/min.

A Figura 19 apresenta resultados da análise de TGA em atmosfera inerte para a biomassa LJ.

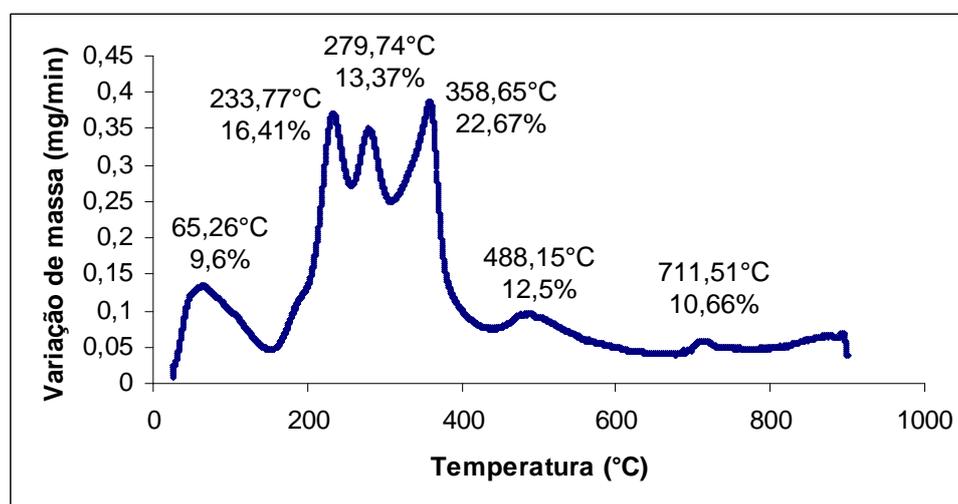


Figura 19: Análise de TGA da LJ.

A partir da análise verifica-se a liberação de quantidade grande de material volátil, dividido em três picos, tornando difícil a interpretação do gráfico. Esse fato é característico de biomassas deste tipo, pois tem composição rica e diversa. Os demais picos

mostram a decomposição da biomassa resultando em liberação de materiais carbonosos. A provável temperatura de ignição de aproximadamente 150 °C.

A Figura 20 mostra o resultado da análise de TGA da biomassa LTB.

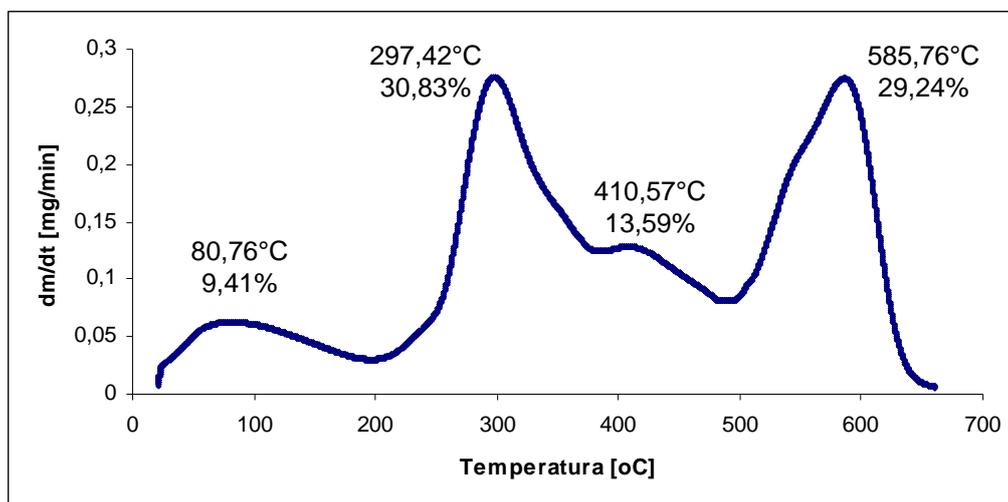


Figura 20: Análise de TGA da LTB.

O gráfico de perda de massa da LTB mostra uma constante perda de material volátil inclusive para altas temperaturas, o qual mostrou um pico a 585 °C semelhante ao segundo a 397 °C, e a provável temperatura de ignição é de aproximadamente 200 °C.

A Figura 21 mostra o gráfico resultante da análise de TGA em atmosfera inerte da biomassa LF.

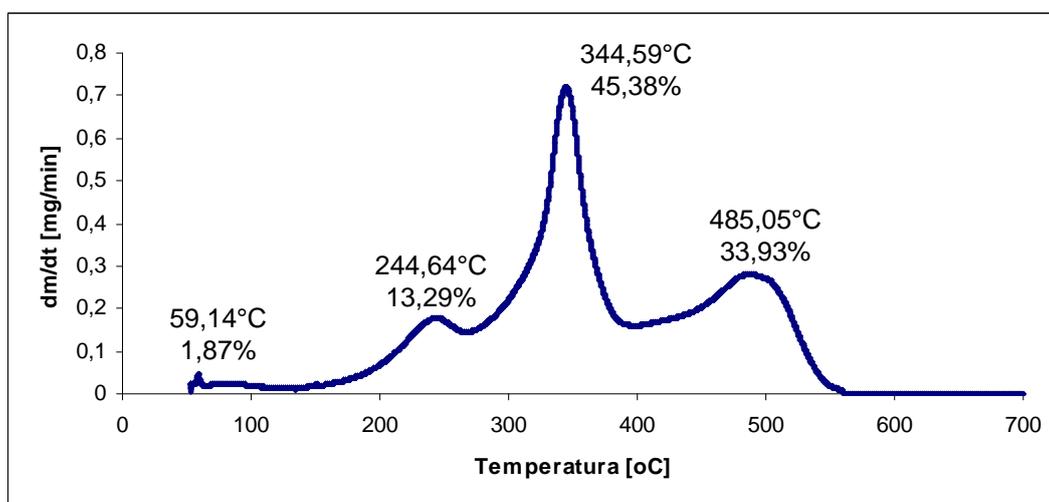


Figura 21: Análise de TGA da LF.

A análise referente à Figura 21 mostra que a provável temperatura de ignição é em torno de 135 °C. A liberação de material volátil também se deu de forma constante aparecendo em três picos, o que pode ter acontecido por motivos de a biomassa ser composta de lodo com serragem, ou seja, dois materiais de origem e características diferentes.

A Tabela 9 mostra uma comparação da perda de massa referente ao material volátil nas análises de TGA, o teor de material volátil quantificado pela análise imediata e a faixa de temperatura no qual ocorre a liberação deste.

Tabela 9: Análises de TGA em atmosfera inerte comparadas com teor de M.V.

	LTA	LTM	BC	LJ	LTB	LF
Perda de massa nos picos de material volátil [%]	56,03	75,49	87,34	75,61	73,66	79,31
MV [%]	44,1	68,23	71,53	75,05	70,80	57,08
Temperatura* [°C]	190/850	170/400	140/390	150/240	199/600	135/525

*: Faixa de temperatura de perda de material volátil.

Observa-se que os valores são semelhantes confirmando a interpretação da análise de TGA quanto à liberação de MV e à temperatura de ignição.

A biomassa LJ apresentou melhor aproximação do teor de material volátil pela análise de TGA, sendo que a diferença nos teores das outras biomassas pode ser explicado pela provável liberação de compostos de carbono com ligações quebradas provenientes do material carbonoso residual.

Demirbas, 2004, apresentou uma revisão do comportamento de queima de diferentes biomassas, realizado por vários autores. Os dados podem ser comparados com os encontrados na análise de TGA em atmosfera oxidante. A Tabela 10 mostra temperaturas de ignição, de pico e a taxa máxima de combustão das biomassas LTM, BC e as apresentadas pelo autor.

Tabela 10: Dados de TGA outras biomassas.

Biomassa	Temperatura de ignição [°C]	Taxa de máxima combustão [mg/min]	Temperatura de pico [°C]
LTM*	165	4,50	338
BC*	179	1,25	323
Casca de Girassol	144	5,50	300
Semente de Colza	150	2,80	262
Resíduo de Algodão	150	3,70	325
Resíduo de Oliveira	165	3,40	264

*: Biomassas analisadas neste trabalho.

As temperaturas de pico de maior taxa de perda de massa se aproximaram. A LTM por apresentar resíduos de algodão se aproximou dos dados apresentados para resíduo de algodão. A BC apresentou a menor taxa máxima de combustão de 1,25 mg/min provavelmente pelo seu maior PCI.

4.2 Previsão de corrosão nos equipamentos por deposição de névoa ácida

As concentrações de enxofre nas biomassas são altas, (0,14 – 2,44%), o que deve ser considerado devido ao potencial de corrosão do equipamento na presença de SO₃. Conhecido o ponto de orvalho do SO₃ e sua previsão de formação de acordo com a quantidade de enxofre contida no combustível, pode-se prever a ocorrência de corrosão no processo de combustão evitando-a quando a temperatura onde o gás de exaustão entrará em contato está acima do ponto de orvalho do SO₃.

Como apresentado no item 2.2.7.1 da revisão bibliográfica, o teor de enxofre no combustível determina o ponto de orvalho ácido. Estas temperaturas estão apresentadas na Tabela 11, na qual utilizando a Figura 4, foi obtido o ponto de orvalho ácido levando-se em conta o teor de enxofre no combustível.

Tabela 11: Teor de S e ponto de orvalho do SO₃.

Biomassa	Teor de S [% massa]	Ponto de orvalho SO₃ [°C]
LTA	1,40	132
LTM	1,14	132
BC	0,15	118
LJ	0,14	118
LTB	2,44	135
LF	0,48	127

Através desses resultados é recomendado que a temperatura de exaustão permaneça acima de 118 °C na combustão da BC e da LJ; acima de 132 °C na combustão da LTA e da LTM; acima de 135 °C na combustão da LTB e acima de 126 °C na combustão da LF garantindo que a corrosão no equipamento seja minimizada.

4.3 Previsão das emissões de HCl nos gases de exaustão

Em processos de combustão de resíduos industriais, uma quantidade substancial de matéria contendo cloro faz parte da composição do combustível. No ambiente de combustão, o cloro orgânico, em sua quase totalidade, é convertido em ácido clorídrico (HCl). A importância da emissão de HCl está diretamente ligada a quantidade de cloro contida no combustível, que geralmente é bastante pequena em se tratando de biomassa.

Existem na literatura correlações empíricas entre a quantidade de cloro no combustível e a quantidade de HCl emitida nos gases de exaustão levando-se em conta o poder calorífico (Launhardt *et al.*, 2000). A partir da correlação descrita por Launhardt *et al.*, 2000; a concentração de HCl emitida pode se calculada a partir da equação (30):

$$\left[HCl (mg / m^3) \right] = 4,92 + 0,55 \left[Cl (mg / MJ) \right] \quad (30)$$

Por ser uma relação empírica, foi calculada a emissão máxima de HCl, ou seja, em condições de queima estequiométrica de 1 kg de combustível. Assim sabe-se que a emissão de HCl será de concentração mais baixa do que a calculada pela equação (31):

$$[Cl] = \frac{\text{massaCl} / \text{kg}_{\text{comb}}}{\text{Volume}_{\text{estequiométrico}}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right] \quad (31)$$

Onde: massaCl/kg_{comb}: massa de Cl⁻ contida em 1 kg de combustível.

Volume_{estequiométrico}: volume total de gases gerados quando a combustão é estequiométrica.

A previsão da emissão de HCl na combustão das biomassas está representada na Tabela 12. Para todas as biomassas, o cálculo de HCl foi feito considerando combustão estequiométrica.

Tabela 12: Provável emissão de HCl.

Biomassa	Cl [% massa]	HCl [mg/m ³]*	HCl [mg/Nm ³]*		HCl [mg/Nm ³]** Máximo	
				Ref. 7%		Ref. 7%
LTA	0,62	348,20	527	351	2650	1762
LTM 1	0,43	148,48	255	169	1490	990
LTM 2						
BC	0,21	53,70	81	54	431	287
LJ	0,007	4,92	7	5	19	12
LTB	2,53	1682,17	2547	1694	13225	8795
LF	0,10	32,64	49	32	234	156
CONAMA	-	-		80		80
EPA	-	-		100,93		

* calculada pela equação (30).

**calculada pela equação (31).

Pela análise elementar (Tabela 8) observam-se teores elevados de cloretos nas amostras de LTM, BC, LTA e LTB principalmente.

Pela legislação EPA 40 CFR Part 60 o limite de emissão de HCl é de 100,93mg/Nm³, já pela resolução CONAMA 316/2002 o limite é de 80 mg/Nm³, sendo assim a emissão prevista de HCl a partir da combustão das biomassas LTM, LTA e LTB ultrapassa os dois limites de emissão, a combustão da BC emitiria uma concentração dentro do limite de emissão EPA e muito próxima do limite CONAMA e a combustão da LJ emitiria uma quantidade muito inferior aos limites de emissão EPA e CONAMA.

4.4 Composição química das cinzas (LTA)

O conhecimento da composição química das cinzas é de grande importância quando um material é submetido ao processo de combustão. Por causa da matéria inorgânica, que em geral permanece nas cinzas quando ocorre combustão, deve-se levar em conta a existência de compostos fundentes, tais como os óxidos de metais alcalinos. A sílica, dependendo da temperatura no combustor, também pode fundir e juntamente com outros compostos das cinzas reagirem para formar compostos vítreos.

A presença de fósforo (P) no lodo também contribui para a formação de eutéticos, a baixas temperaturas, com o potássio (K), como exemplo o K₂PO₄ com ponto de fusão de aproximadamente 800 °C (Kakaras *et al.*, 2006).

Para avaliação da composição química das cinzas, somente a LTA foi submetida à análise. A Tabela 13 mostra a composição química das cinzas da biomassa LTA preparadas a 550 °C.

Tabela 13: Composição química das cinzas da LTA.

	Cinzas (550 °C)
Silício (SiO₂) [%]	10,6
Alumínio (Al₂O₃) [%]	49,4
Cálcio (CaO) [%]	1,2
Magnésio (MgO) [%]	0,35
Potássio (K₂O) [%]	0,78
Sódio (Na₂O) [%]	3,6
Ferro (Fe₂O₃) [%]	10,0
Fósforo (P₂O₅) [%]	15,1
Titânio (TiO₂) [%]	0,26
Manganês (Mn) [%]	0,027
Total [%]	92,0

% em massa.

O alumínio mensurado mostrou-se predominante nas cinzas (49,4%) analisadas e quantidades grandes de silício (10,6%), ferro (10,0%) e fósforo (15,1%) foram encontradas.

Todas as biomassas combustíveis mostram comportamento de fusão das cinzas, porém com diferenças dependendo da composição e conteúdo de cinzas. Autores dizem que o índice alcalino tem sido utilizado nos últimos anos como um indicador de fusão das cinzas. (Ryu *et al.*, 2006) Este índice alcalino expressa a quantidade de óxidos alcalinos (K₂O, Na₂O) no combustível por unidade de energia combustível (kg-alcalinos/GJ). Assim, índices acima de 0,17 kg-alcalinos/GJ mostram provável derretimento das cinzas e índices acima de 0,34 kg-alcalinos/GJ mostram certeza de fusão das cinzas durante a combustão.

Para a biomassa LTA, o índice alcalino calculado é de 1,65 kg-alcalinos/GJ, que é acima de 0,34 indicando certeza de fusão dessas cinzas.

Outro método teórico para prever a sinterização das cinzas é uma relação entre óxidos de metais alcalino-terrosos e óxidos de metais alcalinos. Esse índice é calculado da pela equação (32) (Llorente e García, 2005):

$$I = \frac{(CaO + MgO)}{(K_2O + Na_2O)} = 0,3539 \quad (32)$$

Onde: CaO, MgO, K₂O, Na₂O = teor dos óxidos [%].

Alguns autores sugerem que biomassas com valores de I maiores que 2 não deveriam apresentar risco de sinterização das cinzas em condições de combustão, porém o risco deve aumentar para valores de razão inferiores. No entanto para algumas biomassas esse índice não é coerente, tendo como embasamento testes em laboratório pelos próprios autores. (Llorente e García, 2005) No caso da biomassa LTA o valor da relação encontrado foi de 0,35, o que pode indicar sinterização quando submetida à combustão.

Outro índice, apresentado por Pronobis, 2006, considera a influência do fósforo na forma de P₂O₅ nas propriedades de fusão das cinzas através relação entre óxidos ácidos e básicos dada pela equação (33):

$$B/A = \left[\frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \right] = 0,52 \quad (33)$$

A biomassa LTA apresentou índice B/A igual a 0,52 e segundo Pronobis, 2006, quanto maior o valor de B/A, maior a tendência à fusão. A Tabela 14 mostra a composição das cinzas de alguns combustíveis comparada com a LTA e os índices para prever a sinterização das cinzas.

Tabela 14: Composição e índices das cinzas de diferentes biomassas.

Biomassa	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	I	B/A
LTA	1,2	0,35	10,0	3,6	0,78	10,6	49,4	15,1	0,26	0,35	0,52
Carvão Mineral*	3,5	3,5	9,0	0,8	2,5	60,0	19,7	0,1	0,9	2,12	0,24
Madeira*	56,7	9,5	3,6	3,2	5,3	8,5	8,4	4,7	0,1	7,79	4,88
Palha*	8,1	7,2	0,2	0,5	32,0	50,0	0,3	1,5	0,2	0,47	0,98
Lodo Esgoto*	13,9	2,8	24,6	4,9	2,2	22,4	9,0	19,3	0,9	2,35	2,09

*: Fonte: Pronobis, 2006.

Composição expressa em % mássica.

Todas as cinzas das biomassas apresentaram maior valor de B/A do que o carvão o que significa que a tendência de sinterização das mesmas é maior. Porém pelo índice I, isso não pode ser garantido visto que as biomassas que apresentaram maior índice I também apresentaram maior índice B/A. Conclui-se que a presença de fósforo e de compostos não inclusos no índice I influenciam na temperatura de sinterização das cinzas. O índice I é muito eficiente quando os compostos prioritários na biomassa são Ca, Mg, K e Na. No caso das cinzas apresentadas, a presença de sílica e alumina, bem como de fósforo influenciou na tendência a sinterização.

Apesar de o resíduo LTA não ter sido submetido a testes de combustão, o fenômeno de sinterização das cinzas pôde ser observado nos testes de combustão da LTM que está representada na Figura 22.



Figura 22: Cinzas da LTM sinterizadas.

A Tabela 15 mostra as fases e respectivas temperaturas obtidas na análise de fusibilidade de cinzas que foi realizada para a biomassa LTA no intuito de verificar a ocorrência de fusão das cinzas e sob qual condição de temperatura.

Tabela 15: Análise de fusibilidade das cinzas da LTA.

Temperatura de deformação [°C]	950
Temperatura de amolecimento [°C]	< 1500
Temperatura hemisférica [°C]	< 1500
Temperatura de fluidez [°C]	< 1500

Temperaturas de combustão mais elevadas que a temperatura de deformação de 950 °C levará a sinterização destas. A Figura 23 mostra um gráfico que relaciona a perda de peso das cinzas conforme o aumento da temperatura. Lodo têxtil 1 e Lodo têxtil 2 representam a análise da LTA em duplicata para resultado confiável. No caso deste resíduo não existe perda de massa expressiva a qualquer temperatura de operação na análise podendo somente ser caracterizada a temperatura de deformação que ocorre a 950 °C. Pode-se observar que após 1400 °C a amostra continua perdendo massa mesmo após um período de estabilidade. Outra observação é a perda de massa lenta, sugerindo uma fusibilidade lenta com o aumento de temperatura.

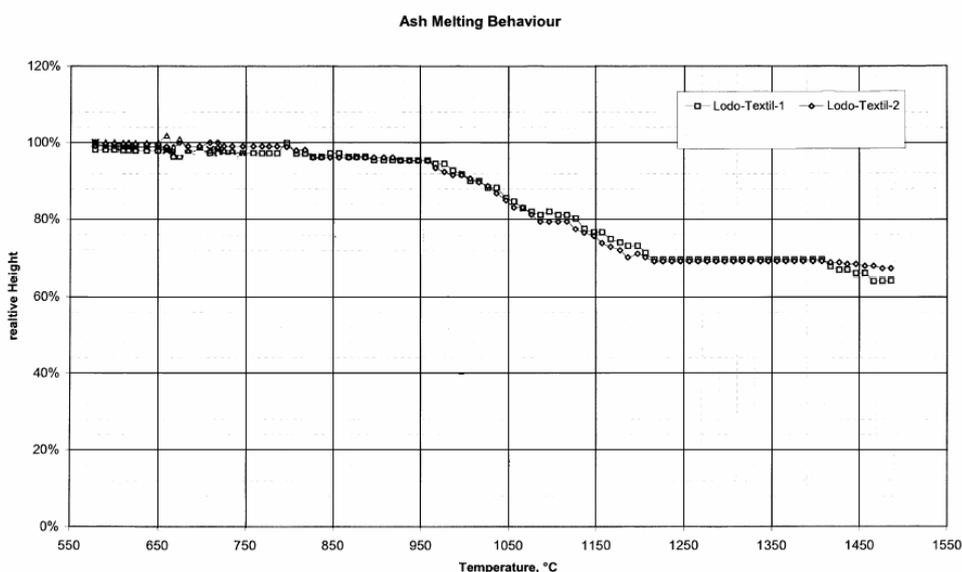


Figura 23: Peso relativo x temperatura, comportamento de fusão das cinzas.

Pode-se afirmar, então que para combustão em temperatura acima de 950 °C o índice I é válido para a biomassa LTA.

4.5 Análise qualitativa por fluorescência de raios-X

Os ensaios de fluorescência de raios-X identificaram qualitativamente alguns elementos presentes nas biomassas LTM, BC, LJ e cinzas do LTM. A Tabela 16 mostra os elementos identificados como elementos majoritários, elementos em pequenas quantidades e elementos traços.

Tabela 16: Análise qualitativa por fluorescência de raios-X das cinzas das biomassas..

	LTM	Cinzas LTM*	BC	LJ
Elementos majoritários	Si, S	Al, Si	S, Ca, Fe	S, K, Ca
Elementos em pequeno percentual	Al, P, K, Ca, Fe, Cu	P, K, Ca, Fe, Cu	Si, Cl, K, Mn	Si
Elementos Traços	Mg, Cl, Ti, Mn, Zn, Sr	Na, Mg, S, Ti, Cr, Mn, Zn, Sr	Na, Mg, Al, P, Ti, Cr, Cu, Zn, Rb, Sr	Mg, Al, Cl, Fe, Zn, Sr

* Cinzas residuais da combustão da LTM na unidade piloto.

Pela análise verifica-se que as cinzas da LTM apresentam cobre em pequeno percentual o que pode justificar a cor verde presente nas cinzas. A presença de Al e Si como elementos majoritário agrega valor comercial às cinzas, já que com certo tratamento do resíduo, este pode ser utilizado como aditivo em materiais cerâmicos ou cimento, além de a possibilidade de aproveitamento deste resíduo como adsorvente, o que seria vantajoso já que as cinzas estão destinadas a aterros industriais.

4.6 Análise de metais pesados (LTA)

A Tabela 17 mostra a concentração de metais pesados encontrados na biomassa LTA.

Tabela 17: Metais pesados na biomassa LTA.

Metal	[mg/kg]
Arsênio (As)	< 1,0
Chumbo (Pb)	66,0
Cádmio (Cd)	0,31
Cromo (Cr)	190,0
Cobre (Cu)	1500,0
Níquel (Ni)	100,0
Mercúrio (Hg)	<0,2
Zinco (Zn)	820,0

Observa-se que o cobre (1500 mg/kg) se apresenta em quantidade significativamente maior que os demais metais seguido do zinco (820 mg/kg), porém as concentrações mais preocupantes são a de cromo (190 mg/kg) e a de chumbo (66 mg/kg).

A pior situação para a queima do lodo seria quando toda a quantidade de chumbo encontrada nele fosse emitida nos gases de exaustão. O cálculo da concentração do elemento para fins de comparação com a legislação foi feito com base nas análises apresentadas anteriormente, e está representado na equação (34):

$$[Pb] = \frac{66mg}{3,155Nm^3} = 20,92 \frac{mg}{Nm^3} = 13,91 \frac{mg}{Nm^3} (7\%O_2) \quad (34)$$

No caso, a pior situação (13,91 mg/Nm³ com referência a 7% de O₂) ultrapassa o limite da legislação descrita na Resolução CONAMA 316/2002 que é de 1,4 mg/Nm³ para o chumbo.

4.7 Análise dos gases de combustão

Durante os testes de queima de biomassa foram medidas as concentrações nos gases de exaustão em intervalos de aproximadamente 30 min, quando a combustão ocorria

em regime permanente. A Tabela 18 apresenta as concentrações medidas durante a queima LTM 1.

Tabela 18: Concentrações medidas na combustão da biomassa LTM 1.

Amostra	O ₂ [%]	CO[ppm]	CO ₂ [%]	C _x H _y [%]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	Fuligem*	T _{gás} [°C]	T _{amb} [°C]
1	8,8	18	9,0	0,04	335	429	4-5	831	39
2	6,0	29	11,1	0,02	533	1000	4-5	872	46
3	7,6	11	9,9	<0,01	570	779	4-5	873	41
4	7,0	20	10,3	<0,01	530	834	4-5	893	40
5	9,1	17	8,8	0,04	513	393	4-5	880	41
6	7,8	21	9,7	0,03	503	269	4-5	940	42
7	13,4	18	5,6	0,02	523	249	4-5	869	41
Média	8,5	19,14	9,2	0,02	501	564,7	4-5	880	41

* Fuligem medida em escala Bacharach (de 0-9).

Durante processos de incineração, as temperaturas geralmente variam de 900 a 1100 °C e os níveis de oxigênio residual variam de 6 a 12%. Sendo assim é esperado que os mecanismos de formação do NO térmico e do NO ativo sejam desprezíveis, assim o principal caminho de formação de NO durante processos de incineração é através do mecanismo de formação de NO combustível. Trabalhos recentes mostram que durante a combustão do material volátil de resíduos sólidos, sob condições similares de queima nas fornalhas industriais, mais de 95% do NO formado tem origem do mecanismo de formação do NO combustível. (Rogaume *et al.*, 2002) As concentrações de NO foram altas, e a temperatura de combustão ser superior a 1200°C, acredita-se que a predominância é da formação do NO combustível, mas com a presença dos NO térmico e ativo.

O SO₂ apresentou-se bastante variável tendo uma queda significativa a partir de 180 minutos decorridos.

A Figura 24 mostra a variação das concentrações com o excesso de ar durante a combustão.

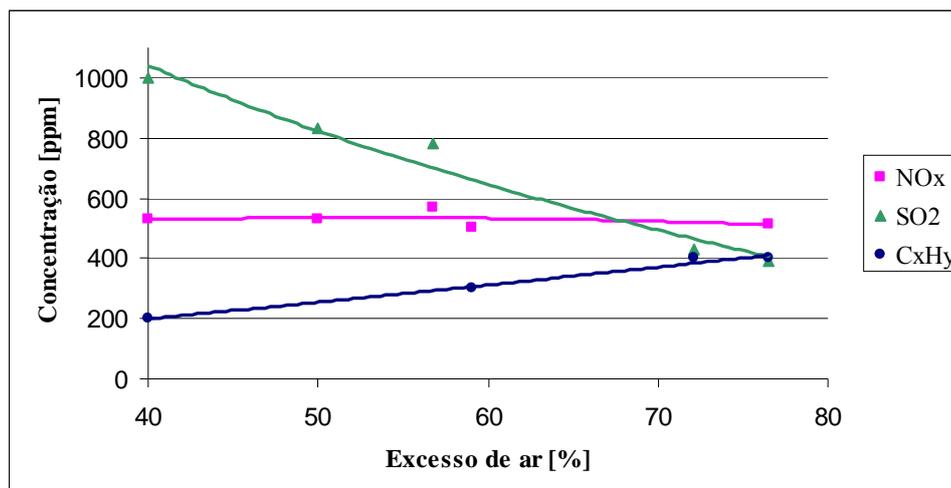


Figura 24: Concentração x excesso de ar (LTM 1).

A previsão teórica das emissões foi realizada utilizando um modelo baseado em estequiometria e termodinâmica proposto por Ribeiro, 2002, que leva em consideração a composição do combustível e os parâmetros de queima para calcular a concentração das emissões, além de outros parâmetros importantes no processo de combustão. A Figura 25 mostra a previsão de emissão pelo modelo e as concentrações medidas na exaustão no teste LTM 1.

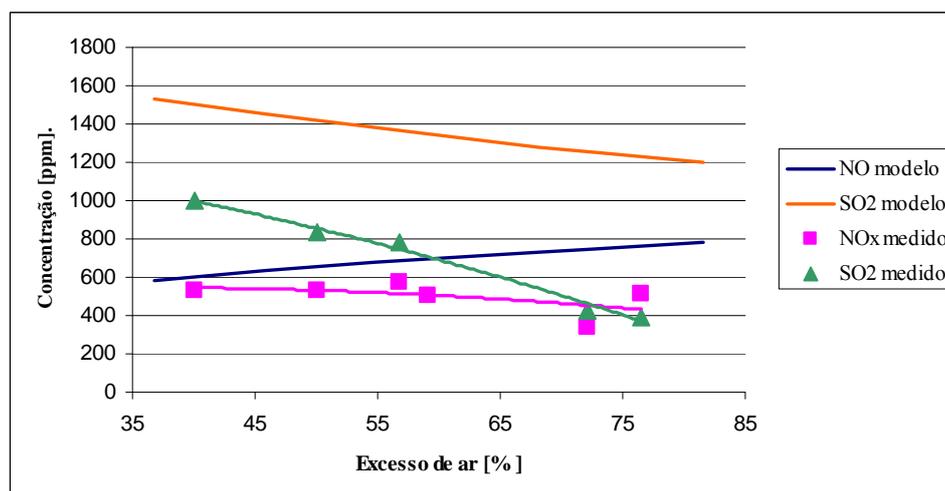


Figura 25: Previsão de emissão e dados experimentais (LTM 1).

Pode-se observar que a concentração de SO_2 é dependente da quantidade de excesso de ar, pois ocorre diluição do mesmo e as concentrações de NO_x se mantiveram bastante constante. As concentrações previstas pelo modelo e as medidas seguiram uma

mesma tendência, decrescente para o SO_2 , e o NO_x apresentar concentrações bastante próximas do modelo quando o excesso de ar era baixo.

Para melhor avaliação da variação da concentração de CO, a variação de concentração de CO com a variação do excesso de ar é mostrada na Figura 26.

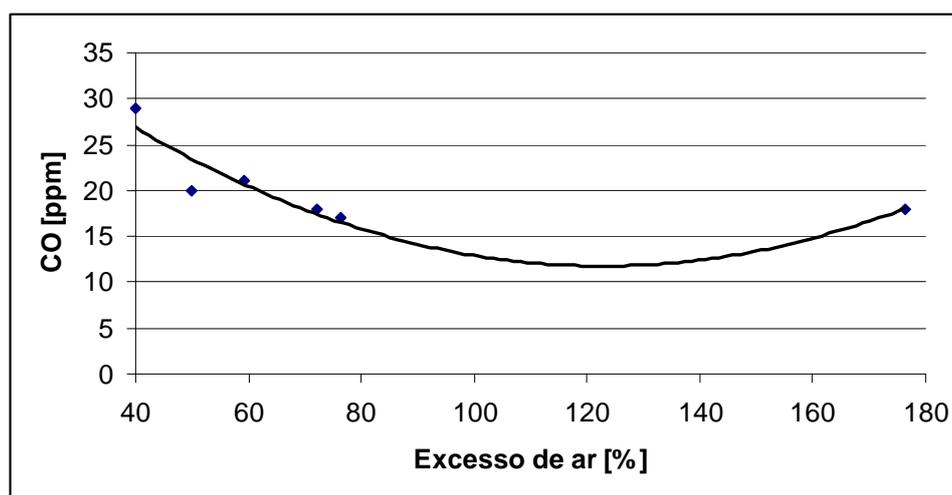


Figura 26: Concentração de CO x Excesso de ar (LTM 1).

Verifica-se que ocorre um decréscimo da concentração de CO com o aumento do excesso de ar, o que é esperado, pois a combustão é mais completa, porém quando o excesso de ar é superior a 120% ocorre um aumento da concentração de CO devido à diminuição do tempo de residência e provável mistura insuficiente, impedindo assim, a ocorrência de combustão completa.

A Figura 27 mostra as variações de concentração de CO com o excesso de ar medidas e simuladas utilizando o modelo de Ribeiro, 2002. Os pontos experimentais no qual o excesso de ar foi grande e houve perturbação do sistema ocasionando o aumento da concentração de CO foram excluídos para melhor comparação com o modelo.

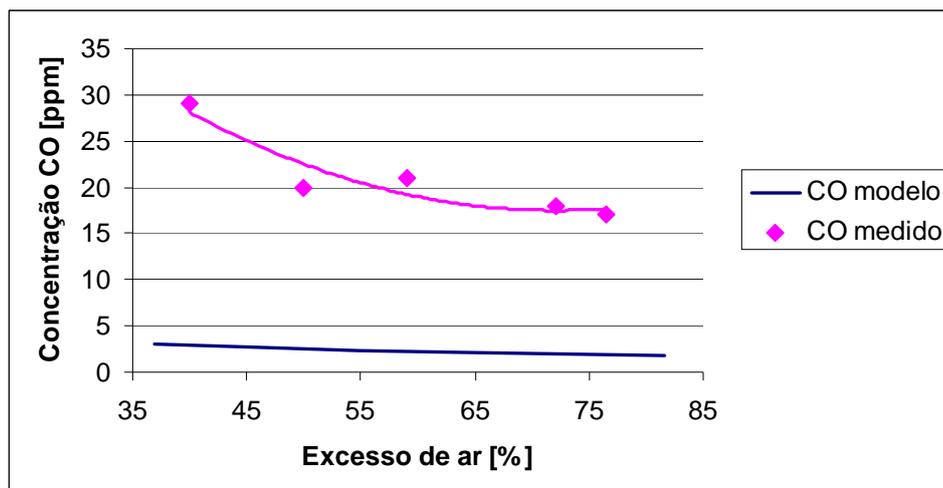


Figura 27: Concentração de CO prevista pelo modelo e medida com o excesso de ar (LTM1).

Pode-se observar que com o aumento do excesso de ar ocorre uma diminuição da concentração de CO. Pela simulação observa-se que a variação segue a mesma tendência de diminuição, porém em concentração maior, o que também se deve à mistura insuficiente entre ar e combustível na câmara de combustão. A Tabela 19 mostra as concentrações medidas no segundo teste de combustão da biomassa LTM (LTM 2).

Tabela 19: Concentrações medidas na combustão da biomassa LTM 2.

Amostra	O ₂ [%]	CO[ppm]	CO ₂ [%]	C _x H _y [%]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	Fuligem*	T _{gás} [°C]	T _{amb} [°C]
1	8,5	60	9,3	<0,01	352	563	4	650	34
2	6,1	44	11,1	<0,01	290	461	4	751	37
3	10,7	31	7,6	<0,01	315	299	4	746	36
4	12,8	24	6	<0,01	307	179	4	698	37
5	12,5	6	6,3	<0,01	351	262	4	703	36
6	12,4	20	6,3	<0,01	389	249	4	712	37
7	11,9	25	6,7	<0,01	428	171	4	715	36
8	11,5	17	7,0	<0,01	376	178	4	739	36
9	12,8	34	6	<0,01	295	77	4	748	34
10	11,7	10	6,8	<0,01	312	77	4	728	34
Média	11,09	27,1	7,31	<0,01	341,5	251,6	4	719	35,7

* Fuligem medida em escala Bacharach (de 0-9).

Observa-se que as emissões de C_xH_y foram inferiores ao limite de detecção (0,01%), o que é consequência do aumento da recirculação de gases e diminuição da

alimentação de combustível, permitindo uma melhor mistura entre ar e combustível gerando uma combustão mais completa. Também é observado uma diminuição na emissão de NO_x quando comparado aos resultados apresentados na Tabela 18 devido à diminuição da temperatura de combustão, diminuindo assim a formação de NO térmico. O excesso de ar também foi maior, explicando a diminuição da concentração emitida de SO_2 , devido à diluição.

A Figura 28 mostra a variação das concentrações com o excesso de ar.

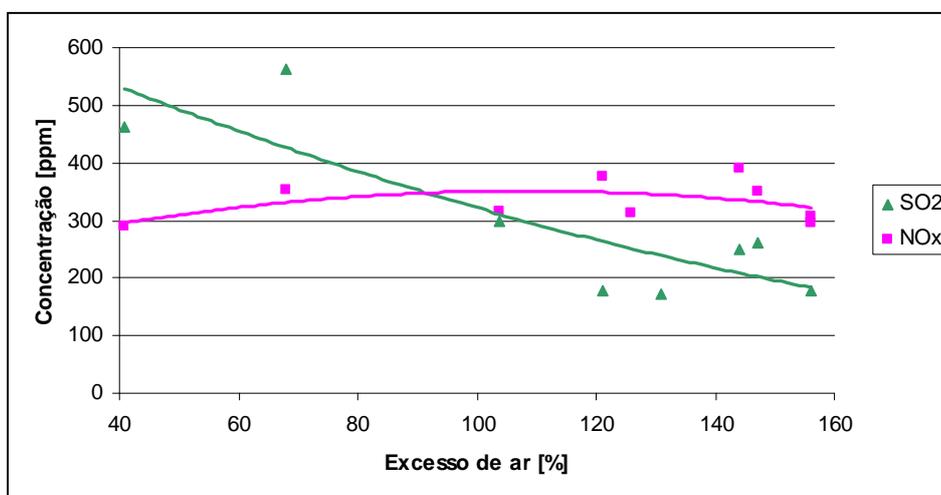


Figura 28: Concentração x excesso de ar (LTM 2).

A Figura 29 compara as concentrações medidas com as calculadas pelo modelo proposto, variando com o excesso de ar.

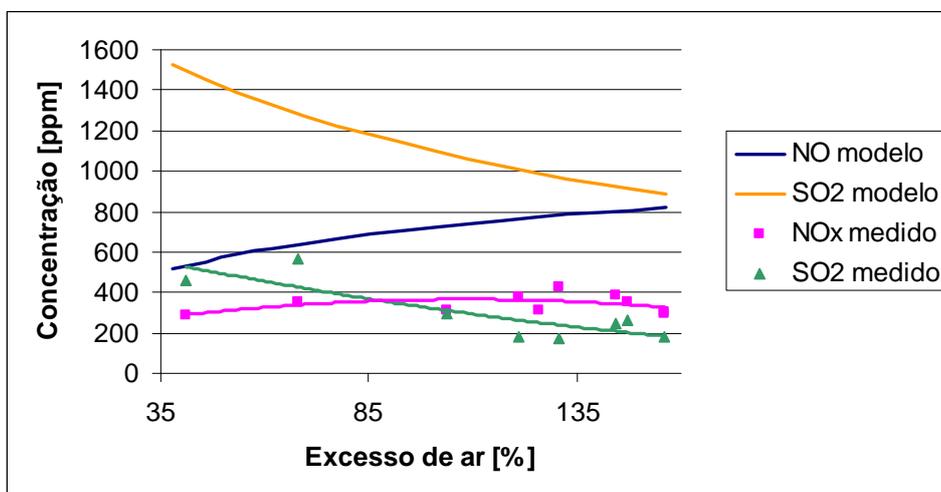


Figura 29: Previsão das emissões pelo modelo e dados experimentais (LTM 2).

Observa-se que as concentrações medidas foram inferiores às previstas pelo modelo, porém a tendência de aumento ou diminuição foi correspondente. O teor de SO_2 medido sendo inferior ao calculado indica uma combustão incompleta, pois todo o enxofre contido no combustível tende a formar SO_2 .

Para avaliação da emissão de CO, um gráfico da concentração emitida de CO em função do excesso de ar é mostrado na Figura 30.

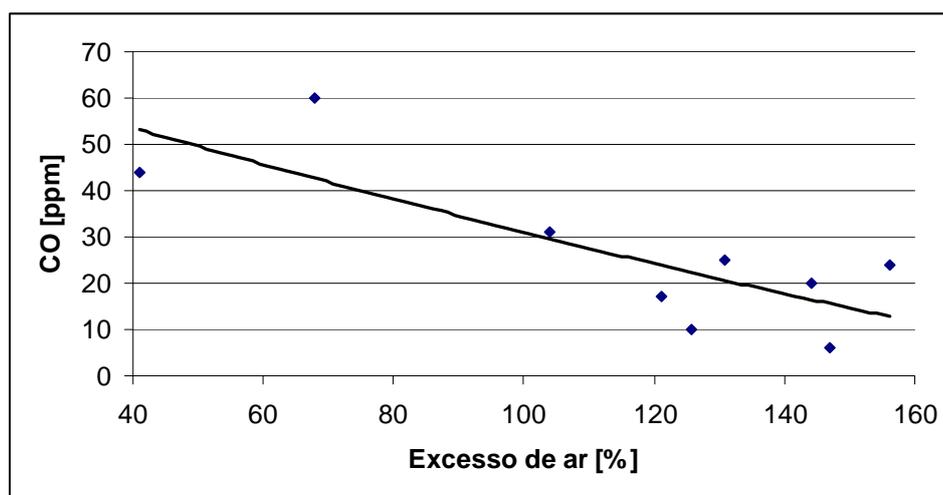


Figura 30: Concentração de CO x excesso de ar (LTM 2).

A Figura 31 mostra as variações da concentração de CO medida e calculada pelo modelo proposto.

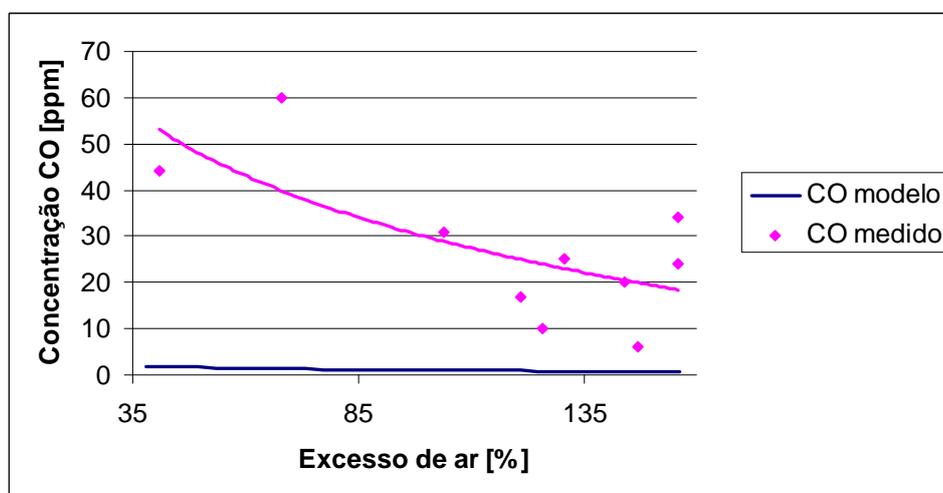


Figura 31: Variação da concentração de CO prevista e medida com o excesso de ar (LTM2).

Pode-se observar que o aumento do excesso de ar ocasiona a diminuição da concentração de CO emitida, sendo esta ocorrência esperada devido a uma combustão mais completa. Porém com o aumento excessivo do excesso de ar, a concentração de CO emitida torna-se instável, provavelmente devido à mistura insuficiente entre ar e combustível já que a vazão de ar se torna bastante elevada. Comparando as concentrações medidas e calculadas verifica-se que o teor de CO medido foi superior ao previsto pelo modelo o que indica que a combustão pode ser mais completa.

A Tabela 20 mostra as concentrações de poluentes emitidas durante o teste de queima da biomassa BC.

Tabela 20: Concentrações medidas na combustão da biomassa BC.

Amostra	O ₂ [%]	CO[ppm]	CO ₂ [%]	C _x H _y [%]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	Fuligem*	T _{gás} [°C]	T _{amb} [°C]
1	9,1	87	8,8	<0,01	486	27	1	714	34
2	7,7	55	9,8	<0,01	519	29	1	742	36
3	8,9	100	8,9	<0,01	625	27	1	804	36
4	7,8	74	9,8	<0,01	516	30	1	807	36
5	8,3	69	9,4	<0,01	463	30	1	838	37
6	8,6	43	9,1	<0,01	453	32	1	846	36
7	7,5	43	10	<0,01	469	32	1	866	36
8	8,4	38	9,3	<0,01	454	32	1	878	37
9	7,4	39	10	<0,01	441	33	1	899	38
Média	8,19	60,89	9,46	<0,01	491,78	30,22	1	821,56	36,22

*Fuligem medida em escala Bacharach (de 0-9).

A emissão de SO₂ foi baixa devido ao baixo teor de enxofre no combustível. O teor de nitrogênio na biomassa BC foi o maior entre as biomassas utilizadas nos testes de combustão, justificando as emissões altas durante o teste. Como a temperatura de combustão foi alta, a formação de NO ocorreu pelos mecanismos de NO combustível e NO térmico predominantemente.

Para verificar a influência do excesso de ar nas emissões, a Figura 32 mostra a variação das concentrações emitidas de acordo com o excesso de ar.

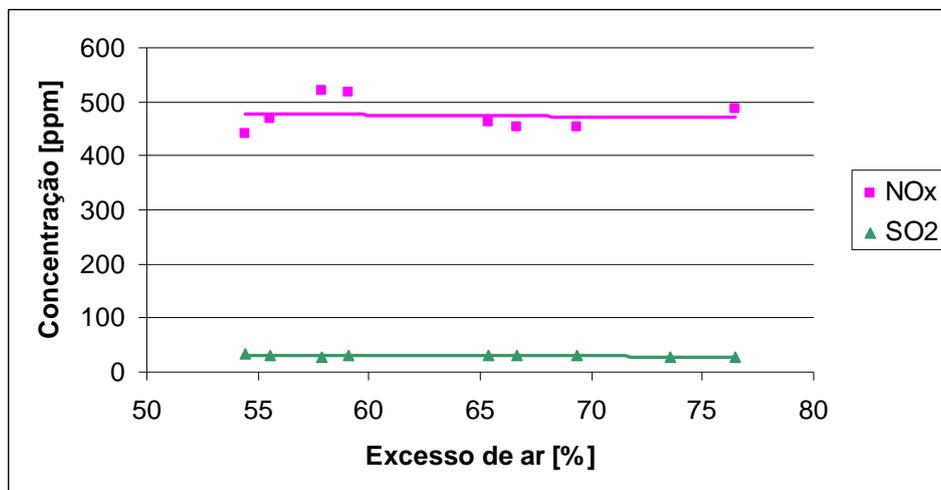


Figura 32: Concentração x excesso de ar (BC).

A Figura 33 torna possível a comparação das concentrações medidas com as calculadas pelo modelo proposto.

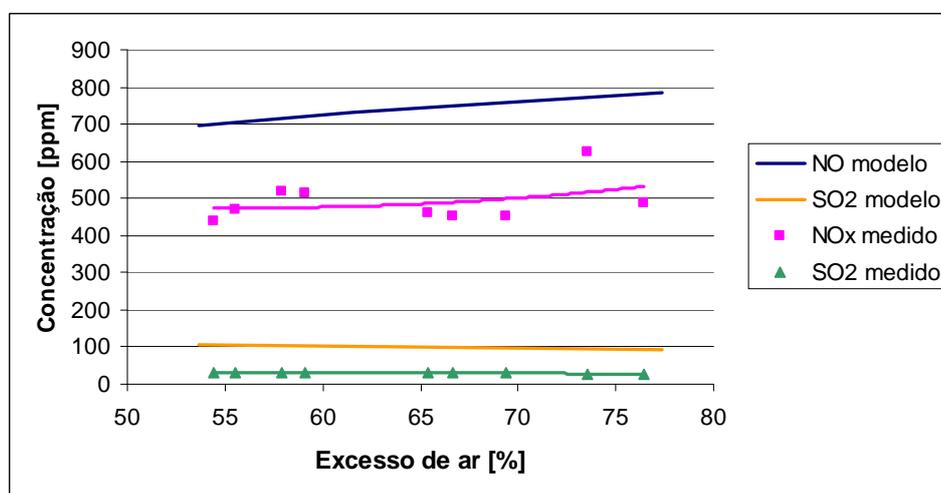


Figura 33: Previsão de emissões pelo modelo e dados experimentais (BC).

Observa-se que mesmo com a variação do excesso de ar, as emissões de NO_x e SO_2 apresentam variações pequenas. Outra observação é que o comportamento das curvas foi semelhante mostrando que a tendência de emissão variando com o excesso de ar se confirma.

O CO foi emitido com concentrações baixas, assim a Figura 34 mostra a emissão de CO em relação ao excesso de ar.

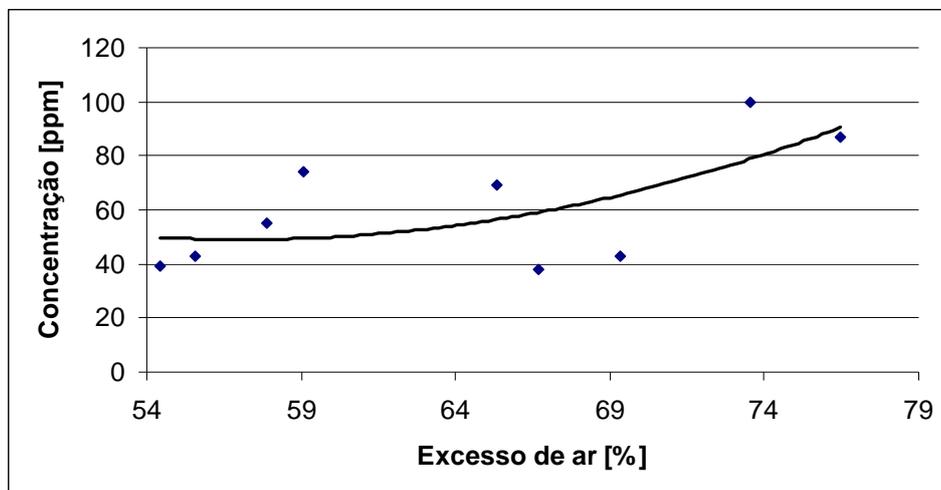


Figura 34: Concentração de CO x excesso de ar (BC).

Observa-se um aumento da concentração de CO como aumento do excesso de ar. A Figura 35 mostra as variações de concentração do CO medido e previsto pelo modelo proposto.

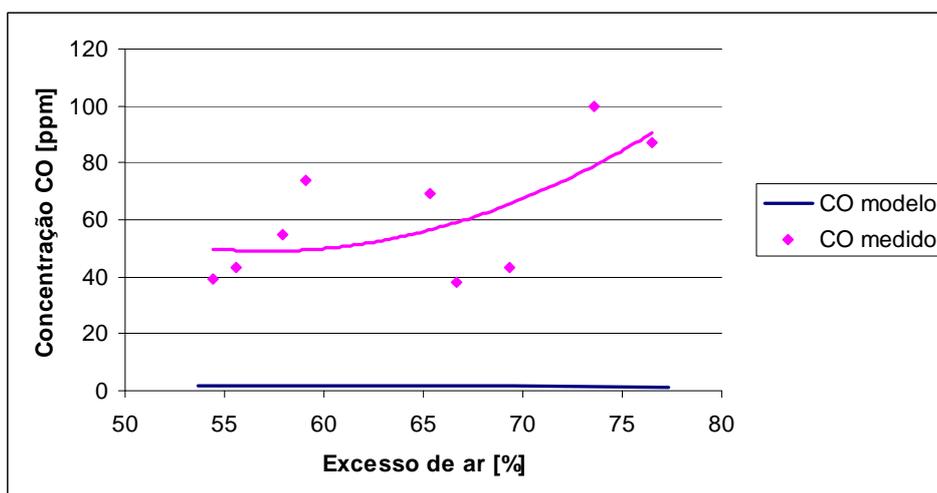


Figura 35: Variação da concentração de CO pelo modelo e medida com o excesso de ar (BC).

A combustão da biomassa BC ocorreu de forma muito rápida devido ao elevado teor de material volátil. Neste caso, o aumento do excesso de ar desestabilizou a queima

provocando uma mistura ineficiente e ocasionando uma combustão incompleta e consequentemente maior emissão de CO.

Desejando-se utilizar a biomassa como fonte de energia, deve ser garantido que a combustão da mesma deve apresentar emissões de poluentes dentro dos limites de emissão exigidos por órgãos regulamentadores. No Brasil, em se tratando de emissões de fonte fixa, o órgão que estabelece limites é o CONAMA pela resolução 316/2002. Limites de emissão são estabelecidos em muitos países ou regiões, assim para melhor entendimento e avaliação da combustão das biomassas como fonte de energia, as emissões foram convertidas para concentrações expressas em mg/Nm^3 tendo como referência o oxigênio a 7%. Para a conversão para concentrações com referência em % de oxigênio utiliza-se a equação (35).

$$C_{\text{refO}_2} = \frac{20,9 - \%O_{2\text{ref}}}{20,9 - \%O_{2\text{medido}}} * C[\text{mg} / \text{Nm}^3] \quad (35)$$

Onde: C_{refO_2} = Concentração com referência em O_2 ;

$\%O_{2\text{ref}}$ = % de O_2 de referência;

$\%O_{2\text{medido}}$ = % de O_2 medido na exaustão;

$C[\text{mg}/\text{Nm}^3]$ = concentração expressa em unidades de mg/Nm^3 .

O CONAMA exige que as concentrações de NO_x sejam expressas em termos de NO_2 , para isso, as concentrações de NO foram corrigidas por relação de massas moleculares. Para avaliação das emissões, foram utilizadas com o intuito de comparação, a resolução CONAMA 316/2002 e a EPA 40 CFR Part 60. A Tabela 21 apresenta as emissões da combustão de biomassa LTM 1 convertidas para comparação com a legislação.

Tabela 21: Concentrações LTM 1 com referência 7% O₂ para comparação com a legislação.

Amostra	CO [mg/Nm ³]	CO ₂ [mg/Nm ³]	C _x H _y [mg/Nm ³]	NO ₂ ¹ [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]
1	25,84	4615,55	20,51	788,56	1407,42
2	33,80	4622,78	8,33	1018,87	2664,20
3	14,36	4619,03	<0,01	1220,68	2325,08
4	24,99	4598,21	<0,01	1086,02	2381,79
5	25,02	4627,72	21,04	1238,27	1322,10
6	27,84	4594,81	14,21	1093,64	815,14
7	41,68	4633,33	16,55	1986,18	1317,93
Média	27,65±2,82	4615,92±4,83	11,52±2,98	1204,60±125,18	1747,67±232,80
CONAMA*	124,94	-	-	570	280
EPA**	196,16	-	-	519,64	57,14

Ref.7%: Concentração com referência a 7% de O₂.

*CONAMA: Resolução CONAMA 316/2002 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

**EPA: EPA 40 CFR Part 60 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

1 – NO_x expresso como NO₂.

A emissão de CO se manteve dentro dos limites de emissão, porém o NO₂ e o SO₂ foram emitidos com concentrações que ultrapassaram os limites de emissão. Fato este já justificado anteriormente pelo fato de a biomassa LTM apresentar alto teor de enxofre e nitrogênio além de o teste se dar a temperatura alta e recirculação de gases mais baixa.

A Tabela 22 mostra as emissões corrigidas da LTM 2 para comparação com a legislação.

Tabela 22: Concentrações LTM 2 referência 7% O₂ para comparação com a legislação.

Amostra	CO [mg/Nm ³]	CO ₂ [mg/Nm ³]	C _x H _y [mg/Nm ³]	NO ₂ ¹ [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]
1	84,04	4654,02	<0,01	808,54	1802,35
2	51,63	4654,02	<0,01	558,10	1236,49
3	79,36	6952,03	<0,01	1322,59	1749,67
4	77,37	6911,38	<0,01	1623,18	1319,02
5	18,65	6997,77	<0,01	1789,53	1861,69
6	61,44	6915,44	<0,01	1959,93	1748,50
7	59,82	5240,08	<0,01	996,89	1318,81
8	44,34	3960,87	<0,01	930,22	755,92
9	12,86	4826,39	<0,01	1234,25	1284,01
10	37,75	4249,32	<0,01	1204,32	1074,40
Média	52,73±7,79	5536,13±397,49	<0,01	1242,76±140,69	1415,08±115,02
CONAMA*	124,94	-	-	570	280
EPA**	196,16	-	-	519,64	57,14

Ref.7%: Concentração com referência a 7% de O₂.

*CONAMA: Resolução CONAMA 316/2002 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

**EPA: EPA 40 CFR Part 60 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

1 – NO_x expresso como NO₂.

Somente o CO permaneceu dentro dos limites de emissão e apesar das variações dos parâmetros de combustão comparados com o primeiro teste, o NO₂ e o SO₂ continuaram sendo emitidos em concentrações mais elevadas que as permitidas pela legislação. A Tabela 23 mostra a correção das concentrações emitidas na combustão de biomassa BC comparadas com a legislação.

Tabela 23: Concentrações BC referência 7% O₂ para comparação com a legislação.

Amostra	CO [mg/Nm ³]	CO ₂ [mg/Nm ³]	C _x H _y [mg/Nm ³]	NO ₂ ¹ [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]
1	192,53	6958,23	<0,01	1763,86	136,57
2	108,81	6927,08	<0,01	1683,86	131,13
3	217,61	6920,01	<0,01	2230,54	134,30
4	147,51	6979,96	<0,01	1686,90	136,69
5	143,00	6960,74	<0,01	1573,70	142,11
6	91,29	6902,95	<0,01	1577,26	155,28
7	83,80	6962,95	<0,01	1498,93	142,54
8	79,38	6941,79	<0,01	1555,46	152,80
9	75,44	6911,38	<0,01	1399,00	145,90
Média	126,60±17,31	6940,56±8,85	<0,01	1663,28±79,65	141,92±2,75
CONAMA*	124,94	NA	NA	570	280
EPA**	196,16	NA	NA	519,64	57,14

Ref. 7%: Concentração com referência a 7% de O₂.

*CONAMA: Resolução CONAMA 316/2002 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

**EPA: EPA 40 CFR Part 60 (concentrações expressas em [mg/Nm³]).

1 – NO_x expresso como NO₂.

No caso do BC os teores de CO ultrapassaram o limite de emissão do CONAMA. A concentração de CO₂ emitida em todos os testes de combustão foi maior no teste com a BC o que era esperado, pois seu teor de C [% em massa] e em CF [% em massa] é maior que a biomassa LTM. O SO₂ foi emitido dentro dos limites exigidos nas resoluções, já previsto por apresentar menor teor de enxofre no combustível.

Autores relatam que a base de emissão de NO_x num incinerador fica entre 350 e 600 mg/Nm³ a 7% de oxigênio.(Pickens, 1996) Isto não foi alcançado em nenhum dos teste de combustão de biomassa, pelos altos teores de N nas biomassas e altas temperaturas de combustão.

Uma forma de minimização das emissões de NO é a redução da temperatura de combustão e a redução da concentração local de oxigênio, sendo favorável à formação de CO. Em condições reais de combustão, interações entre vários poluentes tornam difícil

identificar o efeito que cada parâmetro individualmente exibe na formação de cada poluente.

4.8 Teor de umidade e material particulado nos gases

A Tabela 24 mostra os resultados das análises do teor de umidade e material particulado medidos nos gases de exaustão.

Tabela 24: Análise de umidade dos gases e teor de material particulado.

	Umidade [%]	Material Particulado [mg/Nm³]
LTM 1	13,63	1,61
LTM 2	15,27	0,76
BC	6,21	1,18
EPA	-	70
CONAMA	-	70

Observa-se que ocorreu uma redução de 52% na emissão de material particulado na segunda combustão da LTM. Pode-se afirmar que o aumento na recirculação dos gases proporcionou melhor volatilização e queima de hidrocarbonetos que seriam emitidos em forma de material particulado. Todos os testes de queima emitiram concentrações de material particulado abaixo dos limites de emissão.

A umidade dos gases na combustão da BC foi a menor, visto que esta apresenta o menor teor de umidade no combustível. O aumento da umidade para a combustão LTM 2 em relação à LTM 1, mostra que a combustão ocorreu de forma mais completa.

4.9 Cálculo de emissões

Pela análise elementar é possível calcular o volume de ar necessário para que ocorra a combustão completa. Para isso foi considerada a formação de CO₂, H₂O, NO, NO₂ e SO₂.

O cálculo de volume de ar estequiométrico para a combustão completa pode ser feito a partir da equação (36):

$$V_{ar\ min} = \frac{100}{21} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{S}{32} + \frac{0,9 \cdot N}{28} + \frac{0,1 \cdot N}{14} - \frac{O}{32} \right) \cdot 22,4 \quad [Nm^3/kg] \quad (36)$$

Onde: C, H, S, N, O: quantidade em massa de cada elemento.

Considerou-se o fato de que aproximadamente 90% dos NO_x formados são NO.

O cálculo da relação ar/combustível (A/C) ou massa de ar mínimo para que ocorra combustão estequiométrica foi realizado utilizando-se a equação (37).

$$P_{ar\ min} = \frac{100}{23} \left(\frac{8}{3} \cdot C + 8 \cdot H + S + 0,9 \cdot \frac{8}{7} \cdot N + 0,1 \cdot \frac{16}{7} \cdot N - O \right) \quad [kg_{ar}/kg_{comb}] \quad (37)$$

Onde: C, H, S, N, O: quantidade em massa de cada elemento.

Para o cálculo dos poderes caloríficos de combustíveis sólidos, foram utilizadas as fórmulas modificadas de Dulong, que levam em consideração a quantidade elementar do combustível, representadas nas equações (38) e (39).

$$PCS = 8060 \cdot C + 33910 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2222 \cdot S + 556 \cdot N \quad [kcal/kg] \quad (38)$$

$$PCI = PCS - 600(9 \cdot H + U) \quad [kcal/kg] \quad (39)$$

Foi calculado o erro entre os poderes caloríficos medidos e calculados, que pode ser calculado a partir da equação (40).

$$E[\%] = \frac{teórico - medido}{teórico} \cdot 100 \quad (40)$$

A Tabela 25 apresenta valores de PCS e PCI medidos e calculados além do peso e volume de ar estequiométrico para que ocorra combustão completa e o volume de gases gerados quando a combustão ocorre em condição estequiométrica.

Tabela 25: Parâmetros calculados.

	LTA	LTM	BC	LJ	LF
PCS [kcal/kg] medido	2376,48	3938,31	5664,02	3817,37	5221,16
PCI [kcal/kg] medido	2124,72	3661,92	5244,08	3526,27	4853,07
PCS [kcal/kg] calculado	2746,19	3362,12	5896,84	4471,41	5203,11
PCI [kcal/kg] calculado	2411,39	2987,29	5471,8	4030,47	4701,32
 Erro PCS [%]	13,46	17,14	3,95	14,63	0,35
 Erro PCI [%]	11,89	22,58	4,16	12,51	3,23
Par_{min} [kg_{ar}/kg_{comb}] (A/C)	3,86	4,76	8,02	6,11	7,02
Var_{min} [Nm³/kg_{comb}]	2,96	3,65	6,15	4,68	5,38
Vgases [Nm³/kg_{comb}]	2,34	2,88	4,86	3,70	4,26

O modelo proposto também prevê os parâmetros PCI, PCS e a relação ar/combustível (A/C) que estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Dados previstos pelo modelo.

	LTM 1	LTM2	BC
PCI [kcal/kg]	2182,443	2182,443	5178,145
PCS [kcal/kg]	2505,74	2505,74	5577,646
A/C [kg_{ar}/kg_{comb}]	3,648	3,648	7,488

Observa-se que os parâmetros previstos pelo modelo se aproximam dos medidos e calculados (Tabela 25).

4.10 Determinação de COV por CG-MS

A Tabela 27 mostra a quantidade de compostos identificados no CG-MS de acordo com sua função química.

Tabela 27: Quantidade de compostos de funções diferentes detectados pelo CG-MS.

Compostos	LTM 1	LTM 2	BC
Hidrocarbonetos alifáticos	3	-	-
Hidrocarbonetos aromáticos	4	4	6
Clorados	-	3	1
Funções compostas	1	3	1
Éter	1	-	-
Ácidos Carboxílicos	1	-	-
Anidridos	1	1	-
Aldeído	1	-	-
Nitrila	1	2	-
Éster	-	1	-
Cetona	-	1	-
Álcool	-	1	-

Expressivamente foi detectada como maioria a presença de hidrocarbonetos aromáticos e somente os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) foram quantificados. A Tabela 28 mostra as concentrações dos BTEX quantificadas pelo CG-MS para a LTM 1. As amostras foram coletadas a cada 30 min ao longo do teste de combustão.

Tabela 28: Análise quantitativa de BTEX da LTM 1.

Amostra	Benzeno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tolueno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Etilbenzeno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Xileno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	36,7	621,4	26,3	21,2
2	20,6	536,7	10,9	7,4
3	49,8	520,6	21,3	19,0
4	36,2	188,8	6,4	5,7
5	37,9	143,8	7,4	11,7
6	31,1	267,0	6,1	6,2
7	18,5	138,5	5,0	3,3
Média	32,97	345,26	11,91	10,64

A Tabela 29 apresenta as concentrações dos BTEX corrigidas para condições normais e com referência de 7% de O_2 .

Tabela 29: BTEX da LTM 1 com referência em 7% de O₂.

Amostra	Benzeno [µg/Nm ³]	Tolueno [µg/Nm ³]	Etilbenzeno [µg/Nm ³]	Xileno [µg/Nm ³]
1	146,7	2930,5	142,9	115,2
2	66,9	2055,4	48,1	32,6
3	181,1	2233,6	105,3	93,9
4	126,0	775,1	30,3	26,9
5	155,4	695,4	41,2	65,2
6	114,8	1163,0	30,6	31,1
7	119,3	1053,8	43,8	28,9
Média	130,0	1558,1	63,2	56,3

As concentrações de tolueno emitidas foram aproximadamente em média dez vezes maiores que as concentrações de benzeno, provavelmente pelo motivo de a temperatura ou tempo de residência não terem sido suficientes para total oxidação dos hidrocarbonetos. Emissões de etilbenzeno e de xileno também foram detectadas. É observado que a primeira amostragem apresentou os maiores teores de BTEX mostrando que a queima ainda estava em processo de estabilização.

A Tabela 30 mostra as concentrações medidas pelo CG-MS para a LTM 2.

Tabela 30: Análise quantitativa de BTEX da LTM 2.

Amostra	Benzeno [µg/m ³]	Tolueno [µg/m ³]	Etilbenzeno [µg/m ³]	Xileno [µg/m ³]
1	1202,9	1229,2	<LD	<LD
2	620,2	439,1	2,2	<LD
3	36,4	144,0	<LD	<LD
4	<LD	154,1	<LD	<LD
5	<LD	88,0	<LD	<LD
Média	371,9	410,9	0,44	<LD

LD = limite de detecção

Neste teste etilbenzeno foi emitido em concentração baixa e xilenos não foram detectados. Uma possível justificativa para a diminuição é o aumento da recirculação de gases e a diminuição da alimentação, ocasionando combustão mais completa.

A Tabela 31 apresenta as concentrações dos BTEX corrigidas para condições normais e com referência de 7% de O₂.

Tabela 31: BTEX da LTM 2 com referência em 7% de O₂.

Amostra	Benzeno [µg/Nm ³]	Tolueno [µg/Nm ³]	Etilbenzeno [µg/Nm ³]	Xileno [µg/Nm ³]
1	5932,4	7150,1	<LD	<LD
2	3058,6	2554,2	14,7	<LD
3	179,5	837,6	<LD	<LD
4	<LD	896,4	<LD	<LD
5	<LD	511,9	<LD	<LD
Média	1310,1	1707,2	2,1	<LD

LD = limite de detecção

Para a combustão LTM 2 concentrações de tolueno e benzeno foram emitidas em concentrações próximas nas primeiras amostras porém no fim da combustão em regime permanente somente tolueno foi emitido.

Percebe-se que nos testes de combustão da biomassa LTM o tolueno se apresentou mais expressivo, porém no segundo teste a concentração de benzeno aumentou em média mais de 10 vezes em relação ao primeiro. Um dos motivos por esse aumento pode ser que a temperatura no primeiro teste era maior, causando quebra das ligações das moléculas de benzeno, quando formadas. (Kerbachi *et al.*, 2006)

A Tabela 32 mostra o resultado da análise de CG-MS para a BC.

Tabela 32: Análise quantitativa de BTEX da BC.

Amostra	Benzeno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tolueno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Etilbenzeno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Xileno [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	3998,1	154,5	<LD	<LD
2	2074,2	220,6	<LD	<LD
3	860,8	148,2	<LD	<LD
Média	2311,03	174,43	<LD	<LD

LD = limite de detecção

A Tabela 33 apresenta as concentrações dos BTEX corrigidas para condições normais e com referência de 7% de O_2 .

Tabela 33: BTEX da BC com referência em 7% de O_2 .

Amostra	Benzeno [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Tolueno [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Etilbenzeno [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	Xileno [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]
1	15111,6	688,8	<LD	<LD
2	7839,8	983,4	<LD	<LD
3	3253,6	660,7	<LD	<LD
Média	8735,0	777,6	<LD	<LD

LD = limite de detecção

A combustão da BC apresentou uma grande emissão de benzeno justificável pela diferença de temperatura e pelo fato de esta apresentar o maior teor de C em % de massa e também de carbono fixo. Ao contrário da LTM 1 o benzeno foi emitido em concentrações de aproximadamente dez vezes maiores do que o tolueno.

Observa-se também que o composto xileno não foi detectado nas queimas LTM 2 e BC e o etilbenzeno não foi detectado na combustão BC. Esse resultado pode ser explicado pelo principal mecanismo de remoção de compostos aromáticos de elevado peso molecular pela reação com os radicais $\text{OH}\cdot$. As taxas de reação para o etilbenzeno e para o xileno são, respectivamente, seis e dez vezes maiores que para o benzeno. O benzeno

presente na atmosfera não somente é proveniente de uma combustão incompleta, mas também de reações de dealquilação. (Kerbachi *et al.*, 2006)

CONCLUSÕES

As biomassas caracterizadas apresentaram poder calorífico superior entre 2376,48 - 5664,02 kcal/kg o que indica possibilidade de queima com elevada eficiência energética.

A análise elementar mostrou teores de enxofre altos na faixa de 0,14 - 2,44% em massa, sendo que os menores teores foram para as biomassas BC e LJ. Assim, prevê-se menor emissão de SO₂ na combustão da BC e LJ. Os teores de cloretos também são altos sendo que para a biomassa LTB o teor de 2,53% em massa é expressivamente maior que os outros, seguido da LTA de 0,62% em massa. Isso implica numa maior emissão de compostos clorados como HCl e dioxinas e furanos.

Para impedir a ocorrência de corrosão nas tubulações do equipamento pela emissão SO₃, utilizou-se uma relação entre o teor de enxofre contido no combustível e o ponto de orvalho ácido (SO₃). Foi mostrado que a temperatura de exaustão deverá ser superior a 132 °C para a combustão da LTA e LTM, superior a 118 °C para a BC e LJ, superior a 135 °C para a LTB e superior a 126 °C para a LF.

Os teores de HCl emitidos foram calculados por relação empírica e comparado com emissão máxima possível. Somente a LJ provavelmente emitiria concentração inferior aos limites de emissão determinados pelo CONAMA e EPA.

A análise imediata também potencializa o uso das biomassas como fonte energética. O teor de cinzas determina o quanto de resíduo será gerado. A biomassa LTA apresentou teor de cinzas de 37,5% o que inviabiliza sua utilização. O teor de material volátil foi alto para todas as biomassas ficando entre 44,1 – 75,05%. Esse resultado sugere que a combustão da biomassa se dá de forma muito rápida.

As análises termogravimétricas em atmosfera inerte mostraram picos e porcentagens de perda de umidade e material volátil. Quando realizadas em atmosfera oxidante, as curvas mostraram a temperatura de ignição e perdas de umidade e material orgânico (material volátil e carbono residual). A comparação da perda de material volátil pela análise de TGA e análise imediata confirmou o teor do material.

A composição química das cinzas foi determinada somente para a biomassa LTA. Foram calculados índices para previsão de sinterização das mesmas. O índice alcalino (1,65 kg-alcalinos/GJ) mostrou possível sinterização se a biomassa fosse submetida a combustão. O índice I (0,3539) indicou risco de sinterização das cinzas, mas resultado contraditório foi alcançado através do cálculo de índice B/A (0,52). O teste de fusibilidade das cinzas da LTA indicou que quando submetida à temperatura de 950 °C inicia-se um processo de deformação e conseqüentemente a sinterização, indicando que o índice I é um parâmetro mais realista quando se trata de combustão em temperaturas altas.

As análises dos gases de exaustão da combustão LTM 1 apresentou variação do excesso de ar durante o teste e mostrou dependência da emissão de SO₂ e CO. Tanto o NO_x quanto o SO₂ ultrapassaram os limites de emissão exigidos pelo CONAMA e pelo EPA.

Os teores de material particulado emitidos nos três testes foram abaixo do limite de emissão sendo que na combustão LTM 2 ocorreu redução de 52% na emissão de MP em relação ao teste LTM 1. O teor de umidade dos gases aumentou no segundo teste com a LTM mostrando que ocorreu uma combustão mais completa.

A verificação de COV nos gases de exaustão indicou a presença majoritária de hidrocarbonetos aromáticos, e os BTEX foram quantificados por CG-MS.

Nos testes LTM 1 e LTM 2 o tolueno era o composto em maior concentração seguido pelo benzeno. Na combustão da BC o benzeno foi emitido em maior concentração indicando que a queima se deu de forma mais completa para a BC do que para a LTM.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Melhor adaptação do método para análise de material particulado em gases;
- Implementação de metodologia de coleta e análise de HPAs;
- Implementação de metodologia de coleta e análise de HCl para comparação com a previsão de emissão;
- Comparar resultados com previsões de modelo de emissão mais detalhado, que inclua as variações de temperatura e condições fluidodinâmicas para descrever a combustão na planta piloto;
- Desenvolver metodologia para simular condições extremas de operação e analisar impacto nas emissões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 1987b. *Resíduos Sólidos - Classificação - NBR 10.004* Rio de Janeiro: ABNT.

ABRANTES, R., ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. *Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust*. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 1631-1640, 2004.

Balanco Energético Nacional –BEN. (<http://ben.epe.gov.br/>), 2006.

Califórnia Environmental Protection Agency. *Determination of polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Stationary Sources*. Método 429, 1997.

CHAGGER, H.K.; KENDAL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. *Formation of dioxin and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion*. *Applied Energy*, v.60, p.101-114, 1998.

CHIEN, Y.; SHIH, P. *Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Combustion of Liquid Crystal Display Components*. *Journal of Environmental Engineering*, v. 32, p. 1028-1033, 2006.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Procedimentos e Critérios para o Funcionamento de Sistemas de Tratamento Térmico de Resíduos*. Resolução 316, 2002.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. *Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust*. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 6821-6826, 2006.

DALLAROSA, J. B.; MÔNEGO, J. G.; TEIXEIRA, E. C.; STEFENS, J. L.; WIEGAND, F. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil*. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 1609-1625, 2005.

Danish Environment Protection Agency. Guidelines for Air Emission Regulation – Limitation for air pollution limitation. Guideline n.1, 2002.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. *Introduction to Environmental Engineering*, McGraw-Hill, International Editions, 1992.

DEMIRBAS, A. *Combustion characteristics of different biomass fuels*. *Progress in energy and combustion Science*, v.30, p.219-230, 2004.

DURLAK, S. K.; BISWAS, P.; SHI, J.; BERNHARD, M. J. *Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Particulate and Gaseous Emissions from Polystyrene Combustion*. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2301-2307, 1998.

European Environment Agency - Europe's Environment: The Second Assessment. EEA, Copenhagen, 1998.

[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) Acesso em: 10/01/2007.

http://www.parish-supply.com/volatile_organic_compounds.htm Acesso em: 22/11/2006.

IARC (*International Agency for Research on Cancer*). *Complete List of Agents, Mixtures and Exposures Evaluated and Their Classification*. <http://www.iarc.fr>.

JENKINS, B. M.; JONES, A. D.; TURN, S. Q.; WILLIAMS, R. B. *Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic*

aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. Atmospheric Environment, v. 30, p. 3825-3835, 1996.

KAKARAS, E.; FRYDA, L.; PANOPOULOS, K.; PAVLIDOU, E. *Experimental investigations of fluidised bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse.* Fuel, v. 85, p. 1685-1699, 2006.

KAKAREKA, S. V.; KUKHARCHYK, T. I. *PAH emission from the open burning of agricultural debris.* The Science of the Total Environment, v. 308, p. 257-261, 2003.

Kentube engineered products (<http://www.kentube.com>) Acessado em 07/03/2007.

KERBACHI, R.; BOUGHEDAOU, M.; BOUNOUA, L.; KEDDAM, M. *Ambient Air Pollution by Aromatic Hydrocarbons in Algiers.* Atmospheric Environment, v. 40, p. 3995-4003, 2006.

LAUNHARDT, T.; HARTMANN, H.; LINK, H. SCHMID, V. *Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Ferstbrennstoffen in einer Kleinf Feuerungsanlage – Emissionen und Aschequalität. Institut und Bayerische Landesanstalt für Landtechnik der Technischen Universität München-Weihenstephan, Germany, p.132, 2000.*

LEE, W.; LIOW, M.; HSIEH, L.; CHEN, T. J.; TSAI, P. *Impact of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Medical Waste Incinerators on the Urban Atmosphere.* J. Air & Waste Manage. Assoc., v. 53, p. 1149-1157, 2003.

LI, C.; LIN, Y.; LEE, W.; TSAI, P. *Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere.* Environmental Health Perspectives, v. 111, p. 483-487, 2003.

LI, C.; LEE, W.; MI, H.; SU, C. *PAH Emission from the Incineration of Waste Oily Sludge and PE Plastic Mixtures*. *The Science of the Total Environment*, v. 170, p. 171-183, 1995.

LLORENTE, M. J. F.; GARCÍA, J. E. C. *Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion*. *Fuel*, v.84, p.1893-1900, 2005.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. *Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera*. *Química Nova*, v. 19, p.497-516, 1996.

LORA, E. S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. Brasília, DF: ANEEL, 2000.

MAGRINI, A., ROSA, L. P., SANTOS, M. A., XAVIER, E. E. *Monitoração de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil - Fase de Diagnóstico, 2001*. Disponível em: <http://ftp.mct.gov.br/clima/brasil/pdf/coppe.pdf>. Acesso em: 19/11/2005.

MARTINIS, B. S. *et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil*. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 307-314, 2002.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. *Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em Fase Aquosa e Impacto Ambiental*. *Química Nova*, v. 25, p.259-272, 2002.

MILLER, J.A.; BOWMAN, C.T. *Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*. *Prog. Energy Combust. Sci.*, v. 15, p. 287, 1989.

NDIEMA, C. K. W.; MPENDAZOE, F. M.; WILLIAMS, A. *Emission of pollutants from a biomass stove*. Energy Conversion Management, v. 39, p. 1357-1367, 1998.

OANH, N. T. K.; REUTERGARDH, L. B.; DUNG, N. T. *Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter from Domestic Combustion of Selected Fuels.*, Environ. Sci. Technol., v. 33, p. 2703-2709, 1999.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. *Chemical properties of solid biofuels – significance and impact*. Biomass & Bioenergy, v.30, p. 973-982, 2006.

PFEIFFER, F.; STRUSCHKA, M.; BAUMBACH, G.; HAGENMAIER, H.; HEIN, K. R. G. *PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households*. Chemosphere, v.40, p.225-232, 2000.

PICKENS, R. D. *Add-on control techniques for nitrogen oxide emissions during municipal waste combustion*. Journal of Hazardous Materials, v. 47, p. 195-204, 1996.

PRONOBIS, M. *The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency*. Fuel, v. 85, p. 474-480, 2006.

RAHMAN, A. M, EDWARDS, C. A., AKBAR, S. *Effluent Gases from Coal Combustion – Effect on Environment*, Ohio State State University Monography, USA, 2000.

RIBEIRO, A. P. R. A. *Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

ROBERTS, S.M.; TEAF, C.M.; BEAN, J.A. *Hazarous Waste Incineration*. Florida: CRC Press LLC, 1998.

ROGAUME, T.; AUZANNEAU, M.; JABOUILLE, F.; GOUDEAU, J. C.; TORERO J. L. *The effects of different airflows on the formation of pollutants during waste incineration.* Fuel, v. 81, p. 2277-2288, 2002.

RYU, C.; YANG, Y. B.; KHOR, A.; YATES, N. E.; SHARIFI, V.; SWITHENBANK, J. *Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments – Fuel type, equivalence ratio and particle size.* Fuel, v. 85, p. 1039-1046, 2006.

SCANDRETT, L. A.; CLIFT, R. *Journal of the Institute of Energy*, p. 391-397, Dezembro 1984.

SENNECA, O. *Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels.* Fuel Processing Technology, v. 88, p. 87-97, 2007.

SHEN, B. X., MI, T., LIU, D. C., FENG, B., YAO, Q., WINTER, F. *N₂O emission under fluidized bed combustion condition.* Fuel Processing Technology, v. 84, p. 13 – 21, 2003.

SIEGMAN, K.; SATTER, K. *Aerosol from cooking oil, a possible health hazard.* J. Aerosol Sci., v. 27, p. 483-494, 1996.

SKRIFVARS, B.; BACKMAN, R.; HUPA, M. *Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by phase equilibrium calculations.* Fuel Processing Technology, v. 56, p. 55-67, 1998.

Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17.BImSchV. vom 14.08.2003.

USEPA (1997). *Code of Federal Regulation*. Title 40, Part 60. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA(1997) Compendium Method TO - 17 – *Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tube*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA(1996) Method 3550B – *Ultrasonic Extraction*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA (1999) *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Task 4 - Human Exposure Report*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA(2000) Method 4 – *Determination of moisture content in stack gases*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA(2000) Method 5 – *Determination of particulate matter emissions from stationary sources*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

USEPA Método 23 - *Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors*. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 44.

VERGNHANINI-FILHO, R., USHIMA, A. H. *Formação de poluentes em processos industriais de combustão*, 1995. (Apostila do Curso de Combustão Industrial, Brasil).

YANG, H.; LEE, W.; CHEN, S.; LAI, S. *PAH emission from various industrial stacks*. Journal of Hazardous Materials, v. 60, p. 159-174, 1998.

WANG, L.; LEE, W.; TSAI, P.; CHEN, S. *Potential Method for Reducing Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Incineration of Biological Sludge for the Terephthalic Acid Manufacturing Industry*. Environ. Sci. Technol., v. 36, p. 3420-3425, 2002.

WEY, M.; OU, W.; LIU, Z.; TSENG, H.; YANG, W.; CHIANG, B. *Pollutants in incineration flue gas*. Journal of Hazardous Materials, v. B82, p. 247-262, 2001.

ZELDOVICH, Y. B. *Acta Phys. chim. USSR*, v. 21, p. 577, 1946.

APÊNDICE I

Modelo proposto por Ribeiro, 2002.

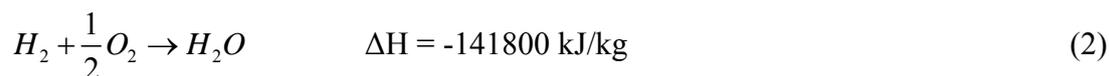
Considerações:

- Operação em regime permanente;
- Pressão total do sistema constante;
- Mistura perfeita, desconsiderando perfis de temperatura e trabalhando-se com o valor médio desta variável.

Equações do modelo

Balanço de massa

As reações de combustão do carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio são representadas pelas reações (1), (2) e (3):



A determinação dos fluxos mássicos considerando a estequiometria da reação foi dada pela equação (4):

$$M_g = M_{CO_2} + M_{SO_2} + M_{NO} + M_{H_2O} + M_{N_2} + M_{O_2} \quad (4)$$

A massa mínima de ar necessária para combustão completa foi calculada pela equação (5):

$$m_{ar\min} = \left(\frac{100}{23,2} \right) \left[\left(\frac{32}{12} \right) x_c + 8x_H - x_O + x_S \right] \quad (5)$$

Onde: x = teores dos elementos químicos presentes no combustível.

O coeficiente de excesso de ar foi calculado pela equação (6):

$$\lambda = \frac{m_{arreal}}{m_{ar\min}} \quad (6)$$

Onde: m_{arreal} = massa de ar entrando no combustor;

$m_{ar\min}$ = massa de ar estequiométrica para combustão completa.

A conversão global do nitrogênio do combustível a NO foi calculada pela equação (7):

$$\beta^* = \alpha\beta_1 + (1-\alpha)\gamma\beta_2 \quad (7)$$

Onde:

β^* = conversão global do nitrogênio a NO;

α = fração de nitrogênio do carvão que é liberada nos voláteis;

$(1-\alpha)$ = fração de nitrogênio do carvão retido no coque;

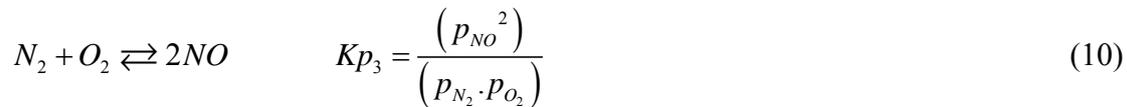
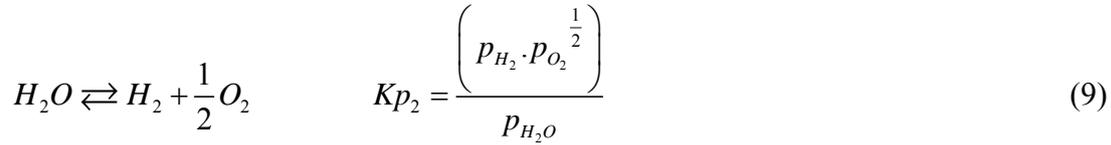
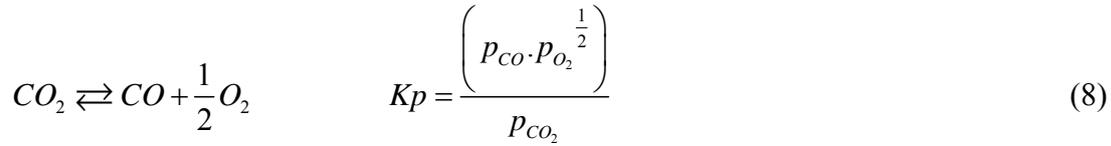
γ = fração de coque que é consumida;

$\gamma\beta_2$ = fração do nitrogênio do coque convertido a NO;

β_1 = fração do nitrogênio dos voláteis convertido a NO.

Balanco de energia

Considerou-se a ocorrência das seguintes reações de dissociação (8), (9) e (10):



As concentrações de CO₂, CO, H₂O, H₂, N₂, O₂, SO₂ e NO, no equilíbrio químico, foram calculadas considerando-se inicialmente os fluxos mássicos dos gases de combustão, calculados a partir das equações (1), (2), (3) e (7), em seguida determinando-se a fração de cada gás que é dissociada em uma determinada temperatura, mediante a utilização das expressões das constantes de equilíbrio (Kp) para as equações (4), (8), (9) e (10). A constante de equilíbrio foi obtida utilizando-se as expressões (11) e (12):

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(Kp) \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

Para o cálculo da temperatura adiabática de chama (T_{ad}) utilizou-se a equação (13):

$$T_{ad} = T_{ref} + \frac{(q_d)}{\left(M_g \cdot cp_g + M_{cinzas} \cdot cp_{cinzas} \right)} \quad (13)$$

Onde: q_d = energia disponível na câmara de combustão calculado pela equação (14).

$$q_d = M_{carvão} \cdot PCI + M_{carvão} \cdot cp_{carvão} (T_{carvão} - T_{ref}) + M_{ar} \cdot cp_{ar} (T_{ar} - T_{ref}) \quad (14)$$