



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
ELAINE VIRMOND

**APROVEITAMENTO DO LODO DE TRATAMENTO PRIMÁRIO DE
EFLUENTES DE UM FRIGORÍFICO COMO FONTE DE ENERGIA**

FLORIANÓPOLIS/SC
2007

ELAINE VIRMOND

**APROVEITAMENTO DO LODO DE TRATAMENTO PRIMÁRIO DE
EFLUENTES DE UM FRIGORÍFICO COMO FONTE DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de F. P. M. Moreira

FLORIANÓPOLIS/SC

2007

*"Não sabia que era impossível, foi lá e fez."
Jean Cocteau*

AGRADECIMENTOS

Parar para agradecer é sempre uma tarefa difícil dada a dificuldade de transcrever algo muito valioso que nos foi proporcionado. A oportunidade de viver cada dia, cada novo desafio que encontramos nos caminhos que nossos passos escolhem trilhar, as pessoas que nos acompanham, todas essas possibilidades de escolha e de vida, só Deus nos proporciona. A Ele devemos eterno agradecimento.

Aos meus queridos pais Almiro e Nélia, minha irmã Andréia, meu namorado Ricardo e sua família, todo amor, carinho e gratidão por esforços sem medida para ajudar-me a alcançar meus objetivos e pelo estímulo para buscar sempre mais.

A todos os meus amigos, cuja citação não caberia nesta página, agradecimentos pelas horas de descontração e alegria sempre disponíveis.

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração e fornecimento das condições técnicas e infra-estrutura para pesquisa.

Aos professores Dr. Humberto Jorge José e Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela orientação e co-orientação, respectivamente, confiança e incentivo para a realização deste trabalho.

Aos amigos do LEMA, agradecimento especial pela experiência, conhecimento e amizade compartilhados, em especial à minha amiga Danielle de Bem Luiz pelo trabalho conjunto, amizade e suporte indispensável.

Ao secretário de Pós-Graduação Edvilson Silva, por seu profissionalismo e disposição.

À CAPES pelo financiamento.

RESUMO

A demanda mundial de energia crescente e o efeito estufa induzido pelas atividades antropogênicas fazem da questão energética tema prioritário na agenda política global. O tratamento dos efluentes e resíduos provenientes das indústrias de carnes tem sido uma das grandes preocupações do setor agroindustrial. Na saída do tratamento físico-químico do efluente frigorífico pode-se obter cerca de 20% de lodo, que é um importante resíduo sólido orgânico. A aplicação do lodo sem tratamento prévio à práticas agrícolas pode ocasionar problemas ambientais e, atualmente, a reduzida área destinada a aterros sanitários e o transporte encarecem a sua disposição. O aproveitamento do lodo para a produção de vapor na indústria de carnes pode proporcionar ganhos energéticos e econômicos quanto à aquisição de combustíveis e aumentar a utilização de fontes de energia renovável. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de utilização do lodo gerado no tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia, levando-se em consideração suas propriedades físico-químicas e o controle de emissão dos poluentes atmosféricos no processo de combustão. Avaliou-se a combustão do cavaco e da mistura cavaco e lodo 9:1 em massa a partir da análise da concentração de poluentes, comparando-as com a legislação em vigor, e das perdas energéticas verificadas com a emissão de CO, C_xH_y e fuligem. A incorporação de 10% em massa de lodo à alimentação resultou em aumento da potência térmica nominal do sistema em aproximadamente 2% e economia no consumo anual de cavaco. Porém, em ambas as situações a queima foi ineficiente. A composição das cinzas do lodo determina a ocorrência de formação de depósitos e incrustação. Quanto menor a proporção de lodo na queima em grelha rotativa, menor a ocorrência desses problemas e melhor a homogeneidade da alimentação. Para que o processo de combustão alcance a máxima eficiência possível e produza pequenas quantidades de poluentes, cada etapa do processo deve ser otimizada levando-se em consideração a tecnologia de combustão aplicada, o tipo de biomassa e o seu comportamento térmico.

Palavras-chave: Fontes renováveis de energia; Biomassa; Resíduo sólido orgânico; Co-combustão; Frigorífico.

ABSTRACT

Worldwide demand of energy and the greenhouse effect induced by anthropogenic activities make the energy question a priority subject in the global politics agenda. The treatment of wastewater and residue proceeding from meat processing industries has become great concerns in the agroindustrial sector. In the exit of the physicochemical treatment of slaughterhouse wastewater it can be obtained about 20% of sludge, an important organic solid residue. Application of the sludge without previous treatment to agricultural fields can cause environmental impacts and, currently, reduced area of sanitary landfills and transportation implies in the increasing of disposal costs. Exploitation of sludge for steam generation at meat processing industry can provide energy and economic profits. Co-combustion of sludge and primary fuels is an attractive option to increase the use of renewable fuels. The aim of this work was to evaluate the utilization of slaughterhouse biomass obtained from the physicochemical treatment of slaughterhouse wastewater as energy source, taking into account its physicochemical properties and the emission control of atmospheric pollutants. The wood chips combustion and the wood chips and sludge co-combustion in a mixture ratio of 9:1 in weight was evaluated by analysis of pollutants concentrations, comparing them with current legislation, and by energetic losses observed with the emissions of CO, C_xH_y and soot. Incorporation of 10% in weight of sludge to the feedstock resulted in increase of 2% in primary thermal power of the system, beyond the economy of the annual consumption of wood chips. However, in both situations the burning was not fuel-efficient. Chemical constitution of the mineral matter of the biomass determines the ash fouling tendency. Co-firing of sludge with wood chips in low amount in moving grate reduces these problems and improves feedstock homogeneity. In order to achieve a combustion that is as efficient as possible and produces only low amounts of pollutants, each combustion step must be optimized taking into consideration the combustion technology applied, the kind of biomass used and its thermal behaviour.

Keywords: Renewable energy sources; Biomass; Organic solid residue; Co-combustion; Slaughterhouse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Tecnologias de conversão de biomassa. Fonte: MME <i>apud</i> ANEEL (2005). _____	17
Figura 3.2: Razão de equivalência e diagrama ar-combustível para biomassa. Fonte: Reed e Desesrosiers (1979). _____	18
Figura 3.3: Principais tipos de reatores utilizados em processos de conversão de biomassa. _____	18
Figura 3.4: Etapas controladoras dos processos de conversão de combustíveis sólidos. Fonte: Walker Jr. <i>et al. apud</i> Warnatz <i>et al.</i> , 1999. _____	19
Figura 3.5: Produtos originados do processo de gaseificação. Fonte: Uhde (2007). _____	22
Figura 3.6: Identificação dos fluxos de massa considerados no balanço de energia de sistemas industriais de combustão. _____	26
Figura 3.7: Seção de condições operacionais e atmosféricas do <i>software</i> do modelo. _____	27
Figura 3.8: Seção de combustíveis do <i>software</i> do modelo. Fonte: Ribeiro (2002). _____	28
Figura 3.9: Seção de resultados do <i>software</i> do modelo. Fonte: Ribeiro (2002). _____	29
Figura 3.10: Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos. _____	33
Figura 3.11: Formação de ácido sulfúrico em superfícies aquecidas. Fonte: <i>Kentube Engineered Products</i> (2007) (Modificada). _____	44
Figura 3.12: Compostos com apenas um anel benzênico entre os 50 compostos químicos presentes em maior quantidade na atmosfera. _____	49
Figura 3.13: Estrutura química do Benzo[a]pireno. _____	52
Figura 3.14: Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD e compostos relacionados. _____	53
Figura 3.15: Formação de PCDD/PCDF segundo Chagger <i>et al.</i> (1998). _____	56
Figura 3.16: Esquema de análise completa de emissões do processo de combustão. _____	60
Figura 3.17: Cartucho adsorvente Carbotrap. _____	62
Figura 3.18: Adsorvente PUF combinado com XAD-2. _____	62
Figura 4.1: Processo de tratamento primário de efluentes e obtenção de biomassa. _____	74
Figura 4.2: Esquema geral do sistema onde os testes de combustão do cavaco e da mistura cavaco e lodo 9:1 foram realizados. _____	78
Figura 4.3: Tubo de Pitot. _____	79
Figura 4.4: Analisador de gases portátil. _____	79
Figura 4.5: Bomba e cartucho adsorvente para amostragem de VOC nos gases de exaustão. _____	80
Figura 4.6: Sistema para amostragem do Método 5. Fonte: <i>US EPA</i> c (modificada). _____	85
Figura 5.1: Amostra de lodo frigorífico com teor de umidade de 70% (à esquerda) comparada à amostra com teor de umidade de (15-20)% (à direita). _____	86
Figura 5.2: Resíduos da queima da mistura de cavaco e lodo. _____	89

Figura 5.3: Microfotografias de depósitos nas tubulações da caldeira. _____	89
Figura 5.4: Microfotografias de partículas de cinza de cavaco (à esquerda) e de lodo (à direita). _____	90
Figura 5.5: <i>TGA</i> e <i>DTGA</i> do processo de pirólise do cavaco, do lodo e da mistura (9:1). _____	92
Figura 5.6: <i>TGA</i> e <i>DTGA</i> do processo de combustão do cavaco, do lodo e da mistura (9:1). _____	96
Figura 5.7: Comparação entre curvas <i>TGA</i> e <i>DTGA</i> teórica e experimental para a co-combustão de cavaco e lodo (9:1). _____	98
Figura 5.8: Comparação entre limites de emissão e concentrações de CO medidas durante a combustão do cavaco e da mistura. _____	108
Figura 5.9: Comparação entre limites de emissão e concentrações de NO _x medidas durante a combustão do cavaco e da mistura. _____	111
Figura 5.10: Comparação entre limites de emissão e concentrações de SO _x medidas durante a combustão do cavaco e da mistura. _____	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1: Interpretação da escala de fuligem. _____	83
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Caracterização padrão de combustíveis. _____	34
Tabela 3.2: Coeficientes de equivalência dos diferentes PAH em Benzo[a]pireno equivalente. _____	51
Tabela 3.3: Índice de Toxicidade para PCDD/PCDF (<i>I-TEF</i>). _____	54
Tabela 3.4: Classes de adsorventes e suas aplicações. _____	61
Tabela 3.5: Padrões de emissão atmosférica para fontes fixas. _____	72
Tabela 4.1: Dados para conversão de VOC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] em TOC [mgC/Nm^3]. _____	85
Tabela 5.1: Propriedades das biomassas investigadas. _____	87
Tabela 5.2: Índices indicativos de sinterização, formação de depósitos e incrustação. _____	90
Tabela 5.3: Parâmetros característicos dos perfis de combustão do cavaco, lodo e da mistura. _____	97
Tabela 5.4: Resultados dos ensaios de caracterização de gordura líquida. _____	100
Tabela 5.5: Vazão média dos gases de exaustão do sistema de geração de vapor para os diferentes testes de queima. _____	103
Tabela 5.6: Valores de razão ar-combustível, volume de ar mínimo e volume de gases calculados para combustão completa do cavaco e da mistura. _____	103
Tabela 5.7: Análise dos gases de exaustão e parâmetros de combustão dos testes realizados. _____	104
Tabela 5.8: Análise dos gases de exaustão em O _{2ref} =7% e parâmetros de combustão dos testes realizados. _____	105
Tabela 5.9: Dados de entrada para cálculo das emissões teóricas. _____	106

Tabela 5.10: Concentração média dos poluentes, calculadas, medidas e corrigidas, nos gases de exaustão da queima do cavaco e da mistura cavaco e lodo comparados às legislações. _____	107
Tabela 5.11: Balanços mássico, energético e econômico das emissões da queima de cavaco. _____	109
Tabela 5.12: Balanços mássico, energético e econômico das emissões da queima da mistura cavaco e lodo. _____	110
Tabela 5.13: Análise qualitativa das emissões analisadas em <i>GC-MS</i> . _____	114
Tabela 5.14: Concentrações dos compostos orgânicos voláteis quantificados nos testes de queima de cavaco e da mistura de cavaco e lodo frigorífico. _____	116

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	_____	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A/C	_____	Ar-combustível
AOAC	_____	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AOCS	_____	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	_____	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b.s.	_____	Base Seca
BTEX	_____	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CCA	_____	<i>Clean Air Act</i>
CFC	_____	Clorofluorcarbono
CFR	_____	<i>Code of Federal Regulations</i>
CISWI	_____	<i>Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units</i>
CNTP	_____	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CONAMA	_____	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DIN	_____	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DTGA	_____	<i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i>
GC-FID	_____	<i>Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector</i>
GC-MS	_____	<i>Gas Chromatograph – Mass Spectrophotometer</i>
HRGC-HRMS	_____	<i>High Resolution Gas Chromatograph – High Resolution Mass Spectrophotometer</i>
HPLC	_____	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IPCC	_____	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
I-TEF	_____	<i>International Toxic Equivalent Factor</i>
LEMA	_____	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LF	_____	Lodo Frigorífico
PAH	_____	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
PCDD	_____	<i>Polychlorinated Dibenzo-Dioxins</i>
PCDF	_____	<i>Polychlorinated Dibenzo-Furans</i>
PCI	_____	Poder Calorífico Inferior
PCS	_____	Poder Calorífico Superior
PUF	_____	<i>Polyurethane Foam</i>

ppm	_____	Parte Por Milhão
<i>SIM</i>	_____	<i>Single Ion Monitoring</i>
SVOC	_____	<i>Semi Volatile Organic Compounds</i>
TEQ	_____	Toxicidade Equivalente
TGA	_____	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TOC	_____	<i>Total Organic Carbon</i>
UFSC	_____	Universidade Federal de Santa Catarina
<i>US EPA</i>	_____	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VOC	_____	<i>Volatile Organic Compounds</i>
WHO	_____	<i>World Health Organization</i>
λ	_____	Razão entre a quantidade de ar real e a quantidade de ar necessária para a combustão completa do combustível sólido

SUMÁRIO

1	<i>Introdução</i>	11
2	<i>Objetivos</i>	14
	2.1 Objetivo Geral	14
	2.2 Objetivos Específicos	14
3	<i>Revisão Bibliográfica</i>	15
	3.1 Biomassa	15
	3.2 Processos de Conversão da Biomassa	17
	3.2.1 Pirólise da Biomassa	19
	3.2.2 Gaseificação da Biomassa	20
	3.2.3 Combustão da Biomassa	23
	3.3 Propriedades Físico-Químicas da Biomassa	31
	3.4 Emissões do Processo de Combustão da Biomassa	41
	3.4.1 Emissões Gasosas	41
	3.4.1.1 Compostos de Cloro	42
	3.4.1.2 Compostos de Enxofre	43
	3.4.1.3 Compostos de Nitrogênio	45
	3.4.1.4 Monóxido e Dióxido de Carbono	48
	3.4.1.5 Compostos Orgânicos Voláteis	49
	3.4.1.6 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis	50
	3.4.1.7 Dioxinas e Furanos	52
	3.4.2 Aerossóis e Material Particulado	57
	3.4.2.1 Fuligem	58
	3.4.3 Metais	59
	3.4.4 Amostragem e Análise de Poluentes	59
	3.4.4.1 HCl	62
	3.4.4.2 SO _x , NO _x , CO, CO ₂	62
	3.4.4.3 BTEX	63
	3.4.4.4 PAH	64
	3.4.4.5 PCDD/PCDF	66
	3.4.4.6 Aerossóis e Material Particulado	66
	3.4.4.7 Metais	67
	3.4.5 Legislações Aplicadas à Emissão de Poluentes Atmosféricos	68

4	<i>Material e Métodos</i>	73
4.1	Caracterização das Biomassas	73
4.2	Testes de Combustão das Biomassas	76
4.3	Análise das Emissões	78
4.3.1	Determinação da Vazão dos Gases de Exaustão da Caldeira	78
4.3.2	Análise dos Gases de Exaustão	79
5	<i>Resultados e Discussão</i>	86
5.1	Caracterização das Biomassas	86
5.1.1.1	Análises Imediata, Elementar e Poder Calorífico	88
5.1.1.2	Composição Química e Fusibilidade das Cinzas	89
5.1.1.3	Análise Termogravimétrica	92
5.1.1.3.1	TGA e DTGA em Atmosfera Inerte (Pirólise)	92
5.1.1.3.2	TGA e DTGA em Atmosfera Oxidante (Combustão)	95
5.1.2	Caracterização da Gordura Líquida	99
5.2	Testes de Combustão das Biomassas	102
5.3	Análise das Emissões	102
5.3.1	Determinação da Vazão dos Gases de Exaustão da Caldeira	102
5.3.2	Análise dos Gases de Exaustão	103
6	<i>Conclusões</i>	118
7	<i>Sugestões e Propostas Futuras</i>	123
8	<i>Referências</i>	124

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no final do século XVIII, o desenvolvimento da humanidade tem sido acompanhado pela substituição de fontes renováveis de energia, majoritariamente utilizadas até então, por um vertiginoso uso de fontes não-renováveis, a princípio o carvão mineral e vegetal e, após, o petróleo. A utilização dessas fontes resulta na emissão de diversos poluentes à atmosfera.

O início do século XXI traz à tona incertezas quanto às mudanças climáticas e aos impactos ambientais como resultado das atividades antropogênicas desde o início desse período de aceleração do crescimento e do desenvolvimento mundial.

Segundo o Balanço Energético Nacional (MME, 2006), a participação das fontes renováveis na OIE (Oferta Interna de Energia) mundial pouco se alterou nas últimas três décadas, apresentando crescimento de apenas 3,9%. Entre a maioria dos países desenvolvidos, a participação das fontes renováveis na OIE é ainda menos expressiva. Atualmente, fontes renováveis de energia suprem 14% da demanda mundial total de energia. Portanto, grande parte da demanda energética mundial é suprida por matrizes não-renováveis.

O Protocolo de Kyoto, oficialmente em vigor desde 2005 propôs, em resposta à ameaça de aquecimento global, a redução da quantidade dos gases do efeito estufa emitidas à atmosfera pelos países desenvolvidos em pelo menos 5,2% em relação aos níveis de 1990. Porém, de acordo com o quarto relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (*IPCC*, sigla em inglês), divulgado no início de 2007, o aquecimento global está se acelerando, motivado especialmente pela queima descontrolada de combustíveis fósseis. Os signatários de Kyoto negociam atualmente a segunda fase do acordo, que prevê redução maior dessas emissões.

Além do aquecimento global, outros desafios se tornaram prementes. A demanda mundial de energia cresce a um ritmo alarmante, a dependência das importações de energia de alguns poucos países, em sua maioria politicamente instáveis, aliada à volatilidade dos preços do petróleo e do gás natural ameaça minar a economia mundial, tornando a questão da segurança energética um item prioritário na agenda política global. Se, por um lado, há um forte entendimento de que é preciso mudar as formas de produção e consumo de energia, por outro, ainda há muita divergência sobre como isso deve ser feito.

Energia pode ser obtida a partir da combustão direta de biomassa. Porém, conseguir isso a preços competitivos exige algumas condições naturais mínimas, como disponibilidade de grandes áreas agriculturáveis, ampla pluviosidade, temperatura e insolação típicas de países tropicais, além de condições econômicas favoráveis (principalmente mão-de-obra barata), que limitam sua produção em grande escala a alguns poucos países, a exemplo do Brasil (GOLDEMBERG e MOREIRA, 2005).

A estrutura da OIE do Brasil, com expressiva participação da energia hidráulica (15%) e da biomassa (cerca de 30%), proporciona indicadores de emissões de CO₂ 50% menores que a média mundial (MME, 2006). O país possui experiência histórica com a produção do etanol a partir da cana-de-açúcar e do carvão vegetal oriundo de plantações de eucalipto. Com a co-geração de eletricidade a partir do bagaço de cana, o país está em posição de aumentar a utilização de energia oriunda da biomassa, com potencial considerável para a diversificação da oferta de energia. Grande parte do solo está disponível, com impacto limitado na produção de alimentos.

O tratamento dos efluentes e dos resíduos provenientes das indústrias de carnes tem sido uma das grandes preocupações do setor agroindustrial brasileiro e mundial, principalmente em decorrência das restrições impostas à sua reutilização, bem como às questões ambientais relacionadas. A aplicação de técnicas de gestão ambiental e da qualidade tem reduzido de forma significativa a emissão de resíduos nas indústrias de alimentos. Apesar dos avanços, ainda são elevados tanto a geração como o despejo de

resíduos sem destino adequado, utilizando, principalmente, a água como veículo (de SENA, 2005).

O volume médio de água consumido anualmente pelas indústrias de processamento de carnes em nível mundial é de 62 milhões de metros cúbicos. Desse total, apenas uma pequena quantidade é incorporada ao produto final (SROKA *et al.*, 2004). Na saída do tratamento físico-químico do efluente gerado em um frigorífico pode-se obter cerca de 2% de gordura líquida, 20% de lodo e 78% de efluente líquido, sendo que o lodo é constituído de umidade, fração gordurosa remanescente e resíduo sólido orgânico; já o efluente líquido é direcionado para tratamento biológico. A aplicação desses resíduos orgânicos sem tratamento prévio na agricultura pode ocasionar graves problemas ambientais, principalmente ao solo e sua microbiota natural, como também às águas subterrâneas, tendo em vista que através da infiltração, diversos componentes desses resíduos atingem lençóis e aquíferos (de SENA, 2005). A reduzida área destinada a aterros sanitários atualmente implica em aumento dos custos de disposição, além dos onerosos custos de transporte.

O aproveitamento do lodo resultante do tratamento de efluentes como fonte de energia pela indústria de carnes pode proporcionar tanto um destino mais nobre a esses resíduos, como ganhos energéticos e econômicos quanto à aquisição de combustíveis. A co-combustão de biomassas e combustíveis primários é uma opção atrativa para aumentar a utilização de energias renováveis. Na Holanda, a participação desses combustíveis suplementares em processos de co-combustão tende a aumentar consideravelmente, substituindo 14% do carvão até 2010 (KAMPMAN *et al.*, *apud* HEIKKINEN *et al.*, 2004).

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 da geração de receita, reduzindo o problema do êxodo rural e a dependência externa de energia, em função da sua disponibilidade local.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica de utilização do lodo gerado no tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia, levando-se em consideração suas propriedades físico-químicas e o controle de emissão de poluentes atmosféricos no processo de combustão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e caracterizar físico-quimicamente a biomassa com potencial de utilização como fonte de energia;
- Desenvolver e implementar uma metodologia experimental para a análise e determinação dos poluentes atmosféricos emitidos durante a combustão da biomassa;
- Qualificar e quantificar as emissões gasosas e sólidas originadas do processo de combustão da biomassa;
- Estudar o gerenciamento do processo de combustão através das propriedades físico-químicas da biomassa e das emissões gasosas, correlacionando-as entre si;
- Avaliar o processo de combustão da biomassa quanto à formação de depósitos e incrustações no interior da fornalha;
- Verificar os padrões de emissão gasosa por comparação com limites determinados pela legislação ambiental.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA

Em termos energéticos, biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal e vegetal, que pode ser utilizada para obtenção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis de energia, biomassa vegetal é uma forma indireta de energia solar, sendo convertida em energia química através da fotossíntese, base da maioria dos processos biológicos existentes.

Os constituintes da biomassa podem ser agrupados em duas classes principais: materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) e materiais orgânicos de baixa estabilidade, tais como lipídeos, proteínas, polissacarídeos simples, amido, hidrocarbonetos, dentre outros (HEIKKINEN *et al.*, 2004).

A biomassa pode ser classificada da seguinte forma:

- Madeira e derivados;
- Resíduos agrícolas (colheitas, produção de alimentos e animais);
- Plantas aquáticas;
- Resíduos sólidos municipais e industriais.

Dentre as biomassas com uso potencial como combustível citam-se madeira e resíduos de madeira (cavaco, serragem, maravalha, etc.), resíduos agrícolas, espécies herbáceas, bagaços (fruta, cana-de-açúcar, etc.), plantas aquáticas, resíduos animais, bio-sólidos, gorduras e óleos residuais.

A demanda pela utilização de resíduos e de combustíveis renováveis é crescente. Devido à sua origem orgânica, alguns combustíveis são denominados biomassas, embora não sejam constituídos estritamente por componentes naturais, a exemplo de resíduos industriais, de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de

alimentos, lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (PRONOBIS, 2006).

O lodo frigorífico consiste na biomassa obtida a partir do tratamento físico-químico do efluente por flotação simples. A flotação tem como princípio remover o máximo de sólidos existentes no efluente através da adição de coagulantes e coadjuvantes de coagulação, seguida pela adesão dessas partículas às bolhas que ascendem nos tanques de flotação. O lodo que permanece flutuando e é removido por raspagem através de pás pode ser submetido a combustão direta. Essa é uma alternativa para a redução do impacto ambiental causado pelos efluentes derivados das indústrias de carnes, além da redução de custos para disposição final adequada (de SENA, 2005).

Além da fração sólida, outra fração do lodo separada por centrifugação, etapa posterior à obtenção do lodo, tem potencial para utilização como fonte de energia, a gordura líquida.

Tanto o lodo quanto a gordura podem ser submetidos a combustão direta, constituindo fontes renováveis de energia disponíveis a custos relativamente baixos comparado aos combustíveis primários e, ainda, com potencial contribuição à diminuição de impactos ambientais pela emissão de CO₂ à atmosfera.

Atualmente, há também grande demanda de uso de lodos industriais e de esgoto municipal para fins agrícolas, florestais e de recuperação de áreas degradadas devido ao seu alto potencial fertilizante e condicionador do solo dada a grande quantidade de matéria orgânica que comporta (EMBRAPA, 2007). Entretanto pode haver contaminação, o que implica em custos com a disposição em aterros sanitários.

3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

Diversos processos vêm sendo amplamente aplicados à biomassa com objetivo de aproveitar o seu conteúdo energético, tais como combustão direta, processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação), transesterificação, processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) entre outros; conforme ilustrado na Figura 3.1.

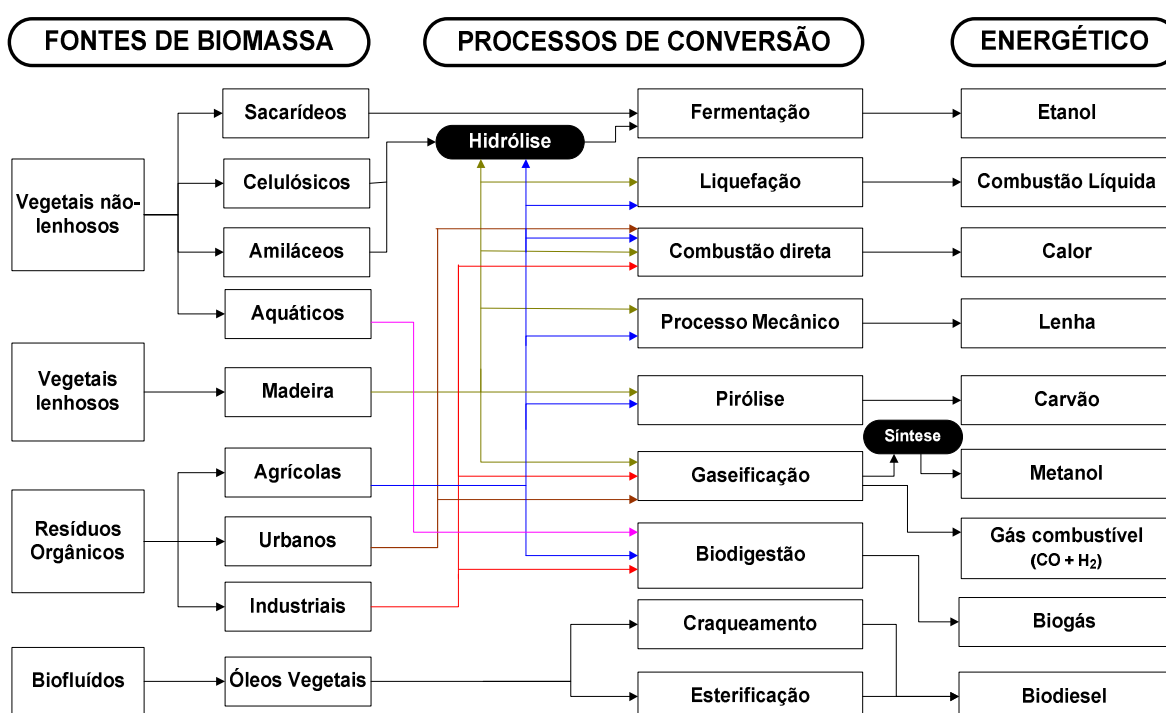


Figura 3.1: Tecnologias de conversão de biomassa. Fonte: MME *apud* ANEEL (2005).

São as características da fonte de biomassa que determinam a escolha do processo de conversão e as dificuldades subseqüentes de processamento que podem surgir. Assim, o conhecimento de suas propriedades físico-químicas é importante para se determinar o uso da mesma como fonte de energia.

Dentre essas tecnologias, as de interesse neste trabalho são pirólise, gaseificação e combustão. Combustão direta é a forma mais antiga de utilização de biomassa e é responsável por mais de 97% da produção mundial de bioenergia. A transformação

termoquímica (pirólise e/ou gaseificação) representa mais de 95% da valorização energética de biomassas (DEMIRBAS, 2005).

Em termos de estequiometria, os processos de conversão térmica da biomassa diferenciam-se pela relação ar-combustível (A/C) e pela faixa de temperatura. A Figura 3.2 apresenta o diagrama desenvolvido por Reed e Desesrosiers (1979), onde as temperaturas de equilíbrio para as reações da biomassa são dadas em função da razão de equivalência: razão ar-combustível real/razão ar-combustível estequiométrica.

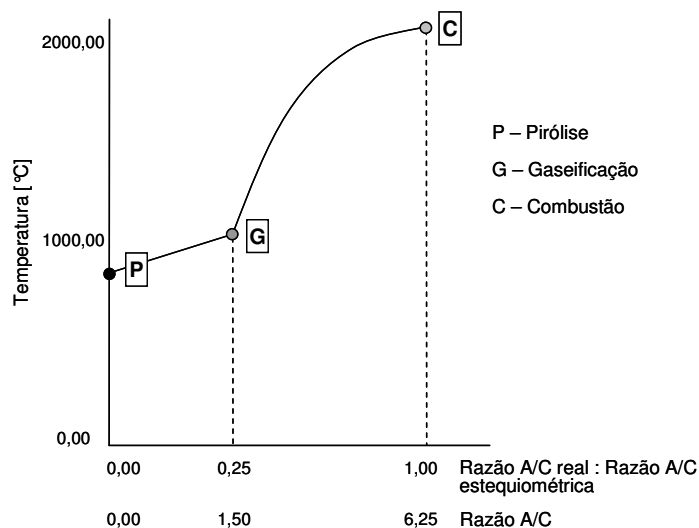


Figura 3.2: Razão de equivalência e diagrama ar-combustível para biomassa. Fonte: Reed e Desesrosiers (1979).

Os principais tipos de reatores aplicados aos processos de conversão da biomassa via pirólise, gaseificação e combustão são ilustrados na Figura 3.3.

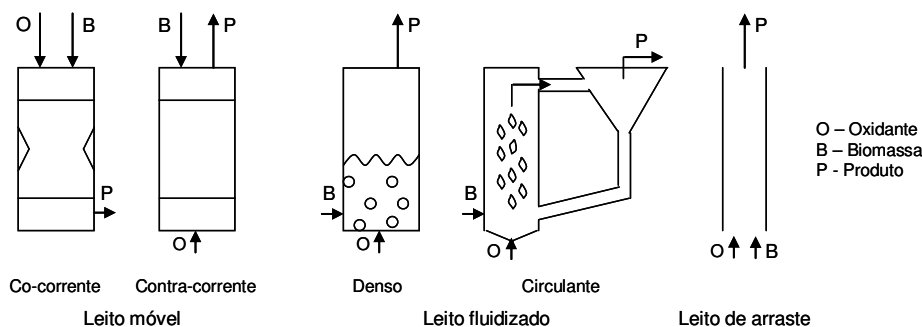


Figura 3.3: Principais tipos de reatores utilizados em processos de conversão de biomassa.

A Figura 3.4 apresenta as etapas controladoras dos processos de conversão térmica de combustíveis sólidos.

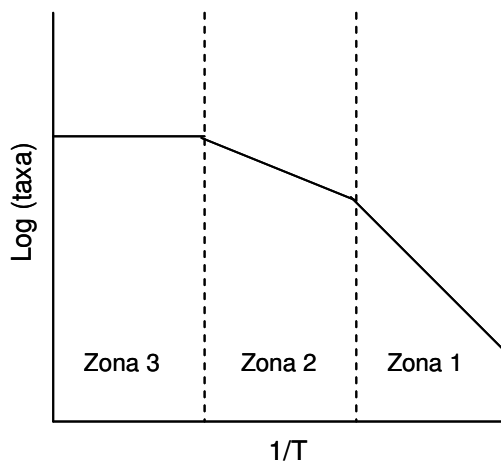


Figura 3.4: Etapas controladoras dos processos de conversão de combustíveis sólidos.
Fonte: Walker Jr. et al. apud Warnatz et al., 1999.

O processo de combustão ocorre a elevadas temperaturas, recaindo na Zona 3 da figura acima, onde a etapa controladora é a difusão externa, com energia de ativação (E_a) próxima de zero. Na Zona 2 o mecanismo de reação é controlado pela difusão interna, com $E_a \approx \frac{1}{2}E$, onde E é a energia de ativação real. Por fim, a reação química é o mecanismo controlador predominante na Zona 1, com $E_a = E$, onde as etapas envolvidas são: adsorção de moléculas na superfície; reação de superfície; dessorção dos produtos; dessorção através dos poros e difusão até a superfície da partícula. O processo de gaseificação recai na Zona 1 (WARNATZ *et al.*, 1999).

3.2.1 Pirólise da Biomassa

O processo de pirólise é definido como a decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio.

Os principais produtos são uma mistura gasosa hidrocarbônica rica, um líquido oleoso e carvão vegetal, sendo esse utilizado em autofornos como combustível.

Dentre os compostos orgânicos predominantes na pirólise de biomassa estão:

- Fração gasosa contendo CO, CO₂, alguns hidrocarbonetos e H₂;
- Fração condensável contendo H₂O e compostos orgânicos de baixo peso molecular (aldeídos, cetonas, ácidos e álcoois);
- Fração sólida contendo resíduos de polissacarídeos de maior peso molecular, derivados do furano, compostos fenólicos e partículas do resíduo sólido em suspensão e compostos formadores de fumaça.

A energia necessária para a sustentação do processo pode vir da queima dos gases e de voláteis. No processo de pirólise rápida, a matéria orgânica é aquecida a altas taxas de aquecimento, entre 450 a 600°C, e na ausência de ar. Sob essas condições, vapores orgânicos e gases de pirólise (15 a 20%), e resíduo sólido (10%) são produzidos. Os vapores são condensados constituindo o bio-óleo (orgânicos e água). Tipicamente, 70% a 75%, em peso, da alimentação é convertida a óleo limpo (ROCHA *et al.*, 2002) com poder calorífico superior entre 17 a 20MJ/m³, apresentando em sua composição menor teor de nitrogênio comparado a produtos derivados do petróleo e quase isenção de componentes minerais e de enxofre. A pirólise lenta resulta em maior rendimento de carvão vegetal.

Dentre as diferentes aplicações dos produtos obtidos pode-se citar geração de calor e energia e utilização como combustíveis aplicados a sistemas de transporte. Ainda, compostos químicos de alto valor agregado podem ser extraídos, tais como adesivos e conservantes para madeira, corantes e flavorizantes para alimentos.

3.2.2 Gaseificação da Biomassa

Em termos gerais, a gaseificação de biomassa consiste em uma tecnologia de conversão térmica onde combustíveis sólidos são convertidos em gases combustíveis na presença de quantidades limitadas de oxigênio, ar, vapor de água ou uma combinação desses (agentes oxidantes).

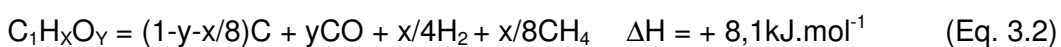
Objetiva-se maximizar a produção de “gás de síntese”, que consiste em uma mistura de CO e H₂ com elevado poder calorífico e que pode ser submetido a uma série de outros processos, resultando em grande variedade de produtos, tais como álcoois, hidroquinona, aldeídos, ácido acético, olefinas, parafinas, compostos aromáticos, gasolina e óleo (síntese de Fischer-Tropsch) e H₂ puro para célula-combustível.

Se a gaseificação é realizada só com ar puro, uma mistura gasosa também pode resultar desse processo, constituída de CO, CO₂, N₂, H₂ e CH₄, o gás pobre, de baixo poder calorífico.

Os processos de gaseificação, em geral, se desenvolvem em cinco estágios (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2007): devolatilização inicial ou pirólise; combustão de voláteis; combustão do resíduo sólido; gaseificação do resíduo sólido; reações em fase gasosa. A cinética química e a termodinâmica são muito importantes no processo de gaseificação. É uma tecnologia avançada e eficiente para a obtenção de energia a partir de biomassas e tem recebido atenção especial do mercado energético mundial.

No processo de conversão térmica de biomassa são consideradas as seguintes reações básicas (TEGGERS e JÜNTGEN *apud* JOSÉ, 1989):

Pirólise



Reação heterogênea do gás d'água



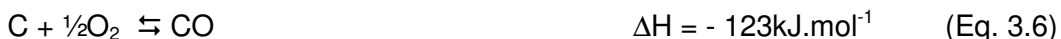
Reação Boudouard



Reação de Hidrogenação



Combustão Parcial:



Combustão Completa:



Reação homogênea do gás de água (conversão de Shiftt)



Metanação



Além desses produtos, contaminantes tais como pequenas partículas sólidas, cinzas e alcatrão podem estar presentes. Após a purificação do gás produzido, esse pode ser queimado em caldeiras, diretamente em motores, aplicados em turbinas para geração de calor e energia (Figura 3.5).

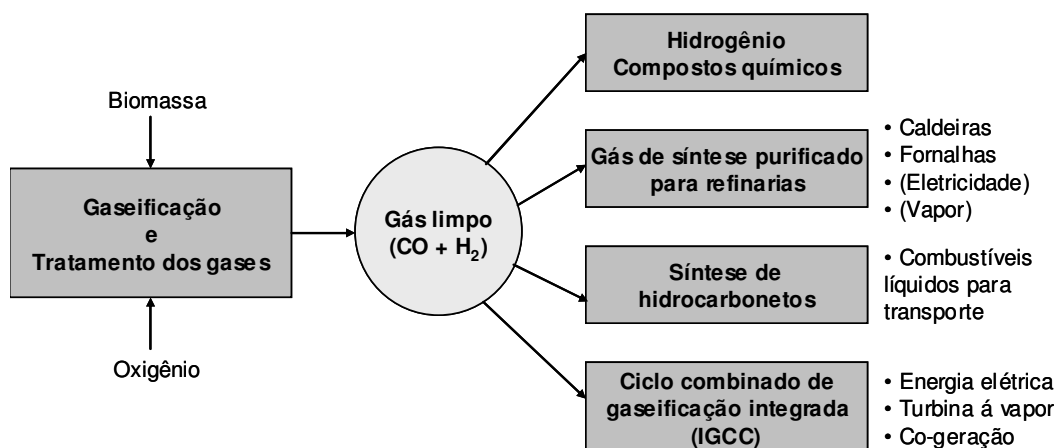


Figura 3.5: Produtos originados do processo de gaseificação. Fonte: Uhde (2007).

Através da reforma, para obtenção de CO e H₂, sendo um processo endotérmico, novas tecnologias de gaseificação de biomassa vêm aplicando um novo conceito: aquecimento indireto do sistema de gaseificação através de *heat pipe*, dispositivo simples e eficiente que consiste em um tubo de calor contendo um fluido com baixo ponto de ebulição (sódio ou potássio líquido) e fechado nas suas extremidades. Quando uma

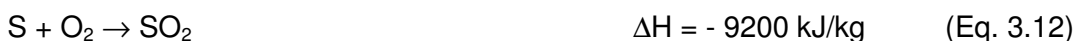
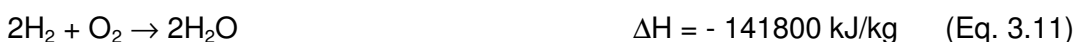
extremidade do tubo é aquecida, o fluido sofre evaporação e se desloca para a extremidade mais fria, onde é condensado. Dessa forma o fluido migra por ação capilar de volta para a extremidade quente, funcionando como um ciclo fechado.

A quantidade de calor fornecida ao gaseificador determina, não apenas o calor de reação necessário, mas também o fluxo de calor requerido no reator. Tubos de calor contendo metal líquido transferem calor do combustor para o leito do gaseificador. A performance requerida do *heat pipe* depende dos níveis de temperatura dentro do reformador e da câmara de combustão, e da eficiência de gaseificação do reformador (KARL *et al.*, 2002).

3.2.3 Combustão da Biomassa

A combustão é um fenômeno complexo que envolve simultâneas transferências de calor e de massa interligadas com reações químicas e fluxo de fluidos. Na queima de combustíveis sólidos e líquidos, a energia liberada é consequência de reações químicas do carbono, hidrogênio e enxofre (BAZZO, 1995):

Combustão completa:



Combustão incompleta:



Em condições ideais, a combustão representa a oxidação completa da fração orgânica do combustível a gases. Essa conversão ocorre em três etapas: secagem do

combustível, pirólise/gaseificação (degradação térmica) e oxidação do resíduo sólido e dos gases de exaustão.

As taxas de combustão da biomassa dependem de vários fenômenos físicos, dentre esses dois fatores predominantes são as taxas de transferência de calor e a taxa cinética de reação.

Três diferentes processos que interagem entre si são distinguíveis no processo de combustão de biomassas: pirólise do sólido (formação de compostos voláteis e sólido rico em carbono); queima de compostos voláteis e queima do resíduo sólido final. A combustão do material sólido carbonoso e da fase gasosa têm mecanismos cinéticos e químicos completamente diferentes. O tamanho de partícula determina a taxa de transferência de calor. A queima da matéria volátil é geralmente rápida e procede tão rapidamente quanto a liberação de voláteis, enquanto que a oxidação do carvão ocorre muito mais lentamente.

O principal tipo de reator utilizado para a combustão de biomassa é o reator de leito fixo, dado que apresenta como vantagens a necessidade de pré-tratamento mínimo do combustível, tecnologia relativamente dominada e baixos custos de construção e operação (YANG *et al.*, 2005). Porém, entre as desvantagens está a baixa eficiência.

Ribeiro (2002) definiu equações matemáticas e termodinâmicas para a composição dos balanços de massa e de energia e agrupou-as, constituindo um modelo de gerenciamento do processo de combustão de carvão mineral. No modelo em questão, foram realizadas as seguintes considerações (RIBEIRO, 2002):

- Operação em regime permanente;
- Pressão total constante;
- Fornalha operando em condições de mistura perfeita, desconsiderando-se os perfis de temperatura e trabalhando-se com um valor médio dessa variável.

Para os cálculos do balanço de massa foram consideradas as equações de combustão dos elementos químicos majoritários presentes no combustível (C, H, N, S), equações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.14. A partir dessas equações são determinados os fluxos

mássicos individuais dos gases de combustão, segundo relações estequiométricas, sendo a vazão mássica total dada pelo somatório dos fluxos individuais.



Após a etapa de secagem do combustível, o principal parâmetro de controle do processo de combustão é a razão entre a quantidade de ar real e a quantidade de ar necessária para a combustão completa do combustível sólido (λ). Valores de λ inferiores a 1 ocasionam combustão incompleta do combustível e apenas parte dele é convertida em energia térmica. Excesso de ar resfria o sistema, conduzindo a combustão incompleta e perdas térmicas.

$$\lambda = \frac{m_{\text{AR}_{\text{real}}}}{m_{\text{AR}_{\text{min}}}} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

A combustão estequiométrica ($\lambda=1$) é dificilmente alcançada devido à dificuldade de obter uma mistura homogênea entre o combustível, os gases de exaustão e o ar adicionado ao sistema. Dependendo da tecnologia de combustão utilizada, valores de λ comumente aplicados de forma a favorecer a combustão completa de biomassas são 1,1 a 1,8 para sistemas de grande escala e 1,5 a 2,0 para pequena escala. Excessos de ar inferiores podem ser aplicados em processos de combustão estagiada (OBERNBERGER *et al.*, 2006).

Em função das condições de instalação e operação do queimador, o ar necessário à combustão pode ser admitido na forma de ar primário, secundário e terciário. O ar primário é aquele que é misturado previamente ao combustível, controlando a taxa de combustão e determinando a quantidade de combustível que pode ser queimada. Já o ar secundário envolve a chama e controla a eficiência da combustão através da queima do combustível na sua totalidade (RANGEL *et al.*, 2000).

No balanço de massa a concentração ou a proporção de cada produto nos gases de exaustão é dada em relação à massa total de gases ou ao volume total de gases. Nesse total pode estar incluído ou não o vapor de água, sendo, portanto, determinados os teores em base úmida (b.u.) ou em base seca (b.s.), respectivamente.

O balanço de energia consiste na análise das quantidades de calor gerado e transferido na combustão, dos processos de transferência envolvidos, dos níveis de temperatura alcançados e das quantidades de calor perdido no escoamento dos produtos de combustão (COSTA, 1973).

A Figura 3.6 representa os fluxos de massa normalmente considerados no balanço energético de sistemas industriais de combustão.

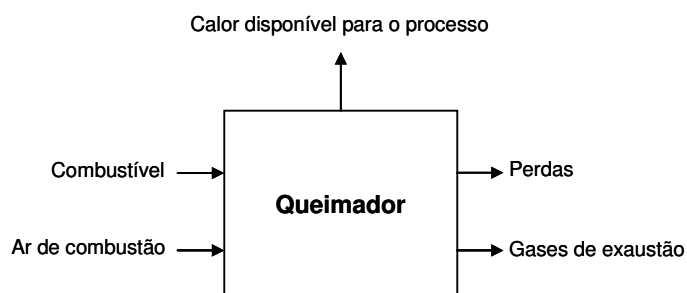
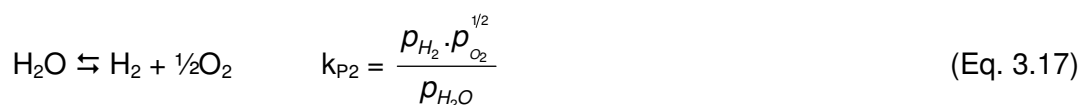
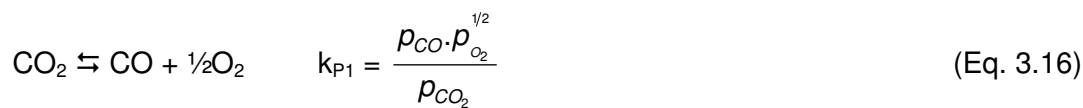


Figura 3.6: Identificação dos fluxos de massa considerados no balanço de energia de sistemas industriais de combustão.

A ocorrência das seguintes reações de dissociação é considerada (RIBEIRO, 2002):



Os parâmetros k_p correspondem às velocidades específicas de reação e os parâmetros p às pressões parciais dos correspondentes gases, sendo obtidas pelas seguintes expressões:

$$\Delta G = - RT \cdot \ln(K_p) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Eq. 3.20})$$

As concentrações de CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 , O_2 , SO_2 e NO , no equilíbrio químico, são calculadas considerando-se inicialmente os fluxos mássicos dos gases de combustão e, em seguida, determinando-se a fração de cada gás que é dissociada em uma determinada temperatura (RIBEIRO, 2002).

As figuras a seguir ilustram as interfaces do *software* do modelo. A janela principal do programa é apresentada na Figura 3.7, onde são fornecidas as informações relativas às variáveis operacionais do processo de combustão, tais como a depressão na fornalha, temperaturas dos gases e do ar de combustão, e o excesso de ar.

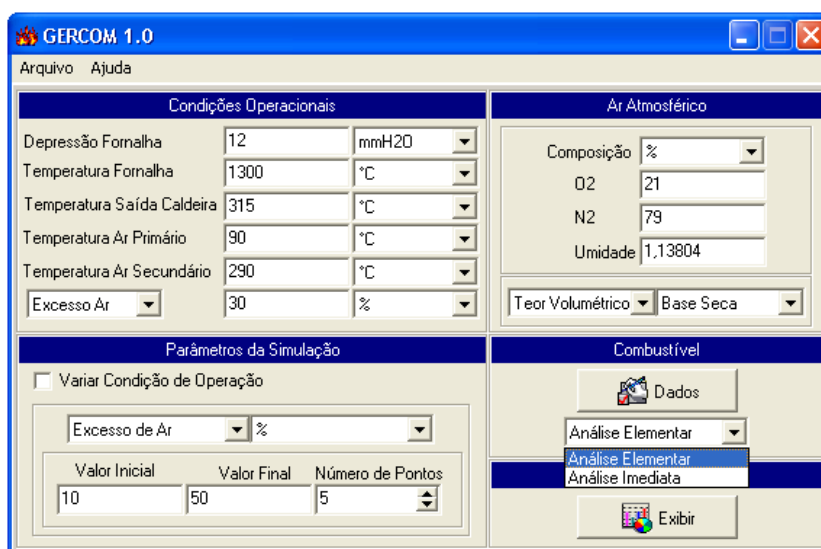


Figura 3.7: Seção de condições operacionais e atmosféricas do *software* do modelo.
Fonte: Ribeiro (2002).

Na seção ilustrada na Figura 3.8 são fornecidas os valores referentes às propriedades químicas do combustível sólido e as condições operacionais de queima do mesmo, como vazão e temperatura.

The screenshot shows a software window titled 'Carvão Mineral' with a menu bar containing 'Arquivo'. The main area is divided into several sections:

- Composição do Carvão**: This section is split into two columns.

Análise Elementar		Análise Imediata	
C	46,29	Carbono Fixo	31,6
H	3,06	Matéria Volátil	24,8
O	4,09	Cinza	43,6
N	0,95	Σ	100
S	2,01		
Cinza	43,6		
Σ	100		
- Unidade do Pulverizado**: A text input field containing the value '1,318'.
- Teor Mássico**: A dropdown menu set to 'Base Seca' and a percentage dropdown set to '%'. Below this is another 'Base Seca' dropdown.
- Condições Operacionais do Carvão**: A section with a 'Vazão' dropdown set to '36' and a unit dropdown set to 't/h'. Below this is a 'Temperatura do Pulverizado' dropdown set to '90' and a unit dropdown set to '°C'.
- Incombusto**: A section with two input fields: 'Cinza Leve' set to '15' and 'Cinza Pesada' set to '15', followed by a percentage dropdown set to '%'. At the bottom are 'Cancel' and 'OK' buttons.

Figura 3.8: Seção de combustíveis do *software* do modelo. Fonte: Ribeiro (2002).

O modelo de gerenciamento oferece a opção de realizar os cálculos através da análise elementar ou somente através da análise imediata do combustível.

Na seção de resultados (Figura 3.9) o programa, utilizando as informações requeridas nas seções anteriores, fornece as condições para melhor controle do processo de combustão.

RESULTADOS

Arquivo

Gases de Combustão

Saída Caldeira

Vazão: 303,93 t/h

Massa específica: 0,633 kg/m³

Base Seca

Temperatura Adiabática: 1807,39 °C

Composições

Composição Equilíbrio (Temperatura Fomalha)		Composição Equilíbrio (Temperatura Adiabática)	
ppm		%	
CO2	1,30212E5	CO2	13,0076482
CO	8,56348	CO	0,0134807
H2O	6,50389343E4	H2O	6,5006783
H2	1,40919	H2	2,8203E-3
N2	7,55433E5	N2	75,4232048
O2	4,63337831E4	O2	4,5263021
SO2	2118,21374	SO2	0,2118029
NO	854,09619	NO	0,3140627

Teor Volumétrico Base Úmida

Ar Atmosférico

Razão Ar/Combustível: 6,272 kg Ar/kg Con

Ar Primário

Vazão: 58,71 t/h

Calor Adicional: 3,904E6 kJ/h

Ar Secundário

Vazão: 234,82 t/h

Calor Adicional: 6,504E7 kJ/h

Ar Total

Vazão: 293,53 t/h

Calor Adicional: 6,894E7 kJ/h

Base Seca

Combustível

Potência Térmica: 6,763E8 kJ/h

Calor Específico: 1,11E-3 MJ/kg.°C

PCI: 18,787 MJ/kg

PCS: 19,491 MJ/kg

Base Seca

Análise Energética

Calor Total Disponível: 7,489E8 kJ/h

Perdas Gases Combustão: 1,031E8 kJ/h

Perdas Incombusto: 4,423E7 kJ/h

Eficiência Caldeira: 86,227 %

Figura 3.9: Seção de resultados do software do modelo. Fonte: Ribeiro (2002).

Entre as condições fornecidas se destacam a vazão de ar total (ar primário + ar secundário) que garante o excesso de ar necessário, a vazão e a composição dos gases de combustão e a eficiência térmica da caldeira (Ribeiro, 2002).

O protocolo convencional para a avaliação de novos combustíveis é a amostragem de gases de exaustão durante testes de combustão. Modificações dos parâmetros de operação do sistema de combustão são frequentemente requeridas (alimentação do combustível, razão A/C, tempo de residência, etc.) e podem não representar, necessariamente, ótima performance para cada combustível em particular. Esse procedimento é caro, demanda tempo e a comparação das emissões obtidas em situações diferentes é complicada devido às mudanças no sistema de combustão para adaptação a cada combustível.

A combustão incompleta pode resultar na emissão de poluentes derivados de frações de carbono não queimado. A efetiva redução desses poluentes pode ser conseguida pela otimização do processo de combustão, promovendo-se boa mistura entre combustível e ar, tempo de retenção suficiente a altas temperaturas e a baixo

excesso de ar total. Em fornalhas modernas, providas de sistemas efetivos de controle do processo, as concentrações de poluentes podem ser bastante reduzidas.

Máximas eficiências podem ser comparadas com base na temperatura da chama, que depende não apenas do poder calorífico, mas também da composição, uma vez que essa determina a quantidade de ar teórico para a combustão. Quanto menor a quantidade de ar requerida, menor quantidade de diluente na forma de nitrogênio atmosférico precisará ser aquecida com os produtos de combustão para alcançar a temperatura adiabática da chama. O nitrogênio não participa das reações primárias de oxidação, mas é importante para a produção de óxidos de nitrogênio.

A razão ar/combustível estequiométrica para hidrocarbonetos combustíveis típica está entre 14 e 17. Para biomassas, esta relação está entre 4 e 7, valores menores se comparados a hidrocarbonetos combustíveis devido ao maior conteúdo de oxigênio nas biomassas. Temperaturas adiabáticas da chama para biomassas (b.s.) concentram-se na faixa de 2000 a 2700K. Para comparação, a temperatura adiabática da chama para o metano (CH_4) no ar é aproximadamente 2300K (JENKINS *et al.*, 1998).

A eficiência do processo de combustão pode ser avaliada, ainda, pela composição das cinzas. Elevados teores de carbono não queimado nas cinzas indica não apenas baixa eficiência na queima do combustível, como também reduz a estabilização das cinzas (têmpera química) e aumenta o volume de cinzas. Isso, por sua vez, aumenta os custos de manipulação, transporte e disposição desses resíduos.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA

A grande variedade de biomassa existente reflete em variação em grande extensão de suas propriedades combustíveis. Assim como para outros combustíveis, métodos padrões de análise conduzindo a avaliações apuradas e consistentes das propriedades das biomassas são indispensáveis.

As principais propriedades de interesse para o estudo do processo de combustão de biomassas são análise imediata, análise elementar, poder calorífico, temperatura de fusibilidade e composição química das cinzas, comportamento térmico da biomassa. Além dessas, dados de cinética química, de conteúdo de minerais e de metais-traço também são importantes.

a. Análises Imediata e Elementar

A umidade presente no combustível pode representar baixo percentual na composição de biomassas pré-secas ou representar mais de 50% em biomassas *in natura*. Elevado teor de umidade no combustível pode resultar em ignição pobre, redução da temperatura de combustão e dificultar a combustão dos produtos de reação e, conseqüentemente, afetar a qualidade da combustão, dificultando também a liberação da matéria volátil.

O teor de matéria volátil presente em biomassas, em base seca, é bastante superior ao de carvões, variando entre 65 e 85%; enquanto que o teor de carbono fixo é bem inferior, entre 7 e 20%. Cinzas, em geral, ficam abaixo de 5%, mas podem passar de 20% para algumas biomassas específicas, como a casca de arroz (YANG *et al.*, 2005). Biomassas podem perder mais de 90% de sua massa no primeiro estágio da combustão. Tipicamente, 75% dos voláteis são perdidos no início da pirólise.

A análise elementar descreve os elementos químicos em porcentagem. Carbono, hidrogênio e oxigênio são os principais componentes de biomassas. O C e o H são

oxidados durante a combustão por reações exotérmicas (formação de CO_2 e H_2O). A biomassa é altamente oxigenada (30 a 40% em b.s.) comparada a combustíveis fósseis convencionais incluindo hidrocarbonetos líquidos e carvões. O constituinte majoritário da biomassa é o carbono (30 a 60% em b.s.) dependendo do teor de cinzas; seguido do hidrogênio (5 a 6% em b.s.), de nitrogênio, enxofre e cloro, esses usualmente presentes em teores inferiores a 1% em b.s.

b. Poder calorífico (PC)

Se a combustão ocorrer a volume constante, a variação de energia interna devido à combustão com a água no estado condensado corresponderá ao PCS a volume constante (valor padrão medido com a bomba calorimétrica), enquanto que o PCI a volume constante corresponderá à medida da variação de energia interna considerando a água na fase vapor.

Os conteúdos de C e H contribuem positivamente para o PCS, e o conteúdo de O negativamente. O conteúdo de H também influencia o PCI devido à formação de água (OBERNBERGER *et al.*, 2006). O aumento do teor de cinzas diminui o valor do poder calorífico, pois cinzas não contribuem para o calor total liberado pela combustão, no entanto, elementos presentes nas cinzas podem agir como catalisadores na decomposição térmica.

O diagrama de Van Krevelen (Figura 3.10) pode ser utilizado para inferir a estrutura química e algumas características inorgânicas e de combustão de combustíveis sólidos, tais como a influência das razões O:C e H:C sobre o poder calorífico. A comparação de biomassas com combustíveis sólidos mostra claramente que a maior a proporção de O e de H, comparado ao C, reduz o valor energético de dado combustível devido à menor quantidade de energia contida nas ligações C-O e C-H em relação às ligações C-C (MCKENDRY, 2002).

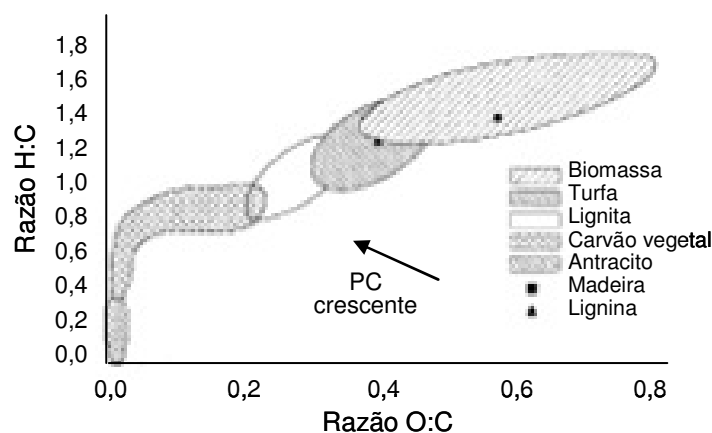


Figura 3.10: Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.

A umidade do combustível é fator limitante na combustão de biomassa devido ao seu efeito sobre o PC. A reação de combustão é exotérmica, mas a evaporação da água é fortemente endotérmica. O limite autotérmico para a maioria das biomassas combustíveis é próximo a 65% de umidade (massa de água por massa de combustível úmido). Acima desse ponto, energia insuficiente é liberada pela combustão para satisfazer a evaporação e a produção de calor.

Na prática, a maioria dos combustores requer um combustível suplementar, tal como gás natural, quando da queima de biomassa com teor de umidade de 50 a 55%, e CO e outros produtos da combustão incompleta podem ser emitidos em quantidades maiores, dependendo do tipo de combustor (JENKINS *et al*, 1998).

Heikkinen *et al.* (2004) investigaram as características pirolíticas de diversas biomassas de diferentes origens. A identificação e a caracterização em termos de análise imediata, análise elementar e poder caloríficos dessas biomassas são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Caracterização padrão de combustíveis.

	Umidade [% , b.c.r.] ¹	Análise imediata ²			Análise Elementar						PCI ³ [MJ.kg ⁻¹ , b.c.r.]	
		[% , b.s.]			[% , b.s.] ²							
		M.V. ⁴	C.F. ⁵	Cinzas	C	H	N	S	O	Cl		
<i>Orgânicos</i>												
Pão	9,48	79,68	17,37	2,96	45,75	7,12	2,86	0,17	39,76	1,38	15,31	
Semente	7,79	78,18	15,95	5,86	50,47	7,36	2,70	0,02	33,60	0,00	15,01	
Amido	16,76	90,41	9,59	0,00	44,26	6,82	0,00	0,00	48,93	0,00	12,81	
<i>Lignocelulósicos</i>												
Papelão	5,40	79,07	10,04	10,89	37,95	4,61	0,25	0,34	45,63	0,33	13,69	
Celulose	5,11	90,00	9,90	0,10	44,63	7,06	0,02	0,00	48,19	0,00	14,98	
Papel liso	6,50	65,40	6,87	27,73	26,52	3,40	0,00	0,04	42,25	0,04	11,94	
Miscanthus	7,17	77,18	19,83	2,99	48,82	5,86	0,36	n.d.	41,86	0,11	16,38	
Casca de oliva	9,48	67,50	26,98	5,52	49,37	7,84	1,28	0,11	35,72	0,15	16,05	
Lodo de papel seco	2,47	53,05	1,23	45,74	23,80	3,34	0,09	0,16	26,81	0,06	6,17	
Lodo de esgoto ⁶	4,30	59,30	9,70	31,00	38,10	5,20	4,51	0,91	n.d.	n.d.	16,77 ⁷	
Resíduos de madeira	6,50	64,71	20,86	14,44	36,11	4,27	2,72	0,49	41,85	0,13	13,36	
Pinheiro	8,38	81,50	18,37	0,13	51,62	6,05	0,11	0,11	41,99	0,00	17,22	
Girassol	8,59	76,80	16,40	6,82	46,89	6,71	5,98	0,29	33,24	0,08	14,24	
Resíduos	8,40	76,23	19,98	3,97	47,86	8,59	1,12	0,01	37,46	0,98	15,85	
Xilose	9,63	66,31	23,04	10,62	40,30	6,10	0,03	0,00	42,96	n.d.	n.d.	

Fonte: Heikkinen *et al.* (2004) (Modificada).

c. Constituintes Inorgânicos

A liberação da matéria inorgânica atômica dispersa de uma partícula de combustível é influenciada por sua volatilidade inerente e pelas reações da porção

¹ LECO TGA 501; b.c.r.: base como recebida;

² Vario EL (Elementar); b.s.: base seca;

³ Bomba calorimétrica IKA C 4000, com base na DIN 51900;

⁴ Matéria volátil;

⁵ Carbono fixo;

⁶ Fonte: Otero *et al.* (2002);

⁷ Valor correspondente ao PCS em b.s.

orgânica do combustível. Materiais voláteis à temperatura de combustão incluem derivados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, especialmente potássio e sódio. Outros materiais, não-voláteis, podem ser liberados por transporte convectivo durante pirólise rápida. Elementos alcalinos são também diretamente vaporizados às temperaturas normais de operação de fornalhas.

A presença do cloro contribui para a formação de cinzas, pois facilita a mobilidade de muitos compostos inorgânicos, em particular o potássio. Cloreto de potássio é uma das espécies alcalinas mais estáveis a altas temperaturas em fase gasosa. A concentração de cloro dita a quantidade de álcalis vaporizados durante a combustão tão fortemente quanto a concentração do álcali. Na ausência de cloro, hidróxidos alcalinos são as espécies mais estáveis na fase gasosa em ambientes úmidos oxidantes, isto é, entre os gases de combustão (BAXTER, 1993).

Sódio e potássio diminuem o ponto de fusão das cinzas e, conseqüentemente, podem aumentar a formação de depósitos e incrustações nas tubulações de caldeiras (EASTERLY e BURNHAM, 1996; TILLMAN, 2000). A deposição de cinzas nas superfícies internas da fornalha prejudica a transferência de calor e pode também resultar em corrosão a altas temperaturas.

Comparados aos depósitos formados durante a combustão de carvão, depósitos formados na combustão de biomassas são mais densos e mais difíceis de remover. Segundo Fryda *et al.* (2006), as cinzas de biomassa contêm mais elementos reativos e voláteis, tais como álcalis, do que as cinzas de carvão, constituída de minerais.

As fontes primárias de problemas de formação de aglomerados a partir das cinzas a altas ou moderadas temperaturas de combustão são (JENKINS *et al.*, 1998):

- Reações entre álcalis e sílica para a formação de silicatos alcalinos que amolecem ou se fundem a baixas temperaturas, que podem ser inferiores a 700 °C, dependendo da composição;
- Reações de álcalis com enxofre para formar sulfatos alcalinos sobre as superfícies de transferência de calor do combustor.

Elementos alcalinos têm papel central em ambos os processos. No mecanismo de sinterização, compostos alcalinos podem sofrer fusão e agir como agentes ligantes. A fração de fase líquida presente determina a aderência das partículas e a sua aglomeração. Eutéticos de baixo ponto de fusão são formados por absorção e interação química entre sílica (SiO_2) e compostos contendo potássio, como K_2O ou KCl presente nas cinzas da biomassa (MILES *et al.*, 1996; BAXTER, *et al.*, 1998). Essas misturas inorgânicas fundem-se a temperaturas bastante inferiores à da sílica (aproximadamente 1700°C), cerca de 750°C (LLORENTE *et al.*, 2006).

No estudo da co-combustão de resíduos de carcaça animal (miúdos, vísceras e ossos) com três combustíveis primários, Fryda e colaboradores (2006) verificaram que quando esse resíduo foi submetido à co-combustão com carvão, sua cinza mineral contendo Al, Ca e Fe interagia com K (baixo ponto de fusão) e com silicatos contendo Na, aumentando sua temperatura de fusão a valores superiores a 1000°C . Ocorreu a promoção da remediação contra severas aglomerações nas superfícies do combustor. O papel positivo do cálcio de aumentar a temperatura de fusão de silicatos de K foi descrito por Öhman *et al.* (2003).

Sistemas de combustão de biomassas são, em geral, projetados para operarem a temperaturas próximas a 900°C para reduzir os problemas de incrustação e formação de aglomerados (OBERNBERGER, 1998). O projeto cuidadoso do interior do combustor também é necessário para evitar o contato de gases quentes, que podem conter partículas com ponto de fusão baixo, com superfícies a altas temperaturas (KLASS *apud* WERTHER *et al.*, 2000).

Alguns índices encontrados na literatura correlacionam a composição das cinzas com a tendência de ocorrência dos problemas em questão no interior de sistemas de combustão. O índice alcalino I , de acordo com Llorente *et al.* (2005) relaciona os óxidos alcalino-terrosos aos óxidos alcalinos (fração mássica nas cinzas) da forma apresentada pela equação 3.21:

$$I = \left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}} \right) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

Em geral, valores maiores que 2 não devem representar risco de sinterização.

Outro índice proposto por Sakawa *et al. apud* Fryda *et al.* (2006) expressa a razão entre a soma das frações molares dos óxidos básicos (CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O) e da soma das frações molares dos óxidos ácidos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) nas cinzas, multiplicado pelo conteúdo de cinzas, pela seguinte expressão:

$$B = \left[\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \right) \right] \cdot (\text{Cinzas}\%) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Onde *B* é um indicador das características de fusibilidade e incrustação das cinzas do combustível. Valores de *B* entre 0,4 e 0,7 indicam baixa temperatura de fusibilidade das cinzas e alto potencial de incrustação.

Um terceiro índice, apresentado por Pronobis (2006), considera a relação (em frações molares) entre óxidos básicos e ácidos, introduzida inicialmente para combustíveis fósseis com baixos teores de fósforo. O P₂O₅ foi introduzido nessa relação, apesar de sua influência sobre as propriedades de formação de depósitos a partir das cinzas ainda não ser bem conhecida, mas várias publicações confirmam que o aumento da concentração de P₂O₅ agrava essa tendência (ZYGARLICHE *et al apud* PRONOBIS, 2006.; OBERNBERGER *apud* PRONOBIS, 2006).

$$B/A = \left[\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 3.23})$$

Quanto maior o valor de *B/A*, maior a tendência à incrustação. Nos índices apresentados, não são considerados os elementos S e Cl. Ambos são facilitadores de

álcalis. Porém, um excesso de álcalis sobre S/Cl no leito, significa que aglomeração induzida pela presença de álcalis provavelmente ocorrerá.

Aditivos têm sido aplicados a fornalhas para controlar a aglomeração, incrustação e corrosão. Os aditivos consistem em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas que podem modificar características físicas e/ou químicas de dado combustível de forma a evitar esses problemas (WERTHER *et al.*, 2000).

Alguns materiais, quando adicionados aos processos de combustão, podem aumentar a temperatura de fusão das cinzas para temperaturas superiores àquelas que normalmente ocorrem no interior de combustores, tais como alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e kaolin ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Seu efeito é o enriquecimento das cinzas formadas durante a combustão com compostos livres de K e Na (KHULLAR *apud* WERTHER *et al.*, 2000).

A fração de cinzas resultante da queima de biomassa em fornalhas de grelha fixa pode conter elevados teores de carbono não queimado e, por isso, não são recomendadas para reciclagem direta, precisando ser bem queimadas anteriormente.

A requeima das cinzas pode ser realizada em fornalhas de grelha rotativa, dado que essas são flexíveis quanto ao tipo de combustível alimentado e resultam em cinzas bem queimadas. As cinzas adicionadas ao combustível na alimentação do sistema podem reduzir as emissões de NO_x e as cinzas resultantes podem ser recicladas na agricultura, com a reposição de nutrientes. No entanto, a quantidade de cinzas alimentada para requeima deve ser mantida em níveis relativamente baixos para evitar o aumento da tendência de corrosão (PASTIRCAKOVA, 2004).

Independente da origem do biocombustível, a fração leve das cinzas formadas apresenta, geralmente, concentrações maiores de diversos metais em relação à fração pesada (SANDER e ANDRÉN, 1997). Uma opção para a reciclagem de resíduos sólidos derivados de biomassas é misturar as frações de cinza leve (ciclone) e pesada e aplicar essa mistura na agricultura. Embora grande parte dos nutrientes possa ser reciclada dessa maneira, cuidado deve ser tomado quanto ao conteúdo relativamente alto de

cádmio nesse material, o que se torna especialmente importante quando espécies que favorecem o acúmulo desse metal são utilizadas como combustível.

d. Análise Termogravimétrica

O estudo dos perfis termogravimétricos obtidos pela *TGA* (*Thermogravimetric Analysis*) e pela *DTGA* (*Derivative Thermogravimetric Analysis*) de dada biomassa contribui para melhor conhecimento do processo de conversão térmica e, ainda, para o estabelecimento de condições ótimas de operação para o seu desenvolvimento (FOLGUERAS *et al.*, 2003).

Heikkinen *et al.* (2004) utilizaram a *TGA* para investigar a pirólise de componentes individuais de diferentes resíduos e de misturas desses. A observação de características de perda de massa semelhantes para certos constituintes permitiu sua classificação em compostos lignocelulósicos, compostos orgânicos de baixa estabilidade e materiais plásticos. Madeiras são compostas de celulose, hemicelulose e lignina, os quais, em diferentes proporções, são também os componentes majoritários de produtos derivados de madeira. Celulose é encontrada frequentemente como o principal constituinte (temperatura de pico entre 340 e 380 °C). A lignina se decompõe por longo intervalo de temperatura, apresentando longa curva caudal. A partir de 400 °C as taxas de decomposição da xilana e da celulose diminuem rapidamente enquanto que a decomposição da lignina é lenta. Componentes orgânicos de baixa estabilidade se decompõem a temperaturas relativamente baixas, sendo o amido frequentemente o constituinte majoritário. Curvas *DTGA* para esses componentes apresentam taxas máximas de decomposição a temperaturas próximas a 300 °C (HEIKKINEN *et al.*, 2004).

Raveendran *et al.* (1996) estudaram o comportamento de diferentes biomassas com base no comportamento característico dos principais constituintes individualmente e verificaram que cada um apresenta papel significativo na determinação das características das biomassas sob processo de pirólise.

O princípio da sobreposição (*WSM, Weighed Sum Method*), formulado por Cozzani *et al. apud* Heikkinen *et al.* (2004), foi utilizado a fim de se determinar a composição de dado resíduo ou para obter o perfil de degradação térmica do mesmo. Nesse caso, a curva de degradação térmica foi calculada como a soma das contribuições dos correspondentes constituintes individuais. Isso vem sendo amplamente aplicado para expressar a pirólise de biomassa como a soma de seus constituintes majoritários, celulose, hemicelulose e lignina (STENGSEN *et al. apud* HEIKKINEN *et al.*, 2004; COZZANI *et al. apud* HEIKKINEN *et al.*, 2004; MILLER e BELLAN *apud* HEIKKINEN *et al.*, 2004; RAJESWARA e SHARMA, 1998; RAVEENDRAN, *et al.*, 1996). Matematicamente, o método da soma dos pesos relativos a cada constituinte de uma mistura de resíduos é dado por:

$$Y_{mist} = x_1 \cdot y_1 + \dots + x_n \cdot y_n = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Y_{mist} é o valor calculado da curva *TGA* ou *DTGA* da mistura e y_i é o valor medido da curva *TGA* ou *DTGA* do constituinte i . O coeficiente x_i é a fração mássica de cada constituinte i na mistura; n é o número de constituintes considerado. Esse método se aplica para ambas as curvas (*TGA* e *DTGA*) considerando dados medidos entre 130 e 550 °C, com incremento de 1 °C. Diversos autores têm estudado a combustão de diferentes tipos de lodos, bem como o efeito da co-combustão de carvão com essas biomassas, por meio da análise termogravimétrica (OTERO *et al.*, 2002; NDAJI *et al.*, 1999).

3.4 EMISSÕES DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DA BIOMASSA

3.4.1 Emissões Gasosas

A poluição do ar resultante, principalmente, de atividades antropogênicas tem provocado alterações climáticas que vêm sendo comprovadas cientificamente. O aumento dos níveis de gases intensificadores do efeito estufa e de aerossóis altera a composição da atmosfera, o que pode influenciar fatores tais como temperatura, precipitação, tempestades, nível dos oceanos. Estudos atuais vêm comprovando isso cientificamente (*IPCC, 2007*).

Entretanto, esses fatores do clima também variam naturalmente, e determinar que fração das mudanças climáticas é devida a variações naturais *versus* atividades antropogênicas é um desafio.

O CO₂ é o principal gás associado ao aquecimento global. Estima-se, atualmente, em cerca de 50% a contribuição do CO₂ em relação a outros gases com efeito semelhante para o efeito estufa (CFCs, metano e óxido nitroso) (*DEMIRBAS, 2005*).

As emissões poluentes originadas do processo de combustão da biomassa estão fortemente relacionadas às suas propriedades e benefícios ambientais significativos podem ser obtidos da combustão direta de biomassa, pirólise ou gaseificação.

Os gases de exaustão de processos de combustão incompleta contêm uma mistura complexa de micropoluentes orgânicos (*DAVIES et al. apud MUTHUMBI et al., 2003; PIMENTA et al. apud MUTHUMBI et al., 2003*). Por exemplo, em gases de exaustão da combustão de cavaco de madeira, 142 diferentes compostos, os quais incluem hidrocarbonetos alifáticos, *PAH*, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, fenóis e esteróides foram isolados e caracterizados (*SIMONEIT et al., 2001*).

Poluentes atmosféricos, quando presentes na atmosfera, podem causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente através de inalação ou outras rotas de exposição, estando esses correlacionados à sua concentração ambiente, bioacumulação, deposição, entre outros.

3.4.1.1 Compostos de Cloro

O principal gás ácido halogenado originado em processos de combustão é o HCl. Ácido fluorídrico (HF) e ácido bromídrico (HBr) também podem estar presentes, mas em concentrações inferiores.

As emissões de HCl dependem da forma química em que o cloro encontra-se no combustível, da disponibilidade de materiais alcalinos nas cinzas originadas da combustão, e do tipo de sistema de controle de emissões utilizado. As concentrações de gases ácidos são consideradas independentes das condições de combustão.

Durante o processo, o cloro presente no combustível forma principalmente compostos gasosos (HCl e Cl₂) ou cloretos alcalinos tais como KCl e NaCl. Devido ao subsequente resfriamento dos gases de exaustão, grande parte do Cl condensa na forma de sais sobre as superfícies de troca de calor ou sobre a fração leve das cinzas liberadas com os gases. Os principais efeitos são corrosividade dos sais de cloro e do HCl sobre as superfícies metálicas dos equipamentos (OBERNBERGER *et al.*, 2006), emissões de HCl e de particulados (KCl, NaCl, ZnCl₂, PbCl₂) e a influência do HCl sobre a formação de PCDD/PCDF (LAUNHARDT e THOMA, 2000). Segundo Obernberger *apud* Obernberger *et al.* (2006), corrosão induzida e problemas de emissão de HCl podem ser esperados para concentrações de Cl no combustível acima de 0,1% (em massa, b.s.).

Medidas contra corrosão incluem sistema automático de limpeza das superfícies de troca de calor, revestimento das tubulações de caldeiras, seleção de material apropriado bem como otimização do processo de combustão e das tecnologias de controle de processo. Para redução das emissões de HCl medidas tais como lavagem do

combustível a fim de diminuir seu conteúdo de Cl, lavagem dos gases ou por adsorção a seco com hidróxido de cálcio (OBERNBERGER *et al.*, 2006).

3.4.1.2 Compostos de Enxofre

Assim como o Cl, na queima de combustíveis que apresentam enxofre em sua composição, a maior parte converte-se a SO₂. A formação de SO₃ pode ocorrer em duas regiões principais de um equipamento de combustão: no interior da chama e nas superfícies onde existem depósitos provenientes de impurezas do combustível, como as cinzas, os quais atuam como catalisadores da reação de oxidação de SO₂ e SO₃.



Sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos também são formados. Devido ao subsequente resfriamento dos gases de exaustão, o SO_x forma sulfatos e condensa sobre as superfícies de troca de calor ou forma finas partículas de cinzas, ou reage diretamente com partículas finas de cinzas depositadas nas superfícies de troca de calor. Segundo Obernberger *apud* Obernberger *et al.* (2006), problemas de emissão de SO_x podem ser esperados para concentrações de S no combustível acima de 0,2% (em massa, b.s.).

Nas regiões do processo que se encontram a temperaturas mais baixas, ou após o efluente gasoso ter sido emitido para a atmosfera, a umidade livre dos gases ou do ar atmosférico reage com o dióxido e o trióxido de enxofre, produzindo ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, respectivamente. O ácido sulfúrico pode provocar corrosão das superfícies metálicas do interior dos equipamentos de combustão. A temperatura na qual o vapor de água se condensa (ponto de orvalho) determina quando a formação de ácido sulfuroso ocorrerá. Portanto, a temperatura das superfícies metálicas devem ser mantidas a valores superiores aos da temperatura dos gases de exaustão a fim de evitar

a ocorrência de condensação e eliminar a possibilidade de corrosão por ácido sulfuroso (H_2SO_3).



Dependendo do tipo de combustível, o ponto de orvalho de água se situa entre 38°C e 66°C . Quando SO_3 se combina com vapor de água superaquecido, a formação de vapor de H_2SO_4 começa a ocorrer no ponto de orvalho do ácido sulfúrico.

As variáveis que determinam tanto a formação do vapor de ácido sulfúrico e seu ponto de orvalho são: a quantidade de excesso de ar na combustão, a umidade do gás e a quantidade de enxofre no combustível. Em condições normais de operação, o ponto de orvalho do ácido sulfúrico no qual o vapor de ácido sulfúrico começa a condensar situa-se entre 116°C e 139°C .

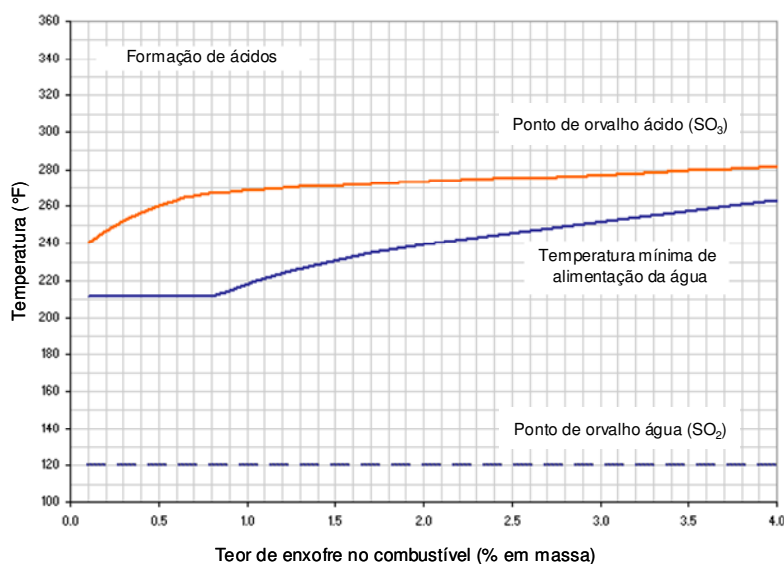


Figura 3.11: Formação de ácido sulfúrico em superfícies aquecidas. Fonte: *Kentube Engineered Products* (2007) (Modificada).

O SO_2 e o SO_3 se condensam na forma de ácidos em temperaturas diferentes. À temperaturas abaixo do ponto de orvalho ácido, a condensação do ácido sulfúrico não

ocorre. Adicionalmente, menos de 2% do SO₂ presentes nos gases de exaustão são convertidos em SO₃ e apenas mínimas quantidades de ácido sulfúrico poderão sofrer condensação.

O dióxido de enxofre é um dos principais formadores da chuva ácida, resulta principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. O dióxido de enxofre pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera. As medidas aplicadas à redução das emissões de SO_x são as mesmas aplicadas às de HCl, citadas no item anterior.

3.4.1.3 Compostos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio, NO_x (combinação de NO, NO₂ e N₂O) são produtos de todos os processos de combustão. Não têm influência direta sobre o processo, nem afetam a sua eficiência; mas assumem grande significância por seus efeitos poluentes quando liberados pelas chaminés e espalhados na atmosfera.

Óxido nítrico (NO) é o componente dominante entre esses compostos. O dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nitroso (N₂O) são formados em frações bastante inferiores.

Com a liberação dos gases de exaustão na atmosfera, a temperatura ambiente baixa e as altas concentrações de oxigênio deslocam o equilíbrio da reação química entre esses gases para a formação do NO₂.



Na troposfera o N₂O reage com o ozônio troposférico formando o NO₂ e o NO₃:



Por essa razão, e como grande parte dos grandes efeitos poluentes (fotoquímicos, chuvas ácidas, etc.) se devem principalmente ao NO_2 , é de grande importância o conhecimento da quantidade de NO emitida em sistemas de combustão para avaliar-se a quantidade de NO_2 que será formada na atmosfera a partir da sua emissão. Assim, o NO_x emitido é expresso em termos de NO_2 não apenas pela simples soma das concentrações desses dois compostos (NO e NO_2), mas considerando-se a relação entre suas massas molares.

Durante a combustão, o N do combustível é quase completamente convertido a N_2O e NO_x (NO e NO_2). A quantidade de N_2O é bastante reduzida em fornalhas modernas para queima de biocombustíveis sólidos. Quantidade insignificante de N é incorporada às cinzas.

NO_x pode ser formado via três mecanismos principais de reação. O NO_x térmico é formado a partir da reação do nitrogênio atmosférico com radicais oxigênio a temperaturas superiores a 1300°C . A reação subsequente desses átomos para a formação de NO_x térmico é descrita pelo mecanismo de Zeldovich:



A quantidade de NO_x térmico formada é altamente influenciada pela razão A/C, devido ao excesso de oxigênio disponível para reação, por altas temperaturas (favorece a dissociação do O_2) e pelo tempo de residência dos gases na zona de combustão a temperaturas máximas (quanto menor o tempo de residência, menor a formação de NO_x). O controle da estequiometria é crítico para promover a redução do NO_x térmico, cuja formação diminui rapidamente com a diminuição da temperatura a valores abaixo da temperatura adiabática (para uma dada estequiometria).

O NO_x ativo é formado principalmente a partir do N atmosférico em temperaturas superiores a 1300°C, mas sob baixas concentrações de oxigênio e na presença de hidrocarbonetos (MILLER *et al. apud* OBERNBERGER *et al.*, 2006).

Devido às comparativamente baixas temperaturas de operação de sistemas de combustão de biomassas (entre 800 e 1200°C), a formação do NO_x térmico e do NO_x ativo podem ser desconsideradas. Já a formação do NO_x a partir da oxidação do N do combustível (durante uma série de etapas de reação elementar) consiste no mecanismo mais importante em sistemas de combustão de biomassa. As emissões de NO_x aumentam com o aumento da concentração de N na biomassa. Além disso, a quantidade de ar de combustão, a geometria da fornalha, a temperatura de combustão e o tipo de tecnologia de combustão aplicada são variáveis de grande influência sobre a formação de NO_x (VAN LOO e KOPPEJAN *apud* OBERNBERGER *et al.*, 2006).

Diversos estudos têm identificado HCN e NH₃ como os dois principais precursores de NO_x durante a gaseificação/combustão de biomassa e carvão. HCN é formado principalmente por decomposição térmica de estruturas de nitrogênio presentes no combustível com menor estabilidade térmica (LEDESMA *et al. apud* TIAN *et al.*, 2006; LI e TAN, 2000; TAN e LI, 2000; TIAN *et al.*, 2005; XIE *et al.*, 2001).

O NH₃ é produzido principalmente na pirólise primária da biomassa e/ou da hidrogenação do N presente no carvão resultante (CHANG *et al.*, 2003; LI e TAN, 2000; TAN e LI, 2000; TIAN *et al.*, 2005).

Medidas para redução das emissões de NO_x podem ser aplicadas para amenizar o impacto ambiental das emissões de compostos de nitrogênio, porém, na prática a concentração de NO térmico não é modificada pelas operações usuais de controle da combustão, e baixas concentrações de NO_x nos gases de exaustão só podem ser alcançadas em sistemas especialmente projetados para essa finalidade.

Medidas primárias para a redução das emissões de NO_x podem ser aplicadas a partir da adoção de etapas de processo específicas, tais como combustão estagiada (dois estágios) em combinação com o fator de ar primário (λ) próximo de 0,7,

temperaturas entre 900 e 1100 °C e tempo de residência dos gases de exaustão de 0,5s na zona de combustão primária. Com essas medidas, a redução das emissões de NO_x, comparativamente a combustão convencional, de 30 e 50% é possível de ser alcançada (KELLER *apud* OBERNBERGER *et al.*, 2006).

Medidas secundárias consistem no tratamento dos gases resultantes do processo de combustão. Sistemas de redução não-catalítica seletiva e redução catalítica seletiva utilizam amônia (NH₃) ou uréia (CO(NH₂)₂) para promover a redução do NO_x a N₂, sem ou com catalisador, respectivamente. Em média, reduções de NO_x de 60 a 70% podem ser alcançadas com sistemas não-catalíticos e de 80 a 95% com sistemas catalíticos (KELLER *apud* OBERNBERGER *et al.*, 2006).

3.4.1.4 Monóxido e Dióxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor e inodoro que resulta da oxidação parcial do carbono presente no combustível de origem orgânica e sua formação depende, principalmente, de dois fatores: excesso de ar e mistura ar-combustível.

Os combustíveis sólidos são os que apresentam maior dificuldade de mistura com o ar de combustão e, conseqüentemente, requerem excessos de ar maiores em relação aos demais combustíveis líquidos e gasosos. No entanto, grandes excessos de ar diminuem a temperatura do gás e retardam as reações de oxidação.

O CO é formado como produto intermediário da combustão quando a reação de conversão do CO a CO₂ não se completa. Essa situação ocorre quando há pouco oxigênio disponível nas proximidades das moléculas de hidrocarboneto (combustível) durante a combustão, se a temperatura é muito baixa ou se o tempo de residência é muito curto, permitindo que grandes quantidades de hidrocarbonetos não queimados deixem a fornalha. A taxa de oxidação do CO é limitada pela cinética da reação e, como conseqüência, pode ser acelerada apenas até certo ponto pelo incremento da mistura ar/combustível durante o processo de combustão.

A concentração de CO é um bom indicador da eficiência e é um critério importante na indicação de instabilidades durante o processo de combustão.

3.4.1.5 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (VOC) que constituem a fração aromática de poluentes orgânicos geralmente consistem em uma mistura de monoaromáticos, denominada BTX (benzeno, tolueno e xileno) (FERNANDES *et al.*, 2002). Comumente inclui-se também o etilbenzeno (BTEX).

Esses compostos têm origem nos processos de combustão incompleta de matéria orgânica. O benzeno é considerado o composto químico mais tóxico desse grupo de VOC, e seus efeitos carcinogênicos são amplamente confirmados (HARRISON, 1998 *apud* FERNANDES *et al.*, 2002). Em uma população de um milhão de habitantes, seis pessoas podem desenvolver leucemia quando expostas a uma concentração de benzeno no ar atmosférico de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante seu tempo de vida (HARRISON, 1998 *apud* FERNANDES *et al.*, 2002).

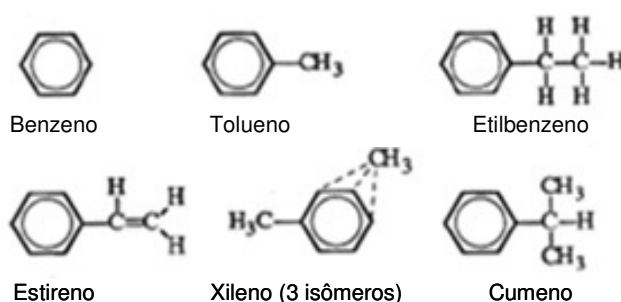


Figura 3.12: Compostos com apenas um anel benzênico entre os 50 compostos químicos presentes em maior quantidade na atmosfera.

3.4.1.6 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis

Os *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)* constituem um dos maiores grupos de compostos orgânicos semi-voláteis (*SVOC*) micropoluentes presentes em gases originados do processo de combustão (SIMONEIT *et al.*, 2001). Compõem um grupo de centenas de compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis carbônicos (2 a 8 anéis) derivados do benzeno e seus baixos valores de pressão de vapor resultam em grande afinidade com material particulado (FERNANDES *et al.*, 2002), estando mais comumente associados à fase sólida do que à fase gasosa (ABRANTES, 2004).

Vários *PAH* geralmente ocorrem juntos em um ponto de contaminação, e suas propriedades globais e efeitos variam de acordo com a combinação dos compostos envolvidos. Esses poluentes são potenciais causadores de problemas respiratórios devido ao bloqueio do funcionamento das células pulmonares (alvéolos), são os precursores responsáveis pela produção fotoquímica do ozônio na troposfera, e contêm compostos extremamente tóxicos, como o benzeno e o 1,3-butadieno, que estão associados à ocorrência de câncer (HOLGATE *et al.*, 1999).

A Tabela 3.2 especifica os 16 *PAH* selecionados pela *US EPA* como compostos prioritários.

Tabela 3.2: Coeficientes de equivalência dos diferentes PAH em Benzo[a]pireno equivalente.

PAH	Abreviatura	Número de anéis	Classificação por peso molecular ¹	Coeficiente de Equivalência (CE)
Acenafteno	Acp	3	PMB	0,001
Acenaftileno	AcPy	3	PMB	0,001
Antraceno	Ant	3	PMB	0,0005
Benzo[a]antraceno	BaA	4	PMM	0,005
Benzo[b]fluoranteno	BbF	5	PMA	0,1
Benzo[k]fluoranteno	BkF	5	PMA	0,05
Benzo[ghi]perileno	BghiP	6	PMA	0,01
Benzo[a]pireno	BaP	5	PMA	1
Criseno	CHR	4	PMM	0,03
Dibenzo[a,h]antraceno	DBA	5	PMA	1,1
Fluoranteno	FL	4	PMM	0,05
Fluoreno	Flu	3	PMB	0,0005
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	6	PMA	0,1
Fenantreno	PA	3	PMB	0,0005
Pireno	Pyr	4	PMM	0,001
Naftaleno	Nap	2	PMB	-

Os fatores de emissão para a categoria dos 16 PAH são aplicados para a estimativa das emissões de poluentes atmosféricos perigosos, descritos sob a Seção 112[c](6) do *Clean Air Act (CCA) Amendments*. Essa categoria é composta por 15 PAH mais o Naftaleno.

Benzo[a]pireno equivalente é definido como a soma da concentração de dado PAH multiplicada pelo respectivo coeficiente de equivalência, para cada PAH presente, individualmente.

$$\text{Benzo[a]pireno equivalente} = \sum [C_{PAH} \times CE_{PAH}] \quad (\text{Eq. 3.32})$$

¹ PMB: Peso Molecular Baixo; PMM: Peso Molecular Médio; PMA: Peso Molecular Alto.

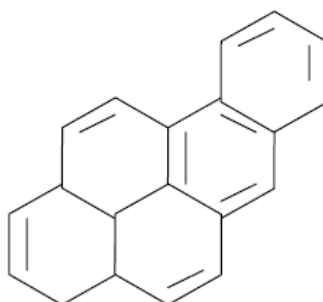


Figura 3.13: Estrutura química do Benzo[a]pireno.

Hidrocarbonetos poliaromáticos podem ocorrer naturalmente em derivados de combustíveis fósseis (por exemplo, carvão e petróleo). A quantidade e as características dos *PAH* emitidos em processos industriais de combustão é determinada pela composição do resíduo, pela utilização de aditivos, da operação do processo (temperatura, excesso de ar durante a combustão), sistemas de tratamento de gases, etc. Elevadas concentrações de *PAH* têm tido sua ocorrência observada durante o início da operação dos combustores (YASUDA e TAKAHASHI, 1998).

Os *PAH* podem ser convertidos nos seus derivados nitrados quando expostos a agentes nitrantes. Entre eles, os particularmente ativos são NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais NO₃. Os dois primeiros são capazes de converter os *PAH* adsorvidos nas partículas, enquanto N₂O₅ e os radicais NO₃ reagem exclusivamente com os *PAH* na fase gasosa (PITTS *apud* VASCONCELOS *et al.*, 1998).

3.4.1.7 Dioxinas e Furanos

Cada um desses compostos, incluindo os 75 isômeros de *Polychlorinate Dibenzopara-Dioxin (PCDD)* e os 135 *Polychlorinate Dibenzofuran (PCDF)* conhecidos, representam uma série complexa de compostos presentes em emissões gasosas, e alguns desses isômeros, ainda que em concentrações-traço, têm se mostrado extremamente tóxicos em diferentes pesquisas, mutagênicos e carcinogênicos, além de

estarem relacionados à supressão do sistema imunológico, endócrino e reprodutivo dos seres humanos (CHAGGER *et al.*, 1998; HOLGATE *et al.*, 1999; MCKAY, 2002).

A toxicidade depende por um lado do número dos átomos de cloro substituindo o hidrogênio (números 1 a 8) e por outro da posição dos átomos do cloro na molécula (posições 1 a 8) (FIGUEIRA e GOMES, 2003).

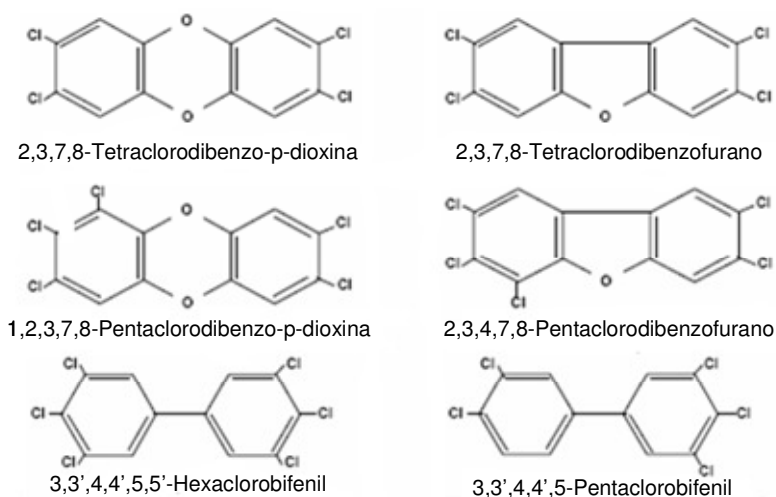


Figura 3.14: Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD e compostos relacionados.

A 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina) é a dioxina de referência para essa classe de compostos. Toxicidade equivalente (TEQ) tem sido utilizada para correlacionar a toxicidade dos diversos compostos do grupo das dioxinas e dos furanos, com aquela considerada mais tóxica, ou seja, a 2,3,7,8-TCDD, tomada como valor 1 (um). Assim, cada composto deve ter sua participação absoluta multiplicada pelo fator de equivalência, e a soma desses valores para todos os PCDD e PCDF presentes resultará na toxicidade total relativa à 2,3,7,8-TCDD.

Para padronização, um sistema de valorização internacional foi adotado por convenção internacional (US EPA, 1989a), I-TEF (1990) (*International Toxic Equivalent Factor*) e WHO-TEF (1997/98), apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Índice de Toxicidade para PCDD/PCDF (I-TEF).

Congêneres	I – TEF (1990)	WHO- TEF (1997/8)		
		Humanos / Mamíferos	Peixes	Aves
<i>Dioxinas</i>				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,5	0,05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,01	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HPCDD	0,01	0,01	0,001	<0,001
OCDD	0,001	0,0001	-	-
<i>Furanos</i>				
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,05	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,05	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HPCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HPCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0001	0,0001

As dioxinas e furanos são detectados em todas as matrizes ambientais: solo, sedimentos, água, animais e plantas. A combustão de madeira é fonte considerada responsável por porcentagem significativa das emissões desses compostos (SCHATOWITZ *et al.* apud BLUMENSTOCK *et al.*, 2000).

Sua formação é resultado de combustões incompletas de matéria orgânica, ocorrendo à temperatura de reação entre 200°C e 600°C, exigindo ainda, em geral, a presença de compostos orgânicos como fenol, clorobenzenos, cloro e de um catalisador (por exemplo, cobre) (ROSS *et al.*, 1989 e DÜWEL *et al.*, 1990).

Embora o mecanismo de formação de dioxinas ainda não esteja totalmente elucidado, duas principais rotas são consideradas. A primeira refere-se à síntese de novo, que sugere reações heterogêneas catalisadas de fontes de carbono, oxigênio e cloro formando dioxinas em temperaturas entre 300°C e 325°C nas zonas de pós-

combustão (ALTWICKER *apud* CHAGGER *et al.*, 1998; VOGG e STIEGLITZ *apud* CHAGGER *et al.*, 1998; STIEGLITZ *et al. apud* CHAGGER *et al.*, 1998).

O segundo mecanismo sugerido refere-se a reações de múltiplas etapas nas zonas de pós-combustão, incluindo aromatização de compostos alifáticos e subsequente cloração por cloro molecular formado por equilíbrio entre HCl e oxigênio nas partes mais frias do reator (STIEGLITZ e VOGG *apud* CHAGGER *et al.*, 1998; HAGGENMAIER *et al. apud* CHAGGER *et al.*, 1998; BENEFANTI *al. apud* CHAGGER *et al.*, 1998). Reações catalíticas de compostos precursores na fração leve das cinzas na zona de pós-combustão também foram observadas (CHAGGER *et al.*, 1998).

A formação de *PCDD/PCDF* a altas temperaturas (até cerca de 700°C) tem sua ocorrência também relacionada ao mecanismo de síntese de novo, pela reformação de dioxinas e furanos a partir da presença de compostos orgânicos juntamente com compostos clorados inorgânicos (GHORISHI e ALTWICKER, 1996). No entanto, se existir ar suficiente e a temperatura for superior a 950°C e o tempo de residência suficientemente longo, toda a matéria orgânica será destruída (CHAGGER *et al.*, 1998; FIGUEIRA e GOMES, 2003).

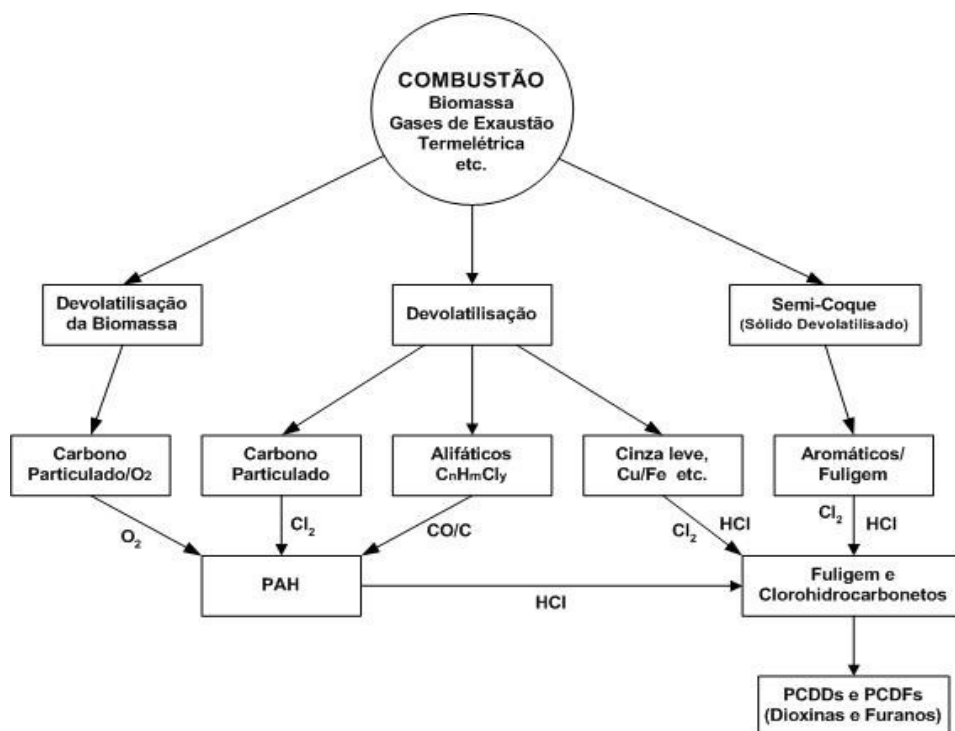


Figura 3.15: Formação de PCDD/PCDF segundo Chagger *et al.* (1998).

Werther e Ogada (1999) observaram fatores que incluem a composição e as propriedades do resíduo, condições da combustão e a composição dos gases afetam de formas diferentes a formação, além das subseqüentes emissões de dioxinas e furanos durante a combustão do lodo de esgoto doméstico.

Grande parte dos trabalhos tem mostrado que à medida que aumenta a quantidade de Cl no material, aumentam as emissões de dioxinas e furanos. Porém, a presença de SO₂, formado pela oxidação do S durante a combustão, inibe a formação de dioxinas e furanos através da remoção do Cl, tornando-o indisponível para reagir com compostos orgânicos para a formação desses organoclorados, verificando-se que, quanto maior for a razão S/Cl do combustível, menor será a formação desses compostos (WERTHER e OGADA, 1999).

Os seres humanos podem ser expostos às dioxinas através de uma variedade de rotas: via alimentação, inalação e adsorção através da pele. Estima-se que a cadeia de alimentos contribua com grande parte dessa exposição (HOLGATE *et al.*, 1999; WATANABE *et al.*, 2004).

3.4.2 Aerossóis e Material Particulado

Material particulado é o termo geral utilizado para descrever uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão, de origem natural ou antropogênica.

Os processos de combustão resultam na emissão de aerossóis, partículas sólidas e líquidas, com dimensões típicas inferiores a 1 micrômetro (μm).

Os aerossóis consistem de material carbonáceo, óxidos metálicos, espécies iônicas dissolvidas e sólidos iônicos. Os componentes predominantes são material carbonoso, água, sulfato, nitrato, nitrogênio amoniacal e silicone e podem influenciar o clima de duas formas: diretamente através da dispersão ou absorção de radiação, e indiretamente agindo como núcleos de condensação para a formação de nuvens ou modificando as propriedades óticas e o tempo de vida de nuvens. O efeito líquido, em ambos os casos, é uma atmosfera mais estável e, assim, menos propensa à formação de nuvens (VENKATARAKAN, 1999).

A poluição por partículas em suspensão tem se tornado um problema. Análises da concentração de partículas finas suspensas na atmosfera têm demonstrado correlação com doenças e mortalidade (POPE *et al.* *apud* HAYS *et al.*, 2003).

Emissões de material particulado são notadas em sistemas de combustão, particularmente, em condições de alta carga na alimentação quando a razão A/C diminui e porções de combustível pouco homogêneas resultam em reação pirolítica que dá início à formação de material particulado (KAGEYAMA e KINEHARA *apud* SIDHU *et al.*, 2001).

As partículas são classificadas por tamanho: grossas, com diâmetro aerodinâmico (d_a , diâmetro de uma esfera densa que tem a mesma velocidade de sedimentação da partícula em questão) inferior a $10\mu\text{m}$ (MP_{10}); finas; e ultrafinas ($d_a < 0,1\mu\text{m}$). Partículas coletadas em ambiente urbano induziram diferentes toxicidades biológicas em modelos *in vitro* e *in vivo* devido, em parte, à sua composição química variável em função do

tamanho de partícula (OBERDÖRSTER *apud* HAYS *et al.*, 2003). Partículas em suspensão de $d_a < 2,5\mu\text{m}$ (MP_{2,5}) têm alta probabilidade de penetração e deposição, podendo desencadear ou agravar doenças respiratórias (RANTANEN *et al. apud* SIDHU *et al.*, 2001).

As tecnologias para precipitação de particulados, as quais consistem nas etapas mais relevantes para limpeza dos gases de exaustão resultantes da combustão de biocombustíveis sólidos, incluem câmaras de precipitação, ciclones/multiciclones, precipitadores eletrostáticos, *scrubbers* e filtros, bem como unidades de condensação dos gases de exaustão (combinação de recuperação de calor dos gases de exaustão e precipitação de particulados) (OBERNBERGER *et al.*, 2006).

3.4.2.1 Fuligem

A formação de fuligem está diretamente relacionada aos tipos de combustíveis, bem como aos combustores utilizados e envolve uma série de fenômenos físico-químicos. Ocorre com a queima de combustível em misturas insuficientes com ar à temperaturas elevadas, depende da distribuição do tamanho das partículas de combustível e da quantidade que atinge a zona de combustão. O diâmetro de partícula, em geral, é superior a $100\mu\text{m}$.

As três etapas envolvidas são: formação dos precursores, nucleação e condensação. As partículas de fuligem são constituídas de carbono e hidrogênio C_xH_y ($x \gg y$), podendo a fração de carbono orgânico representar 60 a 70% da sua composição.

A etapa de formação de precursores é a principal e a mais complexa no processo, sendo determinante principalmente da velocidade, da quantidade e da composição das partículas de fuligem (IVANOV, 1969).

3.4.3 Metais

Metais podem ser emitidos com os gases de combustão. Muitos deles são persistentes e exercem uma variedade de efeitos adversos à saúde.

Com exceção do mercúrio, os níveis de metais emitidos em correntes gasosas a partir de sistemas de combustão têm diminuído nas últimas décadas devido ao desenvolvimento de tecnologias de redução de poluentes.

A presença de metais nos gases de exaustão originados de sistemas de combustão está relacionada à sua temperatura de vaporização. A maioria das emissões de metais nesses sistemas se dá na forma de material particulado, tanto aquele liberado com os gases de exaustão como aquele capturado por partículas de cinzas. Sob resfriamento, um metal vaporizado pode condensar na superfície de partículas já existentes ou de forma homogênea por nucleação. Além disso, os metais e seus compostos podem ser convertidos a outros compostos por recombinação na câmara de combustão (WEY *et al.*, 2001).

A redução dos níveis de metais emitidos com os gases de exaustão resulta em aumento de seu nível nas cinzas, o que, no final, poderá resultar em contaminação do meio ambiente quando as cinzas forem dispostas. Nas cinzas, o metal pode reagir com matéria mineral como silicatos para formar compostos estáveis que por sua vez não vaporizam.

3.4.4 Amostragem e Análise de Poluentes

Nesta seção são apresentados os principais métodos analíticos disponíveis para amostragem, detecção, quantificação e monitoramento dos poluentes descritos anteriormente. Tais métodos estão bem estabelecidos e são amplamente aplicados.

Um esquema geral de sistema integrado de coleta e análise de poluentes em emissões em escala experimental, elaborado por Launhardt *et al.* (2000) é ilustrado na Figura 3.16.

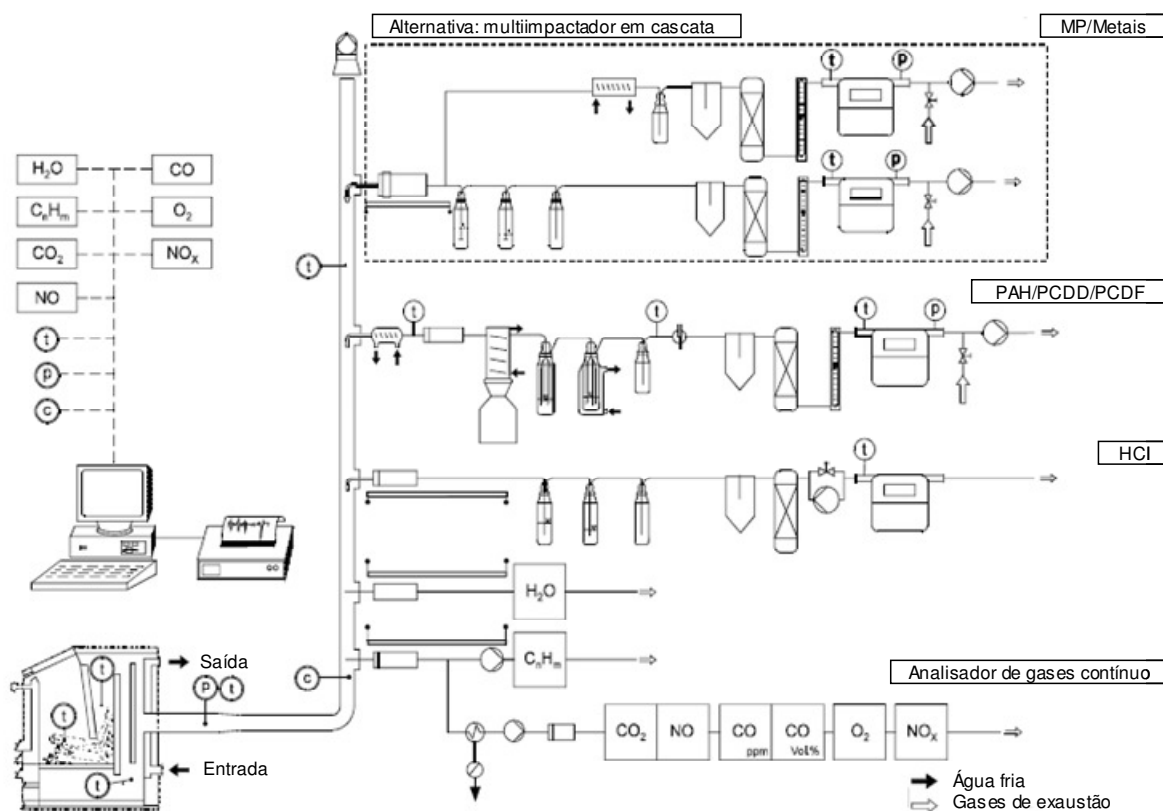


Figura 3.16: Esquema de análise completa de emissões do processo de combustão.
Fonte: Launhardt *et al.* (2000).

As análises de *PAH*, *PCDD/PCDF* nesse esquema são baseadas na utilização de *impingers* contendo soluções absorventes específicas para a coleta dessas substâncias. No entanto, esses componentes podem ser substituídos por cartuchos preenchidos com sólidos adsorventes. Diferentes materiais podem ser utilizados para essa finalidade. Existem três classes principais de sólidos adsorventes (EA, 2005):

- Adsorventes polares orgânicos, constituídos de substâncias a base de carbono;
- Adsorventes polares inorgânicos;

- Adsorventes a base de carbono, tais como carvão ativado produzidos a partir de inúmeras matérias-primas carbonosas.

A Tabela 3.4 apresenta alguns adsorventes e suas aplicações.

Tabela 3.4: Classes de adsorventes e suas aplicações.

Tipo	Características gerais	Exemplos	Adsorção/Dessorção
<i>Adsorventes a base de carbono</i>			
Carvão ativado	Área superficial específica: 800-1200m ² /g; Alta capacidade de adsorção; Superfície parcialmente polar.		Dessorção com solventes; Adsorção de água relativamente alta; Elevada estabilidade térmica.
Peneiras de carbono molecular	Área superficial específica: 400-1000m ² /g; Alta capacidade de adsorção; Baixa polaridade.	Carbosieve Ambersorb Carboxen	Dessorção térmica ou com solventes; Melhor dessorção de compostos polares do que de carvão ativado; Baixa adsorção de água Elevada estabilidade térmica.
Cartucho de carbono grafitizado	Área superficial específica: 12-100m ² /g; Apolar.	Carbotrap	Dessorção térmica; Baixa capacidade de adsorção para compostos com baixo ponto de ebulição e para água; Elevada estabilidade térmica.
<i>Polímeros porosos</i>			
Resinas poliméricas e co-liméricas	Área superficial específica: 300-800m ² /g; Polaridade da superfície variável.	Chromosorb Poropak XAD (estireno divinil-benzeno)	Dessorção térmica ou com solventes (XAD); Baixa afinidade pela água; Temperatura de operação de 200-250 °C.
Resinas poliméricas	Área superficial específica: 20-35m ² /g; Baixa polaridade.	Tenax GC (óxido de 2,4-difenil-p-fenileno)	Dessorção térmica; Baixa afinidade pela água; Temperatura de operação <375 °C.

Não existe um adsorvente universal. Adsorventes sólidos, como por exemplo o carvão vegetal, são tipicamente utilizados para VOC, enquanto que adsorventes poliméricos são utilizados para a coleta de SVOC (EA, 2005).



Figura 3.17: Cartucho adsorvente Carbotrap.

Diversos métodos da *US EPA* sugerem a aplicação de *PUF* (*Polyuretane Foam*) em combinação com um adsorvente sólido, tal como XAD, para promover a coleta de compostos voláteis adicionais, podendo também ser precedida de um filtro de quartzo para a coleta de material particulado.



Figura 3.18: Adsorvente *PUF* combinado com XAD-2.

3.4.4.1 HCl

O método *US EPA* 26A é frequentemente aplicado para a coleta e análise de emissões de ácidos halogenados (HCl, HBr, HF) e de halogênios (Cl₂, Br₂). Diversos métodos analíticos podem ser empregados na análise da solução utilizada para a absorção de HCl, frequentemente hidróxido de sódio ou de potássio. Entre os métodos incluem-se os métodos *US EPA* SW-846 9250 e 9251 (método colorimétrico do ferrocianeto) *US EPA* SW-846 9252 (método titulométrico), método *ASTM* D-4327-84 (cromatografia iônica) (*US EPA*, 1989a).

3.4.4.2 SO_x, NO_x, CO, CO₂

Esses poluentes são normalmente monitorados por equipamentos de análise contínua, podendo ser instalados em linha em fontes estacionárias. Detectores

infravermelhos, ultravioleta e células eletroquímicas podem ser utilizados para a análise desses gases.

Oxigênio e dióxido de carbono podem também ser coletados em sacos de amostragem (por exemplo, *Tedlar*) para posterior análise segundo método *US EPA 3*, que usa um aparato *Orsat* (*US EPA*, 1989a).

Compostos de enxofre são comumente quantificados através dos métodos *US EPA 6* e *6C*, e os compostos de nitrogênio podem ser determinados pelos *US EPA 7*, *7A*, *7B*, *7C*, *7D* e *7E*.

3.4.4.3 BTEX

Sistemas de amostragem e análise desta classe de *VOC*, utilizados para a análise de emissões de fontes estacionárias, podem ser descontínuos ou sistemas *on-line*. Sistemas *on-line* utilizam os princípios de detecção por infravermelho (*IR*, *Infra-red*), *FID* (*Flame Ionization Detector*), *UV/IR* (Ultravioleta/Infravermelho), espectrometria de massas *on-line*, entre outros.

Sistemas de amostragem descontínuos apresentam-se em três tipos principais (EA, 2005):

- *Containers*: sacos (*bags*) inertes, cartuchos e *traps* condensadores. Indicados para emissões de grandes concentrações de *VOC*, e relativamente livres de particulados e de umidade. As amostras são analisadas aplicando-se metodologias em *GC-FID* (*Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector*) ou *GC-MS* (*Gas Chromatograph – Mass Spectrophotometer*).
- Adsorventes sólidos: tubos contendo leitos adsorventes. Permite a coleta de centenas de tipos de *VOC*. Anteriormente à análise, os *VOC* coletados são removidos por dessorção térmica ou por extração com solventes.

- Líquidos absorventes: diversos compostos podem ser coletados seletivamente pela passagem dos gases através de *impingers* contendo soluções. Em seguida, os compostos de interesse são analisados.

Fernandes e colaboradores (2002) realizaram o monitoramento de compostos orgânicos voláteis (BTX) no ar ambiente na cidade do Rio de Janeiro durante o verão de 1998/1999. A coleta desses compostos foi efetuada utilizando-se tubos adsorventes XAD-2 seguidos, em linha, por tubos de aço inoxidável preenchidos com material sólido adsorvente (carvão ativado). Os tubos adsorventes foram imediatamente congelados após a coleta.

Os leitos de carvão e de XAD-2 foram extraídos com diclorometano (CH_2Cl_2). A análise foi realizada utilizando-se uma coluna capilar de 50m de comprimento, 0,22mm de diâmetro interno e 0,45 μm de espessura de filme, revestida com 5% fenilmetil silicone em *GC-FID* e em *GC-MS*. As amostras foram injetadas automaticamente, utilizando-se hidrogênio como gás de arraste. Dessorção térmica é comumente aplicada em substituição à extração com solventes, sendo o tubo adsorvente purgado a seco com gás inerte antes da análise para a remoção de vapor de água e ar.

3.4.4.4 PAH

O Método 5 Modificado (Método 0010) da *US EPA* é aplicado para a coleta de emissões gasosas em fontes estacionárias contendo compostos orgânicos semi-voláteis (*US EPA*, 1989a; EA, 2005). Esse método tem sido aplicado à amostragem de emissões de diversas indústrias (YANG *et al.*, 1998; CHEN *et al.*, 2001; MI *et al.*, 2001; TSAI *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2002).

Métodos para a determinação de *PAH* incluem *GC-FID*, *GC-MS* e cromatografia líquida de alta eficiência (*HPLC*, em inglês). A identificação e quantificação de *PAH* em amostras ambientais (água, solo e ar) é frequentemente complicada pela quantidade de outros componentes presentes na amostra (interferentes).

Muthumbi e colaboradores (2003) realizaram a amostragem ativa de gases de exaustão gerados pela combustão de amostras de cavaco de madeira, carvão para churrasco, resíduos de alimentares em cartucho adsorvente com *PUF* para a coleta de partículas, bem como de *PAH* e outros poluentes orgânicos. Chen *et al.* (2003) investigaram as concentrações de *PAH* nas fases sólida e gasosa de emissões originadas de dois incineradores de carcaça animal e de um incinerador de resíduos hospitalares no sul de Taiwan. Ambos os grupos realizaram a amostragem e a análise de *PAH* pela aplicação do Método 5 Modificado (MM5) da *US EPA*, utilizando um filtro de fibra de vidro para a coleta de material particulado e da fração de *PAH* presente na fase sólida, e um cartucho de vidro preenchido com resina adsorvente XAD-2 e espuma de poliuretano (*PUF*) como suporte em ambas as extremidades do cartucho para a coleta da fração de *PAH* da fase gasosa.

Para a análise de *PAH*, Chen *et al.* (2003) submeteram cada amostra (dos gases de exaustão, das cinzas e do efluente líquido coletado do lavador de gases) à extração em Soxhlet por 24h com 1:1 (v/v) h-hexano/diclorometano. Os extratos foram concentrados, com purificação em coluna de sílica e reconcentrados por purga com nitrogênio ultra puro. A identificação e quantificação dos *PAH* foi realizada em *GC* equipado com coluna capilar (50m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno e 0,17 μ m de espessura de filme) e detector seletivo de massas (modo *SIM*). O sistema foi calibrado com solução padrão diluída dos 16 *PAH* e de outros cinco *PAH* individuais.

Wey e colaboradores (2006) investigaram a formação e controle de *PAH* pela adição de diferentes aditivos à alimentação durante a incineração de resíduos sólidos municipais pela coleta dos compostos orgânicos presentes nas emissões gasosas em XAD-4. O filtro de fibra de vidro contendo os *PAH* da fase sólida e o adsorvente XAD-2 contendo os *PAH* da fase gasosa foram submetidos a extração em Soxhlet por 18h. A solução extraída foi concentrada e as concentrações de *PAH* em ambas as fases foram analisadas em *GC-FID*.

3.4.4.5 PCDD/PCDF

As dioxinas e furanos, em geral, estão mais fortemente associadas à fase sólida (partículas finas) exigindo métodos qualificados à amostragem dessas em filtros, além da amostragem das dioxinas/furanos presentes na fase gasosa através de um adsorvente sólido.

Dioxinas e furanos, em geral, são acompanhados de compostos orgânicos de características química semelhantes, sendo essencial o procedimento de purificação da amostra, de modo a remover possíveis interferentes. Para cada um dos 2,3,7,8-congêneres, que em parte contribuem para o cálculo da toxicidade *I-TEF*, são imprescindíveis para determinação e quantificação exatas.

O Método 23 da *US EPA* é aplicado à amostragem e análise desses compostos em fontes estacionárias pela aplicação de filtros e resinas adsorventes em conjunto com *PUF*. Os compostos de interesse são extraídos com solventes apropriados e as determinações analíticas de *PCDD/PCDF* realizadas em *GC-MS*, sendo as concentrações desses compostos expressas em toxicidade equivalente (TEQ).

O método da condensação, seguindo metodologias definidas pela *VDI 3499*, página 2 (*VDI*, 1993) foi aplicado para a investigação da emissão desses poluentes na combustão de biocombustíveis sólidos em sistemas de aquecimento residencial (*LAUNHARDT e THOMA*, 2000) e para a amostragem e análise de *PCDD/PCDF* nas emissões originadas da combustão de diferentes sistemas de aquecimento residencial utilizando-se diversos combustíveis as amostras coletadas foram analisadas em *HRGC-HRMS* (*LAUNHARDT et al.*, 1998).

3.4.4.6 Aerossóis e Material Particulado

O Método 5 da *US EPA* descreve a coleta e a determinação do teor de material particulado presente em emissões originadas de fontes estacionárias.

O material particulado é coletado isocineticamente da fonte estacionária em um filtro de fibra de vidro mantido sob aquecimento. O gás coletado é desumidificado, a massa de material particulado retida no filtro é determinada gravimetricamente, assim como a massa de água retida no sistema de condensação, que fornece o teor de umidade presente no gás.

Para a coleta de material particulado, multi-impactadores podem ser aplicados ao sistema de amostragem, o qual consiste em um aparato que promove a coleta com classificação por tamanho de partícula, em sete níveis de impacto, conforme apresentado por Launhardt *et al.* (2000). Metodologias de análise de poluentes específicos podem ser realizadas para as diferentes frações coletadas a fim de se correlacionar a presença desses com o diâmetro de partícula.

3.4.4.7 Metais

Os principais métodos utilizados para a coleta e análise de metais são *US EPA 5* modificado para coleta e análise desses; *US EPA 12* para chumbo; *US EPA 101A* para mercúrio; *US EPA 103* e *104* para berílio; *US EPA 108* para arsênio. Para amostragem e análise de múltiplos metais, o método *US SW-846 M6010* pode ser aplicado (*US EPA*, 1989a).

3.4.5 Legislações Aplicadas à Emissão de Poluentes Atmosféricos

Os limites de emissão para poluentes originados de processos de combustão e/ou incineração em fontes estacionárias são estabelecidos em condições específicas (base seca, concentração referencial de oxigênio, potência térmica, período de emissão, etc.).

Os gases de exaustão são direcionados através de dutos em sistemas industriais de combustão. A concentração-limite de emissão para dado poluente se refere à concentração desse poluente nos gases confinados no interior do duto, a uma dada condição referencial de oxigênio.

A concentração máxima definida refere-se à relação entre a massa do poluente e o volume em que ele está contido ($C = m/V$), devendo ser sempre relatada em miligramas por normal metro cúbico (mg/Nm^3), isto é, referindo-se às condições normais de temperatura e pressão (CNTP, $P = 1013\text{mbar} = 1\text{atm} = 760\text{mmHg}$ e $T = 273\text{K} = 0^\circ\text{C}$) em base seca e, quando aplicável, na condição referencial de oxigênio estabelecida. A conversão às condições referenciais de oxigênio é dada por:

$$C_R = \left(\frac{k - O_R}{k - O_M} \right) \cdot C_M \quad (\text{Eq. 3.33})$$

Onde:

C_R = concentração do poluente corrigida para a condição referencial de oxigênio estabelecida;

$k = 21$ = concentração volumétrica de oxigênio no ar em [%];

O_R = concentração de oxigênio de referência estabelecida em [%];

O_M = concentração de oxigênio medida durante a amostragem em [%];

C_M = concentração de poluente determinada na amostra.

A concentração de um poluente é inversamente proporcional à concentração de oxigênio de referência, isto é, quanto maior a concentração referencial de oxigênio, menor a concentração do poluente nessa condição em relação a uma concentração de oxigênio de referência menor.

Quando o período de emissão do poluente é considerado, quanto maior o período de emissão, menor a concentração máxima permitida dado que em períodos prolongados de exposição os efeitos de concentrações maiores seriam mais prejudiciais ao meio ambiente e, direta ou indiretamente, à saúde humana.

As principais normas ambientais vigentes, tomadas como referência nesse trabalho, são:

- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n°316/02: Procedimentos e Critérios para o Funcionamento de Sistemas de Tratamento Térmico de Resíduos, 29 Out, 2002;
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n°382/06: Limites Máximos de Emissão de Poluentes Atmosféricos para Fontes Fixas – Processos de Geração de Calor a partir da Combustão de Derivados da Madeira. 26 Dez, 2006;
- SEMA - Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná, Resolução n°41/02: Padrões de Emissão Atmosférica para Processos de Geração de Calor ou Energia Utilizando Biomassa como Combustível.
- *US EPA – United States Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 60: Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units (CISWI), Subparts CCCC and DDDD, Final Rule, Sep 22th, 2005;*
- Legislação alemã 17.BImSchV - *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes: Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (17ª Regulamentação para o Cumprimento da Lei*

Federal Alemã de Proteção às Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de rejeitos e materiais combustíveis semelhantes), 14.08.2003.

- *The Danish EPA Guidelines for Air Emission Regulation n.1/2002: Limitation of air pollution from installations.*

Essas normas encontram-se dispersas, são de difícil interpretação e bastante específicas, requerendo estudo minucioso para o seu completo entendimento.

As legislações nacionais aplicadas à emissões atmosféricas originadas de fontes estacionárias não estabelecem limites para todos os poluentes listados na Tabela 3.5.

As definições do CONAMA 316/02 referem-se ao funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de 800 °C.

Para processos de geração de calor a partir da combustão de derivados da madeira em fontes fixas, a legislação nacional do CONAMA se limita a apenas três poluentes e, no caso do monóxido de carbono, esse poluente não tem concentração máxima definida para sistemas com potência térmica nominal superior a 10MW. A norma da SEMA se aplica a processos de geração de calor ou energia utilizando biomassa como combustível (madeira e derivados).

Regulamentações para diversas categorias de sistemas de combustão são definidas pelo CCA sob seções 112 e 129, sendo a seção 129 para unidades de incineração de resíduos sólidos industriais e comerciais (*CISWI*, sigla em inglês). Os padrões da 40 *CFR Part 60* foram definidos para a incineração de resíduos não perigosos.

Os limites estabelecidos pela regulamentação alemã (*17.BImSchV*) se aplicam a plantas de incineração de rejeitos, sendo, portanto, bastante rígidos e estabelecendo concentrações em função do período de emissão de cada poluente considerado. Essa legislação estabelece limites de emissão de *TOC* não previsto pelas demais normas consideradas. As concentrações-limite são dadas como valores médios para os períodos

de emissão de 30min e 24h em $O_{2ref} = 11\%$. A definição da potência térmica do sistema não se aplica nesse caso dado que o objetivo é a destruição de resíduos e não a geração de calor.

Para sistemas de co-combustão de rejeitos e combustíveis primários (fósseis sólidos, biomassa, combustíveis líquidos) os limites de emissão são definidos para diferentes potências térmicas, também definidos pela legislação alemã *17.BImSchV*, em concentrações médias diárias à $O_{2ref} = 6\%$.

Limites para emissão de *PAH* são determinados apenas pela legislação dinamarquesa “The Danish EPA Guidelines for Air Emission Regulation N. 1/2002”, sendo o limite aplicado às emissões originadas de processos de combustão em fontes estacionárias (instalações industriais). Emissões *PCDD/PCDF*, segundo essa mesma norma, devem ser as menores possível. Para instalações industriais, procedimentos devem ser tomados para limitar a emissão desses compostos se a taxa de emissão anual de dioxinas for superior a 0,01g TEQ. O limite de emissão é de 0,1ng I-TEQ/Nm³ (ou 0,2ng TEQ/Nm³ para determinados tipos de instalações industriais, quando considerações técnicas e financeiras o fizerem necessário).

Tabela 3.5: Padrões de emissão atmosférica para fontes fixas.

	CONAMA 316/02 Combustão direta [mg/Nm ³]	CONAMA 382/06 [mg/Nm ³]	SEMA 41/02 [mg/Nm ³]	17.BImSchV Combustão direta [mg/Nm ³]		17.BImSchV Co-combustão [mg/Nm ³]	Danish EPA [mg/Nm ³]	US EPA [mg/Nm ³]
				(30min)	(24h)	(24h; <50MW)		
O _{2ref}	7,00	8,00	11,00	11,00	11,00	6,00	11,00	7,00
CO	124,88	1.300,00 ¹	1.000,00	100,00	50,00	150,00	n.a.	196,06
NO _x	560,00	650,00	500,00	400,00	200,00	400,00	400,00	796,02
SO _x	280,00	n.a.	n.a.	200,00 ²	50,00	200,00	400,00	57,09
HCl	80,00	n.a.	80,00 ³	60,00	10,00	20,00	100,00	100,93
HF	5,00	n.a.	5,00 ³	4,00	1,00	1,00	5,00	n.a.
TOC [mgC/Nm ³]	n.a.	n.a.	n.a.	20,00	10,00	10,00	n.a.	n.a.
MP	70,00	520,00	400,00	30,00	10,00	10,00	n.a.	70,00
PAH [mg benzo[a]pireno equivalente/Nm ³]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,005	n.a.
Dioxinas (PCDD/PCDF) [ng I-TEQ/Nm ³]	0,50	n.a.	0,50 ³	0,10 ⁴	0,10	n.a.	0,1-0,2	0,41
Cd, Hg, Tl e seus compostos	0,28	n.a.	0,28 ³	0,05	0,05	n.a.	n.a.	n.a.
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V e seus compostos	n.a.	n.a.	n.a.	0,50	0,50	n.a.	n.a.	n.a.
Hg e seus compostos	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,03	0,10	0,47
Sb, Pb, Cr, Cu, CN, Sn, F, Mn, Pt, Pd, Rh, V e seus compostos	7,00	n.a.	7,00 ³	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
As, Co, Ni, Te, Se e seus compostos	1,40	n.a.	1,40 ³	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Be e seus compostos	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,10	n.a.
Pb, Co e seus compostos	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,00	n.a.
Sb, Cr e seus compostos; α-quartz, CN, Cu, NaOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5,00	n.a.
Cd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,004
Pb	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,04

¹Concentração determinada para sistemas com potência térmica nominal entre 1 e 10MW;

²Concentrações de SO_x expressas como o somatório das concentrações de SO₂ e SO₃, medidas como SO₂;

³Concentrações limite estabelecidas para emissões geradas em sistemas de tratamento térmico ou incineração de resíduos em O_{2ref} = 7%;

⁴Concentração definida para o tempo de amostragem estabelecido pelo método aplicado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As amostras de cavaco, de lodo frigorífico e de gordura líquida derivada do lodo, caracterizadas e utilizadas como objeto de estudo, foram obtidas de uma indústria frigorífica do Meio-Oeste Catarinense, e ensaios para a caracterização dessas biomassas foram realizados no período de Fevereiro a Agosto/2006.

Atualmente o cavaco de madeira, comumente utilizado como combustível para geração de vapor e energia em caldeiras e em termelétricas, respectivamente, é a principal fonte de calor para o sistema de geração de vapor das unidades industriais dessa empresa. Porém, há outros resíduos disponíveis, resultantes do tratamento de efluentes como o lodo e a gordura líquida derivada desse, que podem ser utilizados como fonte de energia renovável.

Neste trabalho objetivou-se a queima do lodo, juntamente com o cavaco, na proporção aproximada de 10% em massa.

O fluxograma simplificado do processo, desde o início do tratamento primário até a obtenção da biomassa é apresentado na Figura 4.1.

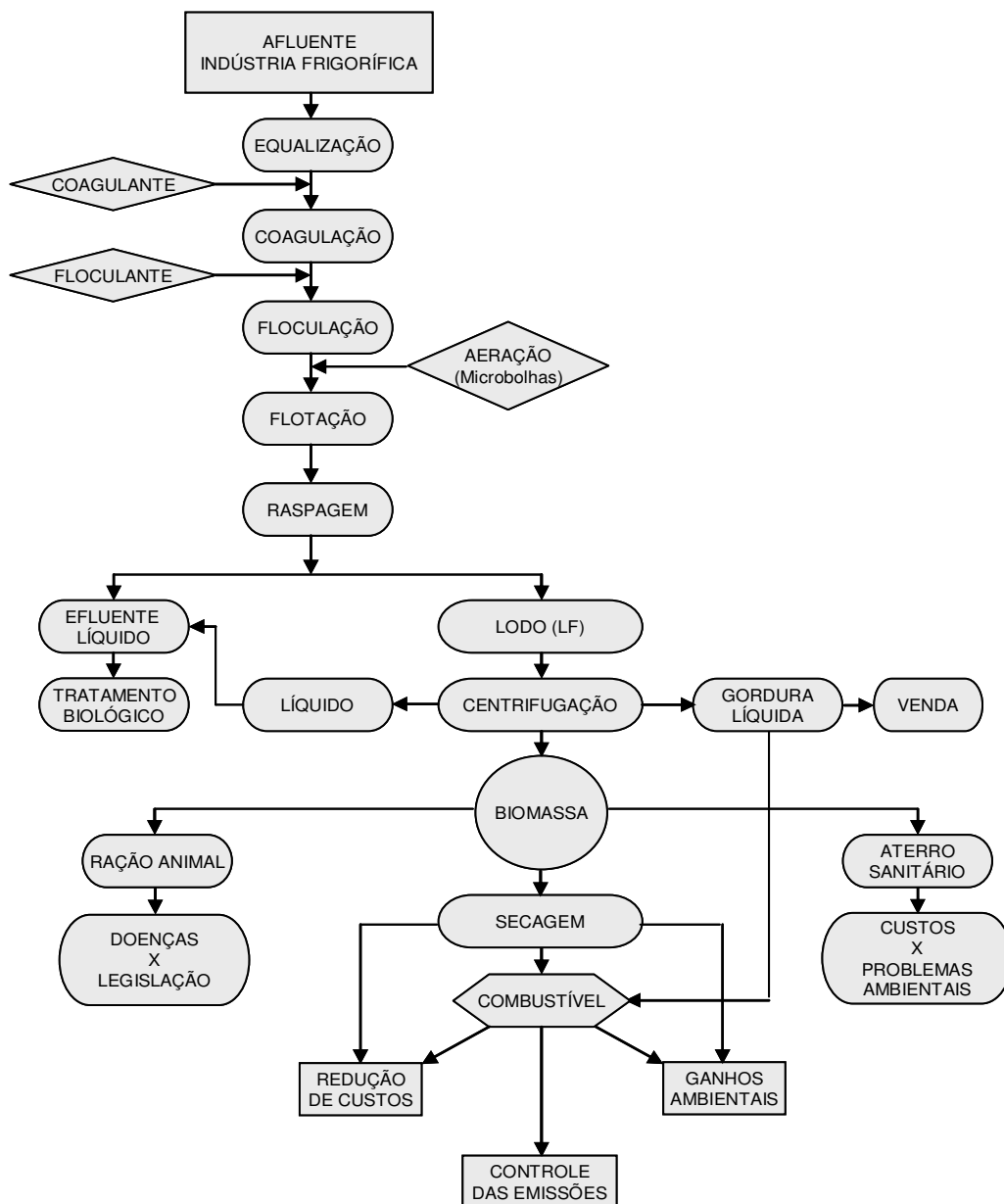


Figura 4.1: Processo de tratamento primário de efluentes e obtenção de biomassa.
Fonte: De Sena (2005) (modificada).

O lodo obtido da centrifugação foi submetido ao processo de secagem em secador rotativo instalado na empresa, para redução do teor de umidade e posterior aplicação ao processo de co-combustão com cavaco de madeira.

Para caracterização das biomassas, as amostras foram secas em estufa a 105 °C até peso constante para, então, serem encaminhadas para a realização dos diferentes ensaios.

A gordura líquida não recebeu tratamento prévio.

Os ensaios de caracterização físico-química foram realizados em diferentes locais dada a dificuldade de se analisar em um só local, sendo esses, bem como as metodologias aplicadas, descritos a seguir.

(1) LEMA - Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

Metodologias: ABNT NBR-8112-86.

(2) IVD - Institute of Process Engineering and Power Plant Technology (Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen) Stuttgart – Alemanha.

Metodologias: *DIN 51701 Part 3; DIN 22022 Part 1; DIN 51718 – 20; DIN 10649; ASTM 3176; DIN 51900 Part 1+3; DIN 51727; DIN 22022 Part 3-5; DIN 51729 – 10; IVD – Method DIN + ASTM.*

(3) Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

Metodologias: Determinação de cloretos em Eletrodo de Íon Seletivo; TGA em analisador termogravimétrico TGA 50 (Shimadzu).

(4) LEC - Laboratório de Ensaios em Combustíveis, CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre/RS.

Metodologias: *ASTM D 5373/2002; ASTM D 4239/2004a; ASTM D 5865/2004; ASTM D 1796/2004.*

(5) Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS.

Metodologias: *DIN 51729 – 10.*

(6) CETAE / IPT - Laboratório de Energia Térmica, Motores, Combustíveis e Emissões, Institutos de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo/SP.

Metodologias: *ASTM D 4052-02; AOCS Cd 3d-63/03; ASTM D 874-00; ASTM D 130-00; ASTM D 664-01; ASTM D 93-00; ASTM D 6371-99; D 189-01; ASTM D 445-01.*

(7) LABCAL - Laboratório de Análises, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

Metodologias: AOAC, nº963.15.

Para fins de conferência e rastreabilidade dos resultados dos ensaios realizados nos diferentes locais, uma amostra de lodo frigorífico foi encaminhada ao *IVD - Institute of Process Engineering and Power Plant Technology (Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen) Stuttgart* – Alemanha (Disponível em: http://www.ivd.uni-stuttgart.de/english/exp_ein_e/labor_e_fh.html).

Os resultados obtidos anteriormente apresentaram correspondência com os fornecidos pelo *IVD*. Assim, deste ponto em diante, os locais de análise não serão mais especificados.

4.2 TESTES DE COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS

As emissões gasosas originadas na fornalha equipada com grelha rotativa foram avaliadas neste trabalho.

Como o cavaco é o combustível originalmente empregado para a produção de vapor que abastece esse frigorífico, as análises das emissões para a queima de cavaco foram realizadas durante o período de operação normal do equipamento, que é de 24h/dia, 26 dias/mês, em condições estacionárias.

Para a avaliação da utilização do lodo como fonte de energia, foram realizados testes prévios em mufla para observação visual do seu comportamento durante a queima. A proporção cavaco/lodo que poderia ser empregada à alimentação do sistema de forma a garantir bons padrões de operação do processo de co-combustão foi definida, também, de acordo com a produção de lodo para o teste. Observou-se a qualidade e a quantidade de resíduos de queima (cinzas) formados no interior da fornalha, se esses

eram facilmente removíveis ou não, em função da fusibilidade dos mesmos, incrustação nos trocadores de calor e tubulações.

Para a análise das emissões resultantes da co-combustão das biomassas, o lodo foi previamente misturado ao cavaco e alimentado à fornalha. Devido à quantidade de lodo disponível para o teste, todo o experimento, de uma série de dois, teve duração de aproximadamente 1,5h/teste.

A massa de ar mínimo ($m_{AR_{min}}$) e o volume de ar mínimo ($V_{AR_{min}}$) para combustão completa foram calculados a partir dos coeficientes estequiométricos das reações apresentadas no Capítulo 3, considerando-se a formação de óxidos de nitrogênio na proporção de 96% de NO_x na forma de NO e 4% na forma de NO_2 .

$$m_{AR_{min}} = \left(\frac{100}{23} \right) \cdot \left[\left(\frac{32}{12} \right) \cdot x_C + 8 \cdot x_H + x_S + 0,96 \cdot \left(\frac{8}{7} \right) x_N + 0,04 \cdot \left(\frac{16}{7} \right) x_N - x_O \right] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$V_{AR_{min}} = \left(\frac{100}{21} \right) \cdot \left[\left(\frac{224}{12} \right) \cdot x_C + \left(\frac{224}{4} \right) \cdot x_H + \left(\frac{224}{32} \right) \cdot x_S + 0,96 \cdot \left(\frac{224}{28} \right) \cdot x_N + 0,04 \cdot \left(\frac{224}{14} \right) \cdot x_N - \left(\frac{224}{32} \right) \cdot x_O \right] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde x_C , x_H , x_S , x_N e x_O correspondem às frações mássicas de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

Um esquema geral do sistema onde os testes de combustão do cavaco e da mistura cavaco e lodo 9:1 foram realizados é ilustrado na Figura 4.2.

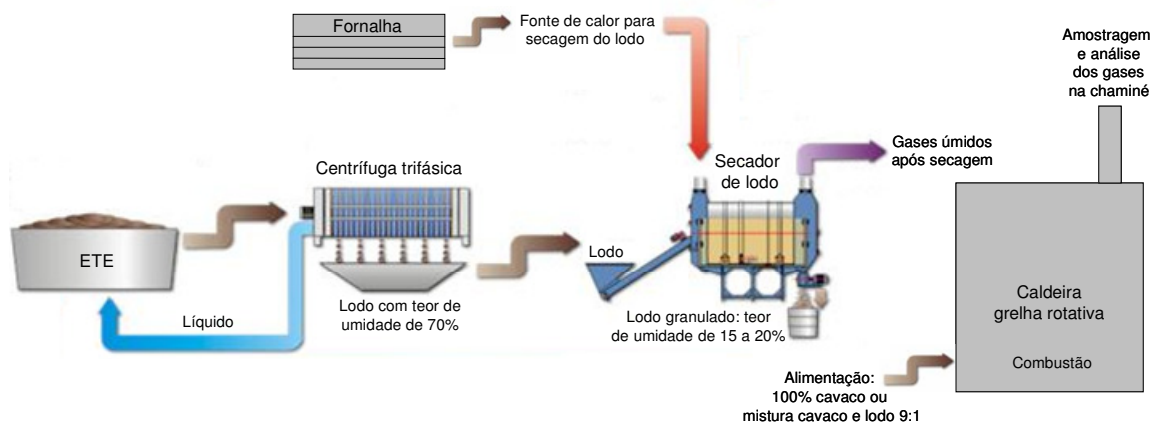


Figura 4.2: Esquema geral do sistema onde os testes de combustão do cavaco e da mistura cavaco e lodo 9:1 foram realizados.

4.3. ANÁLISE DAS EMISSÕES

A amostragem dos gases de combustão originados na fornalha foram realizados em um único dia, sendo uma amostragem para o teste de combustão do cavaco isoladamente e outra para o teste de combustão da mistura 9:1. Os ensaios são descritos a seguir.

4.3.1 Determinação da Vazão dos Gases de Exaustão da Caldeira

Para cada teste de queima foram realizadas medidas de velocidade utilizando-se um tubo de *Pitot* modelo 160-60 (*W.E. Andersen*) acoplado ao Analisador de Gases de Combustão e Fuligem *Greenline MK2* (*Eurotron Italiana S.r.l.*), que calcula a velocidade do gás a partir do diferencial de pressão na chaminé (pressão total e pressão estática) e da temperatura do gás. Conhecendo-se o diâmetro da tubulação, calculou-se então a vazão.



Figura 4.3: Tubo de Pitot.



Figura 4.4: Analisador de gases portátil.

4.3.2 Análise dos Gases de Exaustão

As amostras foram coletadas utilizando-se o Analisador de Gases de Combustão e Fuligem - *Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l.)*, a partir da imersão da sonda do equipamento, contendo um termopar acoplado e segundo a norma NBR 10702 da ABNT, em um orifício aberto no ponto de amostragem nos dutos na saída da fornalha, diretamente no ponto de geração dos gases. O ponto analisado estava localizado a uma distância equivalente a 8 (oito) vezes o diâmetro da tubulação a partir da última perturbação, segundo o Método 1 (*US EPA*).

A seção de análise do instrumento analisador de gases portátil baseia-se em um grupo de células eletroquímicas equipadas com membranas de difusão seletiva para análise de CO, SO₂, NO, NO₂ e O₂, e peristor para C_xH_y (calibrado como CH₄).

O CO₂ é calculado com base no tipo de combustível previamente definido. A eficiência do processo de combustão é calculada em função da temperatura do ar de combustão e da temperatura dos gases de exaustão (medidas pelo equipamento) para o tipo de combustível especificado. O excesso de ar também é calculado. O objetivo é uma amostragem de gás, no ponto de expiração, limpo, desumidificado e não alterado em sua composição.

Para determinar a composição química dos gases de combustão do cavaco puro e da mistura cavaco e lodo através do *GC-MS*, coletou-se as amostras de acordo com o Método TO-17 da *US EPA*, utilizando-se uma bomba específica de amostragem de ar modelo 224-PCXR8 da marca *SKC Inc.* A coleta e determinação qualitativa e quantitativa da composição química dos gases originados nos testes de queima das biomassa foram realizadas pelo Laboratório de Controle da Qualidade do Ar, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.



Figura 4.5: Bomba e cartucho adsorvente para amostragem de VOC nos gases de exaustão.

Todos os cartuchos foram preenchidos com a mesma massa de carvão ativado *Carbotrap™* (20-40 Mesh) fornecido pela *Supelco*. 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®*. O volume médio de gases coletado em cada cartucho foi de $(4,13 \pm 0,43)L$, a uma vazão média de $0,15L/min$. Uma serpentina foi utilizada para a condensação da umidade e resfriamento dos gases a aproximadamente $80^{\circ}C$ já que esses estavam a uma temperatura superior à temperatura máxima especificada para o adsorvente, garantindo-se assim a adsorção dos *VOC*.

Para início do procedimento de análise, os cartuchos foram dessorvidos por sistema de dessorção térmica automática (DTA) da marca *Perkin Elmer*, modelo Turbo Matrix, acoplado no *GC-MS Perkin Elmer*, modelo *Autosystem XL*. A dessorção foi

realizada por 15min à temperatura no tubo de 350°C, a um fluxo de dessorção de 100mL/min com gás de arraste Hélio 5.0 analítico (99,999% de pureza).

Para separação em *CG* utilizou-se uma coluna cromatográfica capilar apolar *Ciola* 5-MS (5% fenil-metilpolisiloxano) e uma coluna *Elite-WAX Perkin Elmer* conectadas em série, ambas com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro externo e 0,25µm de espessura de filme. O forno do cromatógrafo teve a seguinte programação: temperatura inicial de 28°C mantida por 10min; aquecimento a uma taxa de 3,5°C/min até atingir 95,0°C e aquecimento a uma taxa de 10,0°C/min até 180,0°C, completando a rampa de aquecimento. Após separação pelo *CG*, os compostos foram detectados e identificados no MS *Perkin Elmer*, modelo *Turbo Mass*.

No processo de combustão, o cloro orgânico é convertido em HCl em sua quase totalidade. 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.

Para as emissão de compostos inorgânicos clorados, expressos como HCl (ácido clorídrico), existem na literatura correlações entre a quantidade de cloro no combustível e a quantidade de HCl emitida com os gases de exaustão, levando-se em conta o poder calorífico do combustível (LAUNHARDT, 2000). A concentração de ácido clorídrico (HCl) presente nos gases de exaustão do teste de queima de lodo misturado ao cavaco foi calculada através dessa correlação linear proposta por Launhardt e colaboradores (2000), que é dada pela equação 4.1:

$$\text{HCl} = 4,92 + \frac{0,55}{0,66} \cdot \left(\frac{m_{\text{Cl}}}{\text{PCI}} \right) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde:

HCl = concentração de HCl nos gases de exaustão [mg/Nm³];

m_{Cl} = concentração de cloretos no combustível em b.s. [mg/kg];

PCI = poder calorífico inferior em b.s. [MJ/kg].

A emissão de HCl em condições de queima estequiométrica de 1kg de combustível foi calculada a fim de conhecer-se a concentração máxima esperada desse componente nas emissões gasosas.

$$\text{HCl} = \frac{m_{\text{Cl}}}{V_{\text{esteq}}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde:

HCl = concentração máxima de HCl nos gases de exaustão [mg/Nm³];

m_{Cl} = concentração de cloretos no combustível [kg/kg_{comb}];

V_{esteq} = volume total de gases para combustão estequiométrica [Nm³/ kg_{comb}].

O teste de fuligem, também realizado pelo analisador de gases, tem como base a passagem de uma amostra gasosa em um filtro e a sua comparação com uma escala padrão. A escala de comparação do índice de fuligem possui 10 manchas de opacidade, indo do branco (excesso de ar) ao negro (falta de ar), e as manchas correspondem ao nível de emissão desses particulados pela chaminé.

O método desenvolvido pela *Shell-Bacharach* é padronizado pelas normas *ASTM* e *DIN* para controle da combustão em queimadores de óleo leve, pesado, carvões e biomassa.

0 = Máximo (excesso de ar)
1 = Excelente (deve ser mantido)
2 = Bom (pouca emissão de particulado)
3 = Regular (pouca fuligem, mas pode melhorar)
4 = Ruim (condição de máxima operação, já entra no campo visual)
5 = Insatisfatório (procure melhorar)
6 = Insatisfatório (pode cair na densidade 20% da escala RIGELMANN)
7 = Insatisfatório (admite-se até 3 minutos para câmaras frias)
8 = Insatisfatório (desligue o queimador)
9 = Insatisfatório (desligue o queimador e recomece novamente)

Quadro 4.1: Interpretação da escala de fuligem.

Para avaliação das emissões, essas foram comparadas aos limites de emissão atmosférica das legislações em vigor (Tabela 3.5). A potência térmica média do sistema em estudo é de aproximadamente 14MW, considerando-se consumo médio de cavaco (combustível primário) de 62500kg/dia e poder calorífico inferior do cavaco de 19,44MJ/kg, sendo essa a base para os limites de emissão tomados como referência.

As concentrações foram convertidas para a unidade mg/Nm³ (miligramas por normal metro cúbico, nas CNTP) e corrigidas para as condições referenciais de oxigênio específicas para cada legislação. Para essas conversões, foram aplicadas as seguintes equações:

$$C = k \cdot (MM) \cdot C_M \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Onde:

C = concentração de poluente expressa em [mg/Nm³];

k = n/V = P/RT = 0,0446mol/m³, para unidades métricas;

MM = massa molar do composto em [g/mol];

C_M = concentração volumétrica do poluente medida em [ppm];

R = constante universal dos gases perfeitos = 0,082atm.l/mol.K;

T = temperatura de 273,15K;

P = pressão absoluta 1 atm.

Para a conversão da concentração de compostos orgânicos voláteis (*VOC*) quantificados como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*BTEX*) em termos de carbono orgânico total (*TOC*), foram aplicadas as seguintes equações de conversão e os dados da Tabela 4.1.

$$C = \left[\frac{C[\mu\text{g}/\text{Nm}^3]}{k \cdot (\text{MM})} \right] \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Onde:

C = concentração volumétrica do *VOC* medida expressa em [ppm];

$C[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ = concentração do *VOC* medida em $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$;

$k = n/V = P/RT = 0,0446\text{mol}/\text{m}^3$, para unidades métricas;

MM = massa molar do *VOC* em [g/mol].

$$C = \left[\frac{C[\text{ppm}] \cdot (nC) \cdot k}{V_{\text{Tleit}}} \right] \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Onde:

C = concentração do *VOC* medida expressa como *TOC* em $[\text{mgC}/\text{Nm}^3]$;

$C[\text{ppm}]$ = concentração volumétrica do *VOC* medida expressa em [ppm];

nC = número de átomos de carbono do *VOC*;

$k = 12$ = massa atômica do carbono em [g/mol];

V_{Tleit} = volume do gás à temperatura de análise/leitura do *VOC* em [l].

$$\text{TOC} = \sum C[\text{mgC}/\text{Nm}^3] \quad (\text{Eq. 4.8})$$

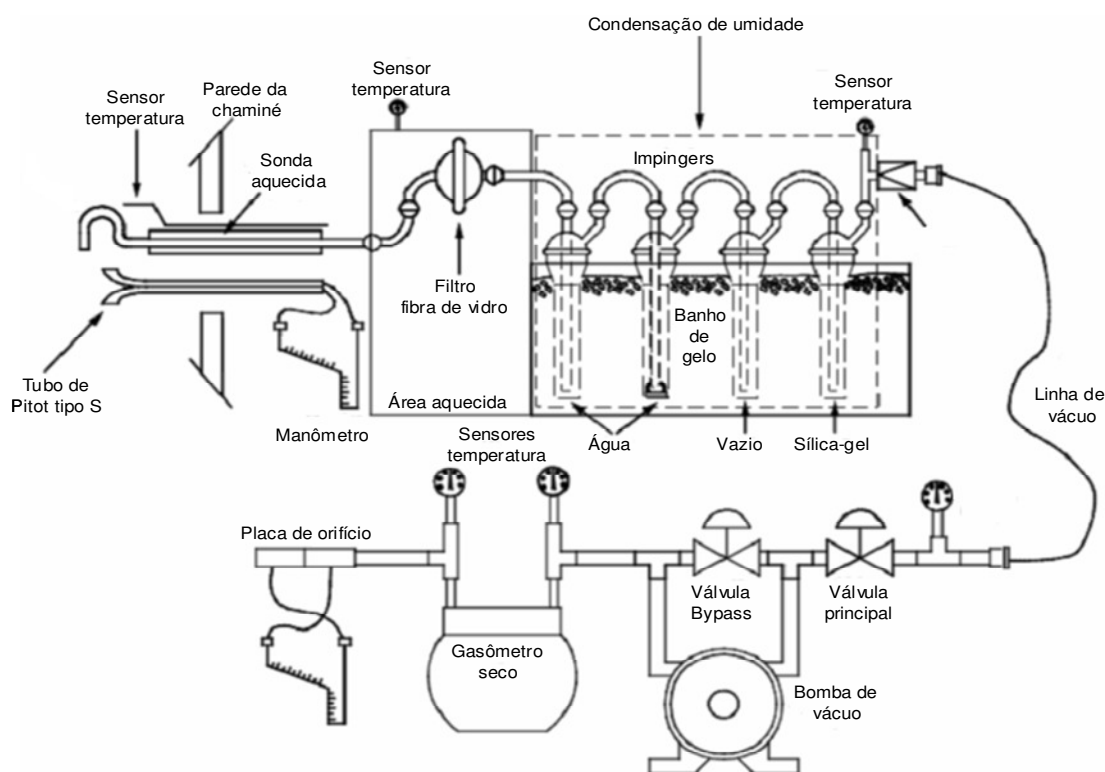
Onde:

TOC = concentração de carbono orgânico total dada como o somatório das concentrações de cada *VOC* expressa em *TOC* em $[\text{mgC}/\text{Nm}^3]$.

Tabela 4.1: Dados para conversão de VOC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] em TOC [mgC/Nm^3].

Gases	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Fórmula	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}
MM	78	92	106	106
nC	6	7	8	8

A determinação do teor de umidade e de material particulado contidos nos gases foi realizada segundo o Método 5 da *US EPA* (Figura 4.6). O material particulado foi coletado isocineticamente da fonte estacionária em um microfiltro de fibra de vidro, modelo GF-4 (47mm) da marca *Macherey-Nagel*.

Figura 4.6: Sistema para amostragem do Método 5. Fonte: *US EPA*c (modificada).

O modelo de gerenciamento do processo da combustão de carvão mineral proposto por Ribeiro (2002) foi aplicado a este trabalho para avaliação das emissões esperadas para a combustão estequiométrica das biomassas em estudo, permitindo-se assim, a comparação dos valores teóricos com os valores medidos experimentalmente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

O lodo frigorífico (LF) apresenta teor de umidade médio de 70% após a etapa de centrifugação, sendo esse valor reduzido para, aproximadamente, 15 a 20% no processo de secagem, favorecendo seu aproveitamento energético por combustão direta.

A Figura 5.1 ilustra a diferença de estrutura física entre o lodo antes do processo de secagem e depois dele, quando se apresenta na forma de grânulos.



Figura 5.1: Amostra de lodo frigorífico com teor de umidade de 70% (à esquerda) comparada à amostra com teor de umidade de (15-20)% (à direita).

A Tabela 5.1 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização do cavaco, do lodo frigorífico e da mistura, sendo a caracterização da mistura obtida por balanço de massa considerando-se mistura homogênea, na proporção mássica cavaco para lodo de 9:1.

Tabela 5.1: Propriedades das biomassas investigadas.

Biomassa	Cavaco	Lodo	Mistura Teórica (9:1)¹
<i>Análise Imediata</i>			
Cinzas [%, b.s. ²]	0,52	12,30	1,70
Matéria Volátil [%, b.s.]	81,94	74,80	81,23
Carbono fixo [%, b.s.]	17,54	8,40	17,08
Umidade [%, amostra bruta]	54,14	15,00	50,23
<i>Análise Elementar [%, l.u.c.³]</i>			
C	49,68	50,90	49,80
H	6,29	7,90	6,45
N	0,43	8,10	1,20
S	<0,01 ⁴	<0,30	<0,03
O	43,08 ⁵	20,24 ⁵	40,81
Cl	<0,01 ⁴	0,16	<0,02
<i>Poder Calorífico [MJ.kg⁻¹, l.u.c.]</i>			
PCS	20,80	24,34	21,15
PCI	19,44	22,61	19,76
<i>Composição das Cinzas [% b.s.]</i>			
Fe ₂ O ₃	6,78	32,40	9,34
CaO	23,37	17,40	22,77
MgO	4,96	1,30	4,59
Na ₂ O	1,08	1,70	1,14
K ₂ O	9,56	1,70	8,77
SiO ₂	19,28	4,90	17,84
Al ₂ O ₃	8,94	1,70	8,22
TiO ₂	3,38	<0,30 ⁶	3,07
P ₂ O ₅	5,41	36,30	8,50
<i>Temperaturas de Fusibilidade [°C]</i>			
Inicial de deformação	>1.400 ⁷	750	1.335
Esfera	>1.400 ⁷	990	1.359
Hemisfera	>1.400 ⁷	1.010	1.361
Fluidez	>1.400 ⁷	1.040	1.364
<i>Elementos-traço [mg/kg, b.s., m.p.⁸]</i>			
As	n.r. ⁹	<1,00 ¹⁰	n.r.
Pb	n.r.	2,00	n.r.
Cd	n.r.	0,11	n.r.
Cr	n.r.	120,00	n.r.
Cu	n.r.	39,00	n.r.
Ni	n.r.	11,00	n.r.
Hg	n.r.	<0,01 ¹¹	n.r.
Zn	n.r.	350,00	n.r.

¹ Valores obtidos a partir de balanços de massa considerando mistura homogênea; ² Base seca; ³ Amostra livre de umidade e de cinzas; ⁴ Não determinado pelo método, limite de detecção inferior igual a 0,01%; ⁵ Valor obtido por diferença; ⁶ Não quantificável, limite inferior de quantificação <0,30%; ⁷ Fonte: Llorente *et al.* (2006); ⁸ Dissolução em microondas sob pressão; ⁹ Ensaio não realizado; ¹⁰ Não determinado pelo método, limite de detecção inferior igual a 1,00mg/kg; ¹¹ Não determinado pelo método, limite de detecção inferior igual a 0,01mg/kg.

5.1.1.1 Análises Imediata, Elementar e Poder Calorífico

Quando a alimentação é composta apenas por cavaco, a energia total fornecida considerando-se vazão de alimentação média de 62.500kg/dia e PCI de 19,44MJ/kg é de 14,06MW. Substituindo-se 10% do cavaco por lodo, a energia total aumenta para 14,29MW em função do maior PCI do lodo (22,61MJ/kg) em relação ao do cavaco, com um ganho energético de aproximadamente 2%, além da economia de cavaco que contabilizaria ao final de um ano cerca de 1.900 toneladas, equivalentes, aproximadamente, ao abastecimento de cavaco para (1) um mês de operação do sistema, 10% do consumo anual desse combustível, e economia de cerca de R\$ 73.000,00 ao ano. O custo de secagem do lodo de 70% para 15% de umidade não foi considerado.

Quanto ao teor de cinzas, o lodo apresenta maior conteúdo (12,30%) enquanto que o teor médio de cinzas do cavaco é de 0,52%. Com a mistura dessas biomassas na proporção de 90% cavaco e 10% lodo, o teor de cinzas passa para 1,70%.

A mistura cavaco e lodo apresenta teor de umidade de 50,23%, valor 7,2% inferior ao teor de umidade médio do cavaco (54,14%), o que já proporciona melhores condições de ignição e queima em relação à alimentação de cavaco apenas.

A presença de íons cloreto no LF ocorre devido à utilização de produtos à base de cloro na higienização das instalações do frigorífico que, conseqüentemente, são incorporados ao efluente e ao lodo. Pela análise elementar verificou-se que o lodo apresenta em sua composição concentração média de cloro de 0,16%, enquanto que no cavaco encontra-se em quantidades inferiores a 0,01%. Na mistura, esse valor é inferior a 0,02%. O teor de nitrogênio no lodo (8,10%) também é superior ao do cavaco (0,43%).

5.1.1.2 Composição Química e Fusibilidade das Cinzas

As cinzas do cavaco são constituídas, predominantemente, de cálcio na forma de CaO, de sílica na forma de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de potássio (K_2O). Já as cinzas do lodo apresentam como constituintes majoritários: óxido de fósforo (P_2O_5); ferro na forma de óxido férrico (Fe_2O_3), originado do coagulante utilizado no tratamento primário do efluente, sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$); e cálcio, na forma de óxido de cálcio (CaO).

Considerando-se a composição química das cinzas do cavaco, do lodo e da mistura, e aplicando-se à equação do índice B/A (Equação 3.21) verifica-se a influência da grande concentração de P_2O_5 encontrada no lodo sobre a fusibilidade das cinzas, conforme verificado na Figura 5.2 e nos dados da Tabela 5.2.



Figura 5.2: Resíduos da queima da mistura de cavaco e lodo.

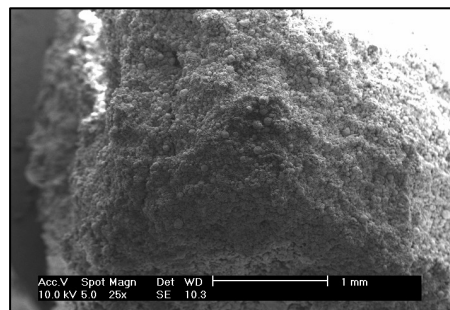
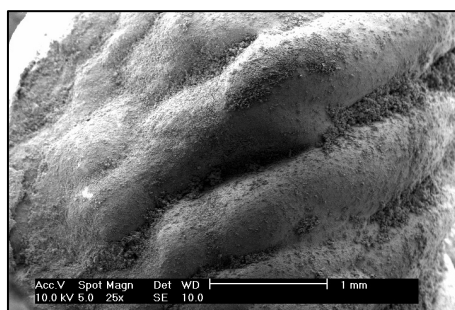


Figura 5.3: Microfotografias de depósitos nas tubulações da caldeira.

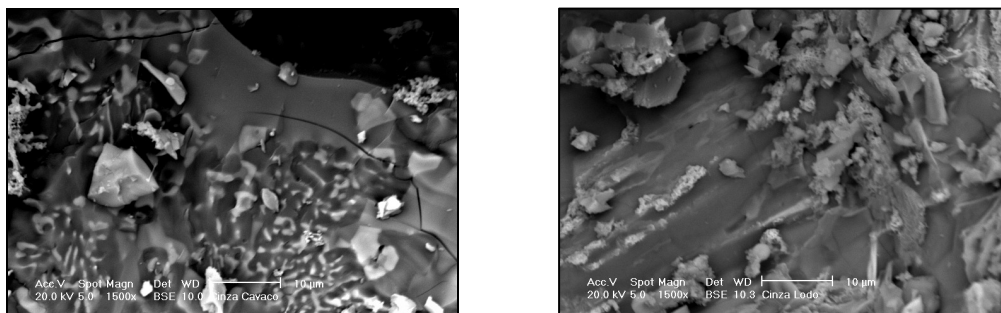


Figura 5.4: Microfotografias de partículas de cinza de cavaco (à esquerda) e de lodo (à direita).

Utilizando-se o lodo como combustível primário, maior quantidade de álcalis é adicionada à mistura de cinzas, favorecendo aglomeração mais rápida na ausência dos elementos Al e Ca derivados das cinzas do cavaco porque grande porção de material fundido de baixa viscosidade vai rapidamente recobrir as partículas depositadas no leito, aumentando o potencial de aglomeração.

Tabela 5.2: Índices indicativos de sinterização, formação de depósitos e incrustação.

	<i>I</i>	<i>B</i>	<i>B/A</i>
Cavaco	2,66	0,01	1,64
Lodo	5,50	0,71	8,29
Mistura (9:1)	2,76	0,03	1,81

O coagulante aplicado ao tratamento primário do efluente frigorífico é fundamental na determinação da composição do lodo. A utilização de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ altera a relação entre os óxidos ácidos e básicos dos índices *B* e *B/A*, favorecendo a incrustação. A substituição desse coagulante por sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), por exemplo, poderia reduzir os valores de *B* e *B/A* e amenizar a ocorrência desse problema.

Os valores de *I* calculados pela equação 3.21 indicam que não deve ocorrer sinterização (valores maiores que 2) para o cavaco, para o lodo e para a mistura desses (9:1), porém nesse índice não são considerados o óxido de silício, segundo maior componente das cinzas do cavaco, nem os óxidos de ferro e de fósforo, segundo e terceiro, respectivamente, maiores componentes das cinzas da mistura.

Quanto aos valores de B , para o cavaco e para a mistura de biomassas não há indicativo de baixa temperatura de fusão das cinzas e nem de alto potencial de incrustação como há para o lodo, quando o índice calculado fica na faixa prevista para essas ocorrências (0,4 e 0,7). Também, esse índice não é completo por desconsiderar a fração de P_2O_5 .

Para B/A , o elevado conteúdo de óxidos básicos de fósforo presente nas cinzas do lodo, bem como de óxidos de ferro, justificam sua forte tendência (8,29) à formação de depósitos. Essa tendência diminui (1,81) quando o lodo é misturado ao cavaco em pequenas proporções, como no caso em que constituiu 10% (em massa) da mistura. Por isso, a proporção de lodo a ser misturada ao cavaco deve levar em conta a composição das cinzas.

Alguns materiais, quando adicionados aos processos de combustão, podem aumentar a temperatura de fusão das cinzas para temperaturas superiores àquelas que normalmente ocorrem no interior de combustores (aproximadamente 1000°C) tais como alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) e kaolin ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$). Seu efeito é o enriquecimento das cinzas formadas durante a combustão com compostos livres de K e Na (KHULLAR *apud* WERTHER *et al.*, 2000).

O ensaio de fusibilidade das cinzas do cavaco não foi realizado, mas pelos dados tomados como referência da literatura (Tabela 5.1) e pela observação visual do material residual da sua queima e pela análise da composição química das cinzas e dos respectivos índices I , B e B/A , pode-se afirmar que a temperatura de fusibilidade das cinzas do cavaco é superior à do lodo.

A escolha do coagulante utilizado no tratamento primário do efluente frigorífico é determinante da composição do lodo e, conseqüentemente, da ocorrência de problemas de formação de depósitos e incrustação no sistema de combustão. O tipo de fornalha também é importante, dado que esses problemas são amenizados queimando-se o lodo em grelha rotativa comparado à queima em grelha fixa vibratória, onde a tendência ao

acúmulo e fusão dos resíduos é favorecida. Quanto menor a proporção de lodo na mistura a ser queimada, menor a ocorrência desses problemas e melhor a homogeneidade da alimentação.

5.1.1.3 Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica (*TGA* e *DTGA*) das amostras do cavaco, do lodo frigorífico e da mistura em processo de pirólise (atmosfera de Hélio) e em processo de combustão (atmosfera oxidante, ar) são apresentados a seguir.

5.1.1.3.1 TGA e DTGA em Atmosfera Inerte (Pirólise)

O perfil de pirólise da mistura das biomassas cavaco e lodo foi comparado com os perfis de cada biomassa isoladamente. A Figura 5.5 apresenta os perfis da *TGA* e da *DTGA* do cavaco, do lodo e da mistura (9:1).

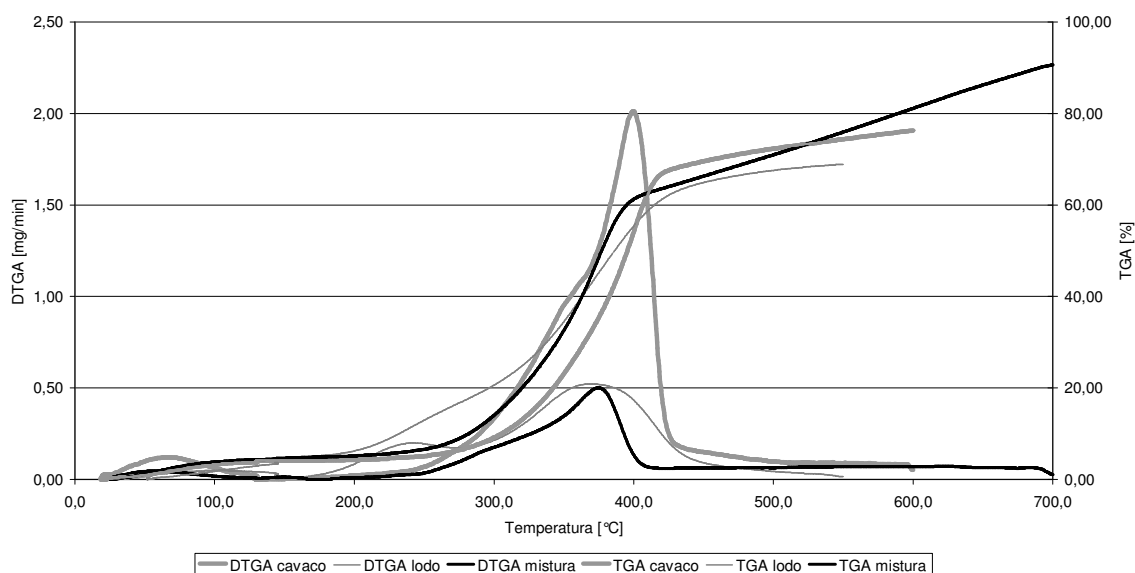


Figura 5.5: TGA e DTGA do processo de pirólise do cavaco, do lodo e da mistura (9:1).

A perda de massa inicial observada durante a pirólise das amostras de biomassa são referentes à secagem, liberação da umidade residual, ocorrendo para as três amostras até temperaturas próximas a 150°C, aproximadamente, partindo-se da temperatura ambiente.

O principal pico de degradação do cavaco corresponde à devolatilização da celulose, maior constituinte da madeira e seus derivados, tipicamente observada entre 340 e 380°C. A leve elevação observada à esquerda do pico principal, a aproximadamente 345°C, corresponde à decomposição da hemicelulose. Em temperaturas superiores a 400°C a taxa de pirólise de todas as espécies de madeira diminuem significativamente, mas a lenta decomposição da lignina é observada (COZZANI *et al.* apud HEIKKINEN *et al.*, 2004).

Segundo a classificação de diferentes biomassas proposta por Heikkinen *et al.* (2004), o lodo frigorífico é constituído majoritariamente de compostos orgânicos de baixa estabilidade dado que apresenta taxas máximas de decomposição na faixa de temperatura de aproximadamente 209 a 346°C. O número de picos e a diversidade na sua localização estão relacionados à composição bioquímica do lodo.

O pico intermediário observado na decomposição da amostra de lodo corresponde à decomposição da gordura (com início a ~145°C), que representa 34,39% da composição do lodo.

Comparando-se os perfis de pirólise do cavaco e do lodo sob mesmas condições, verifica-se que o cavaco perde a maior parte da sua massa entre as temperaturas de 250 e 430°C, aproximadamente, enquanto que o lodo mais lentamente, em intervalo de temperatura prolongado, entre 160 e 450°C, aproximadamente. Biagini e colaboradores (2002), no estudo da pirólise de lodo de esgoto, atribuíram as perdas de massa ocorridas a temperaturas inferiores a 600°C à degradação térmica da matéria orgânica, e as perdas ocorridas acima de 600°C à decomposição da matéria inorgânica, como carbonato de cálcio, por exemplo.

A curva obtida para a mistura apresentou perfil intermediário entre os perfis obtidos para o cavaco e para o lodo, sendo que as contribuições de cada grupo de constituintes (lignocelulósicos e orgânicos de baixa estabilidade) pode ser inferida pela localização dos picos nas correspondentes temperaturas, por comparação com aqueles obtidos para cada biomassa individualmente.

O segundo pico observado na curva obtida para o lodo a 241,7°C, correspondente à liberação da gordura presente no lodo, na curva de degradação da mistura apresentou-se como uma leve deformação à esquerda do pico principal em conjunto com a degradação da hemicelulose (a ~345°C) observada no perfil de degradação do cavaco.

Dada a maior proporção de cavaco na mistura (90%), o pico principal deve-se principalmente à devolatilização da celulose (entre 340 e 380°C). A partir de 400°C a taxa de pirólise da mistura diminui, mas a lenta decomposição da lignina é observada, comportamento similar ao verificado para o cavaco isoladamente, inclusive com mesma taxa média de decomposição (0,08mg/min).

A temperatura de pico, onde a taxa de pirólise do cavaco é máxima (2,01mg/min) é de 400,8°C e para o lodo, a taxa máxima de pirólise (0,52mg/min) ocorre na temperatura de pico de 370,9°C. Para a mistura, a temperatura de pico é observada a 374,8°C, com perda de massa total a essa temperatura de 48,34%. A taxa máxima de pirólise da mistura (0,50mg/min) é comparável à do lodo. Comparando-se esse valor com a taxa máxima verificada para a amostra de cavaco, pode-se atribuir ao lodo a redução em aproximadamente 25% na taxa de pirólise da mistura, ainda que o lodo tenha sido adicionado ao cavaco em pequena proporção, devido à fração gordurosa do lodo, que é liberada rapidamente na faixa de temperatura intermediária aos picos observados no perfil do cavaco (aproximadamente 145 a 360°C).

À temperatura de 600°C a perda de massa total da amostra de cavaco atinge 76,29%, valor bastante próximo ao teor de matéria volátil determinado na análise imediata (81,94%), apenas 6,89% inferior, indicando fração da matéria volátil remanescente ao final do ensaio e, portanto, devolatilização incompleta da amostra (taxa

de perda de massa aproximadamente zero). Um valor 7,89% inferior ao conteúdo de matéria volátil determinado pela análise imediata (74,80%) foi verificado também durante a pirólise do lodo, indicando que o ensaio deveria ter sido prolongado para liberação completa da matéria volátil. Para a mistura, a perda de massa total verificada foi de 90,63%, valor 11,57% superior ao teor de matéria volátil determinado pela análise imediata (81,23%). Isso se deve ao fato de que durante o ensaio de *TGA* a amostra é submetida a um fluxo de N_2 constante, mesmo antes do início do aquecimento da amostra, o que antecipa a liberação de voláteis.

O comportamento da mistura durante o processo de pirólise é bastante próximo ao do cavaco dada a maior proporção desse na mistura. Ao lodo pode-se atribuir a redução em aproximadamente 25% na taxa de pirólise da mistura, ainda que em pequena proporção na mistura, devido à fração gordurosa do lodo, que é liberada rapidamente na faixa de temperatura intermediária aos picos observados no perfil do cavaco (aproximadamente 145 a 360 °C).

5.1.1.3.2 TGA e DTGA em Atmosfera Oxidante (Combustão)

Os perfis do processo de combustão obtidos pela *DTGA* do cavaco, do lodo, e da mistura 9:1 são comparados na Figura 5.6.

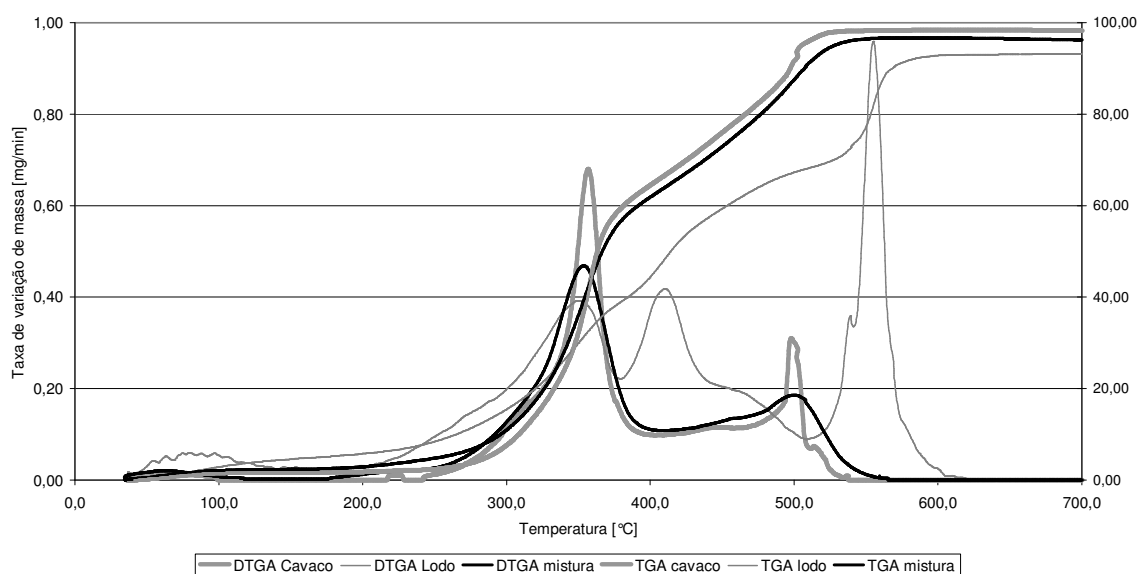


Figura 5.6: TGA e DTGA do processo de combustão do cavaco, do lodo e da mistura (9:1).

O primeiro pico visualizado nas curvas *DTGA* das amostras, até aproximadamente 130 °C, é referente à liberação da umidade residual (secagem).

O pico localizado entre 300 °C e 400 °C (~57% da massa total queimada) resulta principalmente da decomposição dos constituintes lignocelulósicos do cavaco e da combustão da matéria volátil, e aquele entre 470 e 533 °C é dado pela combustão do carbono fixo (~17,57%) juntamente com a fração de cinzas.

Na combustão do lodo ocorreu um pequeno ganho de massa no início da curva de combustão, que se deve à quimiossorção do oxigênio. A partir de temperaturas próximas a 200,0 °C os estágios observados entre 210 e 612 °C, aproximadamente, podem ser relacionados a compostos orgânicos de diferentes origens juntamente com a matéria volátil, com contribuição à perda de massa total de cerca de 61%. Entre 520 e 613 °C ocorre a combustão do carbono fixo restando ainda as cinzas, totalizando os aproximadamente 23,82% restantes da massa de amostra queimada, valor bastante próximo da soma dos conteúdos de carbono fixo e cinzas determinados pela análise imediata da amostra (20,70%).

Aparentemente, a combustão da matéria volátil prevalece como etapa dominante do processo de combustão para ambas as biomassas dado que as maiores perdas de

massa se concentram em faixas de temperatura intermediárias e aproximadas, tanto para o cavaco quanto para o lodo.

O perfil de co-combustão obtido para a mistura 9:1 é similar ao do cavaco, embora algumas diferenças na altura dos picos de maior perda de massa sejam visíveis quando esses são comparados com os perfis de combustão obtidos para cada biomassa isoladamente.

As taxas máximas de variação de massa da mistura são intermediárias às do cavaco e do lodo puros, não havendo grande alteração dos intervalos de temperatura e do tempo de residência da mistura em relação ao cavaco. As contribuições do cavaco e do lodo são claramente observadas. A mistura apresentou perfil mais próximo ao do cavaco, dada maior proporção desse na mistura, embora apresentando algumas diferenças tais como o desaparecimento do estágio de quimiossorção observado na combustão do lodo.

A temperatura de ignição (T_e) do cavaco, do lodo e da mistura foram determinadas a partir dos gráficos *TGA* e *DTGA*, conforme apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros característicos dos perfis de combustão do cavaco, lodo e da mistura.

Amostra	$DTGA_{\max}$ [mg.min ⁻¹]	T_e [°C]	T_p^1 [°C]	t_e [min]	t_p [min]	t_f^2 [min]	T_f^3 [°C]	Massa final
Cavaco	0,68	325	357	31,2	34,4	68,7	700	1,77
Lodo	0,96	475	555	44,8	52,8	67,2	700	6,82
Mistura	0,47	300	354	27,6	32,9	67,5	700	3,75

A partir dos dados da Tabela 5.3 verifica-se diferença entre as características de combustão do cavaco, do lodo e da mistura. A combustão do cavaco é mais rápida que a do lodo, com rápida liberação da matéria volátil e também pelo baixo teor de cinzas. A

¹ Temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa;

² Tempo de combustão (final);

³ Temperatura ao final da combustão.

taxa máxima de variação de massa, as correspondentes temperaturas e os períodos de tempo diminuíram com a mistura do lodo. A redução da taxa de perda de massa com a mistura de lodo ao cavaco é indicativo da ocorrência de um processo de combustão mais complexo para a mistura, o qual pode ser atribuído à interação entre seus componentes e, especialmente, ao seu maior teor de cinzas. Assim, a quantidade de lodo aplicada à co-combustão pode ser otimizada a partir do estudo de diferentes proporções de mistura.

A temperatura de ignição (T_e) cavaco é 150°C inferior à do lodo, enquanto que a da mistura é ainda inferior em 25°C, porém próxima, à do cavaco. Isso deve ser devido à grande quantidade de matéria volátil do cavaco (81,94%) e à sua rápida emissão a temperaturas mais baixas, o que antecipa a ignição da mistura.

Assumindo-se nenhuma interação entre o cavaco e o lodo durante o processo de co-combustão, o método *WSM* foi aplicado a fim de verificar aproximação entre a curva teórica e a experimental, apresentada na Figura 5.7.

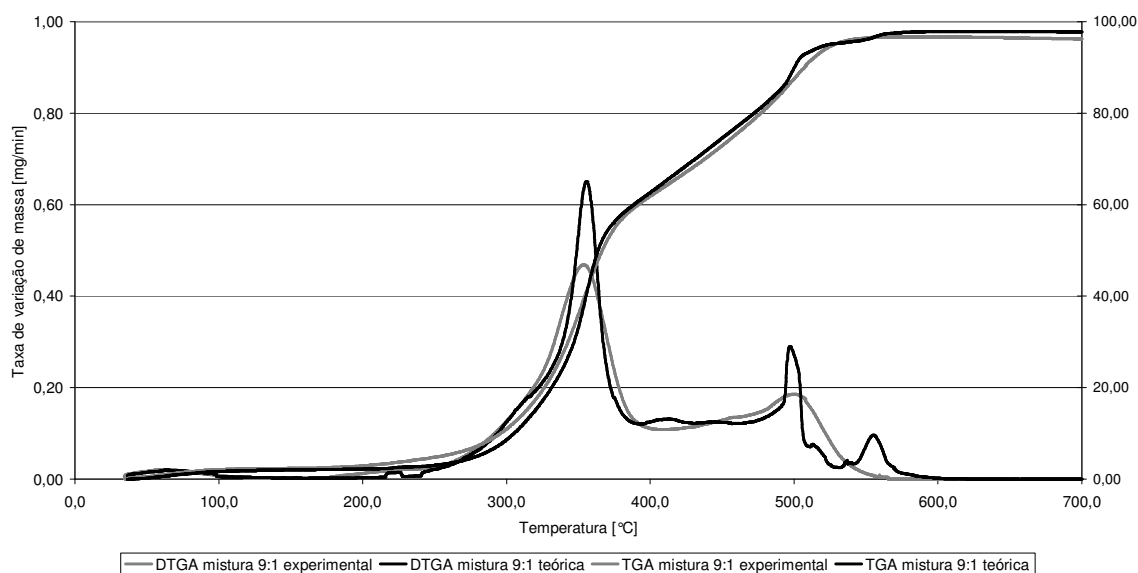


Figura 5.7: Comparação entre curvas TGA e DTGA teórica e experimental para a co-combustão de cavaco e lodo (9:1).

Embora haja boa aproximação entre as curvas TGA teórica e calculada, a comparação das curvas DTGA teórica e experimental indica haver uma diferença

comparativamente importante, que pode ser relacionada a certo grau de interação entre os componentes da mistura. As características de co-combustão refletem a combinação dos efeitos da combustão do cavaco e do lodo isoladamente. Conseqüentemente, a co-combustão de cavaco e lodo não pode ser expressa pela aplicação do método da soma dos componentes individuais da mistura.

5.1.2 Caracterização da Gordura Líquida

A Tabela 5.4 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização da gordura líquida (GL) e a comparação desses com parâmetros requeridos para que a gordura líquida possa ser utilizada como combustível em queimadores industriais, fornecidos por uma empresa que fabrica queimadores a óleo específicos para a queima de gordura animal.

Ainda, os parâmetros determinados para a gordura líquida foram comparados com a Resolução nº42/04 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que estabelece a especificação de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume.

Tabela 5.4: Resultados dos ensaios de caracterização de gordura líquida.

Ensaio	Gordura líquida ¹	Padrões para queima ²	Resolução n° 42/04
Aspecto	Turvo com partículas (Nota 1)	n.a.	Límpido e isento e impurezas
Cinzas [% em massa]	3,40	n.a.	n.a. ³
Cinza sulfatada [% em massa]	<0,01	0,01 – 0,03	Máx.: 0,020
Corrosão (3h a 50 °C)	1 ^a	n.a.	Máx.: 1
Massa específica a 20 °C [kg/m ³]	914,60	916,0	Anotar
Acidez em ácido oléico [%]	12,60	n.a.	n.a.
Número de acidez total [mg KOH/g]	6,64	n.a.	Máx.: 0,80
Ponto de fulgor [°C]	Nota 2 ⁴	n.a.	Mín.: 100,00
Ponto de entupimento [°C]	19,00 ⁵	n.a.	Nota 3
Resíduo de carbono [% em massa]	0,31	0,10	Máx.: 0,10
Viscosidade cinemática a 40 °C	33,94	28,00	Anotar
Enxofre total [%, b.c.r. ⁶]	0,00	0,02	n.a.
Carbono [%, b.c.r.]	73,88	76,00	n.a.
Hidrogênio [%, b.c.r.]	9,92	12,00	n.a.
Nitrogênio [%, b.c.r.]	<0,01 ⁷	0,05	n.a.
Oxigênio [%, b.c.r.]	10,30	11,00	n.a.
Cloro [%, b.c.r.]	<0,01 ⁷	0,001	n.a.
Fósforo [%, b.c.r.]	0,006	0,012	n.a.
PCS [MJ.kg ⁻¹ , b.c.r.]	39,28	n.a.	n.a.
PCI [MJ.kg ⁻¹ , b.c.r.]	36,71	36 – 42	n.a.
Água e sedimentos [% v/v]	0,10	0,1 – 1,0	Máx.: 0,05

A partir da análise da composição da GL e contato com uma empresa que domina a tecnologia de equipamentos para combustão de óleos de origem animal, verificou-se potencial de utilização desse resíduo industrial (fração gordurosa separada do lodo

¹ Durante a execução dos ensaios a temperatura da amostra era de 17 °C;

² Exemplo ilustrativo considerando-se especificações fornecidas pela empresa SAACKE para queimadores de gordura animal (<http://www.saacke.de>);

³ Não aplicável;

⁴ Não foi possível determinar o ponto de fulgor, a amostra entra em combustão à temperatura de 280 °C;

⁵ A mistura óleo/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP para óleo diesel automotivo. Segundo a Portaria ANP n° 310/01, o ponto de entupimento para o mês de Julho em SP, MG e MS é de, no máximo, 3 °C (ensaio realizado neste mês);

⁶ Base conforme recebida;

⁷ Não determinado pelo método, limite de detecção igual a 0,01%.

frigorífico por centrifugação) como óleo combustível, representando outra fonte de energia renovável originada da indústria de carnes.

A ausência de enxofre e cloro em sua composição representa uma vantagem em relação ao óleo diesel derivado de petróleo, por exemplo, pois durante a sua combustão não serão emitidos compostos derivados desses elementos. Para efeito de comparação, biodiesel apresenta teor de S característico até 0,0024% e o diesel derivado do petróleo com teor de até 0,2%.

O poder calorífico inferior da gordura líquida (36,71MJ/kg) é comparável ao de outros óleos combustíveis. O PCS do óleo diesel gira em torno de 45MJ/kg, enquanto que o de biodiesel varia entre 39,4 a 41,8MJ/kg. Dos parâmetros avaliados, apenas o número de acidez total apresentou-se acima do valor determinado pela Resolução n° 42/04, sendo que o mesmo está relacionado à degradação oxidativa da gordura. Esse valor pode ser diminuído a partir da adoção de medidas de manipulação, armazenamento e transporte da gordura antes da destinação final dado que a degradação oxidativa de gorduras está diretamente relacionada a essas práticas.

O aproveitamento dessa gordura como combustível pode resultar em economia com a substituição de óleo BPF ou outros combustíveis comumente empregados nas caldeiras a óleo e valorização desse resíduo que, atualmente, é vendido para fábricas de sabão e/ou de ração animal. Em alguns casos, essa gordura é direcionada ao sistema de tratamento de efluentes, o que gera uma sobrecarga adicional ao sistema, implicando em aumento dos custos do tratamento de efluentes frigoríficos.

Comparando-se a composição da GL com a composição requerida para a queima de gorduras de origem animal em caldeiras industriais, verifica-se que a mesma está enquadrada de acordo com os padrões, podendo ser aplicada à queima direta em caldeiras, em substituição a óleos combustíveis de poder calorífico semelhante.

5.2 TESTES DE COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS

A composição da biomassa, bem como de suas cinzas, é determinante do comportamento do combustível durante o processo de combustão. A utilização do lodo, considerando suas propriedades físico-químicas, como: teor de cinzas bastante superior ao do cavaco, cuja composição favorece a ocorrência de formação de depósitos, incrustação e sinterização no interior da fornalha (ver índices indicativos I , B e B/A), é recomendada em pequenas proporções, não superiores a 15%, quando esses problemas são agravados. Adicionalmente, as condições de operação do equipamento e da estequiometria de reação são imprescindíveis para maximização da eficiência do processo e redução das concentrações de poluentes emitidos por melhores condições de queima, mais próximas da combustão completa. A fornalha onde os testes foram realizados não possui ajuste fino das vazões de ar primário e de ar secundário, o que dificulta o controle desses parâmetros importantes no processo.

Queimando-se lodo misturado ao cavaco em grelha rotativa, menor formação de aglomerados pôde ser verificada na inspeção visual da fornalha após a realização do teste. Depósitos nas superfícies de troca de calor foram formados em pequena quantidade, sendo facilmente retirados na limpeza, ao contrário do que foi verificado em testes anteriores em grelha fixa vibratória.

5.3 ANÁLISE DAS EMISSÕES

5.3.1 Determinação da Vazão dos Gases de Exaustão da Caldeira

A Tabela 5.5 apresenta as vazões médias dos gases de exaustão para a queima de cavaco e da mistura cavaco e lodo.

Tabela 5.5: Vazão média dos gases de exaustão do sistema de geração de vapor para os diferentes testes de queima.

Teste	Vazão média gases úmidos [m³/h]	Vazão média gases úmidos [Nm³/h]	Vazão média gases secos [m³/h]	Vazão média gases secos [Nm³/h]
Cavaco	28.026,93	18.423,82	24.495,54	20.745,22
Mistura	10.097,98	6.673,87	8.588,21	5.676,04

A diferença no valor da vazão para o teste de queima de cavaco comparado à vazão medida no teste de queima da mistura se deve à redução da carga alimentada à fornalha no momento da substituição da alimentação, composta originalmente de cavaco (100%), pela alimentação da mistura de cavaco e lodo na proporção mássica de 9:1.

5.3.2 Análise dos Gases de Exaustão

A razão A/C (m_{ARmin}) e o volume de ar necessário para combustão completa foram calculados a partir da análise elementar do cavaco e da mistura 9:1, considerando-se as reações de formação as equações 4.1 e 4.2, conforme dados da Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de razão ar-combustível, volume de ar mínimo e volume de gases calculados para combustão completa do cavaco e da mistura.

	Calculados por balanço mássico		
	Cavaco	Mistura	Gordura líquida
m_{ARmin} [kg _{AR} /kg _{comb}]	6,10	6,31	1,60
V_{ARmin} [Nm ³ /kg _{comb}]	4,68	4,84	1,23
V_{gases} [Nm ³ /kg _{comb}]	6,31	6,41	2,56

A Tabela 5.7 apresenta as concentrações médias dos poluentes presentes nos gases de exaustão e os parâmetros de combustão obtidos pelo analisador de gases durante as análises das emissões para as duas situações: combustão de cavaco (100%) e combustão da mistura de cavaco e lodo frigorífico (9:1).

Tabela 5.7: Análise dos gases de exaustão e parâmetros de combustão dos testes realizados.

Teste	O ₂ [%]	CO [ppm]	CO ₂ [%]	C _x H _y [%]	NO _x (NO+NO ₂) [ppm]	SO ₂ [ppm]	Fuligem Bacharach	T _{gás} exaustão [°C]	T _{amb} [°C]	Efic. [%]	λ
Cavaco	6,10	11.856,00	11,00	2,35	58,00	618,00	>9	149	45	94,3	1,41
	3,60	14.923,00	12,90	1,83	68,00	574,00	>9	148	40	94,9	1,21
	8,60	3.491,00	9,20	0,29	19,00	316,00	>9	142	38	93,4	1,69
	3,90	14.356,00	12,70	0,39	71,00	33,00	>9	143	37	94,9	1,22
	2,80	16.084,00	13,50	1,40	66,00	241,00	>9	145	37	95,1	1,15
	9,30	4.690,00	8,70	0,25	70,00	0,00	>9	136	27	92,7	1,79
	4,40	3.963,00	12,30	0,50	70,00	112,00	>9	138	27	94,5	1,26
	3,00	9.502,00	13,40	1,23	67,00	182,00	>9	138	28	95,0	1,16
Média	5,21	9.858,13	11,71	1,03	61,13	259,50	>9	142	35	94,4	1,36
Mistura	6,90	56,00	10,40	0,00	191,00	4,00	7	140	30	93,8	1,49
	6,90	48,00	10,40	0,00	320,00	0,00	7	140	31	93,8	1,48
	8,50	196,00	9,20	0,00	179,00	0,00	7	140	31	93,1	1,68
	11,20	102,00	7,20	0,00	145,00	0,00	7	141	33	91,4	2,13
	3,70	3.238,00	12,80	0,49	91,00	253,00	7	140	35	95,0	1,21
	7,10	55,00	10,30	0,00	331,00	15,00	7	140	39	94,2	1,51
	8,10	16,00	9,50	0,00	277,00	5,00	7	140	40	93,8	1,62
Média	7,49	523,14	9,97	0,07	219,14	39,57	7	140	34	93,6	1,59

Para fins de comparação das emissões medidas durante a queima do cavaco (100%) e da mistura cavaco e lodo 9:1 entre si, as concentrações foram convertidas para a mesma condição referencial de oxigênio, igual a 7%. Esses valores são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Análise dos gases de exaustão em $O_{2ref}=7\%$ e parâmetros de combustão dos testes realizados.

Teste	CO [ppm]	CO ₂ [%]	C _x H _y [%]	NO _x (NO+NO ₂) [ppm]	SO ₂ [ppm]	Fuligem Bacharach	T _{gás exaustão} [°C]	T _{amb} [°C]	Efic. [%]	λ
Cavaco	11.139,87	10,34	2,21	54,50	580,67	>9	149	45	94,3	1,41
	12.007,01	10,38	1,47	54,71	461,84	>9	148	40	94,9	1,21
	3.941,45	10,39	0,33	21,45	356,77	>9	142	38	93,4	1,69
	11.753,45	10,40	0,32	58,13	27,02	>9	143	37	94,9	1,22
	12.372,31	10,38	1,08	50,77	185,38	>9	145	37	95,1	1,15
	5.611,97	10,41	0,30	83,76	0,00	>9	136	27	92,7	1,79
	3.342,29	10,37	0,42	59,04	94,46	>9	138	27	94,5	1,26
	7.390,44	10,42	0,96	52,11	141,56	>9	138	28	95,0	1,16
Média	8.444,85	10,39	0,89	54,31	230,96	>9	142	35	94,4	1,36
Mistura	55,60	10,33	0,00	189,65	3,97	7	140	30	93,8	1,49
	47,66	10,33	0,00	317,73	0,00	7	140	31	93,8	1,48
	219,52	10,30	0,00	200,48	0,00	7	140	31	93,1	1,68
	145,71	10,29	0,00	207,14	0,00	7	141	33	91,4	2,13
	2.620,35	10,36	0,40	73,64	204,74	7	140	35	95,0	1,21
	55,40	10,37	0,00	333,38	15,11	7	140	39	94,2	1,51
	17,36	10,31	0,00	300,62	5,43	7	140	40	93,8	1,62
	Média	451,66	10,33	0,06	231,81	32,75	7	140	34	93,6

A fuligem não deve ultrapassar ao número 4 da escala. Acima desse valor haverá um depósito excessivo sobre as superfícies de troca térmica, dificultando a transferência de calor, além de aumentar a poluição do ar. O alto teor de fuligem na escala *Bacharach* para a queima de cavaco indica condição insatisfatória de operação do queimador, e a recomendação para essa situação seria de parada do mesmo.

Para a queima de cavaco adicionado de lodo, o índice de fuligem também se apresentou insatisfatório, evidenciando, principalmente, queima ineficiente na fornalha, caracterizada por alto teor de fuligem.

O resultado (valores médios) da análise dos gases realizada durante os testes de queima foi comparado com valores teóricos, obtidos do modelo de gerenciamento do processo de combustão (Ribeiro, 2002) a partir da análise elementar de cada biomassa e

de parâmetros de combustão pré-definidos, tais como temperatura da fornalha (aproximadamente 900 °C) e outros, descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Dados de entrada para cálculo das emissões teóricas.

	Depressão na fornalha	T fornalha	T saída gases	T ar primário	T ar secundário	λ	Potência térmica ¹	T _{biomassa}
	[mmH ₂ O]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]		[MW]	[°C]
Cavaco	12	900	142,0	90	290	1,36	14,06	25
Mistura	12	900	140,1	90	290	1,59	14,29	25

A Tabela 5.10 apresenta as concentrações médias dos poluentes (calculadas, medidas e corrigidas) nos gases de exaustão originados da queima de cavaco 100% e da mistura cavaco e lodo 9:1 comparados com os limites de emissão das normas ambientais tomadas como referência.

As concentrações de poluentes medidas foram corrigidas para as condições referenciais de oxigênio (O_{2ref}) específicas para cada limite de emissão e respectiva legislação.

¹ Calculada por balanços de massa e de energia.

Tabela 5.10: Concentração média dos poluentes, calculadas, medidas e corrigidas, nos gases de exaustão da queima do cavaco e da mistura cavaco e lodo comparados às legislações.

Emissões	Teste	O _{2ref} [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	H ₂ O [%]	CO [mg/Nm ³]	C _x H _y [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	HCl [mg/Nm ³]	TOC [mgC/Nm ³]	MP [mg/Nm ³]
Emissões teóricas (modelo) ¹	Cavaco	5,63	14,72	79,64	12,60	0,01	n.a. ²	187,41 ³	0,00	14,43 ⁴	n.a.	n.a.
	Mistura	7,89	12,29	79,81	10,91	0,01	n.a.	222,11 ³	79,12	30,92 ⁴	n.a.	n.a.
Emissões medidas em teste ⁵	Cavaco	5,21	11,71	81,03	n.r. ⁶	12.310,83	7.350,08	125,13 ⁷	760,34	11,74 ⁸	0,25	n.r.
	Mistura	7,49	9,97	82,39	14,95	662,04	499,52	448,62 ⁷	115,94	17,99 ⁸	1,55	3,25
Emissões medidas corrigidas O _{2ref} teóricas	Cavaco	5,63	11,40	78,88	n.r.	11.985,27	7.155,71	121,82	740,23	11,43	0,24	n.r.
	Mistura	7,89	9,67	79,93	14,50	642,24	484,58	435,20	112,48	17,45	1,50	3,15
Emissões medidas corrigidas	Cavaco		11,13	76,99	n.r.	11.696,75	6.983,45	118,89	722,41	11,15	0,23	n.r.
	Mistura	6,00	11,07	91,45	16,59	734,83	554,44	497,94	128,69	19,97	1,72	3,60
17.BImSchV (24h;<50MW)			n.a.	n.a.	n.a.	150,00	n.a.	400,00	200,00	20,00	10,00	10,00
Emissões medidas corrigidas	Cavaco		10,39	71,85	n.r.	10.916,96	6.517,89	110,96	674,25	10,41	0,22	n.r.
	Mistura	7,00	10,33	85,36	15,49	685,84	517,47	464,75	120,11	18,64	1,61	3,36
CONAMA 316/02			n.a.	n.a.	n.a.	124,88	n.a.	560,00	280,00	80,00	n.a.	70,00
USEPA			n.a.	n.a.	n.a.	196,06	n.a.	796,02	57,09	100,93	n.a.	70,00
Emissões medidas corrigidas	Cavaco		9,64	66,72	n.r.	10.137,18	6.052,32	103,04	626,09	9,66	0,20	n.r.
	Mistura	8,00	9,59	79,26	14,38	636,85	480,51	431,55	111,53	17,31	1,49	3,12
CONAMA 382/06			n.a.	n.a.	n.a.	1.300,00	n.a.	650,00	n.a.	n.a.	n.a.	520,00
Emissões medidas corrigidas	Cavaco		7,42	51,32	n.r.	7.797,83	4.655,63	79,26	481,61	7,43	0,16	n.r.
	Mistura		7,38	60,97	11,06	489,88	369,62	331,96	85,79	13,31	1,15	2,40
SEMA		11,00	n.a.	n.a.	n.a.	1.000,00	n.a.	500,00	n.a.	80,00	n.a.	400,00
17.BImSchV (30min)			n.a.	n.a.	n.a.	100,00	n.a.	400,00	200,00	60,00	20,00	30,00
17.BImSchV (24h)			n.a.	n.a.	n.a.	50,00	n.a.	200,00	50,00	10,00	10,00	10,00
Danish EPA			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	400,00	400,00	100,00	n.a.	n.a.

¹Emissões teóricas segundo cálculos realizados pelo *software* modelo; ² Calculado como NO e concentrações convertidas para NO₂; ³ Concentração máxima de HCl que pode ser emitida em condições estequiométricas; ⁴ Emissões medidas durante os testes de queima de biomassas; ⁵ Ensaio não realizado; ⁶ Quantificado em termos de NO e NO₂ e concentrações convertidas para NO₂; ⁷ Concentração obtida a partir da correlação linear proposta por Launhardt et al (2000).

A concentração de CO medida apresentou-se bastante acima da concentração teórica, obtida a partir do modelo de gerenciamento da combustão, que seria obtida em condições ótimas de operação do sistema de combustão, considerando reações de dissociação dos gases e a diferença entre a temperatura teórica na fornalha e a temperatura real. Nesse caso a concentração de monóxido de carbono seria mínima (próxima de zero). O modelo teórico foi validado para caldeiras grandes com potência térmica de até 60MW (Ribeiro, 2002). As condições de operação e as oscilações de temperatura influenciam fortemente as reações de formação de CO e de dissociação.

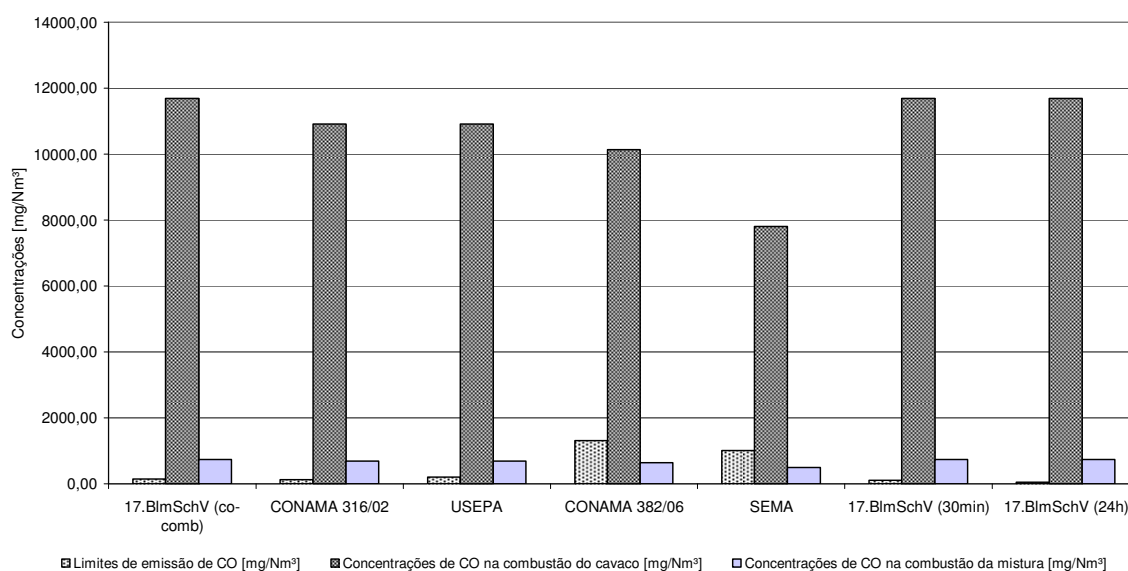


Figura 5.8: Comparação entre limites de emissão e concentrações de CO medidas durante a combustão do cavaco e da mistura.

A concentração média de CO, corrigida para as respectivas condições referenciais de oxigênio, observada para a combustão de cavaco foi superior ao limite estabelecido pelos sete padrões tomados como referência que limitam a emissão desse poluente, apresentando-se muito superior às concentrações-limite, conforme observa-se na Figura 5.8.

Para a mistura 9:1, a concentração média de CO medida ultrapassou os limites de emissão determinados pela 17.BlmSchV para co-combustão, pelo CONAMA 316/02, US

EPA e 17.BImSchV (30 e 24h), em 389,89%, 449,20%, 249,81%, 389,885 e 879,76%, respectivamente, estando abaixo apenas dos limite do CONAMA 382/06 e da SEMA.

Grandes concentrações de CO implicam em combustível não queimado, combustão incompleta, isto é, queima ineficiente na fornalha e, conseqüentemente, perdas energéticas dado que o CO é combustível (PCS = PCI = 10,09MJ/kg ou 12,62MJ/Nm³).

Os hidrocarbonetos emitidos na forma de C_xH_y estão expressos como metano (CH₄), dado que o analisador de gases utilizado para a análise dos gases de combustão é calibrado para esse gás, especificamente. Juntamente ao CO, o C_xH_y formado também implica em perdas energéticas (PCI_{CH₄} = 55,60MJ/kg ou 35,87MJ/Nm³). Essas perdas podem ser verificadas, para os diferentes combustíveis a partir da realização de balanços mássico, econômico e energético das emissões geradas.

Tabela 5.11: Balanços mássico, energético e econômico das emissões da queima de cavaco.

	CO	NO _x	SO ₂	C _x H _y (CH ₄)
Taxa de emissão [kg/dia]	4.745,13	31,65	240,87	2.826,83
Consumo cavaco alimentado [%] na formação de:	7,59	0,05	0,39	4,52
Consumo [Reais/ano] de cavaco na formação de:	55.310,70	368,97	2.807,62	32.950,42
Equivalência em cargas de cavaco por ano:	93,00	1,00	5,00	55,00
Perdas diárias [MJ] com os gases na forma de:	47.884,20	-	-	141.341,37
Economia diária de energia originada do cavaco sem perdas na forma de CO e C _x H _y [%]	3,94	-	-	11,63
Perdas diárias totais na forma de CO e C _x H _y [MJ]				189.225,57
Economia diária total de energia originada do cavaco se não houvesse perdas na forma de CO e C _x H _y [%]				15,57

Conforme a Tabela 5.11, as perdas energéticas expressivas que ocorrem na combustão de cavaco se dão na formação de CO e de hidrocarbonetos (C_xH_y).

Em termos de CO, a quantidade emitida anualmente equivale ao consumo de aproximadamente 1.500 toneladas de cavaco, que poderiam fornecer 174,56MW ao

sistema. A economia de cavaco seria de R\$ 55.310,70 no mesmo período (valor calculado com base no custo da carga de cavaco em julho/2006). Na formação de CO, aproximadamente 4% da energia fornecida diariamente pela queima de cavaco são consumidos e liberados com as emissões.

Já na forma de C_xH_y , no período de um ano consomem-se cerca de 880 toneladas de cavaco, que poderiam fornecer 513,90MW a partir de sua combustão e resultar em economia de 11,63% da energia originada da sua queima. Os dois gases, juntos, totalizam perdas diárias de aproximadamente 16% da energia total fornecida pelo combustível primário, cavaco.

Assim como para o caso do cavaco, as principais perdas na combustão da mistura são relativas à emissão de CO e de C_xH_y , porém, essas não foram tão expressivas devido, principalmente, à menor vazão dos gases de exaustão observada.

Os balanços mássico, energético e econômico realizado para as emissões originadas do teste de queima das mistura de biomassas são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Balanços mássico, energético e econômico das emissões da queima da mistura cavaco e lodo.

	CO	NO _x	SO ₂	C _x H _y (CH ₄)
Taxa de emissão [kg/dia]	90,31	40,14	15,41	68,14
Consumo cavaco alimentado [%] na formação de:	0,14	0,06	0,02	0,11
Consumo [Reais/ano] de cavaco na formação de:	1.052,63	467,91	179,60	794,27
Equivalência em cargas de cavaco por ano:	2,00	1,00	0,30	1,30
Perdas diárias [MJ] com os gases na forma de:	911,29	-	-	3.407,06
Economia diária de energia originada do cavaco sem perdas na forma de CO e C _x H _y [%]	0,08	-	-	0,28
Perdas diárias totais na forma de CO e C _x H _y [MJ]				4.318,35
Economia diária total de energia originada do cavaco se não houvesse perdas na forma de CO e C _x H _y [%]				0,36

Com a emissão de CO, aproximadamente 32 toneladas dessa mistura combustível seriam perdidas em um ano, que poderiam fornecer 3,87MW para a produção de vapor. Na forma de C_xH_y , no período de um ano consomem-se aproximadamente 20,8 toneladas de cavaco, que poderiam fornecer 11,76MW.

A Figura 5.9 ilustra a diferença entre as concentrações de NO_x medidas e os limites de emissão determinados pelos padrões tomados como referência.

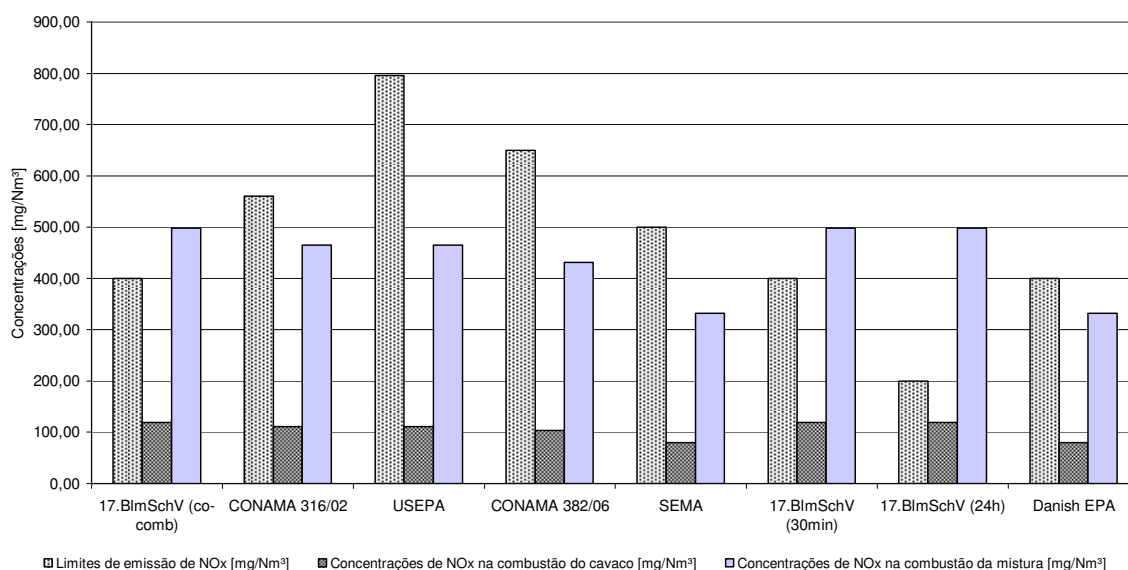


Figura 5.9: Comparação entre limites de emissão e concentrações de NO_x medidas durante a combustão do cavaco e da mistura.

As concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x) foram medidas em termos de NO e de NO_2 , mas foram expressas como NO_2 para comparação com os padrões de emissão estabelecidas para esse poluente, dadas em termos desse composto. Na combustão do cavaco, a concentração média de NO_x apresentou-se abaixo dos oito padrões de emissão. Na combustão da mistura, a concentração medida de NO_x foi superior apenas aos limites estabelecido pela *17.BlmSchV* para 30min, em 24,48%, e pela *17.BlmSchV* para 24h, em 65,98%, estando abaixo dos demais.

A concentração teórica de NO_x foi calculada pelo modelo de gerenciamento da combustão como NO, e esse foi convertido para NO_2 em função da relação entre as

massas moleculares de NO_2 e NO (1,53). A concentração medida nos gases de combustão do cavaco, comparada com a concentração teórica à mesma concentração referencial de oxigênio, 121,82 e 187,41mg/Nm³, respectivamente, foi inferior em 35%. Já para a mistura, a concentração de NO_x medida (435,20mg/Nm³) foi quase 95,94% superior à concentração teórica (222,11mg/Nm³). Essa diferença em relação à concentração teórica pode estar relacionada aos mecanismos de formação dos óxidos de nitrogênio e à diferença entre a temperatura da fornalha tomada para o cálculo teórico das emissões, a partir da análise elementar das biomassas, e a temperatura que realmente ocorre durante a combustão, bem como à estequiometria (ar/combustível).

Emissões de NO_x aumentam como o aumento do teor de N no combustível. Em temperaturas de combustão inferiores a 900°C a formação de NO_x térmico é inexpressiva, no entanto, as concentrações finais de NO_x e a taxa em que o N presente no combustível se transforma em óxidos depende de grande número de reações de formação e destruição *in situ* homogêneas e heterogêneas (ARMESTO *et al.*, 2003). Van der Lans e colaboradores (1998) verificaram que um aumento de 1 a 2% no conteúdo de nitrogênio em carvões resultou em aproximadamente 50% a mais de NO_x formado.

Variação na composição da alimentação no decorrer do processo devido à não homogeneidade da mistura pode ter ocasionado variação da concentração de NO_x medida nos gases de combustão da mistura 9:1. Tendo em vista o maior teor de nitrogênio na mistura (1,20%) em relação ao cavaco (0,43), a adição de lodo à alimentação com a mistura ao cavaco na proporção de 10% implicou em aumento da concentração N em 179,07%, e no aumento da concentração de NO_x da combustão da mistura em relação à concentração medida na queima de cavaco isoladamente, tanto para as concentrações teóricas, em (18,52%, 187,41mg/Nm³ para cavaco e 222,11mg/Nm³ para a mistura, em mesma concentração referencial de oxigênio) quanto para as medidas, em 318,82%.

A concentração de dióxido de enxofre para as emissões da queima de cavaco deveriam ser nulas dado que o teor de enxofre nessa biomassa é inferior a 0,01%.

Porém, a concentração média medida foi 740,23mg/Nm³, o que pode estar relacionado à presença de resíduos de outros materiais combustíveis constituídos de enxofre na alimentação (contaminantes).

Nas emissões derivadas da mistura, a concentração média de SO_x determinada (112,48mg/Nm³) foi 42,16% superior à concentração teórica estimada (79,12mg/Nm³), que também pode indicar contaminação do combustível na alimentação ou não homogeneidade da mistura combustível.

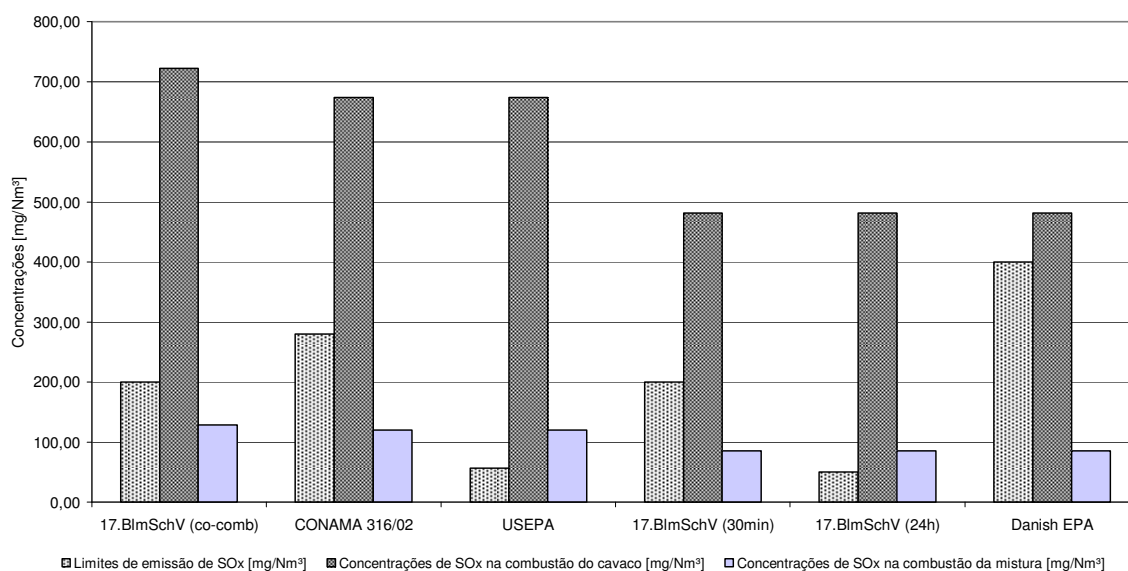


Figura 5.10: Comparação entre limites de emissão e concentrações de SO_x medidas durante a combustão do cavaco e da mistura.

Segundo os padrões para a emissão de SO_x, a concentração medida durante a combustão do cavaco, corrigida para os respectivos padrões de referência, apresentou-se acima dos limites especificados em 261,20%, 140,80%, 1.081,03%, 140,80%, 863,22 e 20,40% respectivamente, conforme seqüência da esquerda para a direita, apresentada na Figura 5.10.

Para o teste de queima da mistura de biomassas, a concentração média de SO_x medida ultrapassou os limites da *US EPA* e da norma alemã *17.BImSchV* (24h), excedendo as respectivas concentrações em 110,39% e 71,58%.

Através das análises em *GC-MS* dos gases de exaustão dos dois testes realizados, obteve-se as seguintes composições químicas, conforme a Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Análise qualitativa das emissões analisadas em *GC-MS*.

Compostos detectados	Número de compostos detectados	
	Cavaco	Mistura
<i>Hidrocarbonetos alifáticos</i>	3	3
1,3-ciclopentadieno	•	
1,5-hexadiino	•	•
Limoneno	•	•
Fenil etino		•
<i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>	4	6
Benzeno		•
Tolueno	•	•
Etilbenzeno	•	•
Xilenos	•	•
Estireno	•	
Benzonitrila		•
4-metil, 5-fenilpirimidina		•
<i>Aldeídos</i>	1	2
2-butenal	•	•
Benzaldeído		•
<i>Cetonas</i>	4	2
3-buten-2-ona	•	•
3-metil, 3-buten-2-ona	•	•
1-penten-3-ona	•	
Ciclopentanona	•	
<i>Ácidos orgânicos</i>	0	1
Ácido benzóico		•
<i>Furanos</i>	1	1
Tetraidrofurano		•
2,5-dimetil furano	•	
<i>Ésteres</i>	1	1
1-propen-2-ol- acetato	•	•

• Composto detectado.

Independente da situação de queima, as funções orgânicas encontradas se repetiram nas 2 situações avaliadas: hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, aldeídos, cetonas, furanos, ésteres e, no caso da queima do lodo, foi detectado um ácido orgânico (o ácido benzóico). Nenhum composto organoclorado foi identificado nas amostras analisadas a partir das metodologias aplicadas.

Compostos aromáticos como os BTEX possuem elevado grau de toxicidade, e potencial mutagênico (tolueno, etilbenzeno e xileno) ou mesmo carcinogênico (benzeno). Nas amostras coletadas, o benzeno só apareceu nos gases da queima da mistura. Quando apenas cavaco foi queimado, esse composto não foi detectado sendo o lodo, portanto, responsável pela emissão desse poluente durante a sua queima.

Para a determinação de compostos como *PAH* e *PCDD/PCDF*, são necessários outros adsorventes como o XAD, Tenax que, infelizmente, não puderam ser utilizados neste trabalho. Além desses, metodologias específicas de coleta, extração e análise, conforme abordado na Revisão Bibliográfica, no item 3.4.4, seriam aplicadas.

Os compostos orgânicos voláteis (*VOC*) presentes nas emissões originadas da queima do cavaco e da mistura 9:1 foram quantificados com base em compostos padrões e suas concentrações expressas como carbono orgânico total (*TOC*) a fim de se comparar a emissão desses compostos com as legislações vigentes, dado essas não determinam limites de emissão para cada composto apresentado, especificamente.

Dentre os compostos detectados, apenas os BTEX (compostos majoritários) foram quantificados, conforme apresentado na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Concentrações dos compostos orgânicos voláteis quantificados nos testes de queima de cavaco e da mistura de cavaco e lodo frigorífico.

Teste	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	TOC
Cavaco 1	<LD	0,22	0,012	0,012	0,24
Cavaco 2	<LD	0,18	0,015	0,017	0,22
Média	<LD	0,20	0,013	0,015	0,24
Mistura 1	2,84	0,06	0,006	0,007	2,91
Mistura 2	1,15	0,04	0,005	0,006	1,20
Mistura 3	0,51	0,02	0,003	0,003	0,53
Média	1,50	0,04	0,005	0,005	1,55

As concentrações médias de carbono orgânico total (*TOC*) nas emissões da combustão do cavaco e da mistura apresentaram-se bastante inferiores aos limites de emissão determinados pela legislação alemã *17.BImSchV* para co-combustão em fontes fixas e para combustão direta de rejeitos, *17.BImSchV* (30min) e *BImSchV* (24h). Para a queima de cavaco a concentração medida foi de 0,12mgC/Nm³, e para a queima da mistura de cavaco e lodo foi de 0,92mgC/Nm³ em O_{2ref}=6% e 0,16 e 1,15mgC/Nm³, respectivamente, em O_{2ref}=11%.

A concentração de HCl estimada pela correlação de Launhardt *et al.* (2000) para as emissões originadas da combustão do cavaco foi inferior aos limites estabelecidos pelos sete padrões de emissão que se aplicam à emissão de compostos inorgânicos de cloro expressos como HCl. Para a queima da mistura, a concentração de HCl determinada foi superior ao limite estabelecido pela *17.BImSchV* (24h) em 33,10%.

A concentração máxima de HCl que poderia ser emitida nos gases de combustão do cavaco e da mistura são 14,43mg/Nm³ (O_{2ref}=5,63%) e 30,92mg/Nm³ (O_{2ref}=7,89%), respectivamente. Convertendo-se essas concentrações máximas de HCl para as condições referenciais de oxigênio de cada legislação e comparando-os com os respectivos limites, apenas para a combustão da mistura a concentração máxima emitida de HCl seria superior aos limites determinados pela *17.BImSchV* para a co-combustão de lodo e madeira (média diária), em 86,10%, e para a combustão direta do lodo (média diária), em 148,10%.

As determinações do teor de umidade e de material particulado foram realizadas para a emissão do teste de queima da mistura apenas, dada a impossibilidade de repetição desse ensaio em campo no mesmo dia pela necessidade de limpeza e preparo minucioso do material e sistema de coleta, bem como pela dificuldade de realização dessas atividades na unidade industrial dado o difícil acesso à chaminé (ponto de amostragem).

As concentrações de umidade e de MP obtidas para os gases de combustão da mistura foram 14,50% e 3,15mg/Nm³, respectivamente, em condição referencial de oxigênio de 7,89%. O teor de umidade medido foi bastante próximo ao valor estimado teoricamente pelo modelo (10,91%, a 7,89% O₂), apresentando-se 32,90% superior ao valor teórico. Isso pode ser atribuído a erros durante a análise, como na coleta de parte de material particulado, que pode ter passado pelo filtro de fibra de vidro e ficado retido nos tubos de condensação da umidade, aumentando a massa final coletada, determinada gravimetricamente.

A concentração de material particulado apresentou-se abaixo dos limites determinados pelas legislações tomadas como referência aplicáveis a essa emissão.

6 CONCLUSÕES

A partir da caracterização completa das biomassas cavaco e lodo frigorífico e da realização de testes de combustão, verificou-se o potencial de utilização do lodo como fonte de energia em processos de co-combustão. Com a incorporação de 10% em peso de lodo frigorífico à alimentação verificou-se aumento da potência térmica nominal do sistema em aproximadamente 2%, passando de 14,06MW para 14,29MW. Verificou-se, ainda, economia de 10% no consumo anual de cavaco.

A escolha do coagulante utilizado no tratamento primário do efluente frigorífico é determinante na composição do lodo, tanto pela presença de elementos como o cloro que pode resultar na formação de compostos poluentes tóxicos como dioxinas e furanos; compostos de enxofre, que são relacionados à ocorrência de problemas de corrosão de equipamentos; como de elementos que diminuem a temperatura de fusão das cinzas, implicando na formação de depósitos e incrustação no sistema de combustão. O tipo de fornalha também é importante, dado que esses problemas são amenizados queimando-se o lodo em grelha rotativa comparado à queima em grelha fixa vibratória, desconsiderando o seu custo, onde a tendência ao acúmulo e fusão dos resíduos é favorecida. Quanto menor a proporção de lodo na mistura a ser queimada, menor a ocorrência desses problemas e melhor a homogeneidade da alimentação.

A partir da análise termogravimétrica das biomassas verificou-se que a combustão do cavaco é mais rápida que a do lodo, com rápida liberação da matéria volátil. A taxa máxima de variação de massa, as correspondentes temperaturas e os períodos de tempo diminuíram com a mistura do lodo, o que pode ser um indicativo da ocorrência de um processo de combustão mais complexo para a mistura, o qual pode ser atribuído à interação entre seus componentes. Assim, a quantidade de lodo aplicada à co-combustão pode ser otimizada a partir do estudo de diferentes proporções de mistura.

A diferença entre a temperatura de ignição (T_e) do lodo (maior) em relação à do cavaco é de 150°C, enquanto que a da mistura é ainda inferior em 25°C, porém próxima, à do cavaco. Isso deve ser devido à grande quantidade de matéria volátil do cavaco (81,94%) e à sua rápida emissão a temperaturas mais baixas, o que antecipa a ignição da mistura.

Comparando-se a composição da gordura líquida com a composição requerida para a queima de gorduras de origem animal em caldeiras industriais, verifica-se que a mesma pode ser aplicada à queima direta em caldeiras, em substituição a óleos combustíveis de poder calorífico aproximado.

As emissões atmosféricas originadas da combustão do cavaco e da mistura (9:1) foram qualificadas e quantificadas em termos de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (C_xH_y), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), compostos clorados inorgânicos (HCl), compostos orgânicos voláteis (VOC), carbono orgânico total (TOC), umidade (H_2O) e material particulado (MP), sendo que o teor de umidade e de MP foram determinados apenas nos gases de combustão da mistura. As altas concentrações de CO e C_xH_y , em particular, nas emissões gasosas da combustão de cavaco representam perdas energéticas e econômicas consideráveis. Em termos de CO, a quantidade emitida anualmente equivale ao consumo de aproximadamente 1.500 toneladas de cavaco, que poderiam fazer diferença na potência equivalente de 174,56MW. Na formação desse gás, aproximadamente 4% da energia fornecida diariamente pela queima de cavaco são consumidos e liberados com as emissões. Já na forma de C_xH_y , no período de um ano consomem-se cerca de 880 toneladas de cavaco, que poderiam fornecer 513,90MW a partir de sua combustão e resultar em economia de 11,63% da energia originada da sua queima. Os dois gases, juntos, totalizam perdas médias diárias de aproximadamente 16% da energia total fornecida pelo combustível primário, cavaco.

Com a emissão de CO, aproximadamente 32 toneladas de cavaco seriam perdidas em um ano, que poderiam fornecer 3,87MW de energia ao sistema de geração

de vapor do refrigerante. Na forma de C_xH_y , consomem-se aproximadamente 20,8 toneladas de cavaco, que poderiam fornecer 11,76MW de energia. Essas perdas evidenciam a necessidade de melhor gerenciamento do processo de combustão de forma a aumentar a eficiência do processo bem como reduzir o impacto ambiental advindo da emissão de elevadas concentrações de poluentes atmosféricos. A composição das emissões gasosas está intimamente ligada à composição do combustível, por isso, a caracterização prévia dos resíduos que se pretende aproveitar como fonte energética deve ser minuciosamente analisada dado que a partir dela pode-se prever a maioria dos produtos da sua combustão e estabelecer condições operacionais do processo e composição da alimentação que contribuam para a minimização da formação de compostos poluentes.

A concentração de óxidos de nitrogênio (NO_x) na combustão do cavaco apresentou-se abaixo de todos os limites de emissão, enquanto que para a mistura, a concentração de NO_x medida foi superior apenas aos limites estabelecidos pela *17.BImSchV* para 30min, em 24,48%, e pela *17.BImSchV* para 24h, em 65,98%, estando abaixo dos demais limites que se aplicam à emissão desse poluente.

Tendo em vista o maior teor de nitrogênio na mistura (1,20%) em relação ao cavaco (0,43%), a mistura de lodo ao cavaco na proporção de 9:1 implicou no aumento da concentração de NO_x em relação à concentração medida na queima de cavaco isoladamente, tanto para as concentrações teóricas, em 18,52% quanto para as medidas, em 318,82%.

A concentração de dióxido de enxofre para as emissões da queima de cavaco deveriam ser nulas dado que o teor de enxofre nessa biomassa é inferior a 0,01%. Porém, a concentração média medida foi 740,23mg/Nm³, o que pode estar relacionado à presença de resíduos de outros materiais combustíveis constituídos de enxofre na alimentação, contaminantes. Nas emissões derivadas da mistura 9:1, a concentração média de SO_2 determinada (112,48mg/Nm³) foi 42,16% superior à concentração teórica

estimada (79,12mg/Nm³), que também pode indicar contaminação do combustível na alimentação ou não homogeneidade da mistura combustível.

Segundo os padrões para a emissão de SO₂, a concentração medida durante a combustão do cavaco apresentou-se acima dos oito limites tomados como referência, enquanto que para a mistura, apenas os padrões *US EPA* e *17.BImSchV* (24h) foram ultrapassados.

As concentrações médias de carbono orgânico total (*TOC*) nas emissões da combustão do cavaco e da mistura 9:1 apresentaram-se bastante inferiores aos limites de emissão determinados pela legislação alemã *17.BImSchV* para co-combustão em fontes fixas, que estabelece limite para esses compostos para combustão direta de rejeitos.

A concentração de HCl estimada para as emissões originadas da combustão do cavaco foi inferior aos limites estabelecidos pelos padrões de emissão que se aplicam à emissão de compostos inorgânicos de cloro expressos como HCl. Para a queima da mistura, a concentração de HCl determinada foi superior apenas ao limite estabelecido pela *17.BImSchV* (24h) em 33,10%.

As concentrações de umidade e de MP obtidas para os gases de combustão da mistura foram 14,50% e 3,15mg/Nm³, respectivamente, em condição referencial de oxigênio de 7,89%, sendo que MP apresentou-se abaixo da concentração máxima determinada.

Para o aproveitamento do lodo frigorífico como fonte de energia de forma ambientalmente correta, sua utilização deve considerar o estudo de condições ótimas de conversão. Porém, seu principal papel, além da destinação mais nobre desses resíduos, é a redução do uso de combustíveis primários. Para que o processo de combustão alcance a máxima eficiência possível e produza quantidades mínimas de produtos indesejáveis, cada etapa do processo deve ser otimizada, levando-se em consideração a tecnologia de combustão aplicada e o tipo de biomassa utilizada. Assim, pode-se aproveitar melhor a energia disponível e evitar desperdícios desse produto que tem se tornado cada vez mais escasso e caro atualmente.

Como resultados importantes deste trabalho, que não são facilmente encontrados na literatura de forma conjunta, destacam-se: revisão das técnicas de caracterização de biomassas; revisão das metodologias de análise de compostos poluentes, *PAH*, *PCDD/PCDF*; revisão das legislações aplicadas ao controle das emissões gasosas originadas em sistemas de combustão, fontes fixas.

7 SUGESTÕES E PROPOSTAS FUTURAS

A linha de pesquisa abordada neste trabalho continuará sendo estudada e desenvolvida durante o Doutorado, englobando as seguintes propostas:

- Estudo cinético do processo de combustão e mecanismos de formação dos poluentes atmosféricos para o estabelecimento de condições operacionais do processo de forma a minimizar a emissão de poluentes e para a previsão dessas emissões em processos de conversão energética de biomassa (combustão, gaseificação e pirólise);
- Implementar sistemas e metodologias de coleta, extração e análise de forma mais completa das emissões gasosas, sólidas e líquidas em *GC-MS* originadas do processo de combustão de biomassas, incluindo-se poluentes reconhecidamente tóxicos, tais como *PAH* e *PCDD/PCDF*. Metodologias para a análise de *PAH* já estão sendo implementadas e as análises dessas emissões já estão sendo programadas;
- Estudar as tecnologias de tratamento de gases para remoção de compostos poluentes de correntes gasosas.

8 REFERÊNCIAS

ALTWICKER, E.R. Some laboratory experimental designs for obtaining dynamic property data on dioxins, 1991. In: CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. **Applied Energy** 60, p.101-114, 1998.

ARMESTO, L.; BAHILO, A.; CABANILLAS, A.; VEIJONEN, K.; OTERO, J.; PLUMED, A. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed. **Fuel** 82 p.993–1000, 2003.

BAXTER, L.L. Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. **Biomass Bioenergy** 4(2), p.85-102, 1993.

BAXTER, L.L.; MILES, T.R.; MILES JR, T.R.; JENKINS, B.M.; MILNE, T.; DAYTON, D.; *et al.* The behaviour of inorganic material in biomass fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Process Technol** 54, p.47-78, 1998.

BAZZO, E. Geração de vapor. 2.ed. rev. ampl. Florianópolis: Ed. da UFSC, 1995. 216p. (Série Didática).

BENEFANTI, E.; MARIANI, G.; FANCELLI, R.; ZUCOTTI, S. “De novo” synthesis of PCDD, PCDF, PCB, PCN and PAH in a pilot incinerator, 1991. In: CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. **Applied Energy** 60, p.101-114, 1998.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomass and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel** 81, p.1041-1050, 2002.

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

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional – BEN, MME, 1982. In: ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, Brasília, Brasil, 2.ed., 243p., 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2006: Ano base 2005/ Resultados Preliminares – BEN. Brasília, MME, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução nº316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. D.O.U. - Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 20 Nov, 2002.

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

CHANG, L.; XIE, Z.; XIE, K-C.; PRATT, K.C.; HAYASHI, J-I.; CHIBA, T.; LI, C-Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH₃ and HCN. **Fuel** 82, p.1159, 2003.

CHEN, S.J.; JIAN, W.J.; HUANG, Y.C.; HSIEH, C.C.; SHUE, M.F.; WEI, B.L. PAH and aerosol carbons in the exhaust of a gasoline powered engine. **Aerosol Air Quality Res.** 1, p.57 –67, 2001.

CHEN, S.-J.; HSIEH, L.-T.; CHIU, S.-C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from animal carcass incinerators. **The Science of the Total Environment** 313, p.61-76, 2003.

COZZANI, V.; LUCCHESI, A.; STOPPATO, G.; MASCHIO, G. A new method to determine the composition of biomass by TG analysis, 1997. In: HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71, p.883-900, 2004.

DAVIES, *et al.* Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment, 1976. In: MUTHUMBI, W.; BOEVER, P.De; PIETERS, J.G.; SICILIANO, S.; D'HOOGHE, W.; VESTRAETE, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Estrogenic Compounds in Experimental Flue Gas Streams. **J. Environ. Qual.** 32, p.417–422, 2003.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science** 31, p.171-192, 2005.

de SENA, R.F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.

DÜWEL, U.; NOTTRODT, A.; BALLSCHMITER, K. Simultaneous sampling of *PCDD/PCDF* inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant. **Chemosphere** 20(10-12) p.1839-1846, 1990.

EA - Environment Agency. Technical Guidance Note M16, The measurement and monitoring of volatile organic compounds to air from industrial installations, 2005.

EASTERLY, J.; BURNHAM, M. Overview of biomass and waste fuel resources for power production. **Biomass and Bioenergy** 10(2-3), p.79-92, 1996.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA Meio Ambiente. Uso de lodo de esgoto em plantações florestais e na recuperação de áreas degradadas. Disponível em http://www.finep.gov.br/Prosab/4_lodo_embrapa.htm#resumo. Acesso em Abr, 2007.

FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere** 47, p.417-425, 2002.

FIGUEIRA, S.L.; GOMES, J.P.L. Estudo sobre a emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAH e PCBs no fabrico de aço em forno de arco eléctrico. 1º Encontro Nacional de Dioxinas e compostos similares. RFML 2003; Série III; 8 (4), p.237-244, 2003.

FOLGUERAS, M.B.; DÍAS, R.M.; XIBERTA, J.; PRIETO, I. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. **Fuel** 82, p.2051-2055, 2003.

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

GHORISHI, B.S.; ALTWICKER, E.R. Rapid high temperature formation of polychlorinated dioxins and furans in the bed region of heterogeneous spouted bed combustors: development of a surface mediated model for the formation of dioxins. **Hazardous Waste and Hazardous Materials** 13, p.11-22, 1996.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J.R. Política energética no Brasil. **Estudos Avançados** 19, p.55, 2005.

HARRISON, R.M. Setting health-based air quality standards, 1998. In: FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere** 47, p. 417-425, 2002.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen-steam atmosphere. **Fuel Processing Technology** 88, p.417-425, 2007.

HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71, p.883-900, 2004.

HOLGATE, S.T.; SAMET, J.M.; KOREN, H.S.; MAYNARD, R.L. Air Pollution and Health. London: Academic Press, 1999.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Switzerland, 2007.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES Jr, T.R.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology** 54, p.17-46, 1998.

KAGEYAMA, K.; KINEHARA, N. 1982. In: SIDHU, S.; GRAHAM, J.; STRIEBICH, R. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. **Chemosphere** 42, p.681-690, 2001.

KAMPMAN, B.E.; CROEZEN, H.J.; KEIZER, I.DE.; BELLO, O. Biomass: taken of stoken? In: HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71, p.883-900, 2004.

KARL, J.; BROST, O.; METZ, Th.; GROLL, M.; HEIN, D. Decentralized generation of heat and power by means of the Biomass Heatpipe Reformer. Proc. 12 Int. Heat Pipe Conf., Moscow, 2002.

KELLER, R. Primärmaßnahmen zur NO_x-Minderung bei der Holzverbrennung mit dem Schwerpunkt der Luftstufung, 1994. In: OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy** 30, p.973-982, 2006.

KENTUBE ENGINEERED PRODUCTS. Minimum Recommended Feedwater Temperatures. Disponível em <http://www.kentube.com>. Acesso em 10 Mar, 2007.

KHULLAR, C. The use of combustion additives to improve heat transfer and reduce combustion emissions in package boilers. In: Proceedings of the Institute Energy's 2nd International Conference on Combustion and Emission Control, London, UK, 4–5 December, p.168–177, 1995. In: WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T., SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science** 26, p.1-27, 2000.

KLASS, D.L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals, 1998. In: WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T., SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science** 26, p.1-27, 2000.

KUMAR, A.; PUROHIT, P.; RANA, S.; KANDPAL, T.C.. An approach to the estimation of the value of agricultural residues used as biofuels. **Biomass and Bioenergy** 22, p.195-203, 2002.

LAUNHARDT, T.; STREHLER, A.; DUMLER-GRADL, R.; THOMA, H.; VIERLE, O. PCDD/F- and PAH-Emission from House Heating Systems. *Chemosphere* 37(9-12), p.2013-2020, 1998.

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

LAUNHARDT, T.; THOMA, H. Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels. **Chemosphere** 40, p.1149-1157, 2000.

LEDESMA *et al.*, 1998. In: TIAN, F.-J.; YU, J.-I.; MACKENZIE, L.J.; HAYASHI, J.-I.; LI, C.-Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IX. Effects of coal ash and externally loaded-Na on fuel-N conversion during the reforming of coal and biomass in steam. **Fuel** 85, p.1411–1417, 2006.

LEE, W.J.; LIAO, M.C.; TSAI, P.J.; HSIEH, L.T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. **Atmos Environ.** 36, p.781 –790, 2002.

LI, C.-Z.; TAN, L.L. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation of HCN and NH₃ during pyrolysis. **Fuel** 79(15), p.1899-1906, 2000.

LLORENTE, M.J.F.; CARRASCO, J.E.G. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. **Fuel** 84(14-15), p.1893-1900, 2005.

LLORENTE, M.J.F.; LAPLAZA, J.M.M.; CUADRADO, R.E.; GARCIA, J.E.C. Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion. **Fuel** 85, p.1157-1165, 2006.

MCKAY, G. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. **Chemical Engineering Journal** 86, p.343-368, 2002.
MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology** 83, p.37-46, 2002.

MI, H.H.; CHIANG, C.F.; LAI, C.C.; WANG, L.C.; YANG, H.H. Comparison of PAH emission from a municipal waste incinerator and mobile sources. **Aerosol Air Quality Res.** 1, p.83–90, 2001.

MILLER, R.S.; BELLAN, J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. In: HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71, p.883-900, 2004.

MILLER, J.A.; BOWMAM, C.T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, 1989. In: OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy** 30, p.973-982, 2006.

MILES, T.R.; MILES JR, T.R.; BAXTER, L.L., BRYERS, R.W.; JENKINS, B.M.; ODEN, L.L. Boiler deposits from firing biomass fuels. **Biomass Bioenergy** 10, p.125-138, 1996.

MUTHUMBI, W.; BOEVER, P.De; PIETERS, J.G.; SICILIANO, S.; D'HOOGHE, W.; VESTRAETE, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Estrogenic Compounds in Experimental Flue Gas Streams. **J. Environ. Qual.** 32, p.417–422, 2003.

NDAJI, F.E.; ELLYAT, W.A.T.; MALIK, A.A.; THOMAS, K.M. Temperature programmed combustion studies of the co-processing of coal and waste materials. **Fuel** 78, p.301-307, 1999.

OBERDÖRSTER, G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, 2001. In: HAYS, M.D; SMITH, N.D.; KINSEY, J.; DONG, Y.; KARIHER, P. Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption – GC/MS. **Aerosol Science** 34, p.1061-1084, 2003.

OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. **Biomass Bioenergy** 14(1), p.33–56, 1998.

OBERNBERGER, I. Aschen aus Biomassefeuerungen- Zusammensetzung und Verwertung. 1997. In: PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. **Fuel** 85, p.474-480, 2006.

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

OBERNBERGER, I. Physical characteristics and chemical composition of solid biomass fuels, 2003. In: OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical

properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy** 30, p.973-982, 2006.

ÖHMAN, M.; NORDIN, A.; LUNDHOLM, K. BOSTRÖM, D. Ash transformations during combustion of meat-bone meal, and RDF in a (bench-scale) fluidised bed combustor. **Energy Fuels** 17, p.1153–1159, 2003.

OTERO, M.; DÍEZ, C.; CALVO, L.F.; GARCÍA, I.; MORÁN, A. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass Bioenergy** 22, p.319-329, 2002.

PASTIRCAKOVA, K. Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. **Energy Edu Science Technol.** 13, p.97-104, 2004.

PIMENTA, *et al.* Evaluation of acute toxicity and genotoxicity of liquid products from pyrolysis of *Eucalyptus grandis* wood, 2000. In: MUTHUMBI, W.; BOEVER, P.De; PIETERS, J.G.; SICILIANO, S.; D'HOOGHE, W.; VESTRAETE, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Estrogenic Compounds in Experimental Flue Gas Streams. **J. Environ. Qual.** 32, p.417–422, 2003.

PITTS, J. N.; Atmos. Environ. 1987, 21, 2531. In: VASCONCELLOS, P.C.; ARTAXO, P.E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova** 21(4), p.385-393, 1998.

POPE, C. A. Epidemiology of fine particle air pollution and human health: Biologic mechanisms and who's at risk?, 2000. In: HAYS, M.D; SMITH, N.D.; KINSEY, J.; DONG, Y.; KARIHER, P. Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption – GC/MS. **Aerosol Science** 34, p. 1061-1084, 2003.

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

RAJESWARA, R.T.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy** 23(11), p.973-978, 1998.

RANTANEN, *et al.* Effect of fuel on the regulated, unregulated and mutagenic emissions of diesel engines, 1993. In: SIDHU, S.; GRAHAM, J.; STRIEBICH, R. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. **Chemosphere** 42, p.681-690, 2001.

RANGEL, L.P.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. Efficient use of GLP in ceramic furnaces over fixed burners. **Journal of the Institute of Energy** 73(497), 2000.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel** 75(8), p.987-998, 1996.

REED, T.; DESROSIERS, R. The Equivalence ratio: the key to understanding pyrolysis, combustion and gasification of fuels, 1979. Disponível em <http://www.woodgas.com/EquivalenceRatioDiagram.pdf>. Acesso em 17 Mai, 2007.

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, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.

ROCHA, J.D.; GÓMEZ, E.O.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B.; SEYE, O.; GONZÁLEZ, L.E.B. The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil. World Renewable Energy Congress VII (WREC), 2002.

ROSS, B.J.; NAIKWADI, K.P.; KARASEK, F.W. Effect of temperature, carrier gas and precursor structure on PCDD and PCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash. *Chemosphere* 19(1-6), p.291-298, 1989.

SAKAWA, M.; SAKURAI, Y.; HARA, Y. Influence of coal characteristics on CO₂, gasification, 1982. In: FRYDA, L.; PANOPOULOS, K.; VOURLIOTIS, P.; PAVLIDOU, E.; KAKARAS, E. Experimental investigations of fluidised bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse. **Fuel** 85, p.1685-1699, 2006.

SANDER, M-L.; ANDRÉN, O. Ash from cereal and rape straw used for heat production: limiting effect and contents of plant nutrients and heavy metals. **Water Air Soil Pollut.** 93, p.93-108, 1997.

SCHATOWITZ *et al.* Dioxin emissions from wood combustion, 1994. In: BLUMENSTOCK, M.; ZIMMERMANN, R.; SCHRAMM, K.-W.; KETTRUP, A. Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. **Chemosphere** 40, p.987-993, 2000.

SEMA - Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Governo do Paraná. Resolução n° 041/02. Padrões de Emissão Atmosférica para Fontes Estacionárias, 2002.

SIMONEIT, B.R.T.; ROGGE, W.F.; LANG, Q.; JAFFE, R. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). **Chemosphere** 2, p.107-122, 2001.

SROKA, A.; KAMINSKI, W.; BOHDZIEWICZ, J. Biological treatment of meat industry wastewater. **Desalination** 162, p.85-91, 2004.

STENGSEN, M.; JENSEN, A.; DAM-JOHANSEN, K.; GRONLI. Experimental investigation and kinetic modeling of biomass pyrolysis. In: Proceedings of the Second Olle Lindström Symposium. In: HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, J.C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71, p.883-900, 2004.

STIEGLITZ, L.; VOGG, H. Chemosphere 16, p.1917, 1987. In: CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. **Applied Energy** 60, p.101-114, 1998.

STIEGLITZ, L.; ZWICK, G.; BECK, J.; ROTH, W.; VOGG, H. Chemosphere 18, p.1216, 1989. In: CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. **Applied Energy** 60, p.101-114, 1998.

The *Danish EPA* Guidelines for Air Emission Regulation N. 1/2002. Limitation of air pollution from installations, 2002.

TAN, L.L.; LI, C-Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis. **Fuel** 79, p.1883-1889, 2000.

TEGGERS, H.; JÜNTGEN, H. Stand der Kohlevergasung zur Erzeugung von Brenngas und Synthesegas, 1984. In: JOSÉ, H.J. Zur Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid. Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät – Fachbereich 1 – der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, 03.Juli 1989.

TIAN, F-J.; YU, J-I.; MCKENZIE, L.J.; HAYASHI, J-I.; CHIBA, T.; LI, C-Z. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam. **Fuel** 84, p.371-376, 2005.

TILLMAN, D.A. Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences. **Biomass Bioenergy** 19, p.365-384, 2000.

TSAI, P.J.; SHIEH, H.Y.; HSIEH, L.T.; LEE, W.J. The fate of PAH in the carbon black manufacturing process. **Atmos. Environ.** 35, p.3495–3501, 2001.

UHDE – A Company of ThyssenKrupp Technologies. Shell Gasification Process. Disponível em http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/Oil_Gas_Refinery/Shell_Gasification_Process.pdf. Acesso em Abr, 2007.

US EPA – Environmental Protection Agency. Hazardous Waste Incineration Measurement Guidance Manual. Volume III of the Hazardous Waste Incineration Guidance Series. Washington, DC: Technology Transfer. EPA/625/6-89/021, 1989.

US EPA – Environmental Protection Agency. Interim procedures for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 update. Washington, DC: Risk Assessment Forum. EPA/625/3-89/016, 1989.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Technology Transfer Network Emission Measurement Center – EMC. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/emc>. Acesso em Mar, 2006.

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. Editors. Handbook of biomass combustion and co-firing, 2002. In: OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy** 30, p.973-982, 2006.

VDI 3499. Blatt 2 - Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF); Filter/Kühler-Methode; Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Germany, 1993.

VENKATARAKAN, C.; THOMAS, S.; KULKARNI, P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons – gas/particle partitioning to urban aerosols. **J. Aerosol Sci.** 30, p.759-770, 1999.

VOGG, H.; STIEGLITZ, L. Chemosphere 15, p.1373, 1986. In: CHAGGER, H.K.; KENDALL, A.; MCDONALD, A.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. **Applied Energy** 60, p.101-114, 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.** 36, p.3420-3425, 2002.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R.W. Combustion – Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollution Formation. Ed. Springer, 2nd Edition, Germany, 1999.

WERTHER, J.; OGADA, T. Sewage sludge combustion. **Progress in Energy and Combustion Science** 25, p. 55-116, 1999.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T., SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science** 26, p.1-27, 2000.

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.

WHO – World Health Organisation. Update and revision of WHO air quality guidelines for Europe, Report online. Disponível em <http://www.who.nl/index1.htm>. Acesso em Fev, 2007.

XIE, Z.; FENG, J.; ZHAO, W.; XIE, K-C.; PRATT, K.C.; LI, C-Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals. *Fuel* 80, p.2131-2138, 2001.

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

YANG, Y.B.; RYU, C.; KHOR, A. YATES, N.E.; SHARIFI, V.N.; SWITHENBANK, J. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach – identification of the controlling factors. *Fuel* 84, p. 2116-2130, 2005.

YASUDA, K.; TAKAHASHI, M. The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal solid waste incinerators during the combustion cycle. *Journal of Air and Waste Management* 48, p.441-447, 1998.