



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO  
FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**

**ELAINE VIRMOND**

Florianópolis  
2011

CETD  
UPSC  
PENON  
364

Req. 97449384-3

SC001186311  
295041

974493843

**ELAINE VIRMOND**



**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS  
COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**

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

Orientador: Humberto Jorge José

Co-orientadora: Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-orientador: Paul Stephen Fennell

Florianópolis  
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

V819u Virmond, Elaine

Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia [tese]/ Elaine Virmond ; orientador, Humberto Jorge José. - Florianópolis, 2011.

265 p.: ils., grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Inclui bibliografia

1. Engenharia química. 2. Biomassa. 3. Pirolise. 4. Combustão. 5. Energia - Fontes alternativas. 5. Gaseificação. I. Jose, Humberto Jorge. II. Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

**Utilização de Resíduos Agroindustriais como Fonte  
Alternativa de Energia**

Por

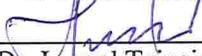
**Elaine Virmond**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Humberto Jorge José  
**orientador**

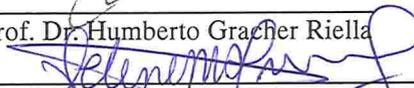
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paul Stephen Fennell  
**co-orientador**

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
**co-orientadora**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Manoel Fernandes Martins Nogueira

  
\_\_\_\_\_  
Dr.ª Waldir Antonio Bizzo

**Florianópolis, 09 de junho de 2011**





## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Ata da 100ª Sessão de Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, sendo candidata a Engenheira de Alimentos Elaine Virmond. O trabalho tem como título "Utilização de Resíduos Agroindustriais como Fonte Alternativa de Energia", tendo como orientador o Prof. Dr. Humberto Jorge José e co-orientadores: Prof.ª, Dr.ª, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira e Prof. Dr. Paul Stephen Fennell. A Banca Examinadora instituída pela Portaria nº 021/POSENQ/2011 é composta pelos seguintes membros:

#### PRESIDENTE

Prof. Dr. Humberto Jorge José, orientador, EQA

#### MEMBROS TITULARES

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, membro interno, EQA

Prof.ª, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, membro interno, EQA

Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior, membro externo, UFSC

Prof. Dr. Manoel Fernandes Martins Nogueira, membro externo, UFPA

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo, membro externo, UNICAMP

Universidade Federal de Santa Catarina  
 Centro Tecnológico  
 Programa de Pós-Graduação em  
 Engenharia Química  
 LIC. EDE VILSON SILVA

A sessão pública de defesa, realizada no dia 09/06/2011, às 14:00 horas, no Auditório da Engenharia Química, foi aberta pelo Presidente da sessão, que após cumprimentar os presentes, apresentou a Banca Examinadora. Após uma breve explanação sobre as normas da UFSC e do POSEQ que regulam as defesas públicas, passou a palavra a candidata para que esta, em 50 minutos, apresentasse seu trabalho. Após a apresentação da candidata, ela foi argüida pelos integrantes da Banca Examinadora. Finalmente foi dada a oportunidade aos presentes para apresentarem perguntas a candidata.

A Banca Examinadora, reunida em caráter sigiloso, emitiu o seguinte parecer:

- Aprovado
- Aprovado com alterações, desde que a tese seja corrigida e entregue no prazo de até sessenta dias, nos termos sugeridos pela banca examinadora e registrados em ata
- Reprovado

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada às 17:45 horas, desta sendo lavrada a presente ata, que uma vez aprovada, é assinada por todos os membros da Banca Examinadora e pela candidata.

Florianópolis, 09 de junho de 2011.

Assinaturas:

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

(presidente da banca)

(membro interno)

(membro interno)

(membro externo)

(membro externo)

(membro externo)

(candidata)



*A Deus, pela vida, por todas as  
oportunidades e desafios, e por estar  
sempre presente me iluminando e me  
guiando.*

*Aos meus pais e à minha irmã, pelo  
carinho, pelo incentivo e pelo apoio em  
todos os momentos.*

*Ao Ricardo, por seu amor, sua amizade,  
sua dedicação e por todos os momentos  
de verdadeira felicidade.*

*Aos familiares e amigos pela presença,  
pelo apoio e pelo compartilhamento de  
tantas alegrias.*



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido o âmbito do projeto BIOMFAE-NER, financiado parcialmente pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) (referência nº 3167/06, código nº 01.06.0948.00) e pela empresa “Albrecht Equipamentos Industriais Ltda”, em uma parceria com a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A autora agradece à UFSC, na figura do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), pela formação em nível de graduação, mestrado e doutorado; à empresa “Albrecht Equipamentos Industriais Ltda” pela oportunidade de realização e de publicação deste trabalho; à FINEP; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da bolsa de estudos para a realização do doutorado (processo nº 142788/2007-4); à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento do estágio de doutorado por meio do “Programa de Doutorado no Brasil com Estágio no Exterior” (PDEE/CAPES, processo BEX: 0025/10-0); ao grupo de pesquisa *Combustion, Gasification and CO<sub>2</sub> Capture* do Departamento de Engenharia Química e Tecnologia Química do *Imperial College London*, Reino Unido, pela oportunidade de realização do estágio e de parte deste trabalho; à Embrapa Agroenergia pela oportunidade de finalização do doutorado; e à banca examinadora pela colaboração na correção deste trabalho.

Agradecimentos especiais: ao orientador deste trabalho, Professor Humberto Jorge José, e à co-orientadora, Professora Regina F.P.M. Moreira por todo aprendizado, apoio, dedicação, amizade e incentivo para a superação de desafios e para o crescimento pessoal e profissional; aos integrantes da equipe do projeto BIOMFAENER, Sr. Eng. Waldir Albrecht, Eng. Christine Albrecht Althoff, Eng. Celso Kupsch Junior, Biol. Luciano Mangeronio de Freitas, Qmc. Graziela da Silva Costa; Adm. Devanir Fröhlich; Sr. Luiz Chiarini; MSc. Robson Leandro Schacker, Dr. Denise Moritz, Maurício de Souza e Mauricio Pratzel Ellwanger; aos queridos amigos do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), sempre presentes e dando apoio; ao Sr. Edevilson Silva, secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; ao co-orientador, Dr. Paul Stephen Fennell e aos colegas do *Imperial College London*, Dr. Nicholas Florin, Dr. Nigel Patterson, Yatika Somrang, Matthew Boot-Handford e Dean Charles.



## RESUMO

O objetivo desta tese foi determinar as propriedades termoquímicas de resíduos agroindustriais selecionados (serragem de madeira, lodos resultantes do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e misturas desses com serragem de madeira em diferentes proporções mássicas, resíduos da indústria de suco de maçã e de suco de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, caroço de açaí, casca de castanha-de-caju e casca de arroz) e avaliar a composição das emissões atmosféricas originadas de um combustor ciclônico piloto (*Drako, Albrecht*) durante a combustão de uma mistura de lodo resultante do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3). Como etapa complementar, avaliar o potencial de gaseificação de casca de arroz. As biomassas foram caracterizadas como combustíveis sólidos, incluindo-se entre as propriedades determinadas: composição imediata e elementar, conteúdo energético, comportamento térmico, composição e fusibilidade das cinzas. O poder calorífico inferior das biomassas variou entre  $14,31 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e  $29,14 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , em base livre de umidade e cinzas (l.u.c.), todas apresentando alto teor de matéria volátil, entre 70,57% e 85,36% (l.u.c.), o que favorece sua conversão termoquímica. A tendência à formação de depósitos e incrustação das cinzas foi avaliada com base na composição das cinzas e em correlações teóricas apresentadas na literatura. As emissões de  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX, dado como carbono orgânico total, COT), PAH e PCDD/PCDF foram medidas durante os ensaios realizados com a mistura LFPS1:3, relacionadas às propriedades da biomassa e às condições de operação do combustor ciclônico piloto e, finalmente, comparadas aos limites de emissão impostos por legislações nacionais e internacionais. O processo de combustão foi bem controlado, as concentrações de  $\text{NO}_x$  foram reduzidas por meio da operação com recirculação dos gases de exaustão, e todas as emissões medidas foram menores que os limites de emissão considerados. Como etapa complementar, o potencial de gaseificação de casca de arroz foi verificado por meio da avaliação dos efeitos das condições de pirólise na formação do resíduo sólido carbonoso, na sua estrutura, composição e reatividade em ar sintético e em  $\text{CO}_2$ .

**Palavras-chave:** Biomassa; fonte alternativa de energia; combustão; pirólise; gaseificação.



## ABSTRACT

The main objective of this thesis was to determine the thermochemical properties of selected agroindustrial residues (wood sawdust, biosolids originating from the wastewater treatment process of a meat industry and mixtures of these with sawdust in different mass ratios, residues from apple and orange juice industries, sugarcane bagasse, açai kernels (*Euterpe oleracea*), cashew nut husk (*Anacardium occidentale L.*) and rice husk) and to evaluate the composition of the atmospheric emissions originating from a pilot scale cyclone combustor (*Drako, Albrecht*) during the combustion of a mixture of biosolids originating from the wastewater treatment process of a meat industry and sawdust in a mass ratio of 1:3 (LFPS1:3). As a complementary step, the gasification potential of rice husk was evaluated. The biomasses were characterised as solid fuels and an evaluation of their properties, including proximate and ultimate composition, energy content, thermal behaviour, composition and fusibility of the ashes was performed. The lower heating value of the biomasses ranged from 14.31 MJ.kg<sup>-1</sup> to 29.14 MJ.kg<sup>-1</sup>, on a dry and ash free basis (daf), all presenting high volatile matter content, varying between 70.57 wt% and 85.36 wt% (daf), what improves the thermochemical conversion of the solids. The fouling and slagging tendency of the ashes was predicted based on the fuel ash composition and ash fusibility correlations proposed in the literature. The emissions of CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, benzene, toluene, ethyl-benzene and xylenes (BTEX, given as total organic carbon, TOC), PAH and PCDD/PCDF were measured during the combustion tests performed with the mixture LFPS1:3, afterwards related to the biomass properties and to the operating conditions of the pilot plant and, finally, compared to the guideline limits established by Brazilian and international legislations. The combustion process was well controlled, the emissions of NO<sub>x</sub> were reduced through operation with flue gas recirculation, and all the concentrations measured remaining below the emission limits considered. A complementary part of this study aimed to assess the gasification potential of rice husk through the evaluation of the effects of the pyrolysis step on char formation, structure, composition and reactivity in synthetic air and in CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Biomass; alternative energy sources; combustion; pyrolysis; gasification.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>35</b>
<b>1.1 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>38</b>
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	<b>40</b>
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>41</b>
<b>2.1 PROPRIEDADES DA BIOMASSA</b> .....	<b>41</b>
2.1.1 COMPONENTES ORGÂNICOS.....	42
2.1.2 COMPONENTES INORGÂNICOS.....	43
2.1.2.1 Composição e propriedades das cinzas.....	45
<b>2.2 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA</b> .....	<b>47</b>
2.2.1 PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	52
2.2.2 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.....	54
2.2.2.1 Reatividade do resíduo sólido da pirólise e potencial de gaseificação.....	58
2.2.3 COMBUSTÃO DE BIOMASSA.....	60
2.2.3.1 Emissões da combustão.....	64
2.2.3.1.1 Gases de combustão.....	64
2.2.3.1.2 BTEX.....	67
2.2.3.1.3 PAH.....	68
2.2.3.1.4 PCDD/PCDF.....	71
2.2.3.1.5 Material particulado e metais.....	75
2.2.3.1.6 Caracterização das emissões da combustão de biomassa	76
2.2.3.1.7 Legislação aplicada à emissão de poluentes atmosféricos da combustão de biomassa em fontes fixas.....	77
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>81</b>
<b>3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS</b> .....	<b>81</b>
3.1.1 BIOMASSAS SELECIONADAS.....	82
3.1.2 ANÁLISE IMEDIATA.....	83
3.1.3 ANÁLISE ELEMENTAR.....	83
3.1.4 PODER CALORÍFICO.....	84
3.1.5 TERMOGRAVIMETRIA.....	84
3.1.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E FUSIBILIDADE DAS CINZAS.....	85

<b>3.2 COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS E CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES</b>	<b>85</b>
3.2.1 COMBUSTOR CICLÔNICO PILOTO	86
3.2.2 ENSAIOS DE COMBUSTÃO	90
3.2.3 COLETA E ANÁLISE DAS EMISSÕES	97
3.2.3.1 Metodologias implementadas para coleta e análise das emissões	97
3.2.3.1.1 Emissões de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , CO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub>	98
3.2.3.1.2 Emissões de BTEX	98
3.2.3.1.2.1 Coleta	98
3.2.3.1.2.2 Análise	99
3.2.3.1.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF	100
3.2.3.1.3.1 Coleta	100
3.2.3.1.3.2 Análise	100
3.2.3.2 Validação das metodologias de coleta e análise das emissões	101
3.2.3.2.1 Emissões de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , material particulado total e densidade colorimétrica	103
3.2.3.2.2 Emissões de BTEX	103
3.2.3.2.2.1 Coleta e análise de BTEX com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC	103
3.2.3.2.2.2 Coleta de BTEX com sistema CIPA	105
3.2.3.2.2.3 Análise de uma das amostras de BTEX coletadas com sistema CIPA – metodologia adaptada por LEMA/UFSC	105
3.2.3.2.2.4 Análise de duas das amostras de BTEX coletadas com sistema CIPA – metodologia certificada	106
3.2.3.2.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF	108
3.2.3.2.3.1 Coleta e análise de PAH e PCDD/PCDF com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC	108
3.2.3.2.3.2 Coleta de PAH e PCDD/PCDF com sistema CIPA	109
3.2.3.2.3.3 Análise de uma das amostras de PAH e PCDD/PCDF coletadas com sistema CIPA – metodologia adaptada por LEMA/UFSC	110
3.2.3.2.3.4 Análise de duas das amostras de PAH e PCDD/PCDF coletadas com sistema CIPA – metodologia certificada	112
<b>3.3 PIRÓLISE E POTENCIAL DE GASEIFICAÇÃO DE CASCA DE ARROZ</b>	<b>113</b>
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	114
3.3.1.1 Preparo das amostras	114
3.3.1.2 Elementos-traço	115
3.3.2 PIRÓLISE DA BIOMASSA	116
3.3.2.1 Pirólise no reator tubular horizontal	117
3.3.2.1.1 Configuração do reator tubular horizontal	117

3.3.2.1.2	Condições de pirólise .....	118
3.3.2.2	Pirólise no <i>hot-rod reactor</i> .....	119
3.3.2.2.1	Configuração do <i>hot-rod reactor</i> .....	119
3.3.2.2.2	Condições de pirólise .....	121
3.3.2.2.3	Recuperação dos produtos da pirólise .....	122
3.3.2.2.3.1	Recuperação do alcatrão .....	122
3.3.2.2.3.2	Recuperação do resíduo sólido carbonoso .....	122
3.3.2.2.4	Caracterização do produto gasoso da pirólise .....	123
3.3.3	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO CARBONOSO DA PIRÓLISE ..	124
3.3.3.1	Análise imediata e análise elementar .....	124
3.3.3.2	Reatividade do resíduo sólido carbonoso em ar sintético .....	124
3.3.3.3	Reatividade do resíduo sólido carbonoso em CO <sub>2</sub> .....	126
3.3.3.4	Estrutura .....	128
3.3.3.5	Elementos-traço .....	128
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>129</b>
<b>4.1</b>	<b>PROPRIEDADES DAS BIOMASSAS .....</b>	<b>129</b>
4.1.1	ANÁLISE IMEDIATA, ANÁLISE ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO .....	129
4.1.2	TERMOGRAVIMETRIA .....	135
4.1.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E FUSIBILIDADE DAS CINZAS .....	146
<b>4.2</b>	<b>COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS E CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES .....</b>	<b>150</b>
4.2.1	DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS INICIAIS DE OPERAÇÃO DO COMBUSTOR CICLÔNICO PILOTO .....	150
4.2.2	ENSAIOS DE COMBUSTÃO .....	151
4.2.2.1	Configuração horizontal H .....	152
4.2.2.1.1	Emissões de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , CO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> .....	157
4.2.2.1.2	Emissões de BTEX .....	164
4.2.2.1.3	Emissões de PAH e PCDD/PCDF .....	166
4.2.2.2	Configuração vertical V .....	166
4.2.2.2.1	Emissões de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , CO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> .....	169
4.2.2.2.2	Emissões de BTEX .....	172
4.2.2.2.3	Emissões de PAH e PCDD/PCDF .....	174
4.2.2.3	Certificação do combustor ciclônico piloto – configuração vertical V .....	174
4.2.2.3.1	Emissões de BTEX .....	184
4.2.2.3.1.1	Coleta e análise de BTEX com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC .....	184
4.2.2.3.1.2	Coleta de BTEX com sistema CIPA e análise com metodologia adaptada por LEMA/UFSC .....	187

4.2.2.3.2 Emissões de PAH e PCDD/PCDF .....	189
4.2.2.3.2.1 Coleta e análise de PAH e PCDD/PCDF com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC .....	189
4.2.2.3.2.2 Coleta de PAH e PCDD/PCDF com sistema CIPA e análises por LEMA/UFSC .....	194
4.2.2.3.3 Validação das metodologias de coleta e análise das emissões .....	196
4.2.2.3.3.1 BTEX .....	198
4.2.2.3.3.2 PAH .....	201
4.2.2.3.3.3 PCDD/PCDF .....	205
<b>4.3 PIRÓLISE E POTENCIAL DE GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS SELECIONADAS .....</b>	<b>209</b>
4.3.1 PROPRIEDADES DA BIOMASSA .....	209
4.3.2 PIRÓLISE .....	214
4.3.2.1 Pirólise no reator tubular horizontal .....	214
4.3.2.2 Pirólise realizada no <i>hot-rod reactor</i> .....	215
4.3.3 PROPRIEDADES DO RESÍDUO SÓLIDO DA PIRÓLISE .....	218
4.3.3.1 Composição imediata e elemental .....	218
4.3.3.2 Reatividade do resíduo sólido da pirólise em ar sintético .....	220
4.3.3.2.1 Resíduo sólido da pirólise realizada no reator tubular horizontal .....	220
4.3.3.2.2 Resíduo sólido da pirólise realizada no <i>hot-rod reactor</i> .....	222
4.3.3.3 Reatividade do resíduo sólido da pirólise em CO <sub>2</sub> .....	224
4.3.3.4 Elementos-traço .....	230
4.3.3.5 Estrutura .....	231
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>237</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>239</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>241</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de conversão de biomassa .....	48
Figura 2: Principais tipos de reatores utilizados em processos de conversão termoquímica de biomassa.....	49
Figura 3: Razão de equivalência e diagrama ar/combustível para biomassa. ....	50
Figura 4: Etapas controladoras dos processos de conversão de combustíveis sólidos.....	51
Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de combustão de biomassa .....	61
Figura 6: Estrutura química do benzo[ <i>a</i> ]pireno .....	69
Figura 7: Estrutura química de PCDD (à esquerda) e de PCDF (à direita).....	72
Figura 8: Rotas de formação de PAH e PCDD/PCDF. Fonte: Chagger e colaboradores (1998) modificado. ....	74
Figura 9: Esquema ilustrativo do combustor ciclônico piloto horizontal (H). 1: Alimentação; 2: Ventilador de ar primário; 3: Queimador a óleo; 4: Ventilador de ar secundário; 5: Ventilador de recirculação dos gases de exaustão; 6: Corrente de recirculação dos gases de exaustão; 7: Câmara de combustão ciclônica horizontal; 8: Ciclone separador de cinzas; 9: Aparato para remoção das cinzas; 10: Exaustão; 11: Ponto de coleta das emissões, p1; 12: Resfriador de gases; 13: Exaustor; 14: Chaminé e ponto de coleta das emissões, p2; A, B e C: Pontos de medição de temperatura.....	87
Figura 10: Esquema ilustrativo do combustor ciclônico piloto vertical (V). 1: Alimentação; 2: Ventilador de ar primário frio; 3: Ventilador de ar secundário frio; 4: Queimador a óleo; 5: Corrente de ar secundário preaquecido; 6: Válvula de mistura de ar secundário preaquecido e corrente de recirculação; 7: Ventilador de recirculação dos gases de exaustão; 8: Câmara de combustão ciclônica vertical; 9: Exaustão; 10: Aparato para remoção das cinzas; 11: Ponto de coleta das emissões, p1; 12: Resfriador de gases; 13: Exaustor; 14: Chaminé e ponto de coleta das emissões, p2; A, B e C: Pontos de medição de temperatura. ....	88
Figura 11: Painel de controle da configuração vertical V da planta piloto .....	94
Figura 12: Esquema ilustrativo do sistema CIPA utilizado pelo LANAT/SENAI-SC para a coleta de BTEX, PAH e PCDD/PCDF durante os ensaios de combustão de LFPS1:3 para fins de comparação e validação dos resultados obtidos com aplicação da metodologia de coleta adaptada pelo LEMA/UFSC.....	107
Figura 13: Esquema do reator tubular horizontal. 1: Cilindro de gás a alta pressão (<200 bar); 2: Controlador de vazão; 3: Rotâmetro; 4: Tubo de quartzo e suporte de amostra; 5: Tubo de cerâmica; 6: Reator tubular horizontal; 7: Condensador de alcatrão; 8: Exaustão. ....	117
Figura 14: Perfis de temperatura no centro do reator tubular horizontal a 350 °C, 500 °C, 700 °C, 850 °C.....	118

Figura 15: Esquema ilustrativo do <i>hot-rod reactor</i> : 1: Cilindros de gases; 2: Válvulas; 3: Controladores mássicos de vazão; 4: Forno; 5: Reator; 6: Condensador de alcatrão; 7: Banho de nitrogênio líquido; 8: Rotâmetros; 9: Analisador de gases; 10: Exaustão. ....	120
Figura 16: Perfil termogravimétrico de SM em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	136
Figura 17: Perfil termogravimétrico de LFP2006 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	137
Figura 18: Perfil termogravimétrico de LFP160409 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	138
Figura 19: Perfil termogravimétrico de LFP082009 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	139
Figura 20: Perfil termogravimétrico de LFPS3:1 em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	139
Figura 21: Perfil termogravimétrico de LFPS1:9 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	140
Figura 22: Perfil termogravimétrico de LFPS1:3 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	140
Figura 23: Perfil termogravimétrico de BM em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	141
Figura 24: Perfil termogravimétrico de BCA em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	142
Figura 25: Perfil termogravimétrico de CA em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	142
Figura 26: Perfil termogravimétrico de CL em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	143
Figura 27: Perfil termogravimétrico de CC em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	143
Figura 28: Perfil termogravimétrico de CAZ1 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min <sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	144
Figura 29: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM1Hp1. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, ....	

respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	153
Figura 30: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM2Hp1REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	153
Figura 31: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM3Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	154
Figura 32: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de BM1Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	154
Figura 33: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de LFP1Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	155
Figura 34: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.....	156
Figura 35: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de SM1Hp1.....	160
Figura 36: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de SM2Hp1REC.....	160
Figura 37: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de SM3Hp1+p2REC.....	161
Figura 38: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de BM1Hp1+p2REC.....	161
Figura 39: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão LFP1Hp1+p2REC.....	162
Figura 40: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão LFP2Hp1REC.....	163
Figura 41: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão LFP2Hp2REC.....	163
Figura 42: Cromatograma de ions totais obtido na análise de BTEX.....	164
Figura 43: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM1Vp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.....	167
Figura 44: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM2Vp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.....	167

Figura 45: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de LFPIVp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor. ....	168
Figura 46: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de SM1Vp1. ....	171
Figura 47: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de SM2Vp1. ....	171
Figura 48: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFP1Vp1. ....	172
Figura 49: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS1Vp1 e LFPS1Vp2. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor. ....	175
Figura 50: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS2Vp1 e LFPS2Vp2. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor. ....	175
Figura 51: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS3Vp1, LFPS3Vp2 e LFPS4Vp2REC. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor. ....	176
Figura 52: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS5Vp1IREC e LFPS5Vp2REC. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor. ....	177
Figura 53: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS1Vp1. ....	179
Figura 54: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS2Vp1. ....	179
Figura 55: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS3Vp1 (à esquerda da linha vertical em destaque) e LFPS4Vp1IREC (à direita da linha vertical em destaque). ....	180
Figura 56: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS1Vp2. ....	181
Figura 57: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS2Vp2. ....	182
Figura 58: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS3Vp2 (à esquerda da linha vertical em destaque) e LFPS4Vp2REC (à direita da linha vertical em destaque). ....	182
Figura 59: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS5Vp1IREC. ....	183
Figura 60: Emissões de CO, SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> em O <sub>2ref</sub> =7% durante o ensaio de combustão de LFPS5Vp2REC. ....	184

Figura 61: Rendimento em produtos em função da temperatura para a pirólise de CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal: temperaturas de pirólise de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, atmosfera de N <sub>2</sub> e pressão atmosférica.....	214
Figura 62: Distribuição de produtos da pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no <i>hot-rod reactor</i> : temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	216
Figura 63: Conversão ( <i>X</i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com ar sintético a 500 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N <sub>2</sub> de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão atmosférica.....	220
Figura 64: Variação da reatividade ( <i>r</i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em ar sintético a 500 °C em função da conversão ( <i>X</i> ). Pirólise realizada no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N <sub>2</sub> de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão atmosférica.....	221
Figura 65: Conversão ( <i>X</i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com ar sintético a 500 °C. Pirólise realizada no <i>hot-rod reactor</i> na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	223
Figura 66: Variação da reatividade ( <i>r</i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em ar sintético a 500 °C em função da conversão. Pirólise realizada no <i>hot-rod reactor</i> na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	223
Figura 67: Conversão ( <i>X<sub>c</sub></i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> a 837 °C. Pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no TGA em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s. ....	225
Figura 68: Reatividade ( <i>r<sub>c</sub></i> ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 na gaseificação com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> a 837 °C em função da conversão de carbono ( <i>X<sub>c</sub></i> ). Pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no TGA em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s. ....	225
Figura 69: Perfil termogravimétrico da pirólise de CAZ1 em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , a 850 °C e tempo de residência de 900 s seguida da gaseificação do resíduo sólido carbonoso com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C.....	226
Figura 70: Conversão ( <i>X<sub>c</sub></i> ) do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 em função do tempo de reação com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C. Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s.....	227
Figura 71: Reatividade ( <i>r<sub>c</sub></i> ) do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C em função da conversão de carbono ( <i>X<sub>c</sub></i> ). Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s.....	228

Figura 72: Gráfico de Arrhenius para a gaseificação do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 com CO <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C. Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em N <sub>2</sub> a 100 mL.min <sup>-1</sup> , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s. ....	229
Figura 73: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no reator tubular horizontal na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s em N <sub>2</sub> e pressão atmosférica. ....	232
Figura 74: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no <i>hot-rod reactor</i> na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s em He e pressão de 2,2 bar. ....	232
Figura 75: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no reator tubular horizontal na temperatura de 850 °C, tempo de residência de 900 s em N <sub>2</sub> e pressão atmosférica. ....	233

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de operação aplicados ao processo de pirólise. ....	52
Tabela 2: Fatores de toxicidade equivalente de PAH em relação ao benzo[a]pireno. ....	70
Tabela 3: Fatores de toxicidade equivalente (TEF) para PCDD/PCDF. ....	72
Tabela 4: Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a $O_{2ref}=7\%$ . ....	79
Tabela 5: Potência térmica nominal do combustor ciclônico piloto para cada biomassa submetida à combustão. ....	91
Tabela 6: Identificação dos ensaios de combustão realizados no combustor ciclônico piloto. ....	92
Tabela 7: Condições de operação praticadas durante os ensaios de combustão. ....	95
Tabela 8: Condições aplicadas aos ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2. ....	116
Tabela 9: Parâmetros de operação aplicados à análise cromatográfica do produto gasoso da pirólise de CAZ1 no <i>hot-rod reactor</i> . ....	123
Tabela 10: Propriedades das biomassas agroindustriais investigadas: análises imediata, elementar e poder calorífico. ....	130
Tabela 11: Comparação das propriedades das biomassas em base comum de 1000 MJ. ....	131
Tabela 12: Parâmetros retirados dos perfis termogravimétricos dos resíduos agroindustriais estudados. ....	145
Tabela 13: Propriedades das biomassas agroindustriais investigadas: composição das cinzas, temperatura de fusibilidade das cinzas e índices de fusibilidade das cinzas. ....	147
Tabela 14: Emissões de $O_2$ e $CO_2$ medidas e de $C_xH_y$ , CO, $NO_x$ e $SO_2$ corrigidas para $O_{2ref}=7\%$ : ensaios de combustão realizados na configuração horizontal H do combustor ciclônico piloto. ....	158
Tabela 15: Concentrações de BTEX medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração horizontal H do combustor ciclônico piloto expressas como COT em $O_{2ref}=7\%$ . ....	165
Tabela 16: Emissões de $O_2$ e $CO_2$ medidas e de $C_xH_y$ , CO, $NO_x$ e $SO_2$ corrigidas para $O_{2ref}=7\%$ : ensaios de combustão realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto. ....	170
Tabela 17: Concentrações de BTEX medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto expressas como COT em $O_{2ref}=7\%$ . ....	173
Tabela 18: Emissões de $O_2$ e $CO_2$ medidas e de $C_xH_y$ , CO, $NO_x$ e $SO_2$ corrigidas para $O_{2ref}=7\%$ : ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3). ....	178
Tabela 19: Concentrações de BTEX durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3) expressas como COT em $O_{2ref}=7\%$ . ....	186

Tabela 20: Concentrações de BTEX durante a combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) expressas como COT em $O_{2ref}=7\%$ .....	188
Tabela 21: Concentração de PAH na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2. ....	190
Tabela 22: Concentração de PAH na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2. ....	191
Tabela 23: Concentração de PAH na amostra 3 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2. ....	192
Tabela 24: Concentração de PAH durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 (amostras 1 e 2) e LFPS3Vp2 (amostra 3) expressas como TEF em $O_{2ref}=7\%$ . ....	193
Tabela 25: Concentração de PAH na amostra 3 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2. ....	195
Tabela 26: Caracterização das emissões do combustor ciclônico piloto durante os ensaios de combustão LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, sem recirculação dos gases de exaustão. ....	196
Tabela 27: Caracterização das emissões do combustor ciclônico piloto durante o ensaio de combustão LFPS4Vp2REC, com recirculação dos gases de exaustão. ....	197
Tabela 28: Caracterização dos gases de exaustão do combustor ciclônico piloto durante o ensaio de combustão LFPS5Vp2REC, com recirculação dos gases de exaustão. ....	197
Tabela 29: Concentração de BTEX nas amostras coletadas durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2 expressa como COT em $O_{2ref}=7\%$ . ....	199
Tabela 30: Concentração de PAH na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2. ....	202
Tabela 31: Concentração de PAH na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2. ....	203
Tabela 32: Concentração de PAH nas amostras coletadas durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 expressa como TEF em $O_{2ref}=7\%$ . ....	204
Tabela 33: Concentração de PCDD/PCDF na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 e expressa como TEF. ....	206

Tabela 34: Concentração de PCDD/PCDF na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2 e expressa como TEF. ....	207
Tabela 35: Concentração de PCDD/PCDF nas amostras coletadas durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira, LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, e expressa como TEF a $O_{2ref}=7\%$ .....	208
Tabela 36: Propriedades das amostras de casca de arroz do Brasil (CAZ1) e da Tailândia (CAZ2).....	210
Tabela 37: Elementos-traço nas amostras brutas de CAZ1 e CAZ2. Método de digestão em sistema aberto. ....	211
Tabela 38: Elementos-traço nas amostras brutas de CAZ1 e CAZ2. Método de digestão em sistema fechado.....	212
Tabela 39: Elementos-traço nas cinzas de CAZ1. Método de digestão em sistema fechado.....	213
Tabela 40: Fração gasosa produzida durante os ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizados no <i>hot-rod reactor</i> : temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	217
Tabela 41: Composição imediata e elementar dos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N <sub>2</sub> de 0,1 m.s <sup>-1</sup> , pressão atmosférica; e no <i>hot-rod reactor</i> na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	219
Tabela 42: Elementos-traço nos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 realizadas no reator tubular horizontal na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N <sub>2</sub> de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão atmosférica. ....	230
Tabela 43: Elementos-traço nos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 realizadas no <i>hot-rod reactor</i> na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar. ....	231
Tabela 44: Composição elementar qualitativa obtida por EDX para os resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal nas temperaturas de 500 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N <sub>2</sub> de 0,1 m.s <sup>-1</sup> e pressão atmosférica.....	234

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the success of any business and for the protection of the interests of all parties involved. The document then goes on to describe the various methods and techniques used to collect and analyze data, highlighting the need for consistency and reliability in the information gathered.

The second part of the document focuses on the analysis of the collected data. It discusses the various statistical methods and techniques used to interpret the results, and how these can be used to identify trends and patterns in the data. The document also discusses the importance of comparing the results of the analysis with the expected outcomes, and how this can be used to evaluate the effectiveness of the various methods and techniques used.

The third part of the document discusses the implications of the findings of the analysis. It discusses the various factors that can influence the results, and how these can be used to make informed decisions about the future of the business. The document also discusses the importance of communicating the results of the analysis to the relevant stakeholders, and how this can be used to improve the overall performance of the business.

The final part of the document discusses the conclusions of the study. It summarizes the key findings of the analysis, and discusses the implications of these findings for the future of the business. The document also discusses the limitations of the study, and how these can be used to improve the accuracy and reliability of the results in the future.

D

O

O

O

O

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b.s.	Base seca
BCA	Bagaço de cana-de-açúcar
BM	Bagaço de maçã
BTEX	Benzeno, tolueno, etil-benzeno, (o-, m-, p-) xilenos
CA	Caroço de açaí
CAPES	Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CAZ1	Casca de arroz do Brasil
CAZ2	Casca de arroz da Tailândia
CC	Casca de castanha-de-caju
CFR	<i>United States Code of Federal Regulations</i>
CIPA	Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos
CL	Casca de laranja
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DP	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
EU	<i>European Union</i>
FID	Detector de ionização de chama, sigla em inglês
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
H	Configuração horizontal do combustor ciclônico piloto
H/C	Relação hidrogênio/carbono
HRGC- HRMS	Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas de alta resolução

IFK

*Institute of Combustion and Power Plant Technology, Stuttgart  
University*

LEMA

Laboratório de Energia e Meio Ambiente

LFP2006

Amostra 1 de lodo da indústria de processamento de carnes

LFP160409

Amostra 2 de lodo da indústria de processamento de carnes

LFP082009

Amostra 3 de lodo da indústria de processamento de carnes

LFPS3:1

Mistura de LFP2006 e SM na proporção mássica de 3:1

LFPS1:9

Mistura de LFP2006 e SM na proporção mássica de 1:9

LFPS1:3

Mistura de LFP082009 e SM na proporção mássica de 1:3

l.u.c.

Base livre de umidade e cinzas

MEV

Microscopia Eletrônica de Varredura

O/C

Relação oxigênio/carbono

p1

Ponto de coleta das emissões localizado antes do resfriador de

p2

Ponto de coleta das emissões localizado após o resfriador de

PAH

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sigla em inglês

PCB

Bifenis policlorados, sigla em inglês

PCDD/

Dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados,

PCDF

sigla em inglês

PCI

Poder calorífico inferior

PCS

Poder calorífico superior

PDEE

Programa de Doutorado no Brasil com Estágio no Exterior

POP

Poluentes orgânicos persistentes

REC

Recirculação dos gases de exaustão

SM

Serragem de madeira

SIM

Monitoramento de fon individual, sigla em inglês

TCD

Detector de condutividade térmica, sigla em inglês

TEF

Fator de toxicidade equivalente, sigla em inglês

TGA

Analisador termogravimétrico, sigla em inglês

UNICAMP

Universidade de Campinas

UFPA

Universidade Federal do Pará

UFSC

Universidade Federal de Santa Catarina

U.S. EIA

*United States Energy Information Administration*

U.S. EPA

*United States Environmental Protection Agency*

V

Configuração vertical do combustor ciclônico piloto

## LISTA DE VARIÁVEIS

$\Delta p$	Pressão cinemática média, mmCA
$\lambda$	Fator de excesso de ar
$\Sigma PAH$	Somatório da concentração de PAH, $\mu g.Nm^{-3}$
$\Sigma PCDD$	Somatório da concentração de PCDD dada como TEF, $pg.Nm^{-3}$
$\Sigma PCDF$	Somatório da concentração de PCDF dada como TEF, $pg.Nm^{-3}$
$(A/C)_{exp}$	Relação ar/combustível experimental
$(A/C)_{est}$	Relação ar/combustível estequiométrica
Al	Alumínio, % em massa
As	Arsênio, ppm
$B/A_{(+P)}$	Correlação para fusibilidade das cinzas
Be	Berílio, ppm
C	Carbono, % em massa
Ca	Cálcio, % em massa
Cd	Cádmio, ppm
CF	Carbono fixo, % em massa calculado por diferença
$CH_4$	Metano, % em volume
$C_{med}$	Concentração de poluente na amostra, $mg.Nm^{-3}$
Cu	Cobre, ppm
CZ	Cinzas, % em massa
$dm/dt$	Taxa de perda de massa da amostra, $mg.min^{-1}$
$E$	Energia de ativação real, $J.mol^{-1}$ ou $kJ.mol^{-1}$
$E_a$	Energia de ativação, $J.mol^{-1}$ ou $kJ.mol^{-1}$
K	Potássio, % em massa
H	Hidrogênio, % em massa
$k_0$	Fator preexponencial ou fator de frequência, $min^{-1}$
$m$	Massa instantânea da amostra de resíduo sólido carbonoso livre de cinzas, mg
$m_c$	Massa instantânea de resíduo sólido carbonoso, mg
$MM_u$	Massa molecular em base úmida, $g.gmol^{-1}$
Mg	Magnésio, ppm
Mn	Manganês, ppm
$m_0$	Massa inicial de carbono da amostra de resíduo sólido, mg
$m_p$	Massa de poluente, mg
$MP_t$	Material particulado total, $mg.Nm^{-3}$

MV	Matéria volátil, % em massa
N	Nitrogênio, % em massa
Ni	Níquel, ppm
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio expressos como NO <sub>2</sub> , mg.Nm <sup>-3</sup>
O	Oxigênio, % em massa calculado por diferença
O <sub>2</sub>	Oxigênio, % em volume
O <sub>2med</sub>	Concentração de oxigênio medida, % em volume
O <sub>2ref</sub>	Concentração de oxigênio de referência, % em volume
P	Fósforo, % em massa
<i>p</i>	Pressão, atm
<i>p<sub>e</sub></i>	Pressão estática, mmCA
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, µg.Nm <sup>-3</sup>
PCDD/ PCDF	Dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados, pg.Nm <sup>-3</sup>
PCI	Poder calorífico inferior, MJ.kg <sup>-1</sup>
PCS	Poder calorífico superior, MJ.kg <sup>-1</sup>
R	Constante universal dos gases, 8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<i>r</i>	Reatividade, mg.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
<i>r<sub>emáx</sub></i>	Reatividade máxima em termos de carbono, mg.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
<i>R<sub>S(+P)</sub></i>	Correlação para fusibilidade das cinzas
S	Enxofre, % em massa
Si	Silício, % em massa
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre, mg.Nm <sup>-3</sup>
T	Temperatura, K ou °C
TA	Taxa de aquecimento, °C.s <sup>-1</sup>
TEF	Fator de toxicidade equivalente a PAH, PCDD ou PCDF, µg.Nm <sup>-3</sup> ou pg.Nm <sup>-3</sup>
TP	Tamanho de partícula, µm
<i>t<sub>r</sub></i>	Tempo de residência, s
U	Umidade, % em massa
V	Volume, Nm <sup>3</sup>
V	Vanádio, ppm
<i>v<sub>s</sub></i>	Velocidade superficial do gás de arraste, m.s <sup>-1</sup>
X	Grau de conversão da amostra
X <sub>c</sub>	Grau de conversão de carbono da amostra
Zn	Zinco, ppm

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia deve aumentar em aproximadamente 50% entre 2009 e 2035 de acordo com o cenário previsto pela *U.S. Energy Information Administration* e apresentado no *Annual Energy Outlook 2011* (U.S. EIA, 2011). O alto custo das fontes convencionais de energia e as preocupações acerca das consequências ambientais da emissão de gases de efeito estufa têm motivado diversos governos a financiar o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, fazendo das fontes renováveis as que apresentam as maiores taxas de crescimento.

Tecnologias aplicadas à conversão termoquímica de biomassa têm recebido crescente interesse da comunidade científica, governos e indústria. Essa fonte renovável de energia tem o potencial de substituir derivados de petróleo por fontes renováveis e os países podem diminuir significativamente sua dependência da importação de petróleo. Biocombustíveis originados de rotas termoquímicas podem ser produzidos localmente e podem melhorar o balanço econômico e a reduzir a dependência de fontes externas de energia. Agroindústrias podem ser fortalecidas e, uma vez que compostos orgânicos e materiais lignocelulósicos que constituem resíduos agroindustriais, florestais ou resíduos sólidos municipais são a fonte principal de biomassa, o impacto sobre a produção de alimentos pode ser minimizado. Ainda, pode-se diminuir a pressão ambiental pela eliminação de resíduos.

Os requerimentos de redução das emissões de dióxido de carbono têm disseminado o interesse no uso de diversos tipos de biomassas como fontes alternativas de energia. Considerando-se que a biomassa é produzida pela redução fotossintética do dióxido de carbono, a utilização direta dessa matéria-prima como fonte de energia e a utilização de biocombustíveis produzidos a partir da mesma são consideradas carbono-neutras em relação à emissão de gases de efeito estufa, impulsionando tanto a demanda por caracterização de biomassa para fins energéticos quanto à proliferação de artigos científicos com foco na avaliação do seu potencial de aplicação (JENKINS *et al.*, 1998; WERTHER *et al.*, 2000; BRIDGWATER, 2001; MCKENDRY, 2002a; BRIDGWATER, 2003; DEMIRBAS, 2004a; DEMIRBAS, 2005; OBERNBERGER *et al.*, 2006; BAHNG *et al.*, 2009). Como resultado, governos têm estabelecido metas ambiciosas para a utilização de biocombustíveis. Mundialmente, diversos países têm lançado diretivas para a substituição de combustíveis veiculares por biocombustíveis.

Como resultado, pesquisas avançadas encontram-se em desenvolvimento para tornar tecnologias de conversão termoquímica competitivas, e as duas tecnologias mais comumente consideradas são pirólise e gaseificação.

Dada a intensa atividade agroindustrial e industrial, o Brasil produz grande variedade e quantidade de resíduos sólidos. Muitos desses resíduos, de origem vegetal e animal, podem ser classificados como biomassa, incluindo-se resíduos derivados de biomassas, cuja fração orgânica provém de fontes renováveis. Segundo Felfli e colaboradores (2011), a cada ano cerca de 330 milhões de toneladas de resíduos de biomassa são produzidos no país. Esses autores apresentaram estimativas para os principais resíduos com base em dados de produção agrícola de 2006 e em coeficientes de geração de resíduos para diferentes culturas.

Agroenergia pode ser obtida de quatro fontes de biomassa: culturas ricas em carboidratos ou amido para a produção de etanol; lipídeos de plantas ou animais para a produção de biodiesel; madeira para a produção de metanol, briquetes, ou carvão vegetal; e resíduos agrícolas ou agroindustriais, os quais podem ser convertidos em calor, energia ou diversos outros produtos por meio de processos de conversão termoquímica. O Brasil tem vantagens na produção de todas essas fontes de biomassa e pode criar vantagens competitivas para liderar o mercado internacional de energia renovável, a exemplo dos programas de produção e consumo de etanol (Programa Nacional do Álcool – Pró-Álcool) e biodiesel (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel). Entretanto, o uso de resíduos de biomassa como fonte de energia não tem tido o mesmo sucesso, em parte pela falta de um programa governamental de incentivo adequado, e também por causa das dificuldades inerentes ao uso de tais resíduos (BRASIL, 2006a).

A indústria de processamento de carnes é um dos maiores setores da indústria de alimentos brasileira, com representação maior que 8%. Os resíduos sólidos dessa agroindústria há poucos anos eram destinados à produção de ração animal, incluindo os resíduos das operações de abate de animais e os resíduos sólidos originados do tratamento de efluentes como principais ingredientes. No entanto, com a proibição de seu uso desde 1994 pela União Europeia visando prevenir a transmissão de doenças como a encefalopatia espongiforme bovina, a alternativa atualmente viável para a utilização desses resíduos consiste no seu tratamento térmico, que elimina o risco de subsequente infecção (CONESA *et al.*, 2003). Outros resíduos da indústria de alimentos, tais como os resultantes da produção de sucos de frutas (laranja e maçã, por exem-

plo), casca de castanhas, caroço de açaí, podem ser considerados nesse contexto.

Biomassa florestal proveniente de espécies nativas ou exóticas constitui importante fonte renovável de energia, especialmente no Brasil, onde extensas áreas de florestas podem ter manejo sustentável viabilizado se integrado a tecnologias de geração e cogeração de energia elétrica. A abundância e o relativamente baixo custo de resíduos de biomassas com potencial energético sugerem que a sua conversão em energia pode ser um modo alternativo realista e economicamente atrativo. Adicionalmente, a utilização de biomassas promovendo substituição total ou parcial de combustíveis fósseis tem a vantagem de ser CO<sub>2</sub> neutra e, atualmente, é vista como a fonte de energia mais promissora para mitigar os danos causados pela emissão de gases de efeito estufa.

Atualmente, o aproveitamento de resíduos e coprodutos agroindustriais tem recebido tratamento diferenciado por parte de agricultores, indústrias e pesquisadores. Com a ampliação da cadeia produtiva de diversas culturas para fins alimentares e energéticos no Brasil, além da contribuição para o desenvolvimento das economias regional e nacional será possível, também, aproveitar mais racionalmente os recursos naturais, potencializar a melhoria ambiental decorrente de seu manejo adequado, satisfazendo, assim, os pressupostos do desenvolvimento sustentável.

A deposição de resíduos sólidos de diversas origens em aterros sanitários é regulada por legislação ambiental específica (U.S. EPA, 2004; EUROPEAN UNION, 2000) que define limites de concentração para elementos-traço e nutrientes, dentre outros parâmetros, para orientar rotas de deposição mais apropriadas. Mundialmente, a legislação ambiental vem sendo alterada de forma a aumentar o reuso e a reciclagem de resíduos energéticos, proibindo sua deposição em aterros sanitários, como é o caso da União Europeia, que tem incluído bioenergia em sua política energética. Conforme apresentado por Khan e colaboradores (2009), para a União Europeia foi definido que em 2020 cerca de 20% do fornecimento energético deverá ser originado de biomassa. No Brasil, a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004) dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente. A Lei 12305 de 02/08/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos e listou entre seus objetivos o incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados à melhoria dos processos produtivos e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos, incluídos a recuperação e o aproveitamento energético.

O Brasil tem mantido a liderança mundial em agroenergia nas últimas três décadas e, atualmente, encontra-se em posição de grande destaque no cenário energético mundial. A oferta interna de energia no Brasil em 2009 foi de 243,93 milhões de toneladas equivalentes de petróleo. Fontes renováveis de energia foram responsáveis por 47,3% desse total, sendo 15,2% originados de energia hidráulica e eletricidade; 13,9% de biomassa (incluindo-se lenha, carvão vegetal e outras fontes renováveis) e 18,2% de produtos da cana-de-açúcar (BRASIL, 2010).

Dentre as Diretrizes da Política Nacional de Agroenergia, têm destaque as ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) em tecnologias agropecuárias e industriais adequadas às cadeias produtivas da agroenergia, que proporcionem maior competitividade, agregação de valor e redução de impactos ambientais. Dentro dessa abordagem, o Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 (BRASIL, 2006a) aponta a necessidade de ampliar as oportunidades de agregação de valor e inclusão social por meio da criação de outras fontes de renda para os produtores, dando atenção especial a coprodutos e resíduos. Projeções indicam que nas próximas décadas, biomassa constituirá a base para a produção de energia renovável e de insumos químicos. Especialistas acreditam que a energia oriunda de biomassa responderá por grande parte da renda derivada de transações agrícolas internacionais a partir do ano 2050 (BRASIL, 2006a).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Várias rotas de conversão termoquímica em desenvolvimento no Brasil e no mundo podem ser aplicadas a biomassas agrícolas, florestais, e agroindustriais. No entanto, gargalos técnico-científicos relevantes requerem esforços concentrados de PD&I para: (1) caracterizar as biomassas como combustíveis sólidos e estruturar bancos de dados de caracterização; (2) avaliar o potencial de conversão termoquímica das biomassas (estudos de reatividade); (3) definir o tipo de prétratamento a ser aplicado a cada biomassa em função de suas propriedades e das características do sistema de conversão termoquímica (pirólise, gaseificação ou combustão) a ser utilizado; (4) definir o sistema de conversão termoquímica (pirólise, gaseificação ou combustão) a ser aplicado, em escala de bancada e em escala piloto; (5) avaliar e definir as condições operacionais ótimas desses sistemas para cada biomassa; (6) otimizar as condições de processo de forma a aumentar o rendimento

e a qualidade dos produtos de interesse e reduzir a emissão de poluentes; (7) caracterizar os produtos e definir rotas para seu aproveitamento e aplicações. Essas rotas tecnológicas são de elevada complexidade, com etapas interdependentes que são fortemente influenciadas pelas propriedades, condições de preparo das matérias-primas e características do sistema de conversão utilizado. Desse modo, seu desenvolvimento demanda abordagem integrada e multidisciplinar com elevado nível de organização de esforço em PD&I, além de volume substancial de recursos financeiros para montagem de infra-estrutura especializada e custeio experimental.

O descarte de resíduos agroindustriais na agricultura ou em aterros sanitários pode ocasionar vários problemas ambientais, não só ao solo e à sua microbiota natural, como também às águas subterrâneas. Além de ambientalmente favorável, o aproveitamento energético racional de resíduos sólidos agroindustriais tende a promover o desenvolvimento de regiões dedicadas por meio da criação de empregos e da geração de receita, da redução do êxodo rural e da dependência de energia de origem fóssil.

O desenvolvimento de um combustor de baixo custo e versátil com relação ao aproveitamento de biomassas de características diferenciadas pode viabilizar o aproveitamento de resíduos agroindustriais no local onde são produzidos. Dessa forma, pode-se contribuir não apenas para a redução do consumo de combustíveis primários no setor, mas também para o aproveitamento de resíduos que seriam normalmente descartados, reduzindo-se assim o passivo ambiental, aumentando-se a responsabilidade sócio-ambiental, a visibilidade de mercado e a competitividade das empresas.

Aliando-se a crescente demanda energética mundial à escassez e ao custo crescente de combustíveis convencionais; à dificuldade de deposição adequada de resíduos sólidos e ao elevado custo associado; e à disponibilidade de grande diversidade e quantidade de resíduos sólidos com potencial energético no Brasil, tornam-se imprescindíveis ações de PD&I para o aproveitamento de biomassa para fins energéticos com vistas ao aumento de sua participação na matriz energética nacional e à agregação de valor ao setor agroindustrial. Com base nessas premissas, a presente tese de doutorado foi realizada.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi determinar as propriedades termoquímicas de resíduos sólidos agroindustriais selecionados e avaliar a composição das emissões atmosféricas originadas de um combustor ciclônico piloto durante a combustão de uma mistura de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3. Como etapa complementar, avaliar o potencial de gaseificação de casca de arroz.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades termoquímicas dos resíduos sólidos agroindustriais selecionados;
- Determinar a composição das cinzas dos resíduos sólidos agroindustriais selecionados;
- Realizar ensaios de combustão com uma mistura de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3 em um combustor ciclônico piloto a fim de avaliar a influência das propriedades da biomassa e dos parâmetros de operação do processo na composição das emissões atmosféricas;
- Caracterizar as emissões de CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NO<sub>x</sub>, BTEX, PAH e PCDD/PCDF durante os ensaios de combustão de uma mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3;
- Comparar as emissões atmosféricas medidas durante os ensaios de combustão de uma mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3 com os limites estabelecidos por legislações ambientais vigentes no Brasil e no exterior;
- Avaliar o potencial de gaseificação de casca de arroz por meio da determinação da reatividade, em ar sintético e em CO<sub>2</sub>, do resíduo sólido carbonoso produzido na etapa de pirólise.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

A crescente preocupação com o aquecimento global e as mudanças climáticas, juntamente com o aumento da demanda de energia, tem impulsionado a busca por novas rotas para produção de energia, preferencialmente a partir de fontes alternativas e renováveis.

A definição geral e amplamente aceita para o termo “biomassa” foi publicada pela Diretiva 2009/28/EC do Parlamento e do Conselho Europeu, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis (EUROPEAN UNION, 2009):

Biomassa: representa a fração biodegradável de produtos, rejeitos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), resíduos florestais e das indústrias relacionadas, incluindo a indústria pesqueira e a aquicultura, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e municipais.

As características da biomassa variam com sua natureza e origem, bem como com o método de preparo para posterior utilização, e formam a base para a escolha do processo de conversão termoquímica a ser aplicado. A escolha da biomassa deve ser o fator menos flexível por razões econômicas, geográficas e políticas. Dentre as propriedades de interesse para avaliação do potencial de biomassas como fonte de energia, destacam-se as mais importantes:

- Comportamento termogravimétrico;
- Análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo);
- Análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio);
- Presença de enxofre e cloro;
- Poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI);
- Composição química das cinzas e temperatura de fusibilidade das cinzas;
- Presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH),

dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF);

- Presença de metais;
- Reatividade.

No Brasil, de forma geral, resíduos sólidos agroindustriais ainda são pouco utilizados como fonte de energia por apresentarem baixa densidade, o que eleva os custos de transporte, carregamento e armazenamento. Esses entraves podem ser contornados se tecnologias termoquímicas forem aplicadas para o melhoramento de suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo, aumento da densidade energética (WERTHER *et al.*, 2000; SUÁREZ e LUENGO, 2003; FELLLI *et al.*, 2005; BRIDGEMAN *et al.*, 2008; FELLLI *et al.*, 2010).

Svoboda e colaboradores (2009) compararam vantagens e desvantagens de quatro métodos aplicados ao pré-tratamento térmico de biomassa (madeira), incluindo secagem, torrefação, pirólise rápida e dissolução de madeira em solvente orgânicos. Evidenciou-se a necessidade de desenvolvimento desses processos, os quais devem ser instalados nas proximidades do ponto de origem da biomassa, de centros de densificação e de grandes unidades centrais de conversão, ou mesmo de biorrefinarias de forma a propiciar a produção de eletricidade, biocombustíveis, fertilizantes e produtos químicos a custo competitivo com produtos derivados de petróleo.

Biomassas apresentam grande variabilidade nas propriedades físicas e químicas. Diversas publicações relacionam as propriedades das biomassas relevantes em processos de conversão termoquímica a seus efeitos sobre o processo (JENKINS *et al.*, 1998; WERTHER *et al.*, 2000; DEMIRBAS, 2004a; DEMIRBAS, 2005; VAN PAASEN *et al.*, 2006; WERTHER, 2007), tendo como base as propriedades relevantes para carvões (KANDIYOTI *et al.*, 2006).

### 2.1.1 Componentes orgânicos

O teor de umidade da biomassa tem influência sobre o processo de combustão e o volume de gases de exaustão produzido por unidade de energia. Alto teor de umidade pode dificultar a ignição do combustível e reduzir a temperatura de combustão, o que, por sua vez, pode pre-

judicar a combustão dos produtos de reação e, conseqüentemente, afetar a eficiência do processo (DEMIRBAS, 2004a).

Biomassas apresentam maiores concentrações de oxigênio e hidrogênio, e menores concentrações de carbono em relação aos carvões. As relações hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) variam entre 1,3-1,5 e 0,5-0,6, respectivamente, sendo esses valores maiores que os encontrados para carvões, que geralmente se encontram na faixa de 0,8-0,9 e 0,1-0,3 (ENCIMAR *et al.*, 2001). Isso é consistente com o fato de biomassas apresentarem maior teor de matéria volátil (entre 80% e 90%) – pelo menos duas vezes maior que o de carvões –, e maior teor de umidade e, conseqüentemente, menor poder calorífico devido ao menor conteúdo energético das ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio comparado às ligações carbono-carbono (MCKENDRY, 2002a). A fração de combustível perdida durante o estágio de pirólise, primeira etapa do processo de combustão (e também de gaseificação), aumenta com o aumento da relação H/C e, em menor proporção, com o aumento da relação O/C (JENKINS *et al.*, 1998).

## 2.1.2 Componentes inorgânicos

Os componentes inorgânicos das biomassas também diferem bastante quando essas são comparadas a carvões. Como uma classe, biomassas apresentam menos alumínio, ferro e titânio, mais silício, potássio e cálcio. Os conteúdos de enxofre, nitrogênio, cloro e metais também variam bastante entre diferentes biomassas.

O enxofre que constitui as plantas pode ser encontrado na forma inorgânica e orgânica. As raízes das plantas assimilam enxofre na forma de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). A fração inorgânica pode ser convertida em aminoácidos para a produção de proteínas. O teor de enxofre em biomassas vegetais é de no máximo 0,05% em massa, mas pode variar entre 0,05% e 3% para biomassas de diferentes origens. De forma geral, uma distinção entre biomassas processadas biologicamente, tais como excrementos animais e lodo do tratamento de efluentes, pode ser feita dado o seu relativamente alto teor de enxofre, o qual pode ser atribuído ao relativamente alto teor de proteínas (VAN PAASEN *et al.*, 2006), o mesmo pode ocorrer em relação ao teor de nitrogênio. Nitrogênio é o macro nutriente mais abundante em plantas e também o mais exigido para o seu crescimento. A concentração típica média em biomassas de origem vegetal é de 0,1% a 2,1% em massa (DEMIRBAS, 2004a). O cloro é

encontrado em alguns tipos de biomassas, sendo que em plantas é encontrado principalmente como sal inorgânico, na forma de cloreto de potássio e cloreto de amônio quaternário. O teor de cloro encontrado em biomassas varia entre 0,01% e 2,4% em massa, em base livre de umidade e cinzas (PHOKAWAT, 2005).

Esses componentes estão diretamente relacionados às emissões gasosas de compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , COS), óxidos de nitrogênio (NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , juntos representados como  $\text{NO}_x$ ), ácido clorídrico (HCl), ocorrência de corrosão e de formação de depósitos de cinzas nos sistemas de conversão termoquímica (SENNECA, 2007). A presença de altas concentrações de metais alcalinos aumentam as preocupações relacionadas à corrosão de equipamentos industriais.

A formação de amônia, compostos de enxofre, ácidos e metais também podem ser problemática no processo de gaseificação de biomassa. O enxofre e o cloro presentes no sólido podem ser parcialmente liberados como compostos gasosos na forma de  $\text{H}_2\text{S}$  e HCl, os quais são altamente corrosivos às superfícies de troca térmica; e ainda parcialmente liberados na forma associada às cinzas (VAN PAASEN *et al.*, 2006). O teor de enxofre é reportado pela Shell (PLOGE *apud* COLLOT, 2006) e Texaco (MCDANIEL *et al. apud* COLLOT, 2006) como sendo uma das propriedades que mais deve ser levada em consideração no projeto das plantas de gaseificação de carvão. HCl pode reagir com os metais presentes na cinza leve, a qual se acumula nas superfícies dos resfriadores do gás de síntese. Por exemplo, 0,1% em massa (em base seca, b.s.) de cloro no carvão resultará na formação de (200-400) ppm de HCl no produto gasoso.

Limites de concentração para compostos contendo cloro e enxofre são definidos em função da aplicação pretendida para os gases produzidos na gaseificação de biomassa, como por exemplo, em caldeiras, turbinas à gás ou em célula-combustível.

Tecnologias para limpeza dos gases devem ser aplicadas a fim de se enquadrar a concentração desses compostos aos padrões especificados, quando necessário, conforme apresentado com detalhes em trabalho publicado por Van Paasen e colaboradores (2006). A formação de poluentes atmosféricos nos processos de combustão de biomassas é abordada mais detalhadamente no item **2.1.4.1**.

### 2.1.2.1 Composição e propriedades das cinzas

O teor de cinzas da biomassa, sua composição química e seu comportamento durante o processo devem ser considerados no projeto e na avaliação de sistemas de conversão termoquímica. Assumindo-se que as condições de operação sejam mantidas constantes, um aumento do teor de cinzas pode levar à diminuição da eficiência e ao aumento da produção e deposição de escória nas superfícies internas do equipamento (MILES *et al.*, 1996; JENKINS *et al.*, 1998; VAMVUKA e ZOGRAFOS, 2004; ÅMAND *et al.*, 2006). O aumento da quantidade de escória pode bloquear o sistema de remoção da mesma e resultar em paradas não programadas para manutenção, podendo até mesmo inviabilizar a queima de biomassa em sistemas de combustão convencionais.

Os constituintes mais problemáticos são os alcalinos (especialmente potássio e sódio), os alcalino-terrosos (cálcio e magnésio), além de silício, cloro e enxofre (VAMVUKA e ZAGRAFOS, 2004; PRONOBIS, 2005; LLORENTE e GARCÍA, 2005; PRONOBIS, 2006). A forma em que as espécies formadoras de cinzas ocorrem no combustível influencia suas rotas de transformação durante sua conversão. As espécies formadoras de cinzas podem ser encontradas na forma de minerais como silicatos, carbonatos, sulfatos e óxidos. Em biomassas, os constituintes inorgânicos estão geralmente associados à matéria orgânica. Como consequência, a remoção dos elementos indesejáveis antes do processo de conversão térmica de biomassas apresenta poucos benefícios dado que esses se encontram homoganeamente dispersos (VAMVUKA e ZOGRAFOS, 2004).

Para reduzir a ocorrência de problemas relacionados às cinzas, os sistemas de combustão de biomassas são, em geral, projetados para operarem em temperaturas próximas a 900 °C. Comparados aos depósitos formados durante a combustão de carvão, depósitos formados na combustão de biomassas são mais densos e mais difíceis de remover.

Alguns sistemas de gaseificação operam com escória fundida, nos quais a cinza flui pelas paredes do gaseificador e é removida por sua base. Biomassas selecionadas para esses processos devem ter cinzas com temperaturas de fusão abaixo da temperatura de operação do gaseificador. Na prática, a fusibilidade das cinzas pode ser abaixada tanto por meio da adição de um fundente ou com a adição de resíduos sólidos que possuem cinzas com baixo ponto de fusão. Nesse contexto, prever a ocorrência de sinterização e de formação de depósitos durante a conversão termoquímica de biomassa a partir de suas propriedades e da com-

posição de suas cinzas é muito importante para projetar o conversor, estabelecer padrões de qualidade do biocombustível e para definir os parâmetros operacionais.

Diversos autores (VAMVUKA e ZAGRAFOS, 2004; PRONOBIS, 2005; LLORENTE e GARCÍA, 2005; PRONOBIS, 2006) apresentaram em seus trabalhos correlações que consideram os principais componentes das cinzas para avaliação da influência da combustão de biomassas na formação de depósitos, sinterização e incrustação das cinzas nas superfícies de troca térmica. A severidade dessas ocorrências depende da composição química das cinzas bem como das condições de queima (temperatura, composição da atmosfera, se redutora ou oxidante, entre outros).

Entre essas correlações,  $B/A_{(+P)}$  proposta por Pronobis (2005) considera a influência de vários constituintes das cinzas e pode ser utilizada para biomassas.

$$(B/A)_{(+P)} = \left[ \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \right] \quad (1)$$

Esse índice considera a relação (em frações mássicas) entre óxidos básicos e ácidos que constituem as cinzas, e foi introduzido inicialmente para combustíveis fósseis com baixos teores de fósforo. O  $P_2O_5$  foi introduzido posteriormente, apesar de sua influência sobre as propriedades de formação de depósitos de cinzas ainda não ser bem conhecida, mas várias publicações confirmam que o aumento da concentração de  $P_2O_5$  agrava essa tendência (OBERNBERGER *apud* PRONOBIS, 2006). Quanto maior o valor de  $B/A_{(+P)}$ , maior a tendência à incrustação. Nesse índice, porém, não são considerados os elementos enxofre e cloro, ambos facilitadores de álcalis.

A influência do enxofre foi considerada por Zygarlicke *apud* Pronobis (2005).

$$(R_s)_{(+P)} = (B/A_{(+P)})S^d \quad (2)$$

Onde  $S^d$  é o percentual de enxofre no combustível em base mássica seca. Se  $R_{S(+P)} < 0,6$ , a tendência à incrustação é baixa;  $R_{S(+P)} = 0,6-2,0$ , média;  $R_{S(+P)} = 2,0-2,6$ , alta;  $R_{S(+P)} > 2,6$ , extremamente alta.

A presença de enxofre, por outro lado, pode ser vantajosa, prevenindo a formação e aderência de resíduos uma vez que KCl pode ser reduzido e formar  $K_2SO_4$ , que é menos corrosivo (KHAN *et al.*, 2009).

Quantitativamente, os valores mencionados para as correlações de fusibilidade foram instituídos apenas para cinzas de carvões minerais, para os quais a literatura e exemplos são abundantes. Para a conversão térmica de diversos tipos de biomassas, a literatura é muito mais esparsa, e estudos adicionais são necessários nessa área de pesquisa.

Tradicionalmente, as cinzas derivadas da combustão de resíduos agroindustriais são aplicadas ao solo para reciclagem de nutrientes tais como cálcio, potássio, magnésio e fósforo (REIJNDERS, 2005). No entanto, essa prática pode resultar em problemas ambientais se realizada indiscriminadamente, sem levar em conta a composição da biomassa e os limites de aplicação, como por exemplo, a lixiviação de metais como o cádmio e o arsênio (ARVIDSSON e LUNDKVIST, 2002; NAROS-LAWSKY e OBERNBERGER, 1996; PEDERSEN, 2003).

## 2.2 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA

Com a instabilidade mundial no suprimento de petróleo, biomassa tem atraído grande atenção como fonte alternativa de energia, apresentando vantagens sobre outras fontes renováveis em função de sua abundância, alto valor energético, e versatilidade. Muitos métodos têm sido aplicados para a conversão de biomassa em energia, os quais incluem, mas não se limitam a, combustão, fermentação, digestão anaeróbica, gaseificação e pirólise (KLASS, 1998). Dependendo do tipo de biomassa e da tecnologia de conversão, diferentes formas de energia e produtos energéticos podem ser obtidos, tais como energia térmica e eletricidade, biocombustíveis líquidos, e biocombustíveis gasosos (hidrogênio e gás de síntese, por exemplo). A Figura 1 apresenta as principais rotas de conversão de biomassa.

Dentre essas rotas, os processos termoquímicos têm sido amplamente investigados. A pirólise de biomassa pode resultar na produção de diversas substâncias químicas, algumas dessas podendo ser utilizadas em substituição a combustíveis convencionais de origem fóssil (BRIDGWATER, 1999a; BRIDGWATER, 1999b; BRIDGWATER, 2000). A combustão ainda é o processo de conversão termoquímica mais aplicado para a conversão de biomassa em energia e encontra-se bem estabelecida (MCKENDRY, 2002b; YIN *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2009). No entanto, a pirólise e a gaseificação têm atraído grande interesse dado que oferecem maiores eficiências comparativamente à combustão (BRIDGWATER, 2001).

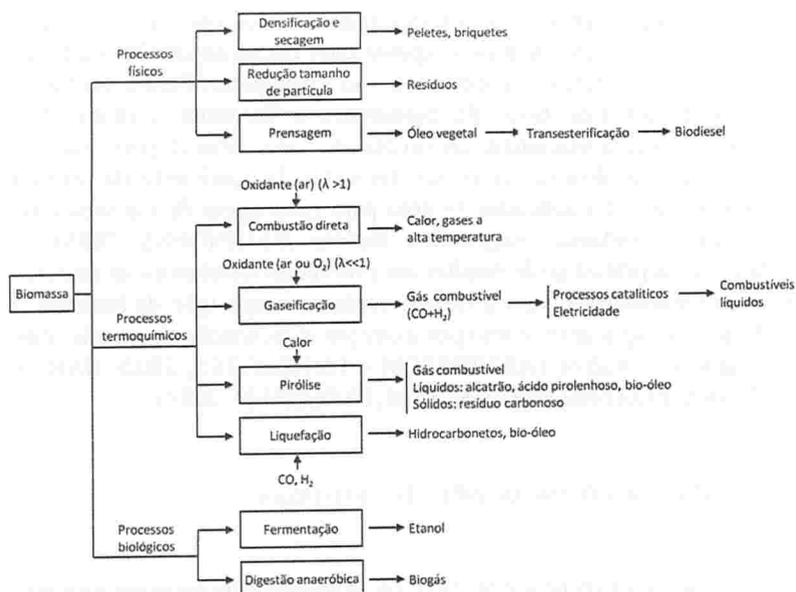


Figura 1: Rotas de conversão de biomassa.

Fonte: Lora e Andrade (2009) modificada.

A gaseificação viabiliza o aproveitamento do potencial energético de grande variedade de biomassas e pode produzir uma mistura gasosa que pode ter muitas aplicações práticas, dependendo de sua composição (WANG *et al.*, 2008), tais como diesel verde, combustíveis de Fischer-Tropsch e produtos químicos no conceito de biorrefinaria verde (SAMOLADA *et al.*, 1998; LAPPAS *et al.*, 2002; GAYUBO *et al.*, 2004; MABEE *et al.*, 2005; HUBER *et al.*, 2006). Além da aplicação desses processos individualmente, diversos arranjos têm sido propostos a fim de aumentar a eficiência de conversão, reduzir a poluição ambiental e reduzir custos (PHILLIPS, 2007; WERTHER, 2007; DIGMAN *et al.*, 2009).

Para bem entender e modelar esses processos, deve-se conhecer detalhadamente as propriedades físicas e estruturais da biomassa, sua composição, os mecanismos e a cinética das reações que ocorrem, e a distribuição de produtos (desejáveis e indesejáveis). Considerando-se a grande variedade de fontes de biomassa, tecnologias e produtos que podem ser obtidos a partir de sua conversão termoquímica, torna-se importante integrar todos esses aspectos de forma a otimizá-los e torná-los comercialmente disponíveis. Nesse sentido, o primeiro objetivo

nessa área de pesquisa deve ser direcionado à otimização dos processos para a redução da quantidade de subprodutos indesejáveis (BAHNG *et al.*, 2009).

Diversas tecnologias de pirólise, gaseificação e combustão de biomassa têm sido apresentadas (MEIER e FAIX, 1999; SCOTT *et al.*, 1999; BRIDGWATER, 2003; MOHAN *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2007; BABU, 2008; DIGMAN *et al.*, 2009; BAHNG *et al.*, 2009), com pesquisas direcionadas à otimização do desempenho de reatores de conversão de forma a operarem com altas taxas de aquecimento, sistemas de controle de temperatura mais eficientes e rápida recuperação dos produtos.

A implementação da conversão termoquímica de biomassa em sistemas que operam com outros combustíveis, originalmente, requer modificações de forma a acomodar a natureza do comportamento térmico da biomassa. Obviamente, o entendimento dos processos físicos e químicos que ocorrem na biomassa durante seu aquecimento são imprescindíveis para o projeto e otimização desses sistemas. A escolha da tecnologia de conversão depende de vários fatores, dentre eles disponibilidade, tipo e custo do combustível sólido; localização e interações na utilização do produto obtido (logística); limitações de escala; taxa de produção de energia; propriedades físico-químicas do combustível, eficiência energética e qualidade requerida para os produtos (VAM-VUKA, 1999; BAHNG *et al.*, 2009; FELFLI *et al.*, 2011).

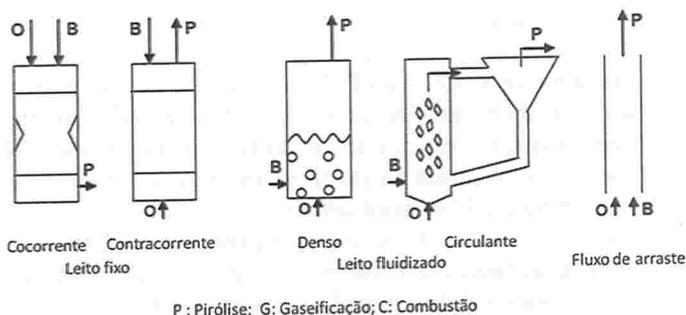


Figura 2: Principais tipos de reatores utilizados em processos de conversão termoquímica de biomassa.

De forma geral, os principais tipos de contato gás-sólido consistem em: leito fixo, no qual os gases fluem lentamente através do leito de combustível sólido, em cocorrente ou em contracorrente; leito fluidizado

(denso ou circulante), o qual promove altas taxas de mistura e de transferência de calor, as partículas do combustível sólido são suspensas de forma misturada a um leito de material inerte expandido e mantido em movimento por um fluxo gasoso e as partículas alimentadas são misturadas àquelas que já estão sendo reagidas; e leito de arraste, no qual o fluxo de combustível pulverizado e de gás reagente é cocorrente, requer combustíveis com alta reatividade.

Em termos de estequiometria de reação, esses processos são diferenciados pela relação ar/combustível (A/C) e pela faixa de temperatura em que ocorrem. A Figura 3 apresenta o diagrama desenvolvido a partir das temperaturas típicas de processo e das composições de equilíbrio calculadas para a conversão termoquímica de biomassa em calor ou gás.

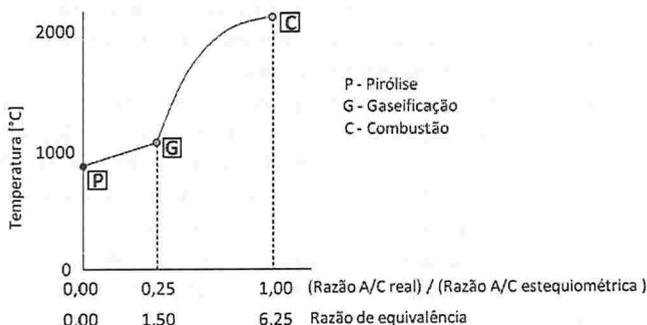


Figura 3: Razão de equivalência e diagrama ar/combustível para biomassa.

Fonte: Reed e colaboradores (1979).

As temperaturas de equilíbrio (temperaturas adiabáticas da chama) para as reações da biomassa ( $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}$ , fórmula genérica em base livre de umidade e cinzas) foram dadas em função da razão de equivalência, que corresponde ao quociente da razão ar/combustível real pela razão ar/combustível estequiométrica.

No ponto C ocorre a máxima temperatura de combustão em condições estequiométricas. Em valores de razão de equivalência em ar ou oxigênio de aproximadamente 0,25 (ponto G na Figura 3) e de temperatura limite de aproximadamente 1100 °C ocorre a gaseificação, produzindo uma mistura gasosa composta principalmente de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Entre os pontos P e G da Figura 3, em temperaturas na faixa de 450 °C a 700 °C, em atmosfera inerte ou na presença de baixas concentrações de ar ou  $\text{O}_2$  e na presença de uma fonte externa de calor, tem-se como produtos uma mistura gasosa que pode ser queimada ou convertida em

gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) via reforma com oxigênio ou vapor de água, e material sólido carbonoso contendo aproximadamente 20% a 30% de cinzas, o qual pode ser queimado para fornecer calor adicional para conversão de alcatrão em gás, se necessário, ou aplicado como fertilizante de solos.

A conversão termoquímica de biomassa em combustores e gaseificadores resulta de fortes interações entre processos químicos e físicos. Durante a combustão e gaseificação de madeira, por exemplo, as reações de pirólise na superfície interna das partículas da biomassa original, as reações na superfície do resíduo sólido carbonoso e as reações externas em fase gasosa ocorrem de forma integrada (BRYDEN e RAGLAND, 1997). O grau de interação depende, entre outros parâmetros, do tamanho de partícula e das condições do ambiente reacional, determinando a etapa controladora do processo.

A Figura 4 apresenta as etapas controladoras dos processos de conversão termoquímica de combustíveis sólidos, onde  $T$  é a temperatura de processo.

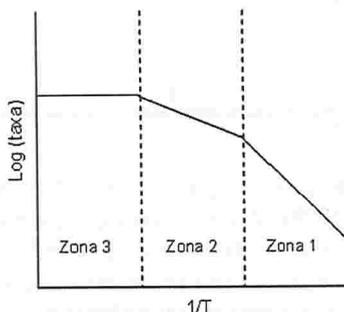


Figura 4: Etapas controladoras dos processos de conversão de combustíveis sólidos.

Fonte: Warnatz e colaboradores, 1999.

O processo de combustão ocorre a elevadas temperaturas, recaindo na Zona 3 da Figura 4, onde a etapa controladora é a etapa de difusão de gases na superfície externa do sólido, com energia de ativação ( $E_a$ ) próxima de zero. Na Zona 2, o mecanismo de reação é controlado pela etapa de difusão na superfície interna do sólido, 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 externa da partícula. Idealmente, o processo de gaseificação recai na Zona 1 (WARNATZ *et al.*, 1999).

### 2.2.1 Pirólise de biomassa

Dependendo das condições de operação, o processo de pirólise pode ser dividido em três subclasses: pirólise lenta ou convencional (carbonização), pirólise rápida (*fast pyrolysis*), e pirólise super rápida (*flash pyrolysis*). A faixa de variação dos principais parâmetros de operação desses processos foi definida por Demirbas e Arin (2002) e é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de operação aplicados ao processo de pirólise.

	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Pirólise super rápida
Temperatura de pirólise [°C]	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento [°C.s <sup>-1</sup> ]	0,1-1	10-200	>1000
Tamanho de partícula [mm]	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência [s]	300-550	0,5-10	<0,5

Fonte: Demirbas e Arin (2002).

Conforme apresentado em revisões publicadas por Bridgwater (1999b) e Di Blasi (2009), diversos arranjos paralelos de reações sequenciais ocorrem durante o processo de pirólise de materiais lignocelulósicos, que consiste basicamente na decomposição térmica de matéria orgânica na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio.

Dentre esses arranjos ocorrem reações de desidratação, craqueamento, isomerização, desidrogenação, aromatização, coqueificação, condensação e rearranjos (PINDORIA, 1997). Essa complexa série de reações químicas resulta na formação de resíduo sólido carbonoso, produto líquido (hidrocarbonetos condensáveis e alcatrão, que constituem o bio-óleo) e produto gasoso (gás combustível ou gás de síntese). Esses produtos são formados tanto na decomposição primária do combustível sólido quanto nas reações secundárias dos produtos orgânicos voláteis, os quais podem condensar na medida em que são transportados no meio reacional através das partículas ou ser convertidos em gases de massa molecular menor e resíduo carbonoso. Os produtos podem interagir e formar novos intermediários e produtos finais, dependendo das condi-

ções de operação do processo.

No processo de pirólise convencional (pirólise lenta ou carbonização), resíduos sólidos carbonosos constituem o produto principal. Como a liberação de vapores não se dá de forma tão rápida como na pirólise rápida, componentes da fase gasosa continuam reagindo entre si paralelamente à formação do resíduo sólido carbonoso e do produto líquido. A condensação de alcatrão sobre o produto sólido tende a formar um resíduo sólido relativamente pouco reativo (MEGARITIS *et al.*, 1998).

A pirólise rápida, amplamente definida por Bridgwater (1999a), Bridgwater e Peacocke (2000) e Bridgwater (2003), prioriza a formação de um líquido marrom escuro altamente oxigenado e de mistura complexa (ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos e alcoóis) que é recuperado após resfriamento e condensação da fração de voláteis e aerossóis antes que esses sejam degradados em espécies de menor massa molecular e passem para a fase gasosa. Essa fração de produtos constitui matéria-prima para a produção de uma infinidade de produtos químicos, combustíveis líquidos, calor e eletricidade, como pode ser verificado com detalhes em outra publicação de Bridgwater (2003). O foco das pesquisas em pirólise de biomassa tem sido direcionado à otimização do processo a fim de reduzir a quantidade de subprodutos quando o bio-óleo é o produto de interesse. Alternativamente, a lama (mistura de bio-óleo e resíduo sólido carbonoso) pode ser gaseificada para a produção de gás de síntese.

A pirólise, ou devolatilização, é sempre a primeira etapa dos processos de gaseificação e de combustão de combustíveis sólidos, seguida pela oxidação parcial ou total dos produtos primários, respectivamente, sendo que a reatividade da biomassa e a estrutura do resíduo sólido formado por meio de sua pirólise determinam o desenvolvimento e o rendimento da etapa subsequente. A quantidade e o tamanho dos poros determinam a acessibilidade do gás de reação aos sítios ativos (BARZIV *et al.*, 1998; CHAN *et al.*, 1999; ARENILLAS *et al.*, 2002; GUERRERO *et al.*, 2005; BOATENG *et al.*, 2007).

Bio-óleos produzidos em processos de pirólise têm sido usados como combustível líquido em caldeiras e fornalhas e, algumas vezes, em motores diesel para a produção de calor ou eletricidade (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; CHIARAMONTI *et al.*, 2007), e também são fonte potencial para obtenção de compostos químicos renováveis (OASMAA e CZERNIK, 1999; LAPPAS *et al.*, 2002; HUBER *et al.*, 2006).

O carvão vegetal (produto sólido da pirólise) tem ampla aplicação

na indústria siderúrgica, além de muitos outros usos ainda pouco explorados no Brasil, por exemplo, no refino de açúcar, como adsorvente, na recuperação de solos, e constitui também uma excelente matéria-prima para o processo de gaseificação, podendo ser gaseificado em reatores convencionais de um único estágio para produzir gás de síntese com baixo teor de alcatrão. Adicionalmente, diversos arranjos podem ser feitos, tais como a instalação de unidades de pirólise (ou carbonização) como unidades de conversão primária ou densificação em biorrefinarias verdes. Assim como resíduos de madeira, diversas outras biomassas podem ser utilizadas nessa cadeia.

### 2.2.2 Gaseificação de biomassa

Em termos gerais, o processo de gaseificação é definido como um processo termoquímico complexo onde um combustível sólido reage com um agente gaseificante tal como ar, oxigênio ( $O_2$ ), vapor de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), hidrogênio ( $H_2$ ) ou uma mistura desses gases, em geral, a temperaturas maiores que  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo o combustível sólido convertido em uma mistura gasosa de composição variável, dependente do tipo de processo de gaseificação, do agente gaseificante e da temperatura de gaseificação.

A mistura gasosa produzida denominada gás pobre ou *product gas* geralmente contém  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , hidrocarbonetos alifáticos ( $C_xH_y$ ), benzeno, tolueno, e alcatrão, além de  $CO_2$ ,  $H_2O$  e impurezas tais como nitrogênio (se ar for utilizado como agente gaseificante),  $H_2S$ , partículas de resíduo sólido carbonoso e cinzas (DAMARTZIS e ZABANIOTOU, 2010).

A mistura de  $CO$  e  $H_2$  (além de pequenas concentrações de  $CO_2$  e  $H_2O$ ), é denominada gás de síntese ou *biosyngas*, que é quimicamente similar ao gás de síntese derivado de fontes fósseis, e pode substituir seu equivalente não renovável em todas as suas aplicações, podendo ser também produzido a partir do *product gas* por craqueamento térmico ou reforma catalítica (BOERRIGTER e RAUCH, 2006).

A utilização de ar como agente gaseificante é a opção mais barata e mais comumente aplicada em pequena escala, no entanto, contém grande concentração de nitrogênio, o que diminui o poder calorífico da mistura gasosa produzida. Se oxigênio puro for utilizado como agente gaseificante, o poder calorífico da mistura aumenta, porém, os custos do processo também aumentam devido ao elevado custo de produção de

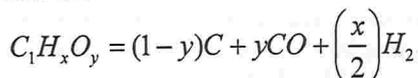
O<sub>2</sub>. No caso da utilização de O<sub>2</sub> e de vapor de água, o poder calorífico do produto gasoso é de cerca de (10-15) MJ.Nm<sup>-3</sup> (RAPAGNÀ *et al.*, 2000; GIL *et al.*, 1999; DAMARTZIS e ZABANIOTOU, 2010), comparado à (3-7) MJ.Nm<sup>-3</sup> na gaseificação de biomassa com ar (GABRA *et al.*, 2001; ZAINAL *et al.*, 2002; DAMARTZIS e ZABANIOYOU, 2010). Quando vapor é utilizado como agente gaseificante, mais H<sub>2</sub> é produzido na reação de reforma do metano, resultando em uma mistura gasosa com maior poder calorífico.

A gaseificação com CO<sub>2</sub> é promissora devido à presença desse agente gaseificante na composição do produto gasoso. Na presença de um catalisador, tal como Ni/Al, CO<sub>2</sub> pode reagir com o resíduo sólido da pirólise, com alcatrão e com CH<sub>4</sub> para formar H<sub>2</sub> e/ou CO, aumentando assim as concentrações de H<sub>2</sub> e de CO na mistura (DEVI *et al.*, 2003; GARCIA *et al.*, 2001; OLLERO *et al.*, 2003). A gaseificação com H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> puros requer aquecimento indireto ou uma fonte externa de calor para a ocorrência das reações endotérmicas da gaseificação (PLETKA *et al.*, 2001a; PLETKA *et al.*, 2001b; CUMMER e BROWN, 2005).

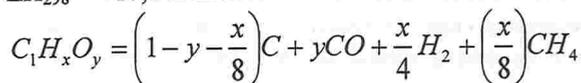
Alternativamente, uma mistura de H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> e ar ou O<sub>2</sub> pode ser aplicada como agente gaseificante, e a combustão parcial da biomassa com ar ou O<sub>2</sub> pode fornecer o calor requerido para a secagem da biomassa, aumentando a sua temperatura e possibilitando o início das reações endotérmicas do processo de gaseificação, as quais produzem água e CO<sub>2</sub> que serão consumidos nas reações de redução subsequentes (RAPAGNÀ *et al.*, 2000; HANAOKA *et al.*, 2005a; LV *et al.*, 2004; LUCAS *et al.*, 2004).

A gaseificação do resíduo sólido carbonoso ocorre por meio da combinação de diversas reações gás-sólido e gás-gás nas quais carbono sólido é oxidado a CO e CO<sub>2</sub> (TEGGERS e JÜNTGEN *apud* JOSÉ, 1989):

Pirólise



$$\Delta H_{298} = -17,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3)$$



$$\Delta H_{298} = +8,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (4)$$

Reação heterogênea do gás de água



Reação de hidrogenação



Combustão parcial:



Combustão Completa:



Reação homogênea do gás de água (conversão de Shift)



Metanação



Reação de Boudouard



A reação (11) requer altas temperaturas, e a reação (6) requer altos valores de pressão. As reações (5) e (9) são as mais importantes na gaseificação com vapor de água (ENCIMAR *et al.*, 2001), por meio das quais  $H_2$  é produzido por meio de reações heterogênea e homogênea com vapor superaquecido. As reações gás-sólido são as mais lentas e limitam a taxa de reação global do processo de gaseificação. Muitas dessas reações podem ser catalisadas por metais alcalinos presentes nas cinzas, mas geralmente não chegam a atingir o equilíbrio (DI BLASI, 2009). A composição dos gases é influenciada por diversos fatores, tais como a composição da biomassa original, teor de umidade, temperatura

de reação e a extensão da oxidação dos produtos de pirólise. Além dos produtos de interesse, a gaseificação de biomassa pode produzir produtos indesejáveis, tais como alcatrão, amônia, compostos de enxofre, ácidos e metais, dependendo da sua composição.

A reação (11), reação de Boudouard, tem papel importante em diversos processos industriais, com destaque para a gaseificação do resíduo carbonoso com  $\text{CO}_2$ , ocorrendo na zona de redução dos reatores. Em comparação com a gaseificação direta de biomassas, a gaseificação do resíduo sólido carbonoso obtido a partir dessas apresenta como vantagem a ausência de alcatrão, e diversos trabalhos têm sido desenvolvidos acerca desse assunto, conforme revisão publicada por Di Blasi (2009). Em contraste com carvões minerais, materiais carbonosos de fontes renováveis (biocarbonos) apresentam baixos teores de cinzas, nitrogênio e enxofre. Além disso, em função de sua estrutura porosa e da presença de radicais livres ligados à superfície sólida, biocarbonos são muito mais reativos que carbonos de origem fóssil (ANTAL e GRØNLI, 2003; KHALIL *et al.*, 2009). Adicionalmente, esse processo viabiliza a utilização de  $\text{CO}_2$  residual de outro processo como gás reagente, oferecendo solução potencial ao problema ambiental associado à emissão de gases de efeito estufa (VAMVUKA *et al.*, 2010).

Atualmente, o esforço mundial, inclusive em países em desenvolvimento como Brasil, Índia e China, visa a melhoria de projetos voltados à produção de: gás de síntese; hidrogênio (HANAOKA *et al.*, 2005b); biocombustíveis líquidos a partir do gás de síntese via síntese de Fischer-Tropsch (SCHULZ, 1999); eletricidade por meio de arranjos do tipo *Biomass Integrated Gasification Combined Cycle* (BIGCC), que envolve a combustão de gás de síntese produzido em um gaseificador em uma turbina a gás para geração de energia elétrica, sendo os gases de exaustão da turbina usados para produção de vapor utilizando-se um gerador com sistema de recuperação de calor (CARPENTIERI *et al.*, 2005); e diversos outros insumos de alto valor agregado por meio de rotas termoquímicas.

São boas as perspectivas de que essas tecnologias se tornem viáveis em futuro próximo em função da crescente demanda energética, da menor disponibilidade e do custo elevado de combustíveis fósseis, e ainda da tendência de maior participação de fontes renováveis de energia na matriz energética mundial.

### 2.2.2.1 Reatividade do resíduo sólido da pirólise e potencial de gaseificação

A reatividade constitui ferramenta importante para avaliar a capacidade de conversão termoquímica de biomassas, para o projeto e dimensionamento de sistemas de conversão. Biomassas são consideradas mais reativas que carvões em processos de pirólise, combustão e gaseificação. Entretanto, a grande variabilidade das propriedades físicas e químicas entre os diferentes tipos de biomassas pode refletir em reatividade igualmente variável (DEMIRBAS, 2004a).

A reatividade do resíduo sólido carbonoso, produto da pirólise, é altamente influenciada pela natureza da biomassa original e pelas condições de reação durante a etapa de pirólise. Em função disso, diversos estudos têm avaliado o efeito das condições de reação sobre a reatividade do resíduo carbonoso, principalmente para carvões e, mais recentemente, para biomassas, tais como os trabalhos de Adánez e colaboradores (2001), Biagini e colaboradores (2008) e Asadullah e colaboradores (2009). As variáveis avaliadas incluem taxa de aquecimento, temperatura final, pressão, tempo de residência e tamanho de partícula (GUERRERO *et al.*, 2005; COUSINS *et al.*, 2006a; COUSINS *et al.*, 2006b; COUSINS *et al.*, 2008; MOHAN *et al.*, 2006; BIAGINI *et al.*, 2008).

Estudos de cinética de combustão e, especialmente, de gaseificação de biomassa são geralmente conduzidos em etapas independentes de pirólise (devolatilização) e posterior conversão do produto da pirólise (FASSINO *et al.*, 2009), sendo a conversão desse mais complicada que a devolatilização do combustível original dado que consiste em um processo heterogêneo onde as reações químicas ocorrem na superfície do sólido (DI BLASI *et al.*, 2009), constituindo, portanto, a etapa determinante da taxa de reação global (CETIN *et al.*, 2004). Esses estudos relacionam as condições de pirólise à reatividade, à composição, à evolução estrutural e às mudanças morfológicas do resíduo sólido carbonoso (PINDORIA *et al.*, 1998; DI BLASI *et al.*, 1999; CETIN *et al.*, 2004; GUERRERO *et al.*, 2005; BORREGO *et al.*, 2009).

A medida da reatividade serve como um índice de comparação entre diferentes biomassas e misturas de biomassas, e é geralmente realizada pela aplicação de métodos termogravimétricos (RAVEENDRAM *et al.*, 1996; DI BLASI *et al.*, 1999; HENRICH *et al.*, 1999; MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002; OLLERO *et al.*, 2003; HEIKKINEN *et al.*, 2004; VAMVUKA e ZAGRAFOS, 2004; SCOTT *et al.*,

2005; GUERRERO *et al.*, 2005; SCOTT *et al.*, 2006; HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2007; SENNECA, 2007; ZABANIOTOU *et al.*, 2008; BRIDGEMAN *et al.*, 2008). A cinética da degradação termoquímica de biomassa é estudada experimentalmente em condições isotérmicas (ou estáticas) ou não isotérmicas (ou dinâmicas) (BABU, 2008). A taxa de reação depende de diversos fatores, tais como os previamente citados, e varia com o grau de conversão (OLLERO *et al.*, 2003).

Considerando-se as limitações de transferência de calor em condições isotérmicas, a investigação da cinética de reação requer condições sob as quais a velocidade de reação é determinada unicamente pela etapa de reação química na superfície. Na metodologia padrão descrita por Messenböck e colaboradores (1999a) para determinação da reatividade do resíduo sólido da pirólise em ar sintético, pequenas quantidades de amostra (1-5 mg) foram utilizadas a fim de se evitar limitações por transferência de calor, e o processo foi realizado em ar a 500 °C. Sob essas condições, o método permite medir a taxa de reação entre carbono e oxigênio e supõe-se que a reação seja controlada pela etapa química, conforme descrito com maiores detalhes em trabalho publicado por Di Blasi e colaboradores (1999). O potencial de gaseificação da biomassa com CO<sub>2</sub> pode ser avaliado por meio do estudo de sua reatividade utilizando-se esse gás como agente oxidante (CETIN *et al.*, 2004; FERMOSE *et al.*, 2009).

Parâmetros cinéticos tais como taxa de reação, velocidade específica de reação, ordem de reação e energia de ativação podem ser determinados a partir de medidas de reatividade, conforme trabalhos publicados por Encimar e colaboradores (2001) para amostras de eucaliptus; Mansaray e Ghaly (1999), Mansaray e colaboradores (1999), Bhat e colaboradores (2001) para casca de arroz; Conesa e colaboradores (2003) para amostras de farinha de carne e ossos; Senneca (2007) para três tipos de biomassas; Khalil e colaboradores (2009) para amostras de madeira; Fermoso e colaboradores (2009) para amostras de pinus, dentre outros trabalhos.

A energia de ativação afeta, essencialmente, a sensibilidade da reação em relação à temperatura, enquanto que o fator preexponencial está mais relacionado à estrutura do material. A reatividade do resíduo sólido da pirólise, no entanto, pode ser suficientemente caracterizada pelo valor da energia de ativação (SIMA-ELLA, 2005; MAMLEEV *et al.*, 2007).

### 2.2.3 Combustão de biomassa

O requerimento de redução das emissões de CO<sub>2</sub> tem disseminado a utilização de diversos tipos de biomassas, aumentando a demanda pela caracterização de combustíveis alternativos e a proliferação de trabalhos científicos com foco no estudo da sua combustão (WERTHER *et al.*, 2000; PEMCHART e KOUPRIANOV, 2004; RYU *et al.*, 2006; WERTHER, 2007; OBERNBERGER e THEK, 2008).

A combustão de biomassa é um processo antigo e bem estabelecido, mas que continua sendo o mais amplamente aplicado para a conversão termoquímica de biomassa (KHAN *et al.*, 2008; YIN *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2009). Esse processo consiste em reações consecutivas homogêneas e heterogêneas, cujas etapas de processo incluem secagem, pirólise ou devolatilização, gaseificação, combustão do resíduo carbonoso obtido e reações na fase gasosa, de forma que os processos de pirólise e gaseificação constituem etapas intermediárias do processo.

As propriedades da biomassa e as condições de operação do processo determinam a duração e a taxa em que cada uma das etapas ocorrem. Comparativamente à carvões minerais, biomassas requerem tempos de residência maiores na zona de alta temperatura de combustão devido ao seu elevado teor de matéria volátil, de forma a evitar perda de fração do combustível (KHAN *et al.*, 2009).

A Figura 5 descreve essas etapas para a combustão de biomassa, conforme proposto por Obernberger *apud* Obernberger e colaboradores (2006). Após a secagem do sólido (estágio I na Figura 5), o principal parâmetro controlador do processo de combustão é a razão entre a quantidade de ar alimentada e a quantidade de ar (oxigênio) necessária para a combustão completa do sólido, denominado fator de excesso de ar ( $\lambda$ ).

Conforme descrito por Werther e colaboradores (2000), os propósitos de um sistema de combustão são: suprir combustível e ar de forma a facilitar sua mistura e distribuição; secar e volatilizar o combustível; propiciar a ignição do combustível e a sustentação do processo de combustão; posicionar a chama em áreas onde a liberação de calor é necessária; e alcançar altas taxas de conversão com baixos índices de emissão de poluentes.

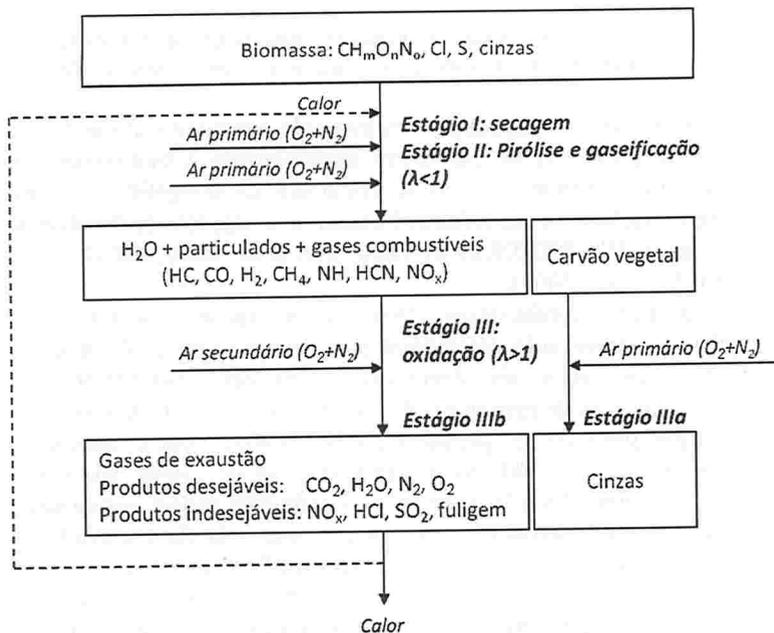


Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de combustão de biomassa  
 Fonte: Obernberger *apud* Obernberger e colaboradores (2006) modificado.

O projeto de um equipamento apropriado depende do tipo, quantidade e características do combustível (estado físico, tamanho de partícula, teor médio e variabilidade do teor de umidade, teor de matéria volátil, cinzas, composição das cinzas, características de aglomeração das cinzas e poder calorífico), e também da forma de energia desejada, a qual, por sua vez, depende do respectivo uso e forma de transferência de calor (vapor de baixa pressão para processos industriais como, por exemplo, o processamento de alimentos; vapor de alta pressão para turbinas a vapor). Outros aspectos incluem a operação independente ou integrada do sistema de combustão com outros sistemas instalados na mesma planta industrial, métodos de deposição necessários para os resíduos e fatores ambientais. Além disso, o projeto do combustor deve considerar os limites de emissão que devem ser respeitados (KLASS, 1998).

A implementação da combustão de biomassa em sistemas que operam com outros combustíveis requer modificações de forma a acomodar a natureza do seu comportamento térmico. Obviamente, o enten-

dimento dos processos físicos e químicos que ocorrem na biomassa durante seu aquecimento colaborarão para o projeto e otimização de sistemas de conversão.

Tecnologias de combustão têm evoluído nas últimas décadas, e a aplicação de processos de conversão termoquímica a biomassas tem aumentado mundialmente devido ao seu potencial energético e à crescente preocupação do setor industrial quanto aos impactos ambientais de suas atividades (WERTHER *et al.*, 2000; YIN *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2008; KHAN *et al.*, 2009).

Atualmente, combustores ciclônicos, uma variação do leito de araste, têm se apresentado como alternativa interessante e eficiente aos combustores convencionais. Além disso, têm sido considerados boa opção para sistemas de grande escala e certos processos industriais onde calor residual pode ser recuperado e aproveitado para outras aplicações (GRIFFITHS *et al.*, 2000; MADHIYANON *et al.*, 2006; EIAMSA-ARD *et al.*, 2008). Essa tecnologia de combustão requer combustível com baixo teor de umidade e apresenta resposta rápida a variação na vazão de alimentação de combustível (BHATTACHARYA, 1998). A combinação da tecnologia de leito fluidizado e combustão ciclônica culminou no desenvolvimento de sistemas inovativos de dois estágios para a deposição de resíduos de biomassa com recuperação de calor (RHEMAT e KHINKIS, 1992). O primeiro estágio consiste em um reator de leito fluidizado aglomerante composto de uma grade inclinada que pode ser operado tanto em condições subestequiométricas quanto superestequiométricas. O segundo estágio consiste em um combustor ciclônico onde os gases de exaustão são queimados, garantindo tempo de residência suficiente nas condições de operação para queima completa do CO formado. Esse sistema é usado principalmente para incineração de resíduos, mas pode também ser operado com resíduos de biomassa secos (KLASS, 1998).

Os combustores ciclônicos encontram aplicação, principalmente, na queima de resíduos de biomassa tais como cama de aviários, palha, resíduos de papel, diversos tipos de carvões, serragem e bagaços de frutas. Nesse tipo de reator, a queima se dá em reatores cilíndricos especialmente projetados. O campo de força centrífuga gerado internamente suspende as partículas, segundo seu tamanho, durante a queima na região próxima à parede do combustor enquanto essas são inicialmente devolatilizadas, ocorrendo ignição da matéria volátil e, em seguida, combustão do resíduo carbonoso remanescente. Boa mistura ocorre devido à formação de uma região central altamente turbulenta na qual dois fluxos de direções opostas se encontram.

Comparada a carvão mineral pulverizado, serragem de madeira contém maior fração de voláteis. Em função disso, maior fração do combustível pode ser convertida em gás sob rápido aquecimento. Os voláteis liberados podem reagir instantaneamente com o oxigênio presente no meio reacional. Nesse sentido, a serragem de madeira se comporta de forma similar a um combustível gasoso.

Dependendo do tipo de combustível e das condições de combustão, o comportamento da corrente reagente será diferente. A fração de voláteis de um combustível sólido se comportará de forma similar a um combustível gasoso e reagirá imediatamente na entrada do ciclone. A diminuição da densidade devido ao aumento de temperatura forçará os produtos em direção ao centro e à saída do combustor como resultado da ação do campo de força centrífuga. Esses efeitos, de forma similar, transportarão produtos parcialmente oxidados e ar, com menor temperatura e maior densidade, em direção à parede do combustor. Partículas também se moverão para a parede do ciclone pela ação da força centrífuga. Essa estratificação de fluxo é benéfica dado que o material não queimado pode ser mantido em suspensão no interior do combustor ciclônico por tempo suficiente para que seja completamente queimado. Isso é possível em função das diferentes velocidades nas regiões central e próxima à parede do ciclone nas direções tangencial, radial e toroidal, as quais variam em função das reações de combustão, do aumento de temperatura e do aumento do volume em função da formação dos produtos. A formação de uma zona de recirculação na direção toroidal é desejável em sistemas de combustão dado que essa estabiliza o fluxo, promove recirculação e mistura de componentes parcialmente oxidados e ar, favorecendo sua conversão completa (FREDRIKSSON, 1999).

O tipo clássico de combustor ciclônico utilizado em diversas plantas de produção de energia operam no modo *slagging* (com fusão das cinzas) a altas temperaturas para alcançar alta eficiência no processo de combustão (SYRED *et al.* *apud* GRIFFITHS *et al.*, 2000). A operação das unidades, nesse caso, deve favorecer a fusão das cinzas em condições normais de operação para que essas possam ser continuamente escoadas e retiradas do interior do combustor de modo a evitar seu acúmulo e impregnação nas superfícies de troca térmica. Em geral, sistemas simples de limpeza de gases são utilizados. A principal desvantagem dessa tecnologia, no entanto, pode ser a alta concentração de  $\text{NO}_x$  emitida devido ao rápido contato entre ar e combustível e às altas temperaturas de operação.

As condições que favorecem a fusão das cinzas, no entanto, podem ser evitadas com a operação no modo *non-slagging* (onde a fusão

das cinzas não ocorre) a temperaturas mais baixas, sendo as cinzas retiradas do sistema na forma particulada ou parcialmente sinterizada.

### 2.2.3.1 Emissões da combustão

#### 2.2.3.1.1 Gases de combustão

Para a avaliação do potencial de utilização de biomassas de diferentes origens como fonte alternativa de energia em processos de combustão, faz-se importante a caracterização das emissões tanto sólidas como gasosas em termos de poluentes específicos, tanto em função das propriedades das biomassas como das condições de operação do processo.

Segundo Khan e colaboradores (2009), emissões poluentes podem ser classificadas em poluentes produzidos na combustão incompleta e poluentes produzidos na combustão completa. Monóxido de carbono (CO), material particulado, compostos orgânicos monoaromáticos voláteis como benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos (BTEX) e semivoláteis como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), são produtos da combustão incompleta e medidas de suas concentrações durante a combustão de biomassas têm sido reportadas na literatura (CHAGGER *et al.*, 1998; KUMAR *et al.*, 2002; MCKAY, 2002; STANMORE, 2004; WATANABE *et al.*, 2004, VIRMOND, 2007; FLORIANI *et al.*, 2010; VIRMOND *et al.*, 2010; VIRMOND *et al.*, 2011). A formação desses compostos é resultante, principalmente, da baixa temperatura de operação, mistura ineficiente entre ar e combustível, e tempos de residência dos gases combustíveis na zona de combustão muito curtos. O adequado controle das variáveis de processo pode reduzir essas emissões.

A segunda categoria inclui cinzas e emissões de compostos de nitrogênio e enxofre. Esses poluentes estão criticamente relacionados às propriedades do combustível e são formados durante a combustão: material particulado, NO<sub>x</sub> (principalmente NO, NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>, principalmente SO<sub>2</sub>), gases ácidos (HCl) e metais. A formação desses compostos pode ser afetada pela razão ar/combustível e por outros parâmetros e técnicas aplicadas.

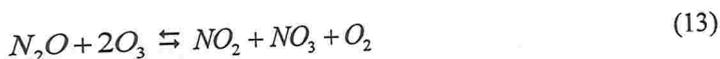
No processo de combustão, o nitrogênio presente no combustível é convertido principalmente em NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>), e outra porção é

incorporada às cinzas. As emissões de  $\text{NO}_x$  têm papel importante nas reações atmosféricas que resultam na formação de material particulado, ozônio ao nível do solo (*smog*) e chuva ácida. Essas emissões, em combinação com hidrocarbonetos via fotoquímica, formam ozônio ( $\text{O}_3$ ) na troposfera, um gás irritante aos olhos e pulmões e que provoca problemas ambientais em áreas urbanas. A presença de NO na estratosfera, por sua vez, consome  $\text{O}_3$ , contribuindo para a destruição da camada de ozônio que protege a superfície das radiações solares.

Óxido nítrico (NO) é o componente dominante entre esses compostos. O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) são formados em frações bastante inferiores. Com a liberação dos gases de combustão 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  $\text{NO}_2$ .



Na troposfera, sob ação de radiação solar, o  $\text{N}_2\text{O}$  reage com o ozônio formando o  $\text{NO}_2$  e o  $\text{NO}_3$ :



Por essa razão, e como grande parte dos grandes efeitos poluentes (fotoquímicos, chuvas ácidas, etc.) se devem principalmente ao  $\text{NO}_2$ , é de grande importância o conhecimento da quantidade de NO emitida em sistemas de combustão para avaliar-se a quantidade de  $\text{NO}_2$  que será formada na atmosfera a partir da sua emissão. Assim, o  $\text{NO}_x$  emitido é expresso em termos de  $\text{NO}_2$  não apenas pela simples soma das concentrações desses dois compostos (NO e  $\text{NO}_2$ ), mas considerando-se a relação entre suas massas molares, que é de 1:1,53.

Tal como amplamente apresentado por Khan e colaboradores (2009),  $\text{NO}_x$  podem ser formados por três diferentes rotas de reação:  $\text{NO}_x$  térmico,  $\text{NO}_x$  *prompt* (via radical livre) e  $\text{NO}_x$  do combustível, esse a partir da oxidação do nitrogênio presente no mesmo. Considerando-se a temperatura de operação relativamente baixa dos sistemas de combustão de biocombustíveis sólidos (800 °C a 1200 °C), a formação de  $\text{NO}_x$  térmico e de  $\text{NO}_x$  *prompt* é considerada de menor importância, a depender do tempo de residência. A formação de  $\text{NO}_x$  a partir da

oxidação do nitrogênio presente no combustível (durante uma série de etapas de reações elementares) é o mecanismo mais importante em unidades de combustão de biomassa (OBERNBERGER *et al.*, 2006). Segundo Obernberger (1998), problemas relacionados à emissão (concentrações acima dos limites determinados) podem ser esperados quando a concentração de nitrogênio na biomassa for superior a 0,6% em massa (b.s.).

Ajustes no processo envolvendo o controle de temperatura ou da concentração de oxigênio ( $O_2$ ) para reduzir a formação de  $NO_x$  têm sido aplicados a uma variedade de sistemas de combustão. Baixo excesso de ar e combustão estagiada podem ser aplicados separadamente ou em conjunto, sendo que no primeiro caso, menor quantidade de ar do que o normal é fornecida ao combustor, diminuindo a disponibilidade de  $O_2$  na zona da chama para reagir com o  $N_2$  e formar óxidos de nitrogênio. Experimentos realizados por Magrini e colaboradores (2001) mostraram que a redução do excesso de ar ao mínimo (menor valor para evitar a emissão de CO e de fuligem pela chaminé) resultou em reduções de 17% a 38% na concentração de  $NO_x$ . A combustão estagiada tem como base a operação de uma zona de combustão primária rica em combustível, portanto, com pouca disponibilidade de  $O_2$  e baixa temperatura de pico, seguida pela injeção de ar secundário para completar a queima do combustível.

A recirculação de fração dos gases de exaustão do combustor, em geral de 20% a 30%, é outra técnica que pode ser aplicada para a redução da concentração de  $NO_x$ . A disponibilidade de ar é limitada no interior do combustor e produz uma zona de baixo excesso de ar. Os gases de exaustão recirculados são alimentados nesse ponto para gerar uma zona redutora, rica em combustível, que inibe a formação de  $NO_x$  e promove a redução do  $NO_x$  presente por reação com íons não oxidados (U.S. EPA, 1993).

HCN e  $NH_3$  também podem ser formados e atuarem como os precursores da formação de  $NO_x$  durante a combustão de biomassa. HCN é formado principalmente por decomposição térmica de estruturas de nitrogênio presentes no combustível com menor estabilidade térmica. O  $NH_3$  é produzido principalmente na etapa de pirólise da biomassa ou pela hidrogenação do nitrogênio presente no carvão resultante (LI e TAN, 2000; TAN e LI, 2000; XIE *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2003; TIAN *et al.*, 2005).

Durante a combustão, quase todo o cloro presente no combustível migra para a fase vapor, formando HCl,  $Cl_2$  e cloretos alcalinos. Com a redução da temperatura dos gases de exaustão, cloretos alcalinos e alca-

lino-terrosos condensam sobre as partículas da fração leve de cinzas ou sobre as superfícies de troca de calor. Subsequentemente, parte do cloro vai estar associado às cinzas e o restante será emitido como HCl. Balanços de massa realizados em caldeiras equipadas com grelha mostraram que entre 40% e 85% do cloro da biomassa alimentada são emitidos com as cinzas, dependendo da concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes no combustível e da tecnologia e da eficiência do sistema de remoção de particulados (OBERNBERGER *et al. apud* OBERNBERGER, 1998a; OBERNBERGER *et al. apud* OBERNBERGER, 1998b).

A reação entre HCl e produtos da combustão incompleta pode resultar na formação de compostos altamente tóxicos, com potencial carcinogênico e mutagênico, tais como PCDD/PCDF, por meio de diferentes mecanismos (SKODRAS *et al.*, 2007).

Na queima de combustíveis que apresentam enxofre em sua composição, esse é convertido em  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e sulfatos alcalinos. A formação de  $\text{SO}_3$  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. Alguns dos metais presentes nas cinzas podem atuar como catalisadores da reação de oxidação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . Devido ao subsequente resfriamento dos gases de exaustão, o  $\text{SO}_2$  pode formar sulfatos e condensar sobre as superfícies de troca de calor, formar finas partículas de cinzas, ou reagir diretamente com partículas finas de cinzas previamente depositadas nas superfícies de troca de calor. Adicionalmente, a umidade livre dos gases ou a umidade do ar atmosférico pode reagir com o  $\text{SO}_2$  e com o  $\text{SO}_3$  produzindo ácido sulfuroso e ácido sulfúrico, respectivamente, que provocam corrosão das superfícies metálicas do interior dos equipamentos de combustão. Problemas relacionados à emissão de  $\text{SO}_2$  podem ser esperados para concentrações de enxofre no combustível maiores que 0,2% em massa (b.s.) (OBERNBERGER, 1998).

### 2.2.3.1.2 BTEX

A combustão de biomassa é reconhecida como fonte de gases de efeito estufa tais como dióxido de carbono, metano e óxido nítrico. Além disso, a queima de biomassa é fonte de gases quimicamente ativos tais como óxido nítrico, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis (COV). Esses compostos participam da formação de ozônio e,

consequentemente, influenciam sua concentração na troposfera (POPPE *et al.*, 1998).

Nas emissões da combustão de biomassa, COV formados tanto pela degradação da matéria orgânica do combustível sólido quanto por meio de reações de síntese que ocorrem na chama podem ser identificados. A composição das emissões em COV é determinada pela relação ar/combustível e pela sua mistura, pela temperatura de combustão e pela taxa de aquecimento. Na faixa de temperatura de 250 °C a 500 °C, metano, aldeídos, metanol, furanos e compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno, etil-benzeno e fenol são emitidos. A duração dessa fase aumenta com o aumento do teor de umidade e da quantidade de material combustível (KOPPMANN *et al.*, 2005).

Os COV que constituem a fração aromática de poluentes orgânicos geralmente consistem em uma mistura dos monoaromáticos benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos, denominada BTEX. Benzeno é considerado o composto químico mais tóxico desse grupo, e seus efeitos carcinogênicos foram amplamente reconhecidos. Em uma população de um milhão de habitantes, seis pessoas podem desenvolver leucemia quando expostas a uma concentração de benzeno no ar atmosférico de apenas  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  durante seu tempo de vida (HARRISON *apud* FERNANDES *et al.*, 2002).

Há três formas de expressar a concentração de compostos orgânicos voláteis (COV): (1) como carbono orgânico total (COT), que se refere à concentração de carbono nos gases de exaustão expresso em  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ; (2) como COT expresso em termos da concentração equivalente de um COV específico, como por exemplo, o tolueno, e; (3) como o somatório das concentrações de COV individuais presentes na amostra. Neste trabalho, as concentrações de BTEX foram expressas da primeira forma descrita.

#### 2.2.3.1.3 PAH

Hydrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH, sigla em inglês) constituem um dos maiores grupos de compostos orgânicos semivoláteis, com centenas de compostos contendo dois ou mais anéis carbônicos derivados do benzeno. São compostos altamente lipofílicos, e são absorvidos por mamíferos através dos pulmões, estômago e pele. Os baixos valores de pressão de vapor que apresentam resultam em grande afinidade com material particulado, estando mais comumente associados à

fase sólida (compostos com quatro a seis, ou mais, anéis aromáticos) do que à fase gasosa (três anéis) em processos de combustão.

Restrições relativas à emissão de PAH foram definidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), especialmente para os 16 compostos classificados como altamente tóxicos em baixíssimas concentrações e com potencial carcinogênico.

O benzo[*a*]pireno é o composto de referência, e atribuiu-se à ele o valor do fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês) igual a 1 (um), base para as relações de toxicidade relativa para os demais compostos.

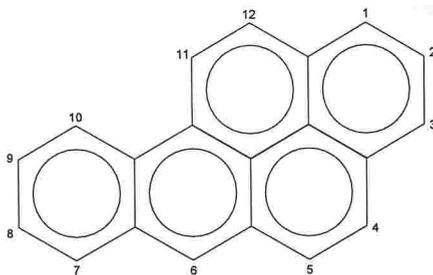


Figura 6: Estrutura química do benzo[*a*]pireno

A Tabela 2 especifica os 16 PAH prioritários listados por Nisbet e Lagoy (1992) e seus respectivos fatores de toxicidade equivalente. Muitos dos isômeros de PAH são reconhecidamente carcinogênicos, e benzo[*a*]pireno e dibenzo[*a,h*]antraceno são os mais tóxicos, conforme indicado pelos altos valores de TEF, respectivamente 1,0 e 5,0.

Os resultados da análise de PAH em amostras de gases de exaustão de processos de combustão são geralmente reportados como o somatório do produto da concentração de cada PAH pelo respectivo TEF.

Diversos materiais sólidos, tais como combustíveis fósseis, apresentam estrutura química capaz de formar PAH sob condições de pirólise e combustão (MASTRAL *et al.*, 1995; MASTRAL *et al.*, 1996), sendo que carvões apresentam as maiores concentrações desses compostos e biomassas geralmente contêm baixas concentrações dos mesmos (SIMONEIT, 1999).

Tabela 2: Fatores de toxicidade equivalente de PAH em relação ao benzo[*a*]pireno.

	TEF <sup>a</sup>
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	5 <sup>b</sup>
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	1
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	0,1
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	0,1
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	0,1
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	0,01
Criseno	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001
Naftaleno	0,001

<sup>a</sup> Valores propostos por Nisbet e Lagoy (1992) para 16 compostos prioritários, 15 definidos pela U.S. EPA mais o naftaleno; <sup>b</sup> Para baixo nível de exposição ambiental.

Os seguintes mecanismos de formação de PAH são sugeridos na literatura:

- Combustão incompleta: os fragmentos das principais estruturas aromáticas do combustível são emitidos antes de sua queima;
- Pirólise e pirossíntese: como consequência das mudanças químicas durante a combustão, reações tais como as de ciclização de cadeias alquil e condensação de radicais pode ocasionar a formação de compostos policíclicos através de reações de polimerização, as quais são favorecidas em detrimento da oxidação em regiões da chama ricas em combustível (MASTRAL e CALLEN, 2000).

Considerando que biomassas usualmente contêm menor concentração de compostos aromáticos, o principal mecanismo que suporta a emissão de PAH a partir dessas tem como base a pirólise e a pirossíntese. Supõe-se que reações químicas na chama ocorrem via radicais formados durante a etapa de pirólise que precede a combustão (MAS-

TRAL *et al.*, 1995; MASTRAL *et al.*, 2000a). A formação desses poluentes é também altamente dependente do tipo de biomassa e das condições operacionais da combustão, sendo amplificada em baixas temperaturas de processo. Diferentes mecanismos de síntese para PAH têm sido sugeridos (FRENKLACH e WANG, 1991; MASTRAL *et al.*, 1995; CHAGGER *et al.*, 2000) porém, ainda questionados.

O PAH mais simples e formado primeiro pode, dependendo das condições nos gases de exaustão, sofrer reações pirolíticas adicionais para formar um PAH de massa molecular maior e mais condensado por reações intermoleculares, tais como condensação e ciclização.

Considerando a natureza dos PAH, uma das formas de minimizar a emissão desses compostos está focada no controle das diferentes variáveis que afetam a combustão, dado que são formados principalmente pela combustão incompleta de matéria orgânica. A correspondente emissão de PAH em função das variáveis de combustão (temperatura de combustão, vazões de ar para a combustão e excesso de oxigênio) na queima de carvão foi publicada por Mastral e colaboradores (2000b), e a na incineração de resíduos por Blumenstock e colaboradores (2000). Entretanto, para a combustão de biomassas estudos ainda são escassos (CHAGGER, *et al.*, 1998; MASTRAL e CALLEN, 2000; MUTHUMBI *et al.*, 2003; LU *et al.*, 2009).

#### 2.2.3.1.4 PCDD/PCDF

Dibenzo-p-dioxinas Policloradas (PCDD, sigla em inglês), contabilizando 75 isômeros, e Dibenzofuranos Policlorados (PCDF, sigla em inglês), contabilizando 135 isômeros, apresentam alta estabilidade química, bioquímica e física e são, portanto, classificados como poluentes persistentes.

A figura a seguir ilustra as estruturas químicas de PCDD/PCDF, onde os números indicam as posições onde podem ocorrer ligações com átomos de cloro. A toxicidade de um composto depende da existência, em simultâneo, de átomos de cloro substituindo o hidrogênio nas posições 1 a 8 das estruturas químicas apresentadas na Figura 7, do número de átomos de cloro e da posição desses na molécula.

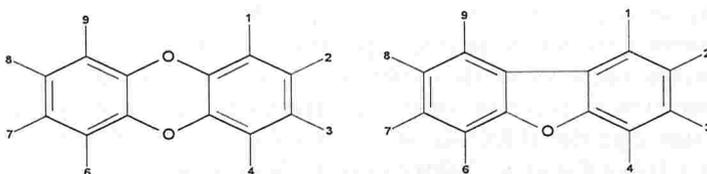


Figura 7: Estrutura química de PCDD (à esquerda) e de PCDF (à direita).

O 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) é comumente referido como o composto químico mais tóxico produzido pela humanidade. Desde a década de 1980, o conceito de toxicidade equivalente tem sido amplamente empregado para estimativa da toxicidade em matrizes ambientais. Os fatores de toxicidade equivalente ao TCDD são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Fatores de toxicidade equivalente (TEF) para PCDD/PCDF.

Congêneres de PCDD	TEF <sup>a</sup>
2,3,7,8-TCDD <sup>b</sup>	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
Congêneres de PCDF	TEF <sup>a</sup>
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

<sup>a</sup> TEF para TCDD e seus isômeros mais tóxicos (WHO, 2005; VAN DEN BERG *et al.*, 2006). <sup>b</sup> Isômero mais tóxico.

Os PCDD/PCDF não são produzidos intencionalmente, eles são emitidos à atmosfera como coprodutos em processos de incineração

doméstica e industrial, como por exemplo, na incineração de resíduos municipais e hospitalares, plantas de produção de ferro e metais não ferrosos (QUASS *et al.*, 2000); na síntese de compostos químicos derivados do clorofenol; na eletrólise de cloreto de sódio; e em processos de combustão. O composto TCDD nunca é encontrada isoladamente no meio ambiente, e representa apenas uma pequena fração da massa total de dioxinas e furanos.

O resultado analítico da determinação de PCDD/PCDF pode ser apresentado de duas formas distintas: concentração mássica real (dada em  $\text{ng.m}^{-3}$ ), onde se identificam os compostos presentes em uma amostra; ou concentração equivalente ao TCDD (dada em  $\text{ngTEF.m}^{-3}$ ). O somatório de todos os congêneres de PCDD/PCDF é frequentemente apresentado como fator de toxicidade equivalente (TEF, sigla em inglês), e a toxicidade de um congênere individual é expressa em termos da concentração equivalente de TCDD necessária para resultar em um efeito tóxico similar (BIRNBAUM e DEVITO, 1995; WHO, 2005; VAN DEN BERG *et al.*, 2006).

De forma geral, a formação de PCDD/PCDF em processos de combustão pode ser esperada quando cloro, carbono, hidrogênio e oxigênio entram em contato com uma fonte de calor. Além do cloro, carvão ativado, oxigênio, e catalisadores (por exemplo:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre os quais  $\text{CuCl}_2$  é o mais reativo) são necessários para a formação de PCDD/PCDF (OBERNBERGER *et al.*, 2006; KILGROE, 1996). PAHs são precursores importantes na formação dos mesmos.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos acerca dos mecanismos de formação desses compostos (KILGROE, 1996; STANMORE, 2004; EVERAERT e BAEYENS, 2002; LAVRIC *et al.*, 2004; HUANG e BUEKENS, 1996). O mecanismo preciso ainda não foi estabelecido (ALTERAWNEH *et al.*, 2009), mas diversas proposições são encontradas na literatura (HUANG e BUEKENS, 1996; EVERAERT e BAEYENS, 2002; ANTHONY *et al.*, 2001; BABUSHOK e TSANG, 2003).

A Figura 8 apresentada uma representação simples das rotas de formação desses compostos.

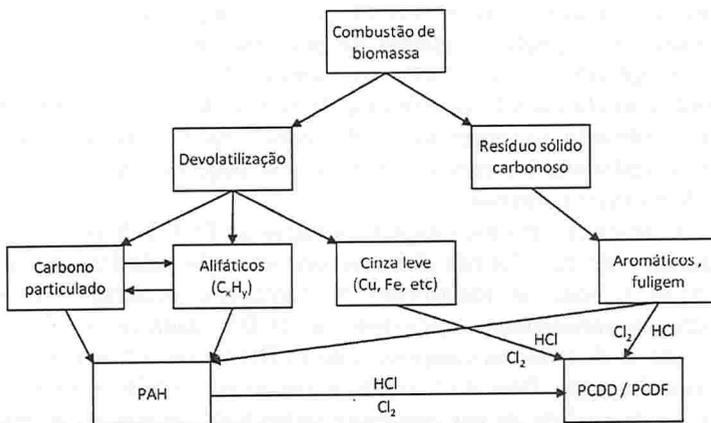


Figura 8: Rotas de formação de PAH e PCDD/PCDF. Fonte: Chagger e colaboradores (1998) modificado.

Quatro rotas de formação de PCDD/PCDF podem ser identificadas:

- Liberação de dioxinas presentes na composição do combustível sólido;
- Formação de dioxinas por meio de reações homogêneas na fase gasosa (BABUSHOK e TSANG, 2003);
- Formação de dioxinas por meio de reações heterogêneas entre compostos orgânicos precursores (fenóis, PAH, acetileno) e cobre, esse atuando como catalisador quando presente na fração leve de cinzas (ALTWICKER *et al.* apud KHAN *et al.*, 2009);
- Formação por meio da síntese De Novo, envolvendo carbono presente na fração leve de cinzas, fonte de cloro e catalisadores metálicos (HUANG e BUEKENS, 1996).

Esses mecanismos são muito sensíveis à temperatura. Para os dois primeiros mecanismos, estudos termodinâmicos e cinéticos sugerem que os mesmos são válidos apenas para temperaturas entre 500 °C e 700 °C e as dioxinas presentes no combustível sólido ou formadas serão destruídas a temperaturas de 850 °C em 2 s, ou em 1 s a 1000 °C, em condições ótimas de operação do processo de combustão (FANGMARK *et al.*, 1993). As reações de síntese a baixas temperaturas podem ocorrer após a câmara de combustão, em temperaturas na faixa de 250 °C a 600 °C (KILGROE, 1996), ou em faixas de temperatura ainda menores.

Poucos estudos têm sido reportados acerca da emissão desses

poluentes em processos de combustão de biomassas. Sabe-se que PCDD/PCDF sempre se formam na combustão de madeira via precursores tais como fenóis e lignina, ou via síntese De Novo na presença de carbono na forma de material particulado e cloro (OEHME e MULLER, 1995). Entretanto, a emissão nos gases de exaustão são significativamente menores em comparação com outras fontes. De acordo com o inventário de emissões da União Europeia (CHAGGER *et al.*, 1998; LAVRIC *et al.*, 2004), a combustão de madeira (biomassa) é, atualmente, uma das mais importantes fontes de emissão de dioxinas (25% do total das emissões). Entretanto, a maior parte dessa fração se refere a sistemas de aquecimento residencial, incêndios acidentais, queimadas, e combustão e deposição de madeira tratada com pentaclorofenol. Dados publicados na literatura indicam que emissões de fontes controladas que operam com biomassa, quando equipadas com sistema de limpeza e remoção de particulados, atendem aos limites de emissão impostos pela legislação vigente (LAVRIC *et al.*, 2004; LAVRIC *et al.*, 2005).

As medidas primárias para controlar a emissão de PCDD/PCDF dependem da tecnologia de combustão adotada. Condições de combustão e perfil tempo-temperatura na região de resfriamento dos gases após a câmara de combustão determinam o potencial para a formação desses compostos. Sua emissão pode ser reduzida se a concentração de incombusto (carbono não queimado) nas cinzas leves for reduzida em consequência da combustão completa dos gases de exaustão com baixo excesso de ar, bem como pela redução do conteúdo de metais nas cinzas leves (LAVRIC *et al.*, 2004; STANMORE, 2004; LAVRIC *et al.*, 2005). Combustão estagiada também pode ser aplicada para aumentar o tempo de residência na zona quente (KHAN *et al.*, 2008).

#### 2.2.3.1.5 *Material particulado e metais*

Emissões de material particulado e de fuligem 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. Além disso, também ocorre com tempo de residência insuficiente.

A formação de fuligem está diretamente relacionada aos tipos de combustíveis, bem como aos combustores utilizados, e envolve uma série de fenômenos físico-químicos. 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  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x \gg y$ ), podendo a fração de carbono orgânico representar 60% a 70% da sua composição.

Entre os metais presentes na composição de biomassas incluem-se arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) podem ser volatilizados ou, mais comumente, emitidos na forma associada a particulados ou frações leve e pesada das cinzas. Com exceção do Hg e do selênio (Se), que possuem alta pressão de vapor, a maioria dos metais é emitida na forma associada à fração leve de cinzas em processos de combustão (ROBERTS *et al.*, 1998), o que representa possibilidade de remoção de uma pequena fração de cinzas com grande concentração de poluentes (OBERNBERGER, 1998; OBERNBERGER *et al.*, 2006).

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 se as cinzas não forem dispostas adequadamente. Nas cinzas, o metal pode reagir com matéria mineral como silicatos para formar compostos estáveis que por sua vez não vaporizam. Além de metais, compostos orgânicos persistentes (POP, sigla em inglês) como por exemplo PCB, PAH e PCDD/PCDF podem ser encontrados na composição de determinados tipos de biomassas bem como nos resíduos dos processos de pirólise, gaseificação e combustão (DE SENA *et al.*, 2009).

#### 2.2.3.1.6 Caracterização das emissões da combustão de biomassa

A determinação de poluentes nas emissões de sistemas de combustão requer a aplicação de metodologias bastante específicas e controle de diversos parâmetros dependendo dos compostos de interesse. A U.S. EPA e outras agências ambientais regulamentam metodologias para amostragem e determinação de poluentes específicos originados de fontes estacionárias.

O método 0030 da U.S. EPA é aplicado à determinação de compostos orgânicos voláteis em efluentes gasosos de sistemas de combustão, os quais são coletados utilizando-se materiais sólidos adsorventes e os analitos posteriormente extraídos e analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, sigla em inglês).

Os princípios do método TO-17 da U.S. EPA, definidos para de-

terminação de compostos orgânicos voláteis em ar ambiente, também podem ser aplicados para a coleta de BTEX em fontes estacionárias com algumas modificações, e o método 5021 da U.S. EPA e o método 8021 da U.S. EPA podem ser aplicados para a análise química das amostras.

O método M0010 (Método 5 Modificado, U.S. EPA) é comumente utilizado para coleta isocinética de material particulado, PAH e PCDD/PCDF em emissões gasosas de fontes estacionárias, e tem sido aplicado em diversas indústrias (YANG *et al.*, 1998; CHEN *et al.*, 2001; MI *et al.*, 2001; TSAI *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2002). O método 23 da U.S. EPA é específico para a amostragem de PCDD/PCDF em fontes estacionárias, sendo semelhante ao método M0010.

As análises químicas para determinação de PAH e, particularmente, de PCDD/PCDF são complicadas dado que esses poluentes são encontrados em concentrações extremamente baixas, podendo haver grande interferência de outros compostos presentes na matriz analisada.

#### *2.2.3.1.7 Legislação aplicada à emissão de poluentes atmosféricos da combustão de biomassa em fontes fixas*

A utilização de biomassas como fonte de energia no setor industrial deve considerar a legislação ambiental aplicada à emissão de poluentes atmosféricos resultantes do processo de conversão térmica aplicado. Atualmente no Brasil, na esfera federal, Resolução 264/1999 (BRASIL, 1999) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer para a fabricação de cimento; a Resolução 316/2002 (BRASIL, 2002) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites para a emissão de poluentes atmosféricos em sistemas de tratamento térmico de resíduos; a Resolução 382/2006 (BRASIL, 2006b) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas em processos de geração de calor a partir da combustão de derivados da madeira.

Para fins de comparação, regulamentações de outros países foram tomadas como referência: a alemã 17.BlmSchV (17.BlmSchV, 2003), que limita a emissão atmosférica de processos de combustão de resíduos; a americana U.S. EPA 40 CFR *part* 60 (U.S. EPA, 2000), que estabelece limites para unidades comerciais e industriais de incineração

de resíduos sólidos; a dinamarquesa *The Danish EPA (The Danish EPA, 2002)*, que limita a poluição do ar por instalações industriais utilizando resíduos de biomassa como combustível. Essa é a única dentre as apresentadas que estabelece limites para a emissão de PAH.

Os limites de emissão para poluentes originados de processos de combustão em fontes estacionárias são estabelecidos em condições específicas (tipo de combustível, concentração corrigida para concentração referencial de oxigênio e em base seca, potência térmica, período de emissão, etc.). A concentração de poluentes é expressa como a relação entre a massa de um poluente ( $m_p$ ) e o volume ( $V$ ) em que ele está contido ( $C = m_p/V$ ), devendo ser sempre relatada em miligramas por normal metro cúbico ( $\text{mg.Nm}^{-3}$ ), isto é, com referência às condições normais de temperatura e pressão (CNTP: pressão de 1013 mBar, correspondente a 1 atmosfera ou 760 mmHg; temperatura de 273 K ou 0 °C), em base seca e, quando aplicável, na condição referencial de oxigênio estabelecida.

A Resolução 382/2006 (BRASIL, 2006b) estabelece que as amostragens, no caso de monitoramento das emissões descontínuo, devem ser representativas, considerando variações típicas de operação do processo. O limite de emissão é considerado atendido se a média aritmética de três medições descontínuas efetuadas em uma única campanha atender aos valores determinados, sendo admitido o descarte de um dos resultados quando esse for considerado discrepante. A Tabela 4 apresenta os limites impostos pelas referidas legislações para a emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas.

Todos os valores de concentração dos poluentes medidos foram corrigidos para concentração de oxigênio de referência ( $O_{2ref}$ ) igual a 7%, para fins de comparação, por meio da aplicação da Eq. (14).

$$C_{ref} = C_{med} \cdot \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2med})} \quad (14)$$

Onde  $C_{ref}$  é a concentração do poluente corrigida para a condição referencial de oxigênio estabelecida;  $C_{med}$  é concentração de poluente determinada na amostra;  $O_{2ref}$  é a concentração de oxigênio de referência estabelecida, dada em [%];  $O_{2med}$  é a concentração de oxigênio medida durante a coleta, dada em [%]. Considera-se a concentração volumétrica de oxigênio no ar igual a 21%.

Tabela 4: Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas a  $O_{2ref}=7\%$ .

	CONAMA 264/99 <sup>a</sup>	CONAMA 316/02 <sup>b</sup>	CONAMA 382/06 <sup>c</sup>	17.BlmSchV <sup>d</sup>	The Danish EPA <sup>e</sup>	U.S. EPA <sup>f</sup>
	Coprocessamento de resíduos	Incineração de resíduos	Combustão de madeira	Incineração de resíduos	Combustão de biomassa	Incineração de resíduos
CO [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	124,88	124,88	1830,77 <sup>g</sup>	70,00	636,36 <sup>h</sup>	196,06
NO <sub>x</sub> <sup>i</sup> [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a. <sup>j</sup>	560,00	n.d. <sup>k</sup>	280,00	n.d. <sup>l</sup>	796,02
SO <sub>x</sub> [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a.	280,00	n.a.	70,00	n.d. <sup>l</sup>	57,09
HCl [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a.	80,00	n.a.	14,00	127,27	100,93
HF [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	5,00	5,00	n.a.	1,40	6,36	n.a.
COT	20,00 ppm <sup>m</sup>	n.a.	n.a.	14,00 mg.Nm <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.
MP [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	98,00	70,00	786,15 <sup>k</sup>	14,00	381,82 <sup>h</sup>	70,00
PAH [mg benzo[ <i>a</i> ]pireno equivalente.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,005 <sup>n</sup>	n.a.
PCB [mg.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,0001 <sup>n</sup>	n.a.
PCDD/PCDF [ng TEF.Nm <sup>-3</sup> ]	n.a.	0,50	n.a.	0,14	0,10 <sup>n</sup>	0,41

<sup>a</sup> CONAMA 264/99, coprocessamento de resíduos (BRASIL, 1999); <sup>b</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002); <sup>c</sup> CONAMA 382/06, combustão de biomassa, derivados de madeira (BRASIL, 2006b); <sup>d</sup> 17.BlmSchV, limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>e</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>f</sup> U.S. EPA 40 CFR part 60 (U.S. EPA, 2000), unidades comerciais e industriais de incineração de resíduos sólidos; <sup>g</sup> Limite definido para potência térmica nominal maior que 0,15 MW e menor ou igual a 1 MW; <sup>h</sup> Limite para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>i</sup> NO<sub>x</sub> expresso como NO<sub>2</sub>; <sup>j</sup> Não aplicável; <sup>k</sup> Limite não definido para NO<sub>x</sub> e limite definido para MP para potência térmica nominal menor que 10 MW; <sup>l</sup> Limite não definido para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>m</sup> Concentração expressa como propano equivalente; <sup>n</sup> Concentração de oxigênio de referência não definido.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author outlines the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary data collection techniques. The primary data was gathered through direct observation and interviews with key stakeholders. Secondary data was obtained from existing reports and databases.

The third section details the statistical analysis performed on the collected data. Various tests were conducted to determine the significance of the findings. The results indicate a strong positive correlation between the variables studied. This suggests that the interventions implemented have had a significant impact on the outcomes.

Finally, the document concludes with a series of recommendations based on the findings. It suggests that the current practices should be continued and refined where necessary. Further research is also recommended to explore other factors that may influence the results.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

A caracterização dos resíduos sólidos agroindustriais selecionados para estudo (seção 3.1), os ensaios de combustão e a caracterização das emissões desse processo (seção 3.2) foram realizados no âmbito do projeto BIOMFAENER (financiado parcialmente pela FINEP - referência nº 3167/06, código nº 01.06.0948.00), em uma parceria entre a empresa “Albrecht Equipamentos Industriais Ltda” instalada no norte do estado de Santa Catarina, Brasil e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

O estudo apresentado na seção 3.3 constituiu etapa complementar ao trabalho apresentado nas seções anteriores, e foi realizado durante estágio de doutorado no exterior no período de maio a setembro de 2010 no *Imperial College London* por meio do programa “Estágio de Doutorado no País com Estágio no Exterior – PDEE/CAPES”. As atividades de pesquisa foram realizadas junto ao grupo de pesquisa *Combustion, Gasification and CO<sub>2</sub> Capture*, sob orientação do Dr. Paul Stephen Fennell.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As biomassas agroindustriais foram caracterizadas como combustível sólido a fim de se avaliar seu potencial de conversão termoquímica, podendo constituir-se em fonte alternativa renovável de energia. As propriedades determinadas foram teores de umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo, composição elementar, poder calorífico, composição e características de fusibilidade das cinzas, e elementos-traço.

Realizou-se uma análise comparativa das propriedades de cada biomassa tomando-se a serragem de madeira como combustível de referência dado que madeira e derivados constituem o principal combustível sólido utilizado na agroindústria brasileira para a produção de energia térmica e vapor para as operações industriais.

### 3.1.1 Biomassas selecionadas

Dentre a grande variedade de resíduos sólidos produzidos na agroindústria brasileira, 14 (quatorze) biomassas foram selecionadas como objeto de estudo do presente trabalho:

- Lodos originados do tratamento primário de efluentes da indústria de processamento de carnes: LFP2006, LFP160409, LFP082009;
- Misturas de lodos da indústria de processamento de carnes com serragem de madeira em diferentes proporções mássicas: LFPS3:1, LFPS1:9, LFPS1:3;
- Serragem de madeira: SM;
- Bagaço de cana-de-açúcar: BCA;
- Resíduos de frutas: caroço de açaí (CA), casca de laranja (CL), bagaço de maçã (BM), casca de castanha de caju (CC);
- Casca de arroz: amostra do Brasil (CAZ1) e amostra da Tailândia (CAZ2).

Com exceção da amostra CAZ2 que foi definida e caracterizada na seção 3.3, as amostras foram fornecidas por empresas dos respectivos setores industriais para a empresa *Albrecht Equipamentos Industriais Ltda*, empresa parceira na realização do Projeto “Biomassa como fonte alternativa de energia – BIOMFAENER”, convênio FINEP n° 01.06.0948.00 juntamente com a Universidade Federal de Santa Catarina. A empresa, por sua vez, secou as amostras em um secador granulador rotativo com capacidade para secagem de 400 kg.h<sup>-1</sup> (modelo *Bruthus, Albrecht*) até atingirem teor de umidade entre, aproximadamente, 10% e 30% e as repassou para a equipe de projeto do Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA/UFSC) para caracterização.

Na indústria de processamento de carnes, grande volume de efluente é produzido nas diversas operações, incluindo-se etapas de limpeza e higienização das instalações industriais. O lodo que constitui objeto de estudo desse trabalho é produzido na etapa de tratamento físico-químico do efluente industrial, após etapas de separação de material inorgânico, coagulação e flotação, conforme descrito com detalhes por De Sena e colaboradores (2008). As três amostras estudadas (LFP2006,

LFP160409 e LFP082009) foram fornecidas pela mesma empresa. As misturas dessas biomassas com serragem de madeira foram preparadas de diferentes formas.

As amostras LFPS3:1 e LFPS1:9 foram preparadas durante o processo de secagem conjunta de LFP2006 e SM no secador granulador rotativo (*Bruthus, Albrecht*), nas respectivas proporções mássicas. A amostra LFPS1:3 foi preparada a partir das amostras de LFP082009 e SM previamente secas nesse mesmo secador, porém, em outro misturador.

A análise imediata de todas as amostras foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC). Os demais ensaios de caracterização foram realizados em diferentes laboratórios da própria Universidade Federal de Santa Catarina (Central de Análises do Departamento de Química), em laboratórios de outras instituições do Brasil (Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Laboratório de Caracterização Tecnológica, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) e também do exterior devido à especificidade de alguns deles e também como forma de compará-los entre si. Uma amostra da biomassa LFP2006 foi enviada para caracterização completa (exceto termogravimetria) no *Laboratory for Analysis of Solid Fuels, Ash and Deposits, Institute of Combustion and Power Plant Technology* (IFK), Universidade de Stuttgart, Alemanha. As metodologias aplicadas são descritas nos itens que seguem. A reprodutibilidade dos resultados foi testada e verificada.

### 3.1.2 Análise imediata

A análise imediata das amostras foi realizada seguindo-se a metodologia descrita pelos métodos DIN 51718-20 (DIN, 2002; DIN, 1997; DIN 2001). Por meio dessa análise determinam-se os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de combustíveis sólidos.

### 3.1.3 Análise elementar

Para análise elementar das amostras seguiu-se o método ASTM 3176 (ASTM, 1997). Por meio dessa análise foram determinados os

teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio de combustíveis sólidos, sendo que o teor de oxigênio foi calculado por diferença.

O teor de cloretos foi determinado utilizando-se potenciometria, técnica eletro-analítica aplicada à determinação de espécies eletroativas por meio de eletrodos de íon seletivo (Cole-Parmer). O teor de fósforo foi determinado por método colorimétrico.

### 3.1.4 Poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) das biomassas foram determinados segundo as normas ASTM D5865 (ASTM, 2004) e DIN 51900 partes 1 e 3 (DIN, 2000; DIN, 2005), sendo o PCS determinado em bomba calorimétrica e o PCI calculado aplicando-se a fórmula de Dulong:

$$PCI = PCS - 2,43 \cdot (9 \cdot H + U) \quad (15)$$

Onde o PCS e o PCI são dados em  $\text{MJ.kg}^{-1}$ , H corresponde à fração mássica de hidrogênio na amostra e U corresponde ao teor de umidade da amostra. Neste trabalho, as amostras foram secas previamente à análise.

### 3.1.5 Termogravimetria

Amostras na faixa de (2-12) mg, previamente secas conforme descrito anteriormente, foram analisadas em uma balança termogravimétrica modelo TGA-50 (*Shimadzu*), sob atmosfera inerte (hélio ou nitrogênio) e sob atmosfera oxidante (ar sintético), ambos a vazão de  $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ . Aplicou-se taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  até temperaturas de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , de acordo com as características de cada biomassa. As amostras permaneceram na temperatura final da rampa até perda de massa constante.

A temperatura de ignição foi determinada por comparação entre as curvas de perda de massa *versus* temperatura resultantes dos ensaios em atmosferas inerte e oxidante, correspondendo ao ponto de desvio

entre as referidas curvas de perda de massa, conforme descrito por Borrego e colaboradores (2009).

### 3.1.6 Composição química e fusibilidade das cinzas

A composição química das cinzas produzidas em laboratório seguindo-se procedimentos padrões descritos no método DIN 51719 (DIN, 1997) foi determinada segundo a norma DIN 51729-10 (DIN, 1996). Para sólidos com alto conteúdo de álcalis, que é o caso de biomassas, a preparação das cinzas ocorre a 550 °C ou 600 °C ao invés de 815 °C, temperatura indicada para o preparo de cinzas de carvões.

As temperaturas de fusibilidade das cinzas produzidas em laboratório foram determinadas apenas para a amostra LFP2006 segundo o método desenvolvido pelo IFK, que tem como base os métodos ISO 540 (ISO, 1995) e ASTM D1857 (ASTM, 2004). A amostra foi preparada no formato de pirâmide, aquecida sob atmosfera de CO<sub>2</sub> à taxa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup> de 700 até 1500 °C em um forno para fusão de cinzas (CAF Vídeo, *Carbolite*). Por meio de uma janela de controle, o formato das amostras foi filmado e o perfil de temperatura gravado durante o aquecimento. A principal diferença em relação ao método padrão é a medida da variação de altura da amostra ao invés de tentativas de identificação das temperaturas de interesse diretamente. As seguintes temperaturas foram determinadas por meio da medida da altura das amostras em intervalos de 20 °C: temperatura inicial de deformação, temperatura de amolecimento, temperatura de hemisfera e temperatura de fluidez.

## 3.2 COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS E CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES

Os ensaios de combustão com serragem de madeira (SM), bagaço de maçã (BM), lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes (LFP2006, LFP160409, LFP082009) e uma mistura desse com serragem de madeira na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3) foram realizados em duas configurações de um combustor ciclônico piloto (*Drako, Albrecht*), cujo projeto detalhado foi desenvolvido pela empresa *Albrecht* ao longo do período de duração do projeto, de dezembro/2006 a dezembro/2009, com acompanhamento da

equipe técnica do LEMA/UFSC. A planta piloto foi construída pela empresa *Albrecht* em suas instalações, local onde os ensaios de combustão descritos no item 3.2.2 foram conduzidos.

Os objetivos principais dessa etapa de trabalho foram avaliar a operacionalidade da planta piloto durante o processo de combustão das biomassas, ajustar os parâmetros de operação do processo de combustão para cada biomassa em função de suas propriedades e das características do sistema de combustão, e avaliar a influência desses na composição dos gases de emissão desse processo. Adaptações de metodologias tradicionais aplicadas à coleta e à análise das emissões foram realizadas, assim como a sua comparação com os resultados obtidos a partir da aplicação das metodologias tradicionais para fins de validação.

Os ensaios iniciais de combustão foram realizados em uma configuração horizontal denominada H, desenvolvida pela empresa *Albrecht* anteriormente ao início do projeto BIOMFAENER. As biomassas testadas nessa configuração foram SM, BM e LFP2006.

A partir do início do projeto BIOMFAENER, alterações no projeto inicial da planta piloto foram realizadas de forma a prover melhores condições para o aproveitamento energético das biomassas estudadas por meio de sua combustão. Assim, da configuração inicial (horizontal H), evoluiu-se para uma configuração vertical V na qual SM, LFP160409 e LFPS1:3 foram testadas.

### 3.2.1 Combustor ciclônico piloto

A descrição das duas configurações do combustor ciclônico piloto foram apresentadas a seguir, e a justificativa dessa evolução do projeto foi apresentada juntamente com os resultados dos ensaios de combustão realizados em cada uma dessas configurações no item 4.2.2. A capacidade nominal de processamento, nas duas configurações avaliadas, foi de  $100 \text{ kg.h}^{-1}$ .

Na configuração inicial, denominada H, o combustor ciclônico piloto era orientado horizontalmente, operando com vazões de ar e biomassa em cocorrente, e com recirculação dos gases de combustão. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo dessa configuração, a qual foi anteriormente apresentada por Floriani e colaboradores (2010), Virmond e colaboradores (2010) e Virmond e colaboradores (2011).

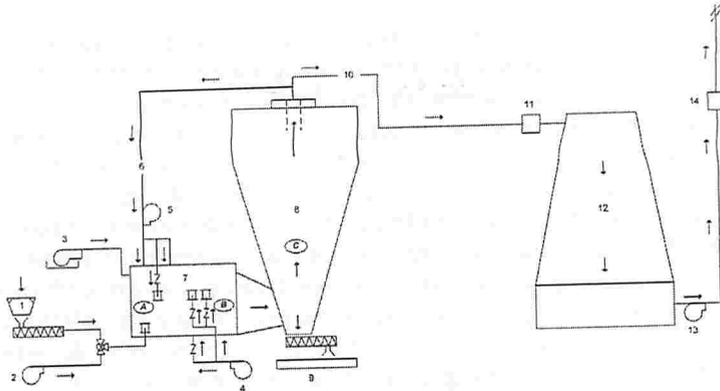


Figura 9: Esquema ilustrativo do combustor ciclônico piloto horizontal (H). 1: Alimentação; 2: Ventilador de ar primário; 3: Queimador a óleo; 4: Ventilador de ar secundário; 5: Ventilador de recirculação dos gases de exaustão; 6: Corrente de recirculação dos gases de exaustão; 7: Câmara de combustão ciclônica horizontal; 8: Ciclone separador de cinzas; 9: Aparato para remoção das cinzas; 10: Exaustão; 11: Ponto de coleta das emissões, p1; 12: Resfriador de gases; 13: Exaustor; 14: Chaminé e ponto de coleta das emissões, p2; A, B e C: Pontos de medição de temperatura  
 Fonte: Virmond e colaboradores (2010) com modificações.

A planta piloto era constituída por: corpo principal do combustor ciclônico piloto horizontal; sistema de alimentação de biomassa; queimador operado com óleo diesel para partida do sistema, ferramenta de segurança para a manutenção da temperatura do combustor no caso de falha do sistema de alimentação de biomassa; sistema de alimentação de ar (quatro ventiladores: o primeiro instalado no sistema de alimentação de biomassa, o segundo junto ao queimador a óleo, o terceiro no corpo principal do combustor para alimentação de ar secundário, e o quarto na tubulação de recirculação dos gases de exaustão); sistema de medição de temperatura (dois termopares localizados no interior da câmara de combustão, posicionados à distância de aproximadamente 15 cm da parede do combustor: um na entrada (na altura do ponto A da Figura 9), outro na saída (na altura do ponto B da Figura 9) e outro no interior do ciclone separador de cinzas (na altura do ponto C da Figura 9)). A câmara do combustor ciclônico, com dimensões de 1,5 m de comprimento e 0,4 m de diâmetro, foi construída em aço, com uma camada de revestimento interno de tijolos refratários e o isolamento térmico promovido por manta de fibra cerâmica.

O ar primário para a combustão era alimentado no modo

cocorrente junto com a biomassa na lateral do ciclone, próximo ao ponto A da Figura 9. O ar secundário frio era alimentado e distribuído em três pontos na lateral da câmara de combustão, mantendo-se assim o movimento ciclônico necessário para suspensão do material. A isso se somava o ar alimentado ao sistema para o resfriamento do bico de injeção do queimador a óleo diesel (queimador piloto de segurança).

Em outros três pontos na lateral da câmara de combustão havia a possibilidade de promover a recirculação dos gases de exaustão de forma isolada. Os gases formados na combustão passavam, então, por um ciclone para remoção de material particulado, o qual era coletado na sua base e, finalmente, por um resfriador de gases antes de serem liberados no ambiente na temperatura de aproximadamente 50 °C.

A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo da segunda configuração do combustor ciclônico piloto, esse orientado verticalmente, onde a biomassa era alimentada na parte superior do combustor, juntamente com o ar primário para a combustão.

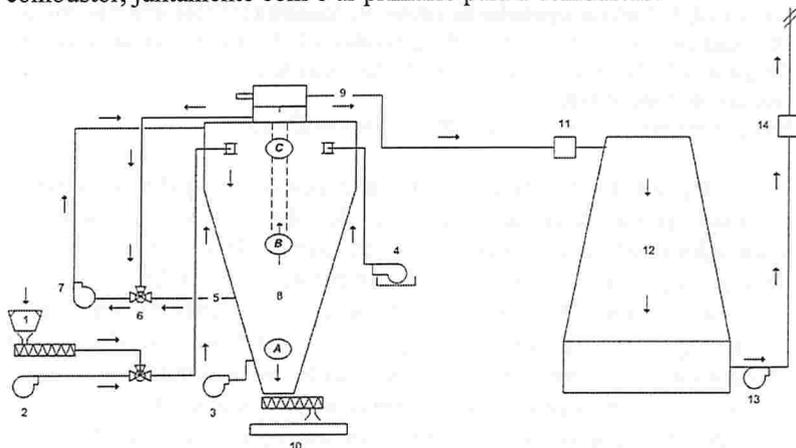


Figura 10: Esquema ilustrativo do combustor ciclônico piloto vertical (V). 1: Alimentação; 2: Ventilador de ar primário frio; 3: Ventilador de ar secundário frio; 4: Queimador a óleo; 5: Corrente de ar secundário preaquecido; 6: Válvula de mistura de ar secundário preaquecido e corrente de recirculação; 7: Ventilador de recirculação dos gases de exaustão; 8: Câmara de combustão ciclônica vertical; 9: Exaustão; 10: Aparato para remoção das cinzas; 11: Ponto de coleta das emissões, p1; 12: Resfriador de gases; 13: Exaustor; 14: Chaminé e ponto de coleta das emissões, p2; A, B e C: Pontos de medição de temperatura.

Essa configuração era constituída por: corpo principal do combustor ciclônico piloto vertical; sistema de alimentação de

biomassa; queimador operado com óleo diesel para partida do sistema, ferramenta de segurança para a manutenção da temperatura do combustor no caso de falha do sistema de alimentação de biomassa; sistema de alimentação de ar (quatro ventiladores: um instalado no sistema de alimentação de biomassa, um no corpo principal do combustor para alimentação de ar secundário frio, um junto ao queimador a óleo, e um na tubulação de recirculação dos gases de exaustão); sistema de medição de temperatura (três termopares localizados no interior da câmara de combustão, posicionados à distância de aproximadamente 15 cm da parede do combustor: um na parte inferior (na altura do ponto A da Figura 10), um no meio (na altura do ponto B da Figura 10) e outro na parte superior (na altura do ponto C da Figura 10).

A câmara do combustor ciclônico, com dimensões de 3 m de altura, aproximadamente 0,9 m de diâmetro inferior e 1,3 m de diâmetro superior, foi construída em aço com uma camada de revestimento interno de tijolos refratários e isolamento térmico promovido por manta de fibra cerâmica. A parcela de ar secundário frio era alimentada na parte inferior do combustor, preaquecida por passagem por uma camisa envolvendo a câmara de combustão e distribuída na parte superior do combustor, em diferentes níveis, garantindo-se assim a formação e manutenção de vórtice no interior da câmara de combustão para maior eficiência na combustão dos sólidos. A parcela correspondente à recirculação de gases era, opcionalmente, adicionada ao duto do ar secundário e alimentada da mesma forma, em diferentes níveis.

As vazões de ar primário (alimentado com a biomassa), de ar secundário (alimentado isoladamente e por meio do queimador a óleo) e dos gases de exaustão foram medidas. A medida da vazão de recirculação, no entanto, não pode ser realizada devido à alta turbulência na tubulação correspondente.

Nas configurações H e V havia um exaustor instalado após o resfriador de gases para uniformizar a vazão de tiragem dos gases. Um queimador piloto a óleo diesel foi instalado para preaquecimento do reator e manutenção de temperatura mínima em caso de falha do sistema de alimentação da biomassa.

Na configuração vertical V, o material sólido (cinzas) formado durante a combustão era continuamente descarregado na base do combustor de forma a evitar a sua deposição e incrustação no interior da câmara de combustão.

### 3.2.2 Ensaios de combustão

No período de maio/2007 a dezembro/2009 foram realizados ensaios de combustão com algumas das biomassas agroindustriais estudadas nas duas configurações do combustor ciclônico piloto descritas no item anterior.

Por se tratar de um projeto de desenvolvimento no qual o projeto do combustor piloto foi sendo modificado ao longo do período de estudo, as condições de operação do processo de combustão durante os ensaios realizados foram sendo ajustadas às novas condições operacionais do sistema, além dos ajustes em função das propriedades das biomassas avaliadas. Em função dessas constantes modificações, optou-se por trabalhar, desde o início, com uma biomassa de referência (serragem de madeira).

Dado que os ensaios de combustão foram realizados na empresa, localizada a 160 km da UFSC, em sistema de escala semi-industrial e com capacidade nominal de processamento de  $100 \text{ kg.h}^{-1}$  de biomassa, foi necessário definir uma logística de trabalho tanto por parte da equipe do LEMA/UFSC quanto por parte da equipe técnica da empresa. Para cada ensaio de combustão realizado (com duração de 6 a 10 horas cada) foram necessários, em média, três dias consecutivos de trabalho envolvendo uma equipe de 6 a 8 pessoas, formada pelo pessoal técnico de ambas as partes.

O objetivo geral, em todos os ensaios realizados, foi ajustar os parâmetros de operação do combustor ciclônico piloto, tais como vazão de alimentação de biomassa, vazões de ar para combustão (ar primário e ar secundário), relação ar/combustível (A/C) e temperatura de combustão a fim de se obter bom rendimento energético e de se controlar as emissões de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, SO<sub>2</sub>, BTEX e PAH segundo legislações ambientais vigentes.

As biomassas submetidas aos ensaios no combustor piloto e a potência térmica nominal do sistema quando operado com cada uma delas foram apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Potência térmica nominal do combustor ciclônico piloto para cada biomassa submetida à combustão.

	SM	BM	LFP 2006	LFP 160409	LFPS 1:3
Potência térmica nominal <sup>a</sup> [MW]	0,46	0,59	0,72	0,51	0,58

<sup>a</sup> Condição máxima de operação da unidade de geração de calor para a qual o equipamento foi projetado, determinada em termos de potência térmica com base no poder calorífico inferior (l.u.c.) das biomassas pela multiplicação desse pela quantidade de combustível queimado por unidade de tempo (BRASIL, 2006b).

O maior poder calorífico das amostras BM, LFP2006, LFP160409 e LFP1:3 comparados à SM resultam em aumento da potência térmica nominal do combustor ciclônico piloto quando essas são utilizadas como combustível, sendo o maior valor referente à queima do lodo da indústria de processamento de carnes.

A Tabela 6 apresenta a identificação dos ensaios de combustão realizados, os quais foram nomeados em função da biomassa selecionada (indicada pela respectiva sigla), número do ensaio com a biomassa selecionada, configuração do combustor (H ou V), ponto de coleta das emissões (p1: ponto de coleta localizado antes do resfriador de gases; p2: ponto de coleta localizado após o resfriador de gases; p1+p2: medidas realizadas nos dois locais) e recirculação dos gases de exaustão (REC, quando recirculação foi aplicada por meio da abertura da válvula localizada no duto de recirculação, sem medida de vazão de gases e indicada pelo percentual de abertura da referida válvula, sendo a recirculação de 100% correspondente à válvula totalmente aberta).

O monitoramento das emissões no ponto de coleta p1 foi realizado a fim de se avaliar o desempenho do processo de combustão com base na composição dos gases de exaustão (particularmente O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), dado que a concepção desse combustor prevê a utilização da energia produzida a partir de resíduos sólidos agroindustriais para suprimento de outro sistema integrado, como por exemplo, uma caldeira de maior porte. No entanto, o balanço de energia do sistema não foi realizado. Para a comparação das emissões com os limites impostos pela legislação ambiental foram consideradas as concentrações medidas no ponto de coleta p2, onde os gases eram emitidos à atmosfera em temperaturas próximas da temperatura ambiente.

Tabela 6: Identificação dos ensaios de combustão realizados no combustor ciclônico piloto.

Identificação do ensaio	Biomassa	Número do ensaio	Configuração do combustor	Ponto de coleta	REC <sup>a</sup>
<i>Configuração horizontal H</i>					
SM1Hp1	SM	1	H <sup>b</sup>	p1 <sup>c</sup>	n.a. <sup>d</sup>
SM2Hp1REC	SM	2	H	p1	REC <sup>e</sup>
SM3Hp1+p2REC	SM	3	H	(p1+p2) <sup>f</sup>	REC
BM1Hp1+p2REC	BM	1	H	p1+p2	REC
LFP1Hp1+p2REC	LFP2006	1	H	p1+p2	REC
LFP2Hp1REC	LFP2006	2	H	p1	REC
LFP2Hp2REC	LFP2006	2	H	p2 <sup>g</sup>	REC
<i>Configuração vertical V</i>					
SM1Vp1	SM	1	V <sup>h</sup>	p1	n.a.
SM2Vp1	SM	2	V	p1	n.a.
LFP1Vp1	LFP160409	1	V	p1	n.a.
LFPS1Vp1	LFPS1:3	1	V	p1	n.a.
LFPS1Vp2	LFPS1:3	1	V	p2	n.a.
LFPS2Vp1	LFPS1:3	2	V	p1	n.a.
LFPS2Vp2	LFPS1:3	2	V	p2	n.a.
LFPS3Vp1	LFPS1:3	3	V	p1	n.a.
LFPS3Vp2	LFPS1:3	3	V	p2	n.a.
LFPS4Vp1REC	LFPS1:3	4	V	p1	REC
LFPS4Vp2REC	LFPS1:3	4	V	p2	REC
LFPS5Vp1REC	LFPS1:3	5	V	p1	REC
LFPS5Vp2REC	LFPS1:3	5	V	p2	REC

<sup>a</sup> Recirculação dos gases de exaustão; <sup>b</sup> Configuração horizontal H; <sup>c</sup> Ponto de coleta das emissões localizado antes do resfriador de gases; <sup>d</sup> Não aplicável; <sup>e</sup> Válvula localizada no duto de recirculação dos gases aberta; <sup>f</sup> Coleta realizada nos pontos p1 e p2 (ponto localizado após o resfriador de gases); <sup>g</sup> Ponto de coleta localizado após o resfriador de gases; <sup>h</sup> Configuração vertical V.

Serragem de madeira (SM) foi selecionada como biomassa padrão para a formatação do combustor ciclônico piloto em todas as fases de seu desenvolvimento por ser um combustível amplamente utilizado no setor agroindustrial para a produção de energia térmica e vapor e disponível para a realização dos ensaios.

Em todos os ensaios de combustão realizados, a planta piloto foi inicializada com a queima de óleo diesel e serragem de madeira (SM) até que o sistema atingisse regime permanente de operação, isto é, con-

centrações volumétricas de  $O_2$  e de  $CO_2$  estáveis e nas faixas de 6,5% a 9,5% para  $O_2$ , e de 11% a 14% para  $CO_2$ , além de baixas concentrações de CO e temperatura de combustão média entre 800 °C e 1100 °C. Em seguida, promoveu-se a alimentação gradual da biomassa em estudo e o ajuste dos parâmetros de operação de forma a se adequar ao novo combustível. O período de aquecimento do sistema foi desconsiderado na análise dos dados.

Após a definição da configuração final do combustor piloto (V), ensaios de combustão de maior duração foram realizados para melhor avaliação técnica e ambiental das emissões atmosféricas. A biomassa utilizada nesses ensaios foi a mistura LFPS1:3, os quais foram realizados em três dias consecutivos e apresentados em pares que diferem apenas pelo ponto de coleta das emissões (LFPS1Vp1 e LFPS1Vp2, LFPS2Vp1 e LFPS2Vp2, LFPS3Vp1 e LFPS3Vp2), como pode ser observado na Tabela 7, a qual apresenta as condições de operação praticadas durante os ensaios de combustão realizados no combustor ciclônico piloto. Os ensaios LFPS4Vp1REC e LFPS4Vp2REC foram realizados ao final do ensaio LFPS3V, nas mesmas condições de operação, mas com recirculação de fração dos gases de exaustão para a avaliação preliminar do seu efeito sobre a redução da emissão de  $NO_x$ .

O teor de umidade das biomassas submetidas aos ensaios de combustão foi controlado durante o processo de secagem em secador granulador rotativo, realizado pela *Albrecht* em equipamento de fabricação própria, tendo sido estabelecida a faixa de 10% a 30% (conforme a Tabela 7) de forma a facilitar sua alimentação, ignição e queima.

A vazão de alimentação das biomassas variou entre 25  $kg \cdot h^{-1}$  e 72  $kg \cdot h^{-1}$ . Uma curva de calibração para o sistema de alimentação foi realizada antes de cada ensaio para cada biomassa, onde a massa de material alimentada foi relacionada à potência percentual de operação do ventilador instalado no sistema de alimentação de biomassa, a qual era ajustada por meio do painel de controle da planta piloto (Figura 11). Esse parâmetro foi sendo alterado de forma a se manter condições estáveis de operação ao longo dos ensaios em relação às concentrações de  $O_2$ ,  $CO_2$ , CO e à temperatura, tal como previamente descrito. Por meio do painel de controle da planta piloto também eram controladas as vazões de ar primário e secundário, bem como a recirculação dos gases de exaustão. Relatórios contendo o histórico de temperatura eram fornecidos ao final de cada ensaio, cujos valores médios foram apresentados na Tabela 7.



Figura 11: Painel de controle da configuração vertical V da planta piloto  
 Fonte: *Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.*

A relação ar/combustível teórica (Tabela 7) foi calculada a partir da composição do combustível e da estequiometria da reação. A faixa de excesso de ar aplicada foi de 30% a 50%.

As temperaturas do sistema de combustão durante os ensaios variaram na faixa de 864 °C a 1176 °C, e a temperatura dos gases no duto de exaustão variou de 559 °C a 967 °C, sendo os gases resfriados até aproximadamente 50 °C antes de sua emissão à atmosfera em uma torre de resfriamento encamisada dado que não havia um sistema de aproveitamento da energia térmica produzida.

Tabela 7: Condições de operação praticadas durante os ensaios de combustão.

Identificação do ensaio	Vazão de biomassa [kg.h <sup>-1</sup> ]	U <sup>a</sup> [%]	REC <sup>b</sup> [%]	T <sup>c</sup> [°C]			T <sub>g, pl</sub> <sup>g</sup> [°C]	(A/C) <sup>h</sup>	(A/C) <sup>i</sup>
				A <sup>d</sup>	B <sup>e</sup>	C <sup>f</sup>			
<b>Configuração horizontal H</b>									
SM1Hp1	49	39	n.a. <sup>j</sup>	n.a.	972	n.a.	559	7,23	11,87
SM2Hp1REC	14	15	20	971	1026	n.a.	582	7,23	22,00
SM3Hp1+p2REC	32	9	20	1062	1039	n.a.	642	7,23	8,89
BM1Hp1+p2REC	42	19	10	1045	1073	n.a.	737	7,17	7,11
LFPIHp1+p2REC	43	11	20	868	1080	n.a.	800	7,76	11,82
LFP2Hp1REC	35	11	70	1028	1000	n.a.	749	7,76	12,06
LFP2Hp2REC	35	11	70	1028	1000	n.a.	749	7,76	12,06

<sup>a</sup> Umidade; <sup>b</sup> Recirculação dos gases de exaustão, valor referente ao percentual de abertura da válvula instalada no duto de recirculação; <sup>c</sup> Temperaturas de combustão medidas no interior da câmara de combustão à distância de aproximadamente 15 cm da parede; <sup>d</sup> Temperatura na entrada do combustor para a configuração H do combustor ciclônico piloto, e temperatura na parte inferior para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>e</sup> Temperatura na saída do combustor para a configuração H do combustor ciclônico piloto e temperatura no meio da câmara de combustão para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>f</sup> Temperatura no ciclone separador de cinzas localizado após a câmara de combustão para a configuração H do combustor ciclônico piloto e temperatura na parte superior para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>g</sup> Temperatura dos gases de exaustão no ponto de coleta das emissões p1; <sup>h</sup> Relação ar/combustível estequiométrica; <sup>i</sup> Relação ar/combustível experimental; <sup>j</sup> Não se aplica. Continuação da tabela na próxima página.

Continuação.

Identificação do ensaio	Vazão de biomassa [kg.h <sup>-1</sup> ]	U <sup>a</sup> [%]	REC <sup>b</sup> [%]	T <sup>c</sup> [°C]			T <sub>g,pl</sub> <sup>g</sup> [°C]	(A/C) <sup>h</sup>	(A/C) <sup>i</sup>
				A <sup>d</sup>	B <sup>e</sup>	C <sup>f</sup>			
<i>Configuração vertical V</i>									
SM1Vp1	71	19	n.a. <sup>j</sup>	1012	1142	1133	670	7,23	6,32
SM2Vp1	57	17	n.a.	944	1150	1013	753	7,23	9,00
LF1Vp1	51	21	n.a.	1136	1176	1073	675	7,76	9,00
LFPS1Vp1	40	12	n.a.	979	1069	1008	809	6,23	10,93
LFPS1Vp2	40	12	n.a.	979	1069	1008	809	6,23	10,93
LFPS2Vp1	35	12	n.a.	999	1127	1084	840	6,23	11,67
LFPS2Vp2	35	12	n.a.	999	1127	1084	840	6,23	11,67
LFPS3Vp1	34	12	n.a.	969	1086	1037	816	6,23	11,74
LFPS3Vp2	34	12	n.a.	969	1086	1037	816	6,23	11,74
LFPS4Vp1REC	29	12	100	1029	1105	1058	853	6,23	12,94
LFPS4Vp2REC	29	12	100	1029	1105	1058	853	6,23	12,94
LFPS5Vp1REC	35	10	100	869	967	864	642	6,23	8,38
LFPS5Vp2REC	35	10	100	869	967	864	642	6,23	8,38

<sup>a</sup> Umidade; <sup>b</sup> Recirculação dos gases de exaustão, valor referente ao percentual de abertura da válvula instalada no duto de recirculação; <sup>c</sup> Temperaturas de combustão medidas no interior da câmara de combustão à distância de aproximadamente 15 cm da parede; <sup>d</sup> Temperatura na entrada do combustor para configuração H do combustor ciclônico piloto, e temperatura na parte inferior para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>e</sup> Temperatura na saída do combustor para a configuração H do combustor ciclônico piloto e temperatura no meio da câmara de combustão para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>f</sup> Temperatura no ciclone separador de cinzas localizado após a câmara de combustão para a configuração H do combustor ciclônico piloto e temperatura na parte superior para a configuração V do combustor ciclônico piloto; <sup>g</sup> Temperatura dos gases de exaustão no ponto de coleta das emissões pl.; <sup>h</sup> Relação ar/combustível estequiométrica; <sup>i</sup> Relação ar/combustível experimental; <sup>j</sup> Não se aplica.

### 3.2.3 Coleta e análise das emissões

As metodologias empregadas para coleta e análise das emissões durante os ensaios de combustão das biomassas agroindustriais selecionadas foram pesquisadas, reunidas e o trabalho experimental dividido entre os membros da equipe de projeto do LEMA/UFSC. O planejamento, o acompanhamento dos ensaios, e a coleta das amostras foram realizados pela autora deste trabalho em todos os ensaios realizados, nas duas configurações do combustor ciclônico piloto (H e V) previamente descritas, com participação na execução do projeto desde seu início até sua conclusão (dezembro/2006 a dezembro/2009). A análise das amostras de BTEX, PAH e PCDD/PCDF, dada a especificidade dos sistemas de extração, purificação, identificação e quantificação, foi realizada por pesquisadores com formação e experiência em cromatografia gasosa e espectrometria de massas, cabendo à autora deste trabalho, entretanto, a reunião, correlação e a interpretação dos resultados. As metodologias aplicadas nessas análises foram apresentadas na íntegra neste trabalho pois dão suporte à análise dos resultados.

Considerando-se a especificidade de metodologias para coleta e análise de BTEX, PAH e PCDD/PCDF, adaptações das metodologias tradicionais forma propostas pela equipe de projeto do LEMA/UFSC com o objetivo de disponibilizar metodologias mais simples, rápidas, com menor custo relacionado à coleta e à análise das amostras, mas com desempenho equivalente aos métodos tradicionais.

#### 3.2.3.1 Metodologias implementadas para coleta e análise das emissões

As metodologias empregadas para a coleta e a análise das emissões durante os ensaios de combustão realizados na configuração H do combustor piloto com serragem de madeira (ensaios SM1Hp1, SM2Hp1REC e SM3Hp1+p2REC), com bagaço de maçã (ensaio BM1Hp1+p2REC) e com lodo da indústria de processamento de carnes puro (ensaios LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC); e na configuração V com serragem de madeira (ensaio SM1Vp1 e SM2Vp2) e com o lodo da indústria de processamento de carnes puro (ensaio LFP1Vp1) foram descritas a seguir.

### 3.2.3.1.1 Emissões de $O_2$ , $CO_2$ , $C_xH_y$ , $CO$ , $NO_x$ e $SO_2$

A coleta para caracterização das emissões atmosféricas originadas do processo de combustão foi realizada em dois pontos diferentes (p1 e p2, conforme previamente descrito). A localização desses pontos de coleta foi definida de acordo com o método U.S. EPA 1.

As emissões do processo de combustão ( $CO$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $C_xH_y$  (dado como  $CH_4$ ),  $NO$  e  $NO_2$ ) foram caracterizadas utilizando-se um analisador de gases de combustão e fuligem portátil (*Greenline MK2*, *Eurotron Italiana S.r.l.*) devidamente calibrado.

As concentrações de  $NO$  foram expressas como  $NO_2$  para fins de comparação com os limites determinados pelas legislações aplicadas.

As concentrações de  $CO_2$  foram calculadas pelo mesmo equipamento com base na composição do combustível e no excesso de ar praticado, mas também foram medidas com um analisador de  $CO_2$  (*Orsat*, *Testoryt*).

### 3.2.3.1.2 Emissões de BTEX

#### 3.2.3.1.2.1 Coleta

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos (BTEX) foram coletados pelo LEMA/UFSC durante cinco ensaios de combustão realizados na configuração horizontal do combustor ciclônico piloto (H): SM3Hp1+p2REC, BM1Hp1+p2REC, LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC; e também durante dois ensaios realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto: SM1Vp1 e LFP1Vp1.

As amostras foram coletadas segundo recomendações do método TO-17 da U.S. EPA, com modificações, pela passagem dos gases de exaustão através de um cartucho de aço inoxidável (*Perkin Elmer*) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento específico para uso em equipamentos de dessorção térmica, preenchido com 0,40 g de carvão grafitizado ativado (*Carbotrap<sup>TM</sup> 20-40 mesh*, *Sigma-Aldrich*) com área superficial de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Os cartuchos foram previamente condicionados conforme descrito no referido método. O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão utilizando-se uma bomba especí-

fica para coleta de gases (224-PCXR8, SKC) através de uma sonda de aço inoxidável após a passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido (120 °C) para a remoção de particulados, e de um recipiente imergido em banho de gelo para condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos adsorventes. O volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 4 L, com uma vazão de coleta de (50-60) mL.min<sup>-1</sup>. Um branco de campo foi coletado (coleta de ar ambiente em um cartucho adsorvente previamente condicionado nas mesmas condições de coleta das amostras). Nos ensaios LFP2Hp1REC, LFP2Hp2REC, SM1Vp1 e LFP1Vp1 apenas uma coleta foi realizada, enquanto que nos demais, amostragens em duplicata ou triplicata foram realizadas. As amostras, incluindo o branco, foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração para análise pela equipe do LEMA/UFSC.

### 3.2.3.1.2.2 Análise

As análises qualitativa e quantitativa de BTEX foram realizadas em um sistema de dessorção térmica automática (modelo TD-20, *Shimadzu*) acoplado a um cromatógrafo GC-MS (modelo QP2010, *Shimadzu*). Uma coluna capilar Rtx®-5MS (5% difenil, 95% dimetil polissiloxano, *Restek*), com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm foi utilizada. A temperatura de dessorção aplicada foi de 280 °C, com isoterma de 30 min. Hélio foi utilizado como gás de arraste, com vazão de dessorção de 60 mL.min<sup>-1</sup>. O GC operou com temperatura inicial de 50 °C (com isoterma por 5 min), aquecimento à taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 180 °C, e de 20 °C.min<sup>-1</sup> até 280 °C, com isoterma por 1 min e divisão de fluxo (*split*) de 1/20. As análises no GC-MS foram realizadas no modo *full scan*, na faixa de m/z de 40 a 600. Os BTEX foram identificados e quantificados utilizando-se padrões puros de referência (mistura de BTEX, 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>OH, *Sigma-Aldrich*) e suas concentrações foram expressas como Carbono Orgânico Total (COT) de acordo com o Guia Técnico M16 da U.S. EPA (U.S. EPA, 2005) para fins de comparação com os limites de emissão impostos pela resolução alemã (17.BImSchV). Os limites de detecção dos compostos individuais determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 0,69 µg.mL<sup>-1</sup>; 0,78 µg.mL<sup>-1</sup>; 0,57 µg.mL<sup>-1</sup>; 0,57 µg.mL<sup>-1</sup> e 0,60 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de quantificação determinados para benzeno, tolueno, etil-

benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram  $2,27 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ;  $2,60 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ;  $1,89 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ;  $1,90 \mu\text{g.mL}^{-1}$  e  $2,00 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , respectivamente.

### 3.2.3.1.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF

#### 3.2.3.1.3.1 Coleta

PAH foram amostrados durante os ensaios SM3Hp1+p2REC, BM1Hp1+p2REC, LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC, LFP2Hp2REC, realizados na configuração horizontal H, e durante os ensaios SM1Vp1 e LFP1Vp1 realizados na configuração horizontal V utilizando-se metodologia adaptada pela equipe do LEMA/UFSC. Para a coleta foram utilizados cartuchos adsorventes de  $8 \times 110$  mm (vidro) preenchidos com duas camadas de XAD-2 (226-30-06, SKC), a primeira contendo 400 mg de adsorvente, e a segunda contendo 200 mg e cartuchos PUF/XAD-2/PUF (ORBO-1500 21233-U, Sigma-Aldrich), constituído de duas camadas externas de 22 mm de diâmetro externo  $\times$  30 mm comprimento de PUF e uma camada central de XAD-2 (1,50 g), seguindo o método TO-13A da U.S. EPA, com modificações.

Ambas as amostragens foram realizadas em paralelo utilizando-se uma bomba específica para coleta de gases (224-PCXR8, SKC). O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão através de uma sonda de aço inoxidável após passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para a remoção de particulados, e de um sistema de resfriamento imerso em banho de gelo para condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos. O volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 4 L, com uma vazão de coleta de  $(50-60) \text{ mL.min}^{-1}$ . As amostras foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração para o local de análise. A amostra de branco de campo/viagem (ar ambiente) foi coletada nas mesmas condições.

#### 3.2.3.1.3.2 Análise

Os cartuchos adsorventes XAD-2 e PUF/XAD-2/PUF e os filtros de fibra de vidro foram extraídos individualmente por agitação em banho ultrassônico (*Fisatom*) por 30 min em uma mistura de

$\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1 v/v), seguida por filtração. Esse procedimento foi repetido duas vezes, os três extratos foram combinados (exceto os extratos dos filtros de fibra de vidro) e o extrato final foi concentrado em um evaporador rotativo e com nitrogênio (4.6 FID puro) até se obter volume aproximado de 1 mL.

A análise de PAH foi realizada utilizando-se o mesmo GC-MS e a mesma coluna utilizada para a análise de BTEX, inicialmente no modo *full scan*. O GC-MS foi operado a partir de 50 °C (com 5 min de permanência) até 300 °C a uma taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> e isoterma a 300 °C por 10 min, com escaneamento de 50 até 600 (m/z). As amostras foram injetadas no modo *split* (1/50) via injetor automático AOC-20i. Três grupos de compostos foram analisados no modo *Selected Ion Monitoring (SIM)*, com a mesma programação do GC-MS nas mesmas condições de temperatura: grupo 1 incluindo PAHs de (m/z) 128, 152, 154, 165, 166 e 178 para tempos de retenção de (6-30) min; grupo 2 incluindo PAHs de (m/z) 178, 202, 244 e 228 para tempos de retenção de (30-40) min; e grupo 3 PAHs de (m/z) 228, 252, 276 e 277, para tempos de retenção de (40-65) min. Hélio foi utilizado como gás de arraste. As amostras foram injetadas no modo *splitless*. O volume injetado foi de 1,0 µL para todas as análises nos dois modos de operação. A identificação dos PAHs foi confirmada com base nos tempos de retenção de padrões certificados (mistura dos 16 PAHs, 2,0 mg.mL<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) e do padrão interno (p-terfenil-D<sub>14</sub>). Os limites de detecção e quantificação para os compostos individuais foram estimados em 0,64 µg.mL<sup>-1</sup> e 2,13 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

Não foram realizadas amostragens de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) durante esses ensaios dada a especificidade do sistema de coleta requerido para esses compostos, em fontes fixas, e as baixas concentrações em que ocorrem.

### 3.2.3.2 Validação das metodologias de coleta e análise das emissões

Ao final do projeto BIOMFAENER (em setembro/2009 e em novembro/2009), quando os parâmetros do combustor ciclônico piloto estavam otimizados em sua configuração vertical V, foram realizados ensaios de combustão com maior período de duração e em condições melhor definidas com o objetivo de verificar o desempenho do combustor ciclônico piloto e a adequação das emissões aos limites de emissão da legislação ambiental vigente. Paralelamente, objetivou-se verifi-

car e validar as metodologias de coleta e análise de BTEX e PAH implementadas pelo LEMA/UFSC com o objetivo de disponibilizar metodologias mais simples, rápidas, com menor custo relacionado à coleta e à análise das amostras, mas com desempenho equivalente aos métodos tradicionais.

Nesses ensaios, avaliou-se a combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3). As emissões da combustão dessa mistura durante os ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 foram coletadas e analisadas, de forma independente por duas empresas especializadas, respectivamente: Laboratório de Análises e Amostragens de Emissões Atmosféricas (LANAT) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial de Blumenau/SC (SENAI/SC) e *Analytical Solutions S.A./Bureau Veritas* do Rio de Janeiro/RJ, denominada ao longo do texto "laboratório acreditado". Esse trabalho foi realizado em paralelo às amostragens e às análises realizadas pelo LEMA/UFSC.

O LANAT/SENAI-SC dispunha de sistemas de coleta e análise de algumas variáveis de processo e das emissões devidamente calibrados e certificados. As amostragens foram realizadas aplicando-se metodologias da U.S. EPA. Foram montadas flanges e plataformas para acesso aos pontos de coleta p1 e p2 (previamente definidos) segundo a orientação da equipe técnica do LANAT-SENAI/SC para a instalação do sistema de coleta, um Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA, Energética Qualidade do Ar), denominado "sistema de coleta CIPA" ao longo do texto.

Metodologias oficiais da U.S. EPA foram aplicadas pelo laboratório acreditado para a análise de BTEX, PAH e PCDD/PCDF nas amostras. Os laudos técnicos fornecidos pelo laboratório acreditado serviram de referência para a verificação e a validação das metodologias adaptadas implementadas pelo LEMA/UFSC.

Previamente às amostragens, o laboratório acreditado preparou cinco cartuchos XAD-2 para coleta de PAH e PCDD/PCDF no sistema de coleta CIPA, sendo que apenas quatro desses retornaram ao laboratório de origem para análise após a coleta. Cada amostra coletada era constituída por um cartucho preenchido com resina XAD-2, filtro de particulado e efluente líquido da lavagem do sistema após a coleta. Uma dessas amostras foi analisada pela equipe de projeto do LEMA/UFSC conforme descrito no item 3.2.3.2.3.3.

Além dos cartuchos contendo resina XAD-2, dez pares de cartuchos preenchidos com adsorventes Tenax e Tenax/carvão ativado (3:1) foram preparados para coleta de BTEX utilizando-se, também, o sistema

CIPA segundo o método U.S. EPA 0030. Duas amostras (seis pares de cartuchos Tenax e Tenax/carvão ativado) mais um par de branco de campo/viagem foram enviados ao laboratório acreditado de origem para análise, e a terceira amostra (três pares Tenax e Tenax/carvão ativado) foi analisada pela equipe de projeto do LEMA/UFSC.

Após a etapa de extração dos analitos, todos os cartuchos contendo os respectivos materiais adsorventes foram devolvidos ao laboratório acreditado, conforme contratado.

#### *3.2.3.2.1 Emissões de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, material particulado total e densidade colorimétrica*

A caracterização das emissões de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (expresso como NO<sub>2</sub>) também foi realizada pela equipe do LANAT-SENAI/SC em paralelo às amostragens e análises realizadas pela equipe do LEMA/UFSC ao longo de todo o período de duração dos ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3), conforme apresentado no item 3.2.3.1.1. Um analisador de gases portátil (modelo 335, *Testo*) devidamente calibrado foi utilizado para medida das emissões. A densidade colorimétrica foi determinada com base na escala Rigelmann.

Adicionalmente, determinou-se a temperatura, a vazão média (método U.S. EPA 2), o teor de umidade (método U.S. EPA 4), a concentração de material particulado total (MP<sub>t</sub>, método U.S. EPA 5), a massa molecular em base úmida (MM<sub>u</sub>), a pressão estática média (P<sub>e</sub>) e a pressão cinemática média ( $\Delta p$ ) dos gases de exaustão por meio do sistema de coleta CIPA.

#### *3.2.3.2.2 Emissões de BTEX*

##### *3.2.3.2.2.1 Coleta e análise de BTEX com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC*

Na coleta de BTEX realizada durante os ensaios de combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2) com sistema LEMA/UFSC, modifi-

cações na metodologia de coleta e análise de BTEX foram realizadas, seguindo-se orientações do método U.S. EPA 0030. O método original recomenda a utilização de dois cartuchos adsorventes em série, o primeiro preenchido com Tenax (1,6 g) e o segundo contendo 1,0 g de Tenax e 1,0 g de carvão ativado à base de petróleo (3:1 em volume). Um volume total de 20 L de amostra gasosa é coletado à vazão de 500 mL.min<sup>-1</sup> por um total de três períodos de 40 minutos cada, em três pares de cartuchos.

No entanto, a fim de se coletar menor volume de amostra em cartuchos que podem ser diretamente analisados em sistema de dessorção térmica automático, utilizou-se um cartucho de vidro de 6,35 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento (*Scientific Instruments Services*) preenchido com 0,13 g de Tenax TA, resina polimérica de óxido de 2,6-difenileno, 60/80 mesh, e com área superficial de 35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (*Scientific Instruments Services*), seguido de um cartucho de aço inoxidável (*Perkin Elmer*) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento preenchido com 0,40 g de carvão ativado (Carbotrap TM) 20/40 mesh e com área superficial de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (*Sigma-Aldrich*), ambos específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica e previamente condicionados. O volume coletado e a vazão de coleta foram ajustados à massa de adsorvente utilizada, proporcionalmente, com base no método U.S. EPA 0030. Assim, o volume de gás coletado em cada cartucho foi de aproximadamente 4 L, à vazão média de coleta de (152±11) mL.min<sup>-1</sup>, por cerca de (27±1) minutos.

O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão utilizando-se uma bomba específica para a coleta de gases (224-PCXR8, SKC) através de uma sonda de aço inoxidável após a passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido (120 °C) para a remoção de particulados, e de um sistema de resfriamento imerso em banho de gelo para condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos. Foram coletadas três amostras, sendo cada uma delas constituída por três pares de cartuchos Tenax e Carbotrap, uma amostra referente ao ensaio LFPS2Vp2 e duas amostras referentes ao ensaio LFPS3Vp2. A concentração final de cada amostra corresponde ao somatório das concentrações de cada um dos três pares de cartuchos Tenax e Carbotrap. Um par de branco das resinas Tenax e Carbotrap foi coletado, sendo os cartuchos expostos ao ambiente onde as amostragens foram realizadas por um período de aproximadamente 40 minutos.

As amostras, incluindo o branco, foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração e analisadas em conjunto, conforme descrito no item 3.2.3.1.2.2.

### 3.2.3.2.2.2 Coleta de BTEX com sistema CIPA

Previamente às amostragens de BTEX com sistema CIPA durante os ensaios de combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2) para fins de validação da metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC, dez pares de cartuchos Tenax e Tenax/carvão ativado foram preparados para coleta pelo laboratório acreditado que os forneceu segundo método U.S. EPA 0030.

A coleta de BTEX utilizando-se sistema CIPA foi realizada paralelamente às amostragens realizadas com sistema de coleta implementado pelo LEMA/UFSC com cartuchos próprios (metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.2.1) a fim de se comparar os resultados obtidos e avaliar e validar as metodologias de coleta e análise implementadas.

Os gases de exaustão foram amostrados segundo recomendações do método U.S. EPA 0030, utilizando-se dois cartuchos adsorventes em série, o primeiro preenchido com Tenax (1,6 g) e o segundo contendo 1,0 g de Tenax e 1,0 g de carvão ativado à base de petróleo (3:1 em volume). Nesse método, volumes de 20 L de amostra gasosa são coletados à vazão de  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  por um total de três períodos de 40 minutos cada, em três pares de cartuchos, em um sistema de coleta de compostos orgânicos voláteis (VOST, sigla em inglês). Porém, nas coletas de BTEX realizadas durante os ensaios em questão foi utilizado o sistema CIPA com pequena adaptação (introdução de outro condensador de umidade entre os dois cartuchos), nesses mesmos valores de vazão e volume.

Além das três amostras (pares de cartuchos Tenax e Tenax/carvão ativado em série), um par de branco de campo das resinas Tenax e Tenax/carvão ativado foi obtido, sendo os cartuchos expostos ao ambiente no qual as amostragens foram realizadas pelo mesmo período de coleta (aproximadamente 40 minutos). As amostras e o branco de campo/viagem foram acondicionados e transportados sob refrigeração para o local de análise.

### 3.2.3.2.2.3 Análise de uma das amostras de BTEX coletadas com sistema CIPA – metodologia adaptada por LEMA/UFSC

Uma das três amostras que foram coletadas durante o ensaio

LFPS2Vp2 de combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) utilizando-se sistema CIPA (conforme descrito no item 3.2.3.2.1.2.2) foi entregue à equipe do LEMA/UFSC, acondicionada e transportada sob refrigeração para análise. Os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) amostrados em pares de cartuchos Tenax e Tenax/carvão ativado foram dessorvidos utilizando uma adaptação do sistema *purge-and-trap*, descrito pelos métodos U.S. EPA 0030 e 5040A. O instrumento *purge-and-trap* original é utilizado para transferir os compostos coletados em um outro *trap* (de Tenax/carvão/sílica, por exemplo) para posterior dessorção diretamente no sistema de análise, tal como um GC-MS.

A adaptação realizada promoveu a dessorção dos compostos amostrados nos cartuchos à temperatura de 200 °C (mantida por uma manta elétrica), permanecendo por 1 minuto nessa temperatura sob vazão de nitrogênio de 0,2 mL.min<sup>-1</sup> na entrada do cartucho. Os compostos foram readsorvidos em dois cartuchos colocados em série, o primeiro contendo Tenax e o segundo contendo carvão grafitizado (Carbotrap<sup>TM</sup> 20-40 mesh, Sigma-Aldrich). Ambos os cartuchos foram mantidos a 17 °C durante a readsorção. Antes da análise dessa amostra, constituída por três pares Tenax e Tenax mais carvão ativado, um teste de eficiência do sistema *purge-and-trap* adaptado foi realizado utilizando-se como padrão uma mistura BTEX (mistura de BTEX, 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>OH, Sigma-Aldrich). Cinco dessorções de amostras adicionadas desse padrão foram realizadas para calcular a faixa de recuperação dos compostos, que foi estimada entre os limites aceitáveis de 70% a 130%.

Após readsorção, os cartuchos de Tenax e Carbotrap foram dessorvidos para o GC-MS utilizando-se um sistema de dessorção térmica automática (modelo TD-20, Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo GC-MS (modelo QP2010, Shimadzu). As condições de análise aplicadas foram as mesmas empregadas para as demais amostras analisadas, conforme descrito previamente no item 3.2.3.1.2.2. Após extração da amostra, os cartuchos foram devolvidos ao fornecedor, conforme contratado.

#### 3.2.3.2.2.4 Análise de duas das amostras de BTEX coletadas com sistema CIPA – metodologia certificada

As outras duas amostras de BTEX coletadas durante o ensaio

LFPS2Vp2 de combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) utilizando-se sistema CIPA (conforme descrito no item 3.2.3.2.1.2.2), mais o branco de campo/viagem, foram analisadas pelo laboratório acreditado para fins de comparação e validação da metodologia de análise adaptada pelo LEMA/UFSC. A Figura 12 apresenta um esquema ilustrativo do sistema de coleta CIPA utilizado pelo LANAT/SENAI-SC para a coleta de BTEX, PAH e PCDD/PCDF durante os ensaios de combustão de LFPS1:3.

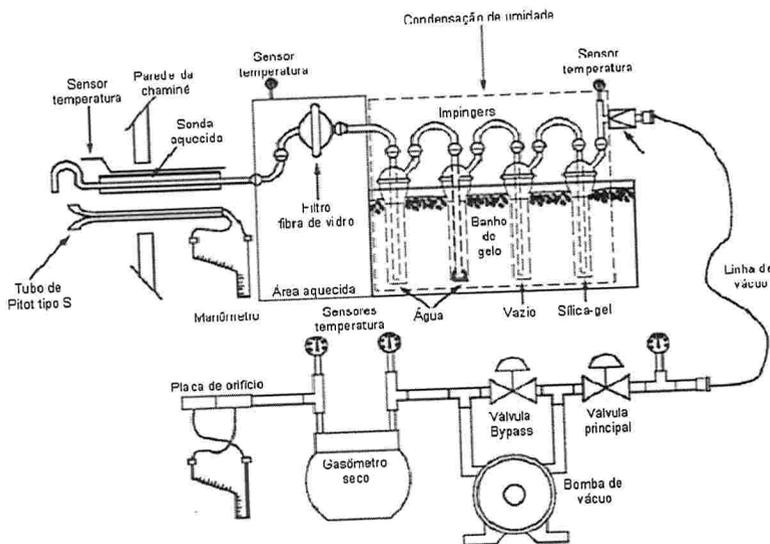


Figura 12: Esquema ilustrativo do sistema CIPA utilizado pelo LANAT/SENAI-SC para a coleta de BTEX, PAH e PCDD/PCDF durante os ensaios de combustão de LFPS1:3 para fins de comparação e validação dos resultados obtidos com aplicação da metodologia de coleta adaptada pelo LEMA/UFSC.

A metodologia aplicada para a análise química de BTEX pelo laboratório acreditado consistiu no método interno PE 4.9 – 126 Rev.: 07, utilizado como referência direta nos ensaios, e no método externo U.S. EPA 8260B, normalizado, adaptado e validado. Cada amostra da triplicata correspondeu a três pares de resinas Tenax e Tenax mais carvão ativado (somatório de concentrações determinadas em cada par).

Os limites de detecção e de quantificação de cada um dos compostos (benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos) foram

5,00 ng e 50,00 ng, respectivamente.

### 3.2.3.2.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF

#### 3.2.3.2.3.1 Coleta e análise de PAH e PCDD/PCDF com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC

Na coleta de PAH e PCDD/PCDF realizada durante os ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, de combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) pelo LEMA/UFSC, modificações na metodologia de coleta e análise de PAH e PCDD/PCDF descrita nos métodos U.S. EPA 0010 e U.S. EPA 23 foram realizadas. As metodologias originais recomendam a utilização de (30-40) g de uma resina polimérica porosa como adsorvente (XAD-2 ou equivalente) na coleta de um volume de 3 Nm<sup>3</sup> de gases, a uma vazão de cerca de 1000 NL.h<sup>-1</sup>. No entanto, a fim de se coletar menor volume de amostra em cartuchos menores, foram utilizados dois cartuchos adsorventes de 8 x 110 mm (vidro) preenchidos com duas camadas de XAD-2, resina copolímera de poliestireno 20/60 *mesh* com área superficial de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (226-30-06, SKC) em série, sendo a primeira contendo 0,4 g de adsorvente, e a segunda contendo 0,2 g.

O volume coletado e a vazão de coleta foram ajustados proporcionalmente à massa de adsorvente utilizada, com base no método U.S. EPA 0010. Assim, o volume de gás coletado em cada uma das três amostras (dois cartuchos em série constituindo cada amostra) foi de aproximadamente 37 L, com vazões de coleta diferentes para cada uma das três amostras coletadas (amostras 1 e 2 referentes ao ensaio LFPS2Vp2 e a amostra 3 ao ensaio LFPS3Vp2): 249 mL.min<sup>-1</sup> para a amostra 1; 509 mL.min<sup>-1</sup> para a amostra 2; e 126 mL.min<sup>-1</sup> para a amostra 3, a fim de se investigar o efeito da vazão de coleta, tal como feito com o sistema de coleta CIPA (item 3.2.3.2.1.3.2).

As coletas foram realizadas utilizando-se uma bomba específica para coleta de gases (224-PCXR8, SKC). O gás amostrado foi succionado da tubulação de exaustão através de uma sonda de aço inoxidável após a passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido a 120 °C para a remoção de material particulado, e de um sistema de resfriamento imergido em banho de gelo para a condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos. Um branco de cartucho de resina

XAD-2 foi exposto ao ambiente onde as amostragens foram realizadas por um período de 2 horas e 40 minutos e analisado da mesma forma que as amostras. As amostras foram acondicionadas e transportadas sob refrigeração para o local de análise, onde foram mantidos a -10 °C até o momento da análise.

Em laboratório, os cartuchos adsorventes foram desempacotados e seu conteúdo (adsorvente) foi transferido para o interior de tubos de ensaio com rosca, um para cada amostra. Foram acrescentados 500 µL de *p*-terfenil (*Sigma-Aldrich*) com o auxílio de com uma microseringa (*Hamilton*) em cada tubo de ensaio contendo o adsorvente XAD-2, permanecendo em repouso por cinco minutos. Em seguida, foi acrescentado volume de uma solução extratora composta de acetona-diclorometano (1:1) (graus de pureza 99,5% GC e GC, respectivamente, ambos da *Te dia*) correspondente a duas vezes o volume do adsorvente, agitando-se em *votes* por 1 minuto, e em seguida levados à extração individual por agitação em banho ultrassônico (*Fisatom*) por 20 minutos. Após extração, todo o sobrenadante foi transferido para outro tubo de ensaio previamente limpo com pipetas *Pasteur*. A extração foi repetida duas vezes, sobrepondo-se o sobrenadante das três extrações em um mesmo tubo de ensaio com rosca. A mistura de sobrenadantes foi concentrada com nitrogênio (4.6 FID puro) até se obter volume aproximado de 1 mL. A análise cromatográfica das amostras seguiu a mesma metodologia descrita no item 3.2.3.1.3.2.

Não foram realizadas amostragens de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) durante esses ensaios dada a indisponibilidade de um sistema de coleta específico para esses compostos e as baixas concentrações em que ocorrem.

#### 3.2.3.2.3.2 Coleta de PAH e PCDD/PCDF com sistema CIPA

Previamente aos ensaios, cinco cartuchos preenchidos com adsorvente XAD-2 foram preparados pelo laboratório acreditado que os forneceu para a coleta conjunta de PAH e PCDD/PCDF em sistema CIPA.

Nesse sistema, os gases de exaustão da combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) foram amostrados isocineticamente segundo orientações dos métodos U.S. EPA 23 e U.S. EPA 0010. Os gases de exaustão foram succionados da tubulação de exaustão através de uma sonda de aço ino-

xidável aquecida, passando através de um filtro de fibra de vidro aquecido a 120 °C (para evitar condensação da umidade que compõe os gases) a fim de remover o material particulado, e de um sistema de resfriamento imergido em banho de gelo para a condensação da umidade residual antes da passagem pelo cartucho preenchido com 30 g de resina adsorvente XAD-2.

Foram coletadas três amostras em diferentes condições: amostra 1: coleta lenta (6 horas e 30 minutos, cartucho AS311) à vazão de 7,27 L.min<sup>-1</sup> durante o ensaio LFPS2Vp2; amostra 2: coleta rápida (3 horas e 25 minutos) realizada durante o ensaio LFPS3Vp2 utilizando-se dois cartuchos em série (cartucho 1 AS542 e cartucho 2 AS547) a fim de se comparar com a coleta lenta e na tentativa de otimizar o tempo gasto na coleta e avaliar arraste de compostos para o segundo cartucho devido à alta vazão de coleta (14,66 L.min<sup>-1</sup>) aplicada; amostra 3: coleta rápida (3 horas e 25 minutos, cartucho AS524) à vazão de 14,70 L.min<sup>-1</sup> durante o ensaio LFPS3Vp2 a fim de se comparar com a coleta rápida realizada com dois cartuchos em série. Um outro cartucho preenchido com resina XAD-2 serviu de branco de campo/viagem, tendo sido exposto ao ambiente de realização do ensaio pelo período correspondente a uma coleta rápida. O volume amostrado em cada uma das amostras foi de aproximadamente 3 Nm<sup>3</sup> (ou 3000 NL).

#### 3.2.3.2.3.3 Análise de uma das amostras de PAH e PCDD/PCDF coletadas com sistema CIPA – metodologia adaptada por LEMA/UFSC

Uma das três amostras coletadas utilizando-se sistema CIPA durante o ensaio de combustão LFPS3Vp2 (amostra 3), conforme descrito no item anterior (3.2.3.2.1.3.2), foi analisada pelo LEMA/UFSC para determinação de PAH a fim de se comparar os resultados obtidos a partir da metodologia de análise implementada com os resultados obtidos pelo laboratório acreditado, especializado nessas análises. A amostra foi acondicionada e transportada sob refrigeração para o local de análise, onde foi mantida a -10 °C.

Em laboratório, o cartucho adsorvente e o filtro utilizado para a coleta de material particulado foram analisados segundo orientações do método U.S. EPA 8270D. Inicialmente, o conteúdo (adsorvente) do cartucho desempacotado e o filtro de particulados foram submetidos à extração individual em uma mistura diclorometano-hexano (1:1) (graus de pureza GC e 99,5% GC, respectivamente, ambos da *Tedia*) em

*Sohxlet* (500 mL, *Dist*) por 24 horas. Após esse período, as amostras foram concentradas em rotavapor (modelo 4000, *Heidolph*), em temperatura de (90-100) °C, e os concentrados foram transferidos para tubos de ensaio e seguiram para a etapa de purificação.

Para os procedimentos de purificação dessa fração de amostra foram utilizadas colunas de 1 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento preenchidas com aproximadamente 1 cm de lã de vidro previamente tratada com acetona (PA, *Merck*), acima dessa camada, 1 g de alumina (*Sigma-Aldrich*), seguida de uma mistura de 11 g de sílica gel (*Sigma-Aldrich*) e hexano (grau pesticida, *Fluka*). A extração da amostra contendo o padrão de *p*-terfenil (*Sigma-Aldrich*) foi realizada à vazão de 1 gota.min<sup>-1</sup> de eluente (mistura de diclorometano:acetona (1:1), ambos grau pesticida, marcas *Fluka* e *Merck*, respectivamente). O extrato foi recolhido em um balão volumétrico de fundo chato de 250 mL.

Após a purificação de 100 mL do extrato, realizada em duas etapas de 50 mL, o extrato foi levado ao rotavapor em temperatura de 40 °C, sendo evaporado quase totalmente. Ao extrato foi adicionado hexano (grau pesticida, *Fluka*) com pipeta *Pasteur*. O extrato foi transferido para um tubo concentrador e corrigido para volume final de 2 mL e posteriormente concentrado com nitrogênio (4.6 FID).

Para a análise de PAH por GC-MS foi utilizada uma coluna capilar DB-5MS (*Agilent*) de 60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme. Antes da injeção, uma quantidade conhecida de uma mistura de PAH deuterados (*Accustandard Inc.*) contendo naftaleno-d8, fenantreno-d10, pireno-d12, acenafteno-d10 e criseno-d12 foi adicionada em cada amostra. Todas as amostras foram injetadas com injetor automático (modelo AOC, *Shimadzu*), o volume de injeção foi de 2 µL. A programação de temperatura do cromatógrafo foi a seguinte: inicialmente 50 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 300 °C, com isoterma de 10 minutos. Hélio foi utilizado como gás de arraste, sendo que as amostras foram injetadas no modo *splitless*.

Todas as análises foram realizadas no modo *Selected Ion Monitoring* (SIM), com monitoramento dos seguintes (*m/z*): grupo 1- 128, 136, 152, 154, 165, 166 e 178 para tempos de retenção de (6-30) min; grupo 2- (*m/z*) 178, 180, 188, 202, 244 e 228 para tempos de retenção de (30-40) min; e grupo 3- (*m/z*) 226, 228, 230, 252, 276 e 277, para tempos de retenção de (40-65) min.

A quantificação dos analitos foi realizada pelo cálculo dos fatores de resposta segundo metodologia padrão descrita no método U.S. EPA 8270D. Os limites de detecção e de quantificação de cada um dos com-

postos determinados foram 0,006 µg e 0,06 µg, respectivamente.

A fração de amostra líquida condensada durante a coleta, juntamente com a água de lavagem do sistema de coleta, foi extraída com hexano (grau 99,5% GC, *Tedia*) em banho ultrassônico (*Fisatom*) por 10 minutos. O solvente foi evaporado com nitrogênio (4.6 FID puro) até se obter volume aproximado de 1 mL. O procedimento e a metodologia de análise empregados para essa fração da amostra foram os mesmos aplicados para a resina XAD-2 submetida à extração em banho ultrassônico, conforme descrito no item 3.2.3.1.3.2.

As etapas de extração de PCDD/PCDF foram as mesmas realizadas para PAH, o procedimento de purificação é que foi diferenciado. Esse foi realizado seguindo procedimentos descritos por Fytianos e Schröder (1997). Porém, o extrato purificado final obtido não foi submetido à análise cromatográfica devido à necessidade de desenvolvimento e validação de metodologia para o GC-MS, o que não foi possível de ser realizado até a conclusão do projeto BIOMFAENER. Após a extração da amostra, o cartucho preenchido com a resina polimérica foi devolvido ao fornecedor, conforme contratado.

#### 3.2.3.2.3.4 Análise de duas das amostras de PAH e PCDD/PCDF coletadas com sistema CIPA – metodologia certificada

Uma das três amostras de PAH e PCDD/PCDF coletadas com o sistema CIPA foi analisada pela equipe do LEMA/UFSC, conforme descrito previamente no item 3.2.3.2.3.3, e as outras duas amostras (amostra 1 e amostra 2) mais o branco de campo/viagem foram analisados pelo laboratório acreditado. A metodologia aplicada foi descrita a seguir.

A resina empregada na coleta, bem como o filtro de particulados e a solução de lavagem de sonda e vidraria (acetona, tolueno e diclorometano) foram devidamente acondicionados em ambiente refrigerado e encaminhados para o laboratório acreditado para análise.

As amostras foram extraídas com solventes, o extrato obtido de cada amostra (resina XAD-2, filtro de particulado e efluente líquido da lavagem do sistema após cada coleta) foi separado em duas frações, uma para análise de PAH e outra para análise de PCDD/PCDF, sendo concentrado, tratado e finalmente analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HRGC-HRMS, sigla em inglês). No caso da amostra 2, que consistia de dois cartuchos

adsorventes colocados em série durante a coleta, as frações de extrato obtidas da extração do filtro de material particulado e da água de lavagem da sonda foram analisadas em conjunto com o segundo cartucho pelo laboratório acreditado. Isso impediu a avaliação do efeito da maior vazão de coleta no arraste de PAH e de PCDD/PCDF para o segundo cartucho.

A metodologia aplicada para a análise química de PAH nas amostras consistiu no método interno PE 4.9 – 104 Rev.: 05, utilizado como referência direta nos ensaios, e no método externo U.S. EPA 8270D, normalizado, adaptado e validado. Os limites de detecção e de quantificação de cada um dos compostos determinados (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-cd]pireno, naftaleno, pireno) foram 0,0008 ng e 0,0010 ng, respectivamente.

Para a análise de PCDD/PCDF foram aplicados o método interno PE 4.9 – 102 Rev.: 05 utilizado como referência direta nos ensaios, e os métodos externos U.S. EPA 8290 e U.S. EPA 1613, normalizados, adaptados e validados.

Os resultados foram fornecidos em termos de fator de toxicidade equivalente (TEF) definidos pela WHO (2005), e expressos em pg TEF. Os limites de detecção e de quantificação analíticos para as amostras de resinas/emissões foram 0,0001 pg TEF e 0,22 pg TEF, respectivamente, variando para cada congêneres dependendo do respectivo valor do TEF.

### 3.3 PIRÓLISE E POTENCIAL DE GASEIFICAÇÃO DE CASCA DE ARROZ

A partir do conhecimento das principais propriedades das biomassas agroindustriais selecionadas e do estudo da combustão de algumas delas, foram identificados os parâmetros de composição e de processo que determinam a viabilidade técnica e operacional do aproveitamento energético desses resíduos por meio de sua combustão.

O estudo apresentado nesta seção constitui uma etapa complementar ao trabalho apresentado nas seções anteriores, e foi realizado durante estágio de doutorado no exterior no período de maio a setembro de 2010 no *Imperial College London* por meio do programa “Estágio de Doutorado no País com Estágio no Exterior – PDEE/CAPES”. As atividades de pesquisa foram realizadas junto ao grupo de pesquisa *Combustão*

tion, *Gasification and CO<sub>2</sub> Capture*, sob orientação do Dr. Paul Stephen Fennell.

Uma biomassa agroindustrial disponível em grandes quantidades no Brasil e que em grande parte constitui um resíduo, foi selecionada dentre as treze caracterizadas neste trabalho por apresentar propriedades menos favoráveis à sua combustão para aproveitamento de seu conteúdo energético: casca de arroz (CAZ1). A combustão de CAZ1 pode ser problemática se sistemas eficientes de retenção de material particulado rico em óxidos de silício, o que é característico dessa biomassa, não forem utilizados em virtude dos danos que podem causar à saúde. A disponibilidade de um sistema operacional com essas características pode inviabilizar o aproveitamento energético de casca de arroz por meio de processos de combustão, especialmente quando se trata de sistemas de pequena escala em arranjos descentralizados. Alternativamente, outros processos de conversão termoquímica podem ser aplicados a esse tipo de resíduo sólido agroindustrial, tais como pirólise e gaseificação.

Para fins de comparação, uma amostra de casca de arroz originada da Tailândia (CAZ2), fornecida pela pesquisadora Yatika Somrang do *Imperial College London*, que estava estudando a pirólise dessa biomassa para produção de bio-óleo, foi também estudada.

A pirólise das duas amostras de casca de arroz foi realizada em dois reatores, aos quais diferentes condições operacionais foram aplicadas. O rendimento em produtos foi determinado em função das condições de processo aplicadas e o resíduo sólido carbonoso foi caracterizado para a avaliação das condições de formação sobre sua reatividade em processos de gaseificação. Adicionalmente, a composição em elementos-traço da biomassa inicial, de suas cinzas e do resíduo sólido produto de sua pirólise foi determinada a fim de se investigar possíveis efeitos catalíticos no processo de pirólise e na reatividade do resíduo sólido carbonoso resultante, a qual serve como indicativo do potencial de gaseificação da biomassa.

### **3.3.1 Caracterização das biomassas**

#### **3.3.1.1 Preparo das amostras**

As propriedades da biomassa CAZ1 foram determinadas con-

forme apresentado no item 3.1, juntamente com as demais biomassas estudadas. Os resultados da determinação da composição imediata, da composição elementar e do poder calorífico da amostra CAZ2 foram obtidos pela pesquisadora Yatika Somrang do *Imperial College London*, que os forneceu para este estudo.

Para os ensaios de pirólise, ambas as amostras de casca de arroz foram moídas e classificadas por tamanho de partículas na faixa de (106-150)  $\mu\text{m}$  utilizando-se um sistema de agitação (*Octagon 200, Endecotts*) operado à amplitude de 5,5 e no modo intermitente por 60 minutos.

Em seguida, a amostra foi seca em estufa com circulação de ar a 35 °C por 16 h. Para minimizar posterior absorção de umidade, a amostra foi armazenada em frasco de vidro e mantida em refrigerador a aproximadamente 6 °C.

### 3.3.1.2 Elementos-traço

Os teores de elementos-traço (Cu, Mg, Mn, Be, Co, Mo, V, Cr, As, Cd, Ni e Zn) nas amostras CAZ1 e CAZ2, nas condições descritas no item anterior, e nas cinzas produzidas a partir dessas em laboratório seguindo-se procedimentos padrões descritos no método DIN 51719 (DIN, 1997) foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) após digestão ácida das amostras. Essas análises foram realizadas durante o estágio de doutorado no exterior realizado no *Imperial College London* sob orientação do pesquisador Dean Charles. Detalhes da metodologia de quantificação utilizando-se essa técnica analítica, incluindo informação detalhada acerca da calibração instrumental, estão disponíveis na literatura (RICHAUD *et al.*, 1998; RICHAUD *et al.*, 2000; GEORGE *et al.*, 2008), mas os aspectos gerais da metodologia são descritos a seguir.

Dois métodos foram aplicados para a digestão das amostras de biomassa bruta e de cinzas, realizada em duplicata. Para a quantificação dos elementos menos voláteis (todos exceto As), um método de digestão úmida aberta foi empregado. Amostras de 20 mg foram transferidas para cápsulas de platina e adicionadas de ácido sulfúrico concentrado, sendo posteriormente aquecidas sobre placas aquecidas a 150 °C por 3 horas, seguindo-se de uma etapa de 12 h de calcinação em mufla a 500 °C para eliminação do material carbonáceo e produção das cinzas. Aquecimento adicional do material (a 200 °C por 45 minutos) em uma mistura de

ácido fluorídrico e ácido perclórico foi aplicado para solubilização dos elementos-traço. O resíduo sólido final foi dissolvido em ácido nítrico antes de seguir para análise.

Para a quantificação de As, particularmente, um método de digestão fechada foi empregado. Mn, Cr, Mg, V, Be e Cu foram também determinados por esse método para fins de comparação entre os dois métodos de digestão, sendo que as cinzas das biomassas foram previamente preparadas em mufla a 550 °C por 2 horas (ou até queima completa) e posteriormente digeridas em ácido nítrico no interior de cápsulas de teflon fechadas, em forno de micro-ondas. Dado que esse método é mais brando que o anterior e os elementos associados aos silicatos não são liberados, esses são solubilizados ao invés de totalmente digeridos.

### 3.3.2 Pirólise da biomassa

Os ensaios de pirólise foram realizados em dois reatores, um reator tubular horizontal e outro do tipo *hot-rod reactor* conforme descrito a seguir. As condições de operação aplicadas a esses ensaios foram apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Condições aplicadas aos ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2.

	TP <sup>a</sup> [μm]	T <sup>b</sup> [°C]	TA <sup>c</sup> [C.s <sup>-1</sup> ]	t <sub>r</sub> <sup>d</sup> [s]	Gás <sup>e</sup>	p <sup>f</sup> [bar]	v <sub>s</sub> <sup>g</sup> [m.s <sup>-1</sup> ]
<i>Reator tubular horizontal</i>							
CAZ1	(106-150)	350, 500, 700, 850	0,8	900	N <sub>2</sub>	1,0	0,1
CAZ2	(106-150)	350, 500, 700, 850	0,8	900	N <sub>2</sub>	1,0	0,1
<i>Hot-rod reactor</i>							
CAZ1	(106-150)	500	1	900	He	2,2	0,1
CAZ2	(106-150)	500	1	900	He	2,2	0,1

<sup>a</sup> Tamanho de partícula; <sup>b</sup> Temperatura de pirólise; <sup>c</sup> Taxa de aquecimento; <sup>d</sup> Tempo de residência na temperatura de pirólise; <sup>e</sup> Gás de arraste; <sup>f</sup> Pressão de operação do reator; <sup>g</sup> Velocidade superficial do gás de arraste.

O tempo de residência foi previamente avaliado, sendo que 900 s

foi o tempo mínimo necessário para promover completa devolatilização da amostra nas temperaturas avaliadas.

### 3.3.2.1 Pirólise no reator tubular horizontal

#### 3.3.2.1.1 Configuração do reator tubular horizontal

Os experimentos de pirólise foram conduzidos em um reator tubular horizontal (modelo STF 16/180, *Carbolite*) com temperatura máxima de operação de 1600 °C, tubo de cerâmica de 90 cm de comprimento, mas com comprimento aquecido de apenas 18 cm. O diâmetro interno do tubo era de 45 mm. Um tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro interno, 12 mm de diâmetro externo e 113 cm de comprimento foi posicionando concêntricamente ao tubo de cerâmica, servindo como suporte para a amostra e também limitando o ambiente de ocorrência do processo de pirólise para massas de amostra pequenas.

Nitrogênio foi usado como gás de pirólise, sendo sua vazão controlada por um rotômetro (modelo NGX, *Plaxton*). Um esquema do reator tubular horizontal é apresentado na Figura 13.

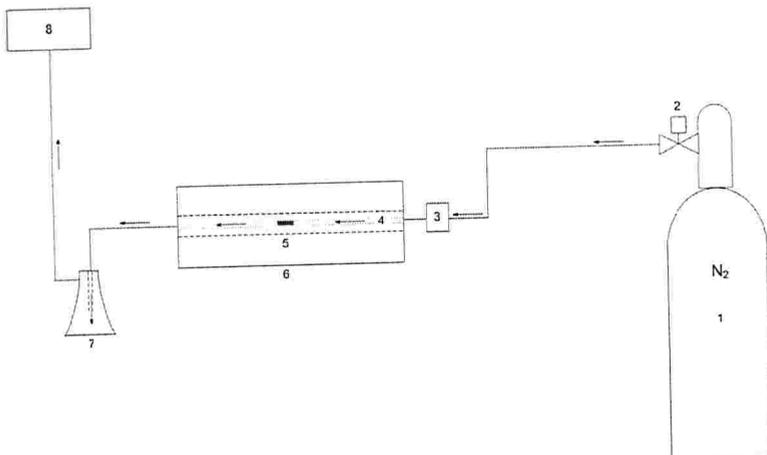


Figura 13: Esquema do reator tubular horizontal. 1: Cilindro de gás a alta pressão (<200 bar); 2: Controlador de vazão; 3: Rotômetro; 4: Tubo de quartzo e suporte de amostra; 5: Tubo de cerâmica; 6: Reator tubular horizontal; 7: Condensador de alcatrão; 8: Exaustão.

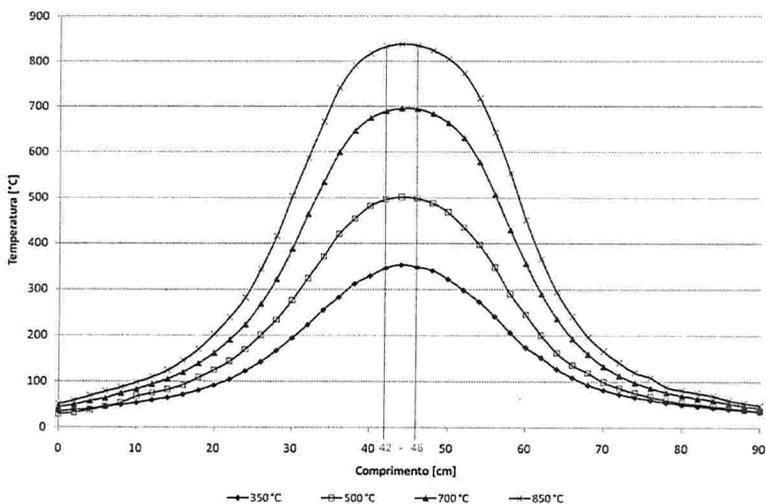


Figura 14: Perfis de temperatura no centro do reator tubular horizontal a 350 °C, 500 °C, 700 °C, 850 °C.

Os perfis de temperatura no interior desse reator foram previamente obtidos utilizando-se uma sonda acoplada a um termopar (modelo 2000T, *Digitron*) para medir a temperatura no centro do reator em intervalos de 2 cm ao longo tubo de quartzo, sob as mesmas condições de temperatura e vazão de nitrogênio aplicadas aos ensaios com a amostra. Os perfis obtidos foram apresentados na Figura 14.

### 3.3.2.1.2 Condições de pirólise

Os ensaios de pirólise com as biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal foram realizados nas condições descritas na Tabela 8. O suporte de amostra inserido no interior do tubo de quartzo consistia em uma cesta feita de tela de aço inoxidável com dimensões de 1 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro externo, sendo essa previamente seca em estufa e mantida em dessecador até seu uso.

Antes de cada ensaio, o reator foi aquecido até que a temperatura de pirólise fosse estável. A massa do suporte de amostra foi medida e registrada e, em seguida, massa de amostra entre 0,085 mg e 0,200 mg de biomassa seca foi adicionada ao suporte e registrada. O suporte de

amostra foi fechado e inserido no tubo de quartzo, no intervalo de comprimento identificado no perfil de temperatura do reator (Figura 14). Uma das extremidades do tubo de quartzo foi conectada a uma mangueira de silicone por onde nitrogênio foi conectado a uma vazão de  $0,50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (velocidade superficial igual a  $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) antes da inserção do tubo de quartzo no reator de forma a evitar início da reação na ausência de atmosfera inerte. Após estabilização da temperatura do reator ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o tubo de quartzo contendo a amostra foi inserido no reator, corretamente posicionado, e a extremidade oposta à alimentação de nitrogênio foi conectada ao condensador de alcatrão e à exaustão por uma mangueira de silicone. As amostras foram mantidas sob essas condições por um período de 900 s.

Ao final de cada ensaio, o tubo de quartzo contendo o suporte de amostra foi imediatamente removido do reator e mantido sob fluxo de nitrogênio por cinco minutos para o resfriamento da amostra. Em seguida, o suporte de amostra foi removido, a massa de resíduo sólido carbonoso medida para posterior cálculo do rendimento em produtos (resíduo carbonoso e voláteis mais alcatrão, cujo rendimento não pode ser medido individualmente). O resíduo sólido carbonoso foi devidamente acondicionado em um frasco tampado e mantido em um dessecador para a realização de análises de caracterização. Todas as medidas de massa foram realizadas em uma balança eletrônica de cinco casas decimais (modelo ME235S, *Sartorius*). Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes (a repetitividade foi testada para uma amostra, sendo que cinco ensaios foram realizados nas mesmas condições). A média e o desvio médio dos resultados foram avaliados.

### 3.3.2.2 Pirólise no *hot-rod reactor*

#### 3.3.2.2.1 Configuração do *hot-rod reactor*

O reator utilizado foi desenvolvido pelo grupo *Combustion, Gaseification and CO<sub>2</sub> capture* do *Imperial College London*, a partir de um reator de único estágio descrito por O' Brien (1986) e por Bolton e colaboradores (1987). Modificações foram sucessivamente feitas por Gönenç (1989) e Gönenç e colaboradores (1990); Pindoria (1997) e Pindoria e colaboradores (1997); Collot (1999) e Collot e colaboradores (1999). Sucessivos estágios do desenvolvimento desse reator foram

previamente sumarizados por Kandiyoti e colaboradores (2006), resultando em um reator de dois estágios para simulação de um reator *downdraft*.

O primeiro estágio serve como região de pirólise, com formação de resíduo sólido carbonoso e alcatrão e com segregação do resíduo sólido carbonoso formado, e o segundo estágio como zona de redução e destruição do alcatrão formado no primeiro estágio, podendo ser operado vazio a diferentes temperaturas ou empacotado com resíduo sólido carbonoso para simular às condições de craqueamento de alcatrão que ocorrem na zona de redução de um gaseificador *downdraft*. A descrição da versão do reator de dois estágios, bem como a operação do mesmo com um único estágio, foi apresentada em detalhes por Dabai e colaboradores (2010).

No presente trabalho, esse reator foi operado pelo pesquisador Matthew Boot-Handford do *Imperial College London* apenas com o primeiro estágio com o objetivo de produzir resíduo sólido carbonoso para posterior estudo de sua reatividade. Um esquema do reator utilizado nos ensaios de pirólise foi ilustrado na Figura 15.

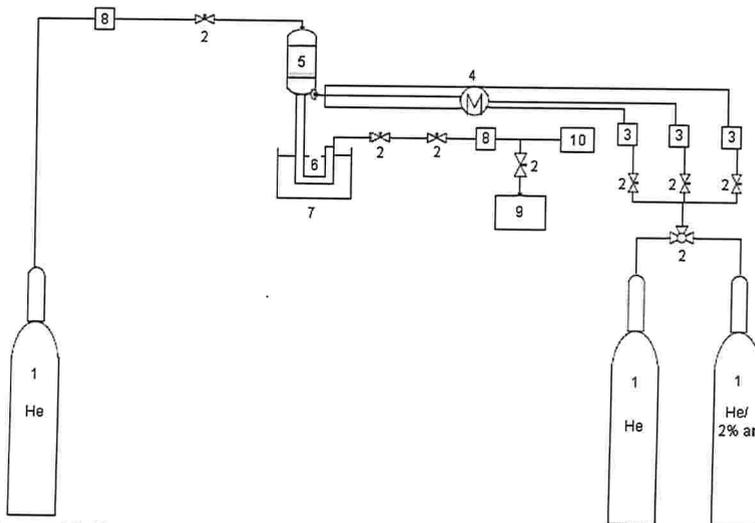


Figura 15: Esquema ilustrativo do *hot-rod reactor*: 1: Cilindros de gases; 2: Válvulas; 3: Controladores mássicos de vazão; 4: Forno; 5: Reator; 6: Condensador de alcatrão; 7: Banho de nitrogênio líquido; 8: Rotâmetros; 9: Analisador de gases; 10: Exaustão.

Fonte: Adaptado de Dabai e colaboradores (2010).

Nos ensaios, a amostra foi pirolisada sob condições predefinidas para produzir quantidade de resíduo sólido carbonoso e alcatrão com repetitividade. O resíduo sólido carbonoso produzido foi retido no reator. A flange localizada na base do reator foi conectada a um condensador sob fluxo de gás inerte (hélio), usado para arraste dos voláteis liberados durante a reação para o condensador. Esse foi construído em aço inoxidável na forma de tubo em U com diâmetro interno de 12 mm, sendo conectado à uma flange na parte superior e imergido em banho de nitrogênio líquido de forma a condensar e reter os voláteis. Uma tela de aço inoxidável foi inserida no interior do braço de saída do condensador para garantir melhor retenção do material condensado na forma de partículas de aerossol.

#### 3.3.2.2.2 Condições de pirólise

As condições de operação aplicadas aos ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizados no *hot-rod reactor* foram apresentadas na Tabela 8.

A massa de uma tira de tela de aço foi medida e usada como suporte para a amostra de biomassa (1 g), sendo essa posicionada 70 mm acima da base do reator. Esse suporte serviu como barreira para prevenir passagem da amostra e/ou do resíduo sólido carbonoso formado para o condensador.

O condensador foi imergido no banho de nitrogênio líquido, a vazão de hélio foi ajustada de forma a manter velocidade superficial de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  e o aquecimento do reator foi iniciado à taxa de aquecimento de  $1 \text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  até  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Fluxo descendente de gás foi aplicado para arrastar os voláteis liberados no reator para o condensador. A pressão na entrada do reator foi ajustada para o valor constante de 2,2 bar (pressão absoluta) pela fixação da pressão de saída do cilindro, deixando-se a válvula localizada na entrada do reator totalmente aberta. Esse valor de pressão foi definido a partir da verificação de que um valor menor era insuficiente para compensar a perda de carga no reator às vazões operadas.

Uma vez que o reator atingiu  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , esse foi mantido a essa temperatura por 900 s antes de finalizar o ensaio e deixar o reator resfriar até temperatura ambiente. A vazão de hélio foi mantida e o condensador permaneceu imerso no banho de nitrogênio líquido até que o reator atingiu temperatura ambiente. Quando o reator atingiu temperatura ambiente, o sistema foi desconectado e os produtos (resíduo sólido

carbonoso e alcatrão) recuperados. Essas condições operacionais foram usadas em trabalho anterior (NUNES, 2007; NUNES *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2008) mostrando-se boas condições para maximização da formação de alcatrão e voláteis no primeiro estágio do reator.

O pequeno tamanho de partículas (106-150)  $\mu\text{m}$  foi usado para auxiliar na supressão de reações secundárias no leito de biomassa e maximizar a quantidade de alcatrão formado. A quantidade limitada de amostra auxilia na manutenção da uniformidade da temperatura axial quando a altura do leito for pequena. A baixa taxa de aquecimento, por sua vez, melhora a uniformidade de temperatura no eixo radial. Cada ensaio foi repetido pelo menos uma vez. Os valores médios e os respectivos desvios médios foram reportados.

### 3.3.2.2.3 Recuperação dos produtos da pirólise

#### 3.3.2.2.3.1 Recuperação do alcatrão

Após cada ensaio e o resfriamento do reator, o sistema foi cuidadosamente aberto e lavado para a determinação da quantidade de alcatrão retida no condensador. Uma mistura de clorofórmio e metanol 4:1 (v/v) foi usada para a lavagem. O reator e o condensador foram lavados separadamente, com a água de lavagem coletadas posteriormente misturadas em um béquer. Essa solução consistia em uma mistura de alcatrão, agente de lavagem (mistura de solventes) e algumas partículas de resíduo sólido carbonoso que passou pelo suporte de amostra durante a lavagem. A solução foi filtrada utilizando-se papel filtro *Whatman* número 1 de massa previamente medida e o filtrado foi coletado em um frasco. Um rotavapor (modelo R-3000, *Buchi*) foi usado para evaporar a maior parte do solvente, sendo operado a 90 °C (temperatura do banho de água) e 40 rpm por 15 minutos. A solução remanescente foi lavada com quantidade mínima de solvente e transferida para um béquer de alumínio (massa de 5 g) e levado à estufa com circulação de ar forçada mantida a 35 °C por 2 h para evaporar o solvente residual e isolar o alcatrão. A massa de alcatrão foi, então, medida e o seu rendimento calculado como percentual da massa inicial de amostra, em base seca.

#### 3.3.2.2.3.2 Recuperação do resíduo sólido carbonoso

Após a lavagem do reator com solvente, o resíduo sólido carbonoso e a tira de tela de aço inoxidável que serviu de suporte para a amostra no interior do reator foram removidas e transferidas para um béquer previamente tarado. O béquer foi levado à estufa com circulação de ar forçada mantida a 35 °C por 1 h para evaporar o solvente residual. Ao final desse período de secagem, a massa do béquer contendo o resíduo sólido carbonoso e o suporte de amostra foi medida e o rendimento em resíduo sólido carbonoso foi calculado como percentual da massa inicial de amostra, em base seca.

#### 3.3.2.2.4 Caracterização do produto gasoso da pirólise

Os componentes gasosos retidos no condensador de alcatrão do *hot-rod reactor* foram caracterizados utilizando-se um cromatógrafo (modelo Clarus 500, *Perkin Elmer*) equipado com detector por ionização de chama (FID) e coluna empacotada com Alumina F-1 60/80 *mesh* para determinação de hidrocarbonetos, e detector por condutividade térmica (TCD) com coluna *Hayesep N60/80 mesh*, para determinação de CO<sub>2</sub>. Os componentes foram identificados pelo tempo de retenção e quantificados utilizando-se mistura de padrões certificada (BOC). As condições aplicadas durante as análises são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros de operação aplicados à análise cromatográfica do produto gasoso da pirólise de CAZ1 no *hot-rod reactor*.

	Unidades	Hidrocarbonetos	CO <sub>2</sub>
Detector	n.a. <sup>a</sup>	FID	TCD
Temperatura inicial da coluna	[°C]	35	125
Tempo de retenção	[min]	2	10
Taxa de aquecimento	[°C.min <sup>-1</sup> ]	20	n.a.
Temperatura final da coluna	[°C]	125	n.a.
Tempo de retenção	[min]	27	n.a.
Temperatura do injetor	[°C]	250	150
Temperatura do detector	[°C]	350	135
Gás de arraste (hélio)	[ml.min <sup>-1</sup> ]	25	25
Vazão de hidrogênio	[ml.min <sup>-1</sup> ]	45	n.a.
Vazão de ar sintético	[ml.min <sup>-1</sup> ]	450	n.a.

<sup>a</sup> Não aplicável.

Dado que  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  têm temperaturas de ebulição próximas da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, esses não foram coletados eficientemente no condensador utilizado. Por isso, analisadores de gases instalados em linha foram utilizados para quantificar a fração de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$  não coletada no condensador.

Amostras foram coletadas continuamente da corrente gasosa de saída do condensador utilizando-se dois analisadores (*ADC*) com detecção por infravermelho. Os analisadores de gases foram previamente calibrados com misturas de padrões certificados (*BOC*).

### 3.3.3 Caracterização do resíduo sólido carbonoso da pirólise

#### 3.3.3.1 Análise imediata e análise elementar

A análise elementar (CHN) das amostras de resíduo sólido carbonoso produzidas a partir das amostras CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal e no *hot-rod reactor* nas temperaturas de 500 °C, e no reator tubular horizontal a 850 °C, foi realizada segundo o método ASTM D3176 (ASTM, 1997). O teor de oxigênio foi calculado por diferença.

Os teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo foram determinados por termogravimetria utilizando-se um analisador termogravimétrico TGA Q 500 (*TA Instruments Inc.*) em conjunto com a medida da reatividade do produto sólido da pirólise em ar sintético, conforme descrito no item a seguir.

#### 3.3.3.2 Reatividade do resíduo sólido carbonoso em ar sintético

A reatividade das amostras de resíduo sólido carbonoso produzidas a partir das amostras CAZ1 e CAZ2 no *Imperial College London* foi medida em ar sintético nessa mesma instituição aplicando-se o método isotérmico descrito por Cousins e colaboradores (2006).

Amostras com massa de (1,5-3,0) mg foram analisadas em um analisador termogravimétrico TGA Q 500 (*TA Instruments Inc.*), as quais foram homogeneamente espalhadas na superfície da cápsula de platina. As etapas de análise foram, sequencialmente: (1) estabilização do analisador à temperatura de 50 °C sob vazão de nitrogênio de 40

mL.min<sup>-1</sup>, com isoterma por 1 min, com registro da massa inicial de amostra; (2) aquecimento a 40 °C.min<sup>-1</sup> até 110 °C sob vazão de nitrogênio de 40 mL.min<sup>-1</sup>, com isoterma por 10 min (para secagem da amostra e medida do teor de umidade); (3) aquecimento a 40 °C.min<sup>-1</sup> até 500 °C, mantendo-se a amostra nessa temperatura até perda de massa constante para garantir liberação de voláteis remanescentes na amostra; (4) troca de gás, de nitrogênio para ar sintético sob vazão de 60 mL.min<sup>-1</sup>, para início da medida da reatividade da amostra; (5) A amostra foi mantida sob essas condições até perda de massa de pelo menos 50% em relação à massa inicial; (6) aquecimento a 20 °C.min<sup>-1</sup> até 850 °C para queima do material carbonoso residual, mantendo-se a amostra nessa temperatura, mantendo-se a amostra nessa temperatura por 5 minutos ou até perda de massa constante, sendo a massa final a massa de cinzas da amostra.

A perda de massa foi registrada continuamente ao longo da análise, realizada em duplicata. A conversão ( $X$ ) e a reatividade ( $r$ ) para a amostra de resíduo sólido carbonoso foram calculadas aplicando-se as equações (16) e (17) aos resultados obtidos por termogravimetria.

$$X = \left( \frac{m_0 - m}{m_0} \right) \quad (16)$$

$$r = -\frac{1}{m_0} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (17)$$

Onde  $r$  é a reatividade (dada em mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>),  $m_0$  é a massa inicial de amostra de resíduo sólido carbonoso livre de cinzas (dada em mg),  $m$  é a massa instantânea de resíduo sólido carbonoso livre de cinzas (dada em mg), e  $dm/dt$  é a taxa de perda de massa da amostra (dada em mg.min<sup>-1</sup>).

O resultado de apenas uma análise foi apresentado, sendo a repetitividade na determinação de  $r$  de  $\pm 9\%$  do valor obtido na análise realizada em duplicata para uma das amostras. Os resultados foram apresentados apenas para a base livre de cinzas porque a análise elementar para determinação do teor de carbono foi realizada apenas para o resíduo sólido carbonoso produzido na pirólise de CAZ1 e CAZ2 na temperatura de 500 °C nos dois reatores utilizados, e não para as três outras temperaturas.

Com a baixa temperatura usada para a determinação da reativi-

dade (500 °C) e a pequena massa de amostra, efeitos de transferência de calor no leito da amostra podem ser desprezados. O método mede, assim, a taxa de reação entre carbono e oxigênio gasoso do ar com cinética de reação controlada pela etapa de reação química (LIM *et al.*, 1997; BORREGO *et al.*, 2009).

### 3.3.3.3 Reatividade do resíduo sólido carbonoso em CO<sub>2</sub>

Para se avaliar a capacidade de gaseificação das amostras de casca de arroz (CAZ1 e CAZ2), foram realizadas medidas de reatividade do resíduo sólido carbonoso com CO<sub>2</sub> puro, a pressão atmosférica, em temperaturas entre 850 °C e 950 °C.

Os experimentos foram conduzidos em um analisador termogravimétrico DTG 60 (*Shimadzu*) utilizando-se cápsula de alumina e amostras das biomassas brutas CAZ1 e CAZ2 com massa de (22-27) mg, tamanho de partículas de (106-150) µm e teor de umidade de 8,71% e 9,00%, respectivamente. Diferentemente das medidas de reatividade realizadas com ar sintético, onde o resíduo sólido carbonoso foi produzido em reatores individuais em etapas independentes, para a medida da reatividade com CO<sub>2</sub> a etapa de pirólise foi realizada no próprio analisador termogravimétrico, seguida imediatamente da etapa de gaseificação. Em função das maiores temperaturas de reação requeridas para esse processo de gaseificação (maiores ou iguais a 850 °C), durante o aquecimento do sistema para atingir tal faixa de temperatura, devolatilização adicional do resíduo sólido carbonoso previamente produzido em reatores individuais a 850 °C foi verificada, alterando a estrutura e, possivelmente, a reatividade do sólido inicial. Realizando-se as etapas de pirólise e gaseificação no mesmo sistema garantiu-se produção do resíduo sólido da pirólise em condições uniformes e conhecidas.

As etapas de análise foram, sequencialmente: (1) purga do analisador com nitrogênio sob vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup> em temperatura de 35 °C por 60 min; (2) aquecimento a 50 °C.min<sup>-1</sup> até 110 °C sob vazão de nitrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup> e com isoterma por 5 min (para secagem da amostra); (3) etapa de pirólise: aquecimento a 50 °C.min<sup>-1</sup> até 850 °C sob vazão de nitrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup>, com isoterma por 15 min; (4) aquecimento a 50 °C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de reação (837 °C, 888 °C, 912 °C ou 936 °C) sob vazão de nitrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup>; (5) etapa de gaseificação: troca de gás, de nitrogênio para CO<sub>2</sub> sob vazão de 100

mL.min<sup>-1</sup>, para início da medida da reatividade da amostra durante sua gaseificação na temperatura selecionada, com isoterma por 120 min.

A comparação entre a reatividade das amostras de resíduo sólido carbonoso de CAZ1 e CAZ2 (obtidas na pirólise a 850 °C) na gaseificação com CO<sub>2</sub> foi realizada apenas para temperatura de gaseificação de 837 °C a fim de se verificar se a diferença de reatividade verificada entre os resíduos sólidos da pirólise a 500 °C observada nas medidas realizadas em ar sintético a 500 °C também ocorreria para os respectivos resíduos sólidos nessas condições. A perda de massa foi registrada continuamente ao longo da análise, em intervalos de 1 s e a aquisição de dados foi iniciada após o término da purga.

Para o estudo da cinética de reação e melhor avaliação do potencial de gaseificação dessa biomassa, apenas a amostra de casca de arroz do Brasil (CAZ1) foi analisada, nas mesmas condições previamente descritas, em três outras temperaturas de gaseificação além de 837 °C, essas foram 888 °C, 912 °C e 936 °C.

Com o objetivo de se ter uma primeira informação sobre a reatividade dos resíduos sólidos carbonosos obtidos na pirólise das biomassa estudadas, calculou-se a conversão ( $X$ ) e a reatividade ( $r_c$ ) aplicando-se as equações (16) e (17), nas quais  $m_0$  é a massa inicial de carbono na amostra de resíduo sólido da pirólise (determinada conforme descrito no item 3.3.3.1),  $m$  é a massa instantânea de carbono na amostra de resíduo sólido da pirólise, e  $dm/dt$  é a taxa de perda de massa de carbono presente na amostra.

A energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de gaseificação do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 foi calculada plotando-se  $\ln r_{cmáx}$  em função de  $(1/T)$  para a equação de Arrhenius (18):

$$r_{cmáx} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde  $r_{cmáx}$  é a reatividade máxima (dada em mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) medida na gaseificação da massa de carbono presente no resíduo sólido carbonoso de CAZ1 em dada temperatura,  $k_0$  é o fator preexponencial ou fator de frequência (dado em min<sup>-1</sup>),  $E_a$  é a energia de ativação (J.mol<sup>-1</sup>),  $R$  é a constante dos gases (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura absoluta (dada em graus Kelvin, K). Esse método deve ser aplicado aos dados obtidos em regime controlado pela etapa de reação química. A transição de controle da etapa química para regime difusivo pode ser detectada por meio do desvio da linearidade no gráfico de Arrhenius.

### 3.3.3.4 Estrutura

A estrutura dos resíduos sólidos carbonosos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X para se investigar possível influência das condições de pirólise sobre a reatividade do sólido. As amostras de resíduo sólido carbonoso produzidas a partir das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal e no *hot-rod reactor* a 500 °C foram analisadas utilizando-se um equipamento MEV/EDX modelo *SwiftED-TM (Hitachi)* no *Imperial College London*. As amostras foram imobilizadas em um suporte cilíndrico de alumínio (14 mm de diâmetro externo; 6 mm de altura) utilizando-se um adesivo comercial (*Bostik*). As amostras foram revestidas com ouro metálico sob vácuo por 4 min em um equipamento próprio (modelo K500X, *Emitech*). As amostras de resíduo sólido carbonoso produzidas a partir das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal a 850 °C foram analisadas utilizando-se um equipamento EDAX DX-4/EDX *Analyser (Philips)* na Universidade Federal de Santa Catarina aplicando-se as mesmas condições no preparo das amostras.

### 3.3.3.5 Elementos-traço

A análise dos elementos-traço Cu, Mg, Mn, Be, Co, Mo, V, Cr, As, Cd, Ni e Zn no resíduo sólido carbonoso foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) após digestão ácida das amostras aplicando-se a metodologia previamente descrita 3.3.1.2 para se investigar possíveis efeitos catalíticos sobre a reatividade do produto sólido. Essas análises foram realizadas no *Imperial College London* sob orientação do pesquisador Dean Charles.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PROPRIEDADES DAS BIOMASSAS

#### 4.1.1 Análise imediata, análise elementar e poder calorífico

Carbono, hidrogênio e oxigênio são os principais componentes de biomassas. As concentrações dos dois primeiros contribuem positivamente para o valor do PCS, enquanto que o conteúdo de hidrogênio também influencia o valor do PCI pela formação de água durante a combustão. O conteúdo de oxigênio contribui negativamente em termos energéticos, mas positivamente pela oxigenação homogênea do combustível, aumentando a eficiência da combustão. A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização das biomassas agroindustriais investigadas, e a Tabela 11 a comparação das biomassas em base comum de 1000 MJ.

As biomassas caracterizadas apresentaram altos teores de matéria volátil, variando entre 70,57% e 85,36% (l.u.c.). Os conteúdos de matéria volátil e carbono fixo são indicativos da facilidade com que biomassas podem entrar em ignição e, subsequentemente, serem gaseificadas ou queimadas. O teor de matéria volátil e a razão (carbono fixo)/(matéria volátil) determinam ainda a estabilidade da chama durante a combustão. Quanto maior o teor de matéria volátil, maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama. Porém, a velocidade de liberação dos voláteis também está relacionada à estrutura física e à composição das partículas.

De acordo com de Sena e colaboradores (2008), o tratamento físico-químico de efluentes da indústria de processamento de carnes pode produzir até 0,87 kg de resíduo sólido orgânico por metro cúbico de efluente tratado, e considerando-se que a quantidade de efluente tratado pode variar de 100000 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> a 200000 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>, grande quantidade de resíduo sólido pode ser obtida (8700 kg.dia<sup>-1</sup> a 17400 kg.dia<sup>-1</sup>, b.u.), necessitando-se de opções para destinação ou aproveitamento.

Tabela 10: Propriedades das biomassas agroindustriais investigadas: análises imediata, elemental e poder calorífico.

Biomassa	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	SM	BCA	CA	CL	BM	CC	CAZI
	2006	160409	082009	3:1	1:9	1:3	1:3	1:3	1:3							
<i>Análise imediata</i>																
CZ <sup>a</sup> [%, b.s. <sup>b</sup> ]	12,30	8,09	9,15	3,76	1,62	3,05	0,43	0,69	0,87	3,30	2,25	0,57	13,43			
MV <sup>c</sup> [%, l.u.c. <sup>d</sup> ]	85,29	79,21	81,68	84,98	80,27	77,56	79,78	82,58	72,58	76,45	85,36	70,57	76,19			
CP <sup>e</sup> [%, l.u.c.]	14,71	20,79	18,32	15,02	19,73	22,44	20,22	17,42	27,42	23,55	14,64	29,43	23,81			
U <sup>f</sup> [%, c.r. <sup>g</sup> ]	15,00	16,34	16,34	13,80	19,47	9,80	19,97	9,22	16,53	7,62	8,46	10,91	6,89			
<i>Análise elemental</i>																
C [%, l.u.c.]	58,04	41,62	51,59	59,73	55,54	50,43	55,30	45,00	47,41	44,93	53,35	39,57	43,14			
H [%, l.u.c.]	9,01	4,98	8,85	8,68	7,31	6,70	7,14	6,05	6,64	7,10	7,97	5,71	5,57			
N [%, l.u.c.]	9,24	5,60	6,75	2,10	1,02	0,99	0,21	0,30	1,08	1,42	1,75	0,37	0,36			
S [%, l.u.c.]	0,34	0,00	0,00	0,62	0,03	0,00	<0,01 <sup>h</sup>	<0,01	0,86	0,14	<0,01	<0,01	<0,01			
O <sup>i</sup> [%, l.u.c.]	22,17	47,19	31,20	28,24	35,95	41,58	37,30	48,57	43,73	46,31	36,85	54,28	50,91			
Cl [%, l.u.c.]	0,18	0,05	0,21	0,07	0,05	0,03	0,04	0,05	0,21	<0,01	<0,01	0,04	0,02			
P [%, l.u.c.]	1,03	0,55	1,40	0,56	0,10	0,27	0,01	0,03	0,07	0,09	0,08	0,03	n.d. <sup>j</sup>			
<i>Poder calorífico [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>																
PCS <sup>k</sup> [c.r.]	24,33	18,28	22,41	29,87	18,73	21,71	18,10	15,98	16,82	15,34	22,07	19,70	16,50			
PCI <sup>l</sup> [c.r.]	22,60	17,28	20,66	28,04	17,15	20,29	16,55	14,67	15,38	13,84	20,37	18,45	15,44			
PCS [l.u.c.]	27,75	19,89	24,67	31,03	19,03	22,40	18,18	16,09	16,96	15,86	22,58	19,81	19,06			
PCI [l.u.c.]	25,77	18,80	22,74	29,14	17,44	20,93	16,62	14,77	15,51	14,31	20,84	18,56	17,84			

<sup>a</sup> Cinzas; <sup>b</sup> Base seca; <sup>c</sup> Matéria volátil; <sup>d</sup> Base livre de umidade e cinzas; <sup>e</sup> Carbono fixo; <sup>f</sup> Umidade; <sup>g</sup> Conforme recebida; <sup>h</sup> Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,01%; <sup>i</sup> Valor obtido por diferença; <sup>j</sup> Não determinado; <sup>k</sup> Poder Calorífico Superior; <sup>l</sup> Poder Calorífico Inferior.

Tabela 11: Comparação das propriedades das biomassas em base comum de 1000 MJ.

Biomassa	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	SM	BCA	CA	CL	BM	CC	CAZI
	2006	160409	082009	3:1	1:9	1:3	1:3							
Massa equivalente [kg, l.u.c. <sup>a</sup> ]	38,80	53,19	43,98	34,32	57,34	47,78		60,17	67,70	64,47	69,88	47,98	53,88	56,05
<i>Análise imediata</i>														
CZ <sup>b</sup> [kg, b.s. <sup>c</sup> ]	4,77	4,30	4,02	1,29	0,93	1,46		0,26	0,47	0,56	2,31	1,08	0,31	7,53
MV <sup>d</sup> [kg, l.u.c.]	33,10	42,13	35,92	29,16	46,03	37,06		48,00	55,91	46,80	53,42	40,96	38,02	42,71
CF <sup>e</sup> [kg, l.u.c.]	5,71	11,06	8,06	5,15	11,31	10,72		12,17	11,79	17,68	16,46	7,02	15,86	13,35
U <sup>f</sup> [kg, c.r. <sup>g</sup> ]	5,82	8,69	7,19	4,74	11,16	4,68		12,02	6,24	10,66	5,32	4,06	5,88	3,86
<i>Análise elemental</i>														
C [kg, l.u.c.]	22,52	22,14	22,69	20,50	31,85	24,09		33,27	30,47	30,57	31,40	25,60	21,32	24,18
H [kg, l.u.c.]	3,50	2,65	3,89	2,98	4,19	3,20		4,30	4,10	4,28	4,96	3,82	3,08	3,12
N [kg, l.u.c.]	3,59	2,98	2,97	0,72	0,58	0,47		0,13	0,20	0,70	0,99	0,84	0,20	0,20
S [kg, l.u.c.]	0,13	0,00	0,00	0,21	0,02	0,00		<0,01 <sup>h</sup>	<0,01	0,55	0,10	<0,01	<0,01	<0,01
O <sup>i</sup> [kg, l.u.c.]	8,60	25,10	13,72	9,69	20,61	19,87		22,44	31,88	28,19	32,36	17,68	29,25	28,54
Cl [kg, l.u.c.]	0,07	0,03	0,09	0,02	0,03	0,01		0,02	0,03	0,14	<0,01	<0,01	0,02	0,01
P [kg, l.u.c.]	0,40	0,29	0,62	0,19	0,06	0,13		0,01	0,02	0,05	0,06	0,04	0,02	n.d. <sup>j</sup>

<sup>a</sup> Base livre de umidade e cinzas; <sup>b</sup> Cinzas; <sup>c</sup> Base seca; <sup>d</sup> Matéria volátil; <sup>e</sup> Carbono fixo; <sup>f</sup> Umidade; <sup>g</sup> Conforme recebida; <sup>h</sup> Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,01%; <sup>i</sup> Valor obtido por diferença; <sup>j</sup> Não determinado.

Verificou-se que dentre as amostras de lodo da indústria de processamento de carnes avaliadas (LFP2006, LFP160409, LFP082009), LFP2006 apresentou maiores teores de carbono (elementar), hidrogênio e matéria volátil comparado às outras amostras. A combinação desses fatores com o elevado teor de gordura total presente nesse tipo de resíduo, 34,39% em massa, valor determinado na amostra LFP2006 por Vimond (2007), justifica o maior valor de PCI obtido para essa amostra comparada às demais.

Comparativamente à SM, o PCI das amostras LFP2006, LFP160409 e LFP082009 foi 55,08%, 13,10% e 36,80% maior, respectivamente, o que torna essas biomassas atrativas do ponto de vista energético. Apesar de algumas variações de composição inerentes ao processo de tratamento de efluentes, as três amostras de lodo da indústria de processamento de carnes apresentaram composições semelhantes. Os compostos químicos utilizados como ingredientes no processamento de carnes, tais como sais e aditivos, e agentes químicos aplicados ao tratamento físico-químico do efluente industrial podem conferir características particulares a esse resíduo sólido.

De acordo com Obernberger *apud* Obernberger e colaboradores (2006), problemas relacionados à emissão de poluentes atmosféricos em concentrações maiores que os limites de emissão definidos por legislação ambiental na combustão de biocombustíveis sólidos podem ser esperados se a concentração de nitrogênio no combustível for maior que 0,6% (b.s.), e a de enxofre maior que 0,2% (b.s.). Isso pode ocorrer na combustão da maioria das biomassas agroindustriais consideradas na Tabela 10, especialmente das amostras de lodo da indústria de processamento de carnes. O teor de nitrogênio na amostra LFP2006 (8,10%, b.s.) foi o maior observado dentre as biomassas caracterizadas, o que resultará na emissão de maiores concentrações de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) durante a sua combustão. Da mesma forma, todo o enxofre presente no combustível, quando submetido à combustão, é oxidado a  $\text{SO}_2$ , podendo resultar em problemas ambientais se sua emissão não for controlada.

Biomassas de origem vegetal, em geral, não apresentam enxofre em sua composição, tal como observado para as amostras de serragem de madeira (SM), bagaço de cana-de-açúcar (BCA), bagaço de maçã (BM), casca de castanha de caju (CC) e casca de arroz (CAZ1) na Tabela 10. Por outro lado, a presença de enxofre nas amostras de lodo da indústria de processamento de carnes pode ser relacionada à conversão de proteínas sulfuradas presentes em sua composição e também à adição de coadjuvantes durante o tratamento primário (físico-químico) do efluente, tais como sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Para o caso particular

de LFP2006, um estudo previamente desenvolvido por membros do grupo de pesquisa do LEMA/UFSC culminou com a substituição do coagulante cloreto férrico ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ) por sulfato férrico de forma a viabilizar o seu aproveitamento energético (DE SENA, 2005). Anteriormente, a utilização de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  adicionava ao lodo grande concentração de cloro, conferindo-lhe características não indicadas para sua combustão. Além de adicionado diretamente ao tratamento do efluente industrial, o cloro pode ser incorporado ao lodo do tratamento físico-químico pela utilização de produtos clorados na higienização das instalações industriais. A presença desse elemento na biomassa pode inviabilizar a sua combustão devido à emissão de compostos poluentes tais como HCl e dioxinas e furanos. As biomassas LFP2006, LFP082009 e CA apresentaram as maiores concentrações de cloro (0,18%, 0,21% e 0,21%, respectivamente).

Considerando-se que o tratamento de efluentes objetiva a redução ou a eliminação da carga poluente por meio de adsorção físico-química e/ou degradação biológica, os sólidos remanescentes desses tratamentos podem conter poluentes orgânicos e inorgânicos. Com base nisso, De Sena e colaboradores (2009) avaliaram a presença de poluentes prioritários (orgânicos e inorgânicos) definidos pela U.S. EPA no lodo originário do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes. Elementos-traço, PAH e PCDD/PCDF foram identificados e quantificados nas amostras desse resíduo sólido agroindustrial, cuja presença é parcialmente influenciada pela adição de compostos químicos durante as etapas de tratamento. No entanto, as concentrações determinadas foram menores que os limites estabelecidos por legislação da União Europeia e da *World Health Organization* (WHO) para sua aplicação como fertilizante agrícola (especialmente pela presença de altas concentrações de N e de P) e também para incineração.

Avaliando-se as propriedades das misturas de lodo da indústria de processamento de carnes com serragem de madeira, verificou-se que a mistura de LFP2006 e SM na proporção mássica de 3:1, denominada LFP3:1, apresentou PCI 75,31% maior que o de SM isoladamente. Dado o alto teor de nitrogênio na amostra LFP2006, o teor de nitrogênio na mistura desse com SM na proporção de 3:1 foi dez vezes maior comparado a SM isoladamente, (0,21% e 2,10%, l.u.c., respectivamente). Dado que a concentração de enxofre na mistura foi bem maior que aquela encontrada na amostra de LFP2006, isso pode ser atribuído a contaminação da amostra durante o preparo da mistura ou mesmo à não homogeneidade da amostra analisada.

Já para a mistura de LFP2006 e SM na proporção mássica de 1:9,

denominada LFPS1:9, o aumento do PCI em relação a SM isoladamente foi de 4,91%, sem alteração considerável de composição comparado a SM, exceto em relação ao teor de nitrogênio, que aumentou de 0,21% (b.s.) para 1,02% (l.u.c.) com a mistura devido ao maior teor desse elemento na amostra LFP2006. Comparativamente à LFP2006 isoladamente, no entanto, a menor concentração de nitrogênio na biomassa pelo efeito de diluição melhora seu potencial energético para aplicação em processos de cocombustão, podendo mesmo viabilizar sua utilização considerando-se a redução da emissão de  $\text{NO}_x$  e, adicionalmente, a redução do teor de cinzas.

A mistura de LFP082009 e SM na proporção mássica de 1:3, LFPS1:3, promoveu o aumento do PCI da biomassa em relação a SM isoladamente em 25,93%. O teor de nitrogênio diminuiu consideravelmente com a mistura (de 6,75% para 0,99%, l.u.c.) em relação à composição de LFP082009, conferindo à essa mistura características mais favoráveis à sua combustão.

Comparando-se as três misturas de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira entre si, torna-se evidente a importância de se estudar a proporção de mistura e seus possíveis efeitos se processos de conversão termoquímica forem aplicados para aproveitamento de seu potencial energético. Se a mistura contendo 75% de lodo em massa (LFPS3:1) fosse queimada, efeitos mais pronunciados na emissão de compostos derivados de nitrogênio, de enxofre e de cloro seriam observados comparativamente às outras duas misturas (LFPS1:9 e LFPS1:3).

Ainda na Tabela 10 são apresentados os resultados da caracterização de outras biomassas agroindustriais – SM, BCA, CA, CL, BM, CC e CAZ1. Os resultados dos parâmetros caracterizados foram aproximados por se tratarem de biomassas de origem vegetal. O PCI variou entre  $14,31 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e  $20,84 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , com baixos teores de cinzas, concentrados na faixa de 0,43% a 3,30% (l.u.c), exceto para CAZ1 que apresentou teor de cinzas de 13,43% (l.u.c.). Portanto, essas biomassas apresentaram também bom potencial para aproveitamento de seu potencial energético por meio de processos de conversão termoquímica com base nesses resultados de caracterização. A concentração de nitrogênio, no entanto, foi alta nas amostras CA, CL e BM (1,08%; 1,42% e 1,75% em massa, l.u.c., respectivamente), o que requer atenção especial em relação à emissão de compostos derivados de nitrogênio durante sua conversão.

O resíduo sólido da indústria de suco de maçã (BM) apresentou o maior poder calorífico do grupo de biomassas vegetais, as quais originalmente não apresentam enxofre em sua composição, tal como obser-

vado na Tabela 1 para SM, BCA, BM e CAZ1. As exceções foram o caroço de açaí (CA) e a casca de laranja (CL), que apresentaram 0,86% e 0,14% de S em sua composição, respectivamente.

#### 4.1.2 Termogravimetria

A informação obtida por termogravimetria é importante para o ajuste dos parâmetros de operação do processo de conversão termoquímica. Por meio dessa análise pode-se conhecer a temperatura de ignição, a temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa ao longo de sua conversão em dadas condições, a temperatura final para conversão completa, os períodos de tempo para atingir esses parâmetros e também a massa final ao término do experimento (cinzas), podendo ser utilizada ainda para investigar a reatividade de biomassas. Os resultados podem ser apresentados como gráficos de perda de massa (TGA) e de variação da perda de massa ( $dm/dt$ ) em função do tempo.

Quando aquecidas sob atmosfera oxidante, biomassas perdem umidade e componentes voláteis, e verifica-se a ocorrência tanto de combustão homogênea da matéria volátil quanto de combustão heterogênea da fração de carbono fixo. A matéria mineral é oxidada e forma as cinzas. A seguir foram apresentados os perfis termogravimétricos obtidos da análise das biomassas em atmosfera inerte e oxidante.

Os estágios da combustão podem ser simultâneos ou sucessivos, dependendo das condições de operação do processo, e podem ser afetados pela taxa de aquecimento, pressão, temperatura e tamanho de partícula. O primeiro estágio observado com o aumento da temperatura até aproximadamente 100 °C no perfil termogravimétrico das diferentes amostras se refere à perda de umidade presente nas mesmas.

Após a etapa inicial de secagem, números diferentes de picos de perda de massa podem ser observados em função das características intrínsecas de cada material. Para a amostra SM, dois picos foram observados, enquanto que nas curvas de LFP2006, LFP160409 e LFP082009, foram três.

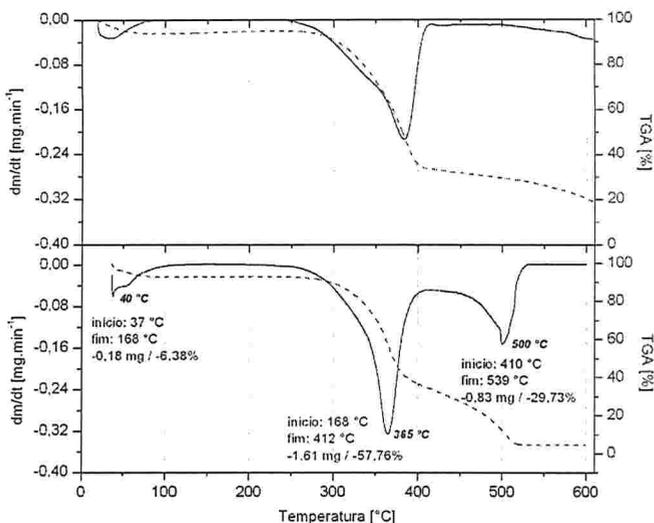


Figura 16: Perfil termogravimétrico de SM em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

O primeiro estágio observado para SM, entre  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $430 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, correspondeu a cerca de 58% da perda de massa total da amostra e pode ser atribuído principalmente à degradação térmica de materiais lignocelulósicos que constituem essa biomassa, bem como à liberação de maior parte da matéria volátil, que se mistura facilmente ao ar e queima mais facilmente que a fração de carbono fixo. Essa é uma região de rápida combustão, onde a taxa de perda de massa atingiu seu valor máximo, indicando a temperatura em que ocorre.

O segundo estágio se refere à degradação da fração residual de voláteis e do carbono fixo (totalizando aproximadamente 30% de perda de massa) e, em geral, ocorre a partir de  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O mesmo comportamento foi observado para as amostras LFPS1:9 (Figura 21), LFPS1:3 (Figura 22), CA (Figura 25) e CAZ1 (Figura 28).

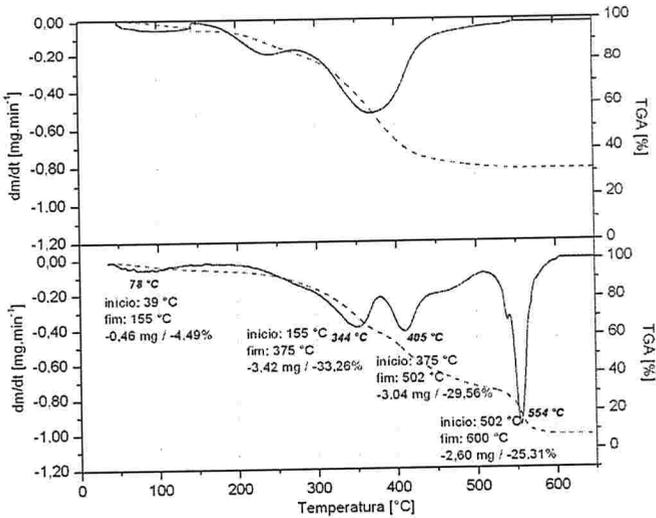


Figura 17: Perfil termogravimétrico de LFP2006 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nos perfis termogravimétricos de LFP2006, a perda de massa observada entre  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, pode ser atribuída à decomposição de diferentes compostos orgânicos associados à fração de gordura presente nesse resíduo (34,39%, b.s., valor apresentado por Virmond e colaboradores (2007)) e à liberação de matéria volátil, com contribuição total de cerca de 84,4% da perda de massa total da amostra, valor comparável ao teor de matéria volátil determinado na análise imediata da amostra (85,29%, l.u.c.).

Entretanto, o comportamento durante a degradação térmica de LFP2006 (Figura 17) diferiu grandemente daquele observado para SM (Figura 16), com a região de queima rápida ocorrendo em temperaturas maiores. Aproximadamente 23,68% da massa total da amostra de LFP2006 foi perdida entre  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  na análise com ar sintético, provavelmente representando a degradação de carbono fixo juntamente com outros constituintes, principalmente voláteis. Aparentemente, voláteis são liberados gradativamente ao longo do processo até atingir temperaturas maiores, enquanto que para SM a combustão de voláteis parece prevalecer como etapa dominante, em etapa única, do processo de combustão uma vez que as taxas máximas de perda de massa estão concentradas em faixa intermediária de temperatura.

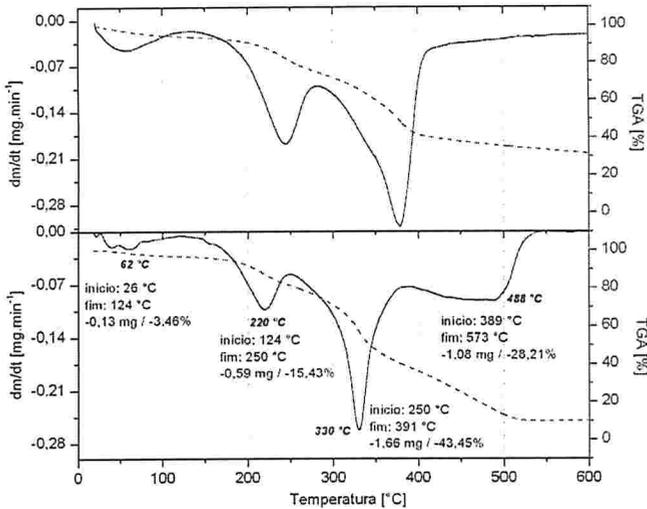


Figura 18: Perfil termogravimétrico de LFP160409 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

Comparando-se os perfis termogravimétricos das três amostras de lodo da indústria de processamento de carnes (Figura 17, Figura 18 e Figura 19) observa-se que a taxa de perda de massa ( $dm/dt$ ) variou ao longo da faixa de temperatura de combustão, assim como o valor da taxa máxima de perda de massa, mas os valores da temperatura de ignição foram próximos,  $168 \text{ }^\circ\text{C}$  para LFP2006,  $124 \text{ }^\circ\text{C}$  para LFP160409 e  $143 \text{ }^\circ\text{C}$  para LFP082009, tal como mostra a Tabela 12.

O efeito da mistura das biomassas LFP2006 e SM na proporção mássica de 3:1 foi claramente observado na Figura 20, onde a maior proporção do lodo da indústria de processamento de carnes na mistura resultou em perfil de degradação térmica semelhante ao observado para o lodo puro (Figura 17), porém, a rápida liberação e queima da fração de matéria volátil da serragem fez com que os maiores valores da taxa de perda de massa ocorressem no primeiro estágio, na faixa de temperatura de 200 a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , de forma semelhante à SM.

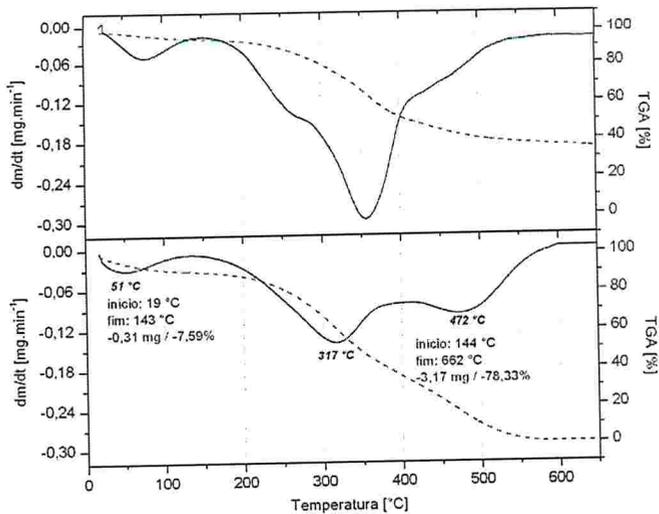


Figura 19: Perfil termogravimétrico de LFP082009 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

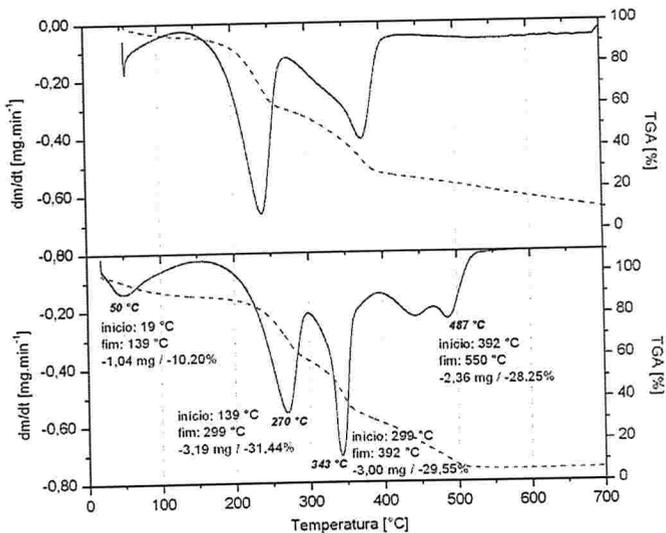


Figura 20: Perfil termogravimétrico de LFPS3:1 em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

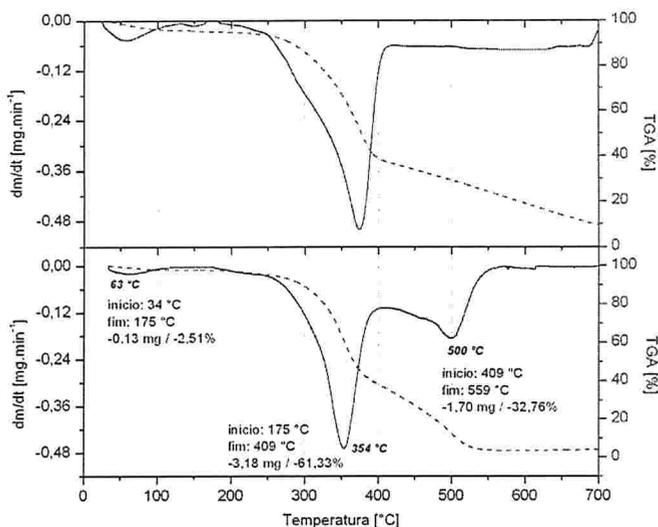


Figura 21: Perfil termogravimétrico de LFPS1:9 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

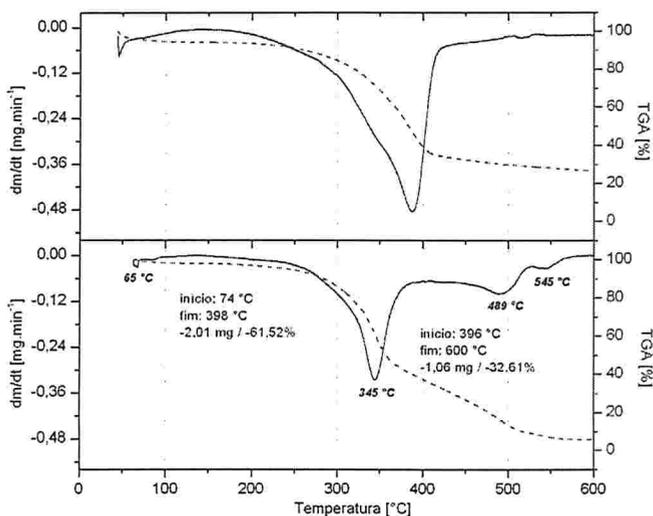


Figura 22: Perfil termogravimétrico de LFPS1:3 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

O referido efeito da mistura do lodo da indústria de carnes com serragem foi observado também no perfil termogravimétrico das outras duas misturas estudadas, LFPS1:9 (Figura 21) e LFPS1:3 (Figura 22).

O perfil termogravimétrico observado para BM (Figura 23) foi um pouco diferente do observado para SM, com a região de rápida degradação ocorrendo entre 450 °C e 530 °C, da mesma forma que observado para as amostras LFP2006, BCA (Figura 24), CL (Figura 26) e CC (Figura 27).

Para essas biomassas, os picos correspondentes às taxas máximas de perda de massa foram observados em temperaturas maiores que 450 °C, na região de degradação de carbono fixo e decomposição de diferentes compostos orgânicos. No caso de BM, CL e CC particularmente, a liberação e degradação da matéria volátil parece ocorrer simultaneamente à degradação da fração de carbono fixo.

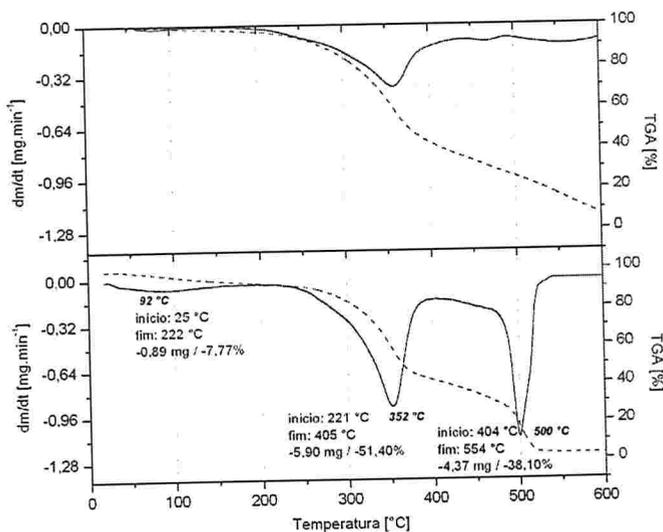


Figura 23: Perfil termogravimétrico de BM em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

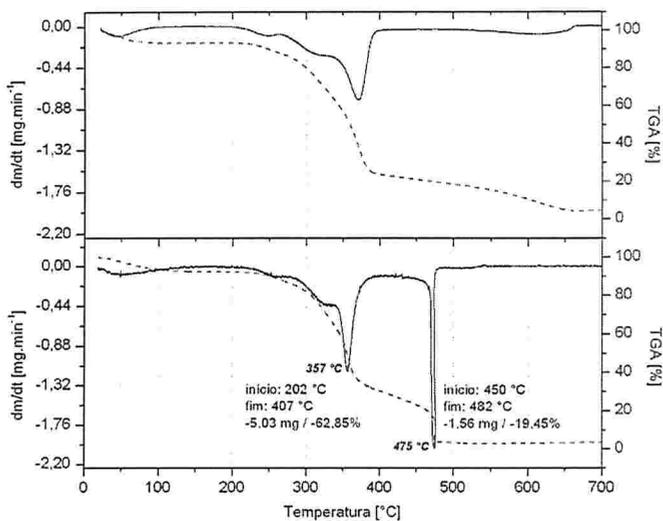


Figura 24: Perfil termogravimétrico de BCA em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ .

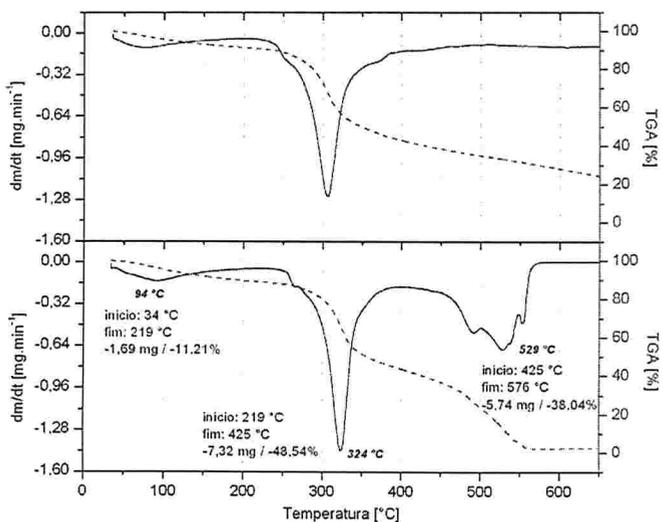


Figura 25: Perfil termogravimétrico de CA em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ .

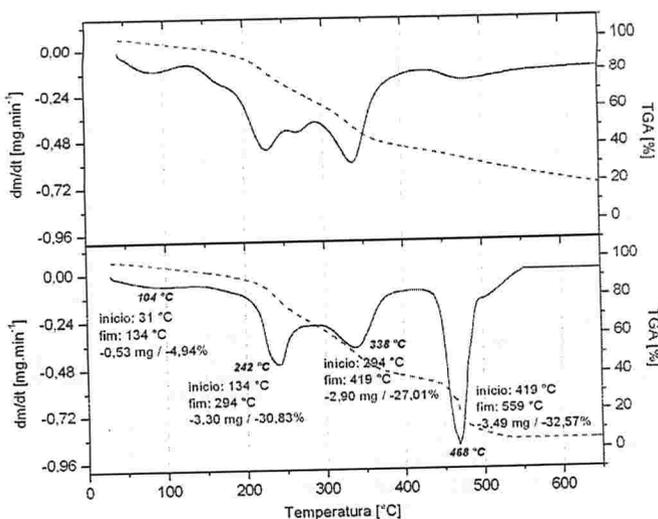


Figura 26: Perfil termogravimétrico de CL em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

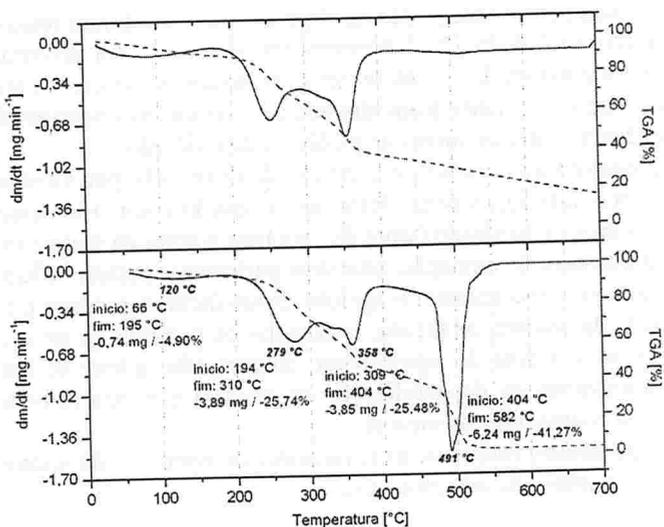


Figura 27: Perfil termogravimétrico de CC em hélio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de 0,5 L min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

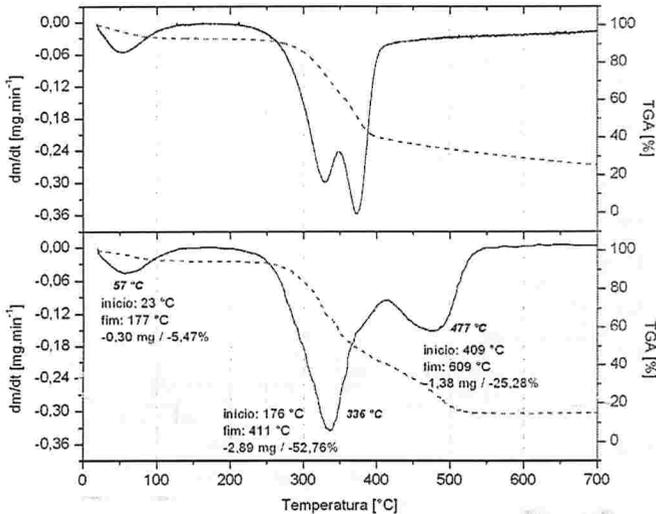


Figura 28: Perfil termogravimétrico de CAZ1 em nitrogênio (gráfico superior) e em ar sintético (gráfico inferior), ambos a vazão de gás de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os parâmetros observados nas figuras anteriores foram reunidos e apresentados na Tabela 12. A temperatura de ignição foi determinada por comparação entre as curvas de perda de massa em função da temperatura em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante, correspondendo ao ponto de desvio entre as curvas de pirólise e de oxidação.

Conforme apresentado em estudo desenvolvido por Grotkjær e colaboradores (2003), os quais definiram a ignição como a transição de uma baixa taxa de oxidação (tanto dos voláteis quanto da matriz sólida) para uma alta taxa de oxidação, inúmeros parâmetros podem influenciar a temperatura e o mecanismo de ignição. Esses incluem a massa e o teor de umidade da amostra analisada, o tamanho de partícula (e até mesmo sua geometria), a taxa de aquecimento da partícula, o teor de matéria volátil, a extensão da devolatilização da amostra e a concentração de oxigênio na composição da mesma.

Além dessas variáveis, os parâmetros de operação do sistema de conversão também são determinantes.

Tabela 12: Parâmetros retirados dos perfis termogravimétricos dos resíduos agroindustriais estudados.

Biomassa	T <sub>ign</sub> <sup>a</sup>	T <sub>máx1</sub> <sup>b</sup>	(dm/dt) <sub>máx1</sub> <sup>c</sup>	T <sub>máx2</sub> <sup>b</sup>	(dm/dt) <sub>máx2</sub> <sup>c</sup>	T <sub>máx3</sub> <sup>b</sup>	(dm/dt) <sub>máx3</sub> <sup>c</sup>
	[°C]	[°C]	[mg.min <sup>-1</sup> ]	[°C]	[mg.min <sup>-1</sup> ]	[°C]	[mg.min <sup>-1</sup> ]
LFP2006	168	344	0,38	405	0,40	554	0,95
LFP160409	124	220	0,10	330	0,26	488	0,09
LFP082009	143	317	0,14	472	0,10	n.a. <sup>d</sup>	n.a.
LFPS(3:1)	160	270	0,56	343	0,71	487	0,23
LFPS(1:9)	250	354	0,47	500	0,18	n.a.	n.a.
LFPS(1:3)	145	345	0,32	489	0,10	545	0,03
SM	250	365	0,32	500	0,15	n.a.	n.a.
BCA	255	357	1,16	475	2,02	n.a.	n.a.
CA	232	324	1,44	529	0,67	n.a.	n.a.
CL	147	242	0,46	338	0,38	468	0,89
BM	222	352	0,89	500	1,11	n.a.	n.a.
CC	195	279	0,60	358	0,64	491	1,52
CAZI	250	336	0,33	477	0,15	n.a.	n.a.

<sup>a</sup> Temperatura de ignição; <sup>b</sup> Temperatura em que ocorreu o pico de perda de massa; <sup>c</sup> Taxa máxima de perda de massa nos picos de perda de massa observados, nas respectivas temperaturas, a partir da temperatura de ignição da amostra; <sup>d</sup> Não aplicável.

Comparando-se as diferentes biomassas quanto aos parâmetros de combustão obtidos por termogravimetria, observa-se que os lodos da indústria de processamento de carnes apresentaram temperatura de ignição na faixa de 124 °C a 250 °C. Segundo Kastanaki e Vamkuva (2006), quanto menor a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de perda de massa, mais reativa a biomassa. A temperatura em que ocorreu a taxa máxima de perda de massa foi menor para o lodo LFP160409.

#### 4.1.3 Composição química e fusibilidade das cinzas

Sabe-se que a origem da biomassa tem influência sobre as propriedades das cinzas e de seu comportamento durante os processos aplicados à conversão de biomassa em energia. As propriedades das cinzas das biomassas agroindustriais investigadas são apresentadas na Tabela 13.

O baixo valor da relação entre óxidos básicos e ácidos ( $B/A_{(+P)}$ ) obtido para SM comparado às demais biomassas, e o valor zero para o índice  $R_{S(+P)}$ , indicam que a temperatura de fusibilidade de suas cinzas será alta, segundo trabalho de Llorente e García (2005). Mesmo se formados nas superfícies de radiação térmica, os depósitos serão facilmente removíveis (PRNOBIS, 2005), não incorrendo em problemas operacionais no sistema de conversão térmica.

Enquanto as cinzas da biomassa SM são ricas em óxidos ácidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), as cinzas do LFP2006 apresentam maiores concentrações de óxidos básicos de ferro, fósforo e cálcio. Na literatura há indicações de que a combinação de álcalis e de enxofre na biomassa, tal como no lodo da indústria de processamento de carnes, pode agravar as condições de formação de depósitos e incrustação. Isso foi avaliado por meio das correlações apresentadas na Tabela 13 e confirmado pelas baixas temperaturas de fusibilidade determinadas para as cinzas da amostra LFP2006, as quais se tornam fluidas a 1040 °C, temperatura 360 °C menor que aquela estimada para as cinzas de SM.

Como o valor de  $R_{S(+P)}$  para o LFP2006 (4,13) foi muito maior que 2,6 (valor de referência para esse índice no caso de tendência à incrustação extremamente alta), e o valor de  $B/A_{(+P)}$  (13,76) foi muito maior que o valor encontrado para as cinzas de SM e de carvão (0,28, valor publicado por Bryant e colaboradores (2000)), a tendência à formação de depósitos e incrustação na conversão térmica desse resíduo sólido é extremamente alta.

Tabela 13: Propriedades das biomassa agroindustriais investigadas: composição das cinzas, temperatura de fusibilidade das cinzas e índices de fusibilidade das cinzas.

Biomassa	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	LFP	SM	BCA	CA	CL	BM	CC	CAZI	
	2006	160409	082009	3:1	1:9	1:3	1:3	1:3								
<i>Composição química das cinzas [% , b.s.<sup>a</sup>]</i>																
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,40	21,89	35,50	20,95	7,24	5,39	4,44	0,47	0,13	2,91	5,92	n.d. <sup>b</sup>	0,25			
CaO	17,40	8,36	8,25	10,02	29,88	3,92	31,27	6,17	5,65	22,22	13,44	n.d.	0,70			
MgO	1,30	n.d.	0,91	2,37	10,61	0,83	11,64	8,00	6,82	6,34	8,98	n.d.	0,61			
Na <sub>2</sub> O	1,70	n.d.	0,99	0,62	1,67	0,43	1,67	0,45	1,18	0,26	0,93	n.d.	n.d.			
K <sub>2</sub> O	1,70	1,70	0,98	3,30	9,57	0,82	10,44	23,42	30,15	31,58	31,27	n.d.	1,06			
SiO <sub>2</sub>	4,90	45,34	12,60	14,92	14,61	15,90	15,69	48,74	24,38	3,18	6,58	n.d.	94,87			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70	n.d.	3,72	18,23	11,24	3,66	12,30	2,42	0,31	2,54	2,65	n.d.	0,84			
TiO <sub>2</sub>	<0,30 <sup>c</sup>	0,48	0,30	0,38	3,55	0,17	3,94	0,16	0,04	0,19	2,48	n.d.	0,03			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36,30	20,51	33,60	26,88	6,10	15,60	2,74	6,91	24,53	10,71	18,52	n.d.	1,25			
MnO	n.d.	0,29	0,20	0,43	1,85	0,04	2,06	0,12	2,66	0,10	0,24	n.d.	0,21			
SO <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0,25	1,90	2,72	2,76	3,02	3,14	4,15	3,42	3,44	n.d.	n.d.			
CuO	n.d.	0,38	0,14	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
ZnO	n.d.	0,16	0,59	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0,09	0,10	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			

<sup>a</sup> Base seca, <sup>b</sup> Não determinado; <sup>c</sup> Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,30%. Continuação da tabela na próxima página.

Continuação.

Biomassa	LFP 2006	LFP 160409	LFP 082009	LFP 3:1	LFP 1:9	LFP 1:3	SM	BCA	CA	CL	BM	CC	CAZI
<i>Composição química das cinzas [%; b.s.<sup>a</sup>]</i>													
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	n.d. <sup>b</sup>	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	0,69	0,11	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	<0,01 <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SrO	n.d.	0,09	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZrO <sub>2</sub>	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PF	2,60	n.d.	1,59	n.d.	0,97	50,35	0,79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Temperatura de fusibilidade das cinzas [°C]</i>													
Inicial de deformação	750	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>1400 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Esfera	990	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>1400 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hemisfera	1010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>1400 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluidez	1040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>1400 <sup>d</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Índices de fusibilidade das cinzas</i>													
B/A <sub>(+P)</sub> <sup>e</sup>	13,76	1,14	4,83	1,91	2,21	1,37	1,95	0,89	2,77	12,52	6,75	n.d.	0,04
R <sub>SP</sub> <sup>f</sup>	4,13	0,00	0,00	1,15	0,07	0,00	0,00	0,00	2,35	1,75	0,00	n.d.	0,00

<sup>a</sup> Base seca; <sup>b</sup> Não determinado; <sup>c</sup> Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,01%; <sup>d</sup> Lorente e García (2005), valores para a amostra Eucalyptus I; <sup>e</sup> Índice de fusibilidade das cinzas proposto por Pronobis (2005); <sup>f</sup> Índice de fusibilidade das cinzas proposto por Zygatlicke apud Pronobis (2005).

O agente coagulante aplicado ao tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da indústria de processamento de carnes é de fundamental importância na composição do resíduo sólido resultante, o lodo. A utilização de sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) no tratamento físico-químico dos efluentes líquidos que origina a biomassa LFP2006 modifica a relação  $B/A_{(+P)}$  pelo aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas cinzas, favorecendo a ocorrência de aglomerados e escória, conforme será apresentando adiante. A substituição desse coagulante por sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , por exemplo, poderia aumentar o teor de óxidos ácidos nas cinzas e reduzir o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , diminuindo assim o valor da relação  $B/A_{(+P)}$  calculado para LFP2006 especialmente. Além disso, o problema de aglomeração quando da combustão de LFP2006 seria amenizado. Para as amostras LFP160409 e LFP082009, os valores obtidos para ambos os índices foram comparativamente menores, principalmente pela maior concentração do óxido ácido  $\text{SiO}_2$  nessas duas amostras, sendo as concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  próximas para as três amostras desse resíduo sólido.

Alternativamente, a mistura de SM e LFP em diferentes proporções mássicas poderia produzir cinzas com temperaturas de fusão maiores e diminuir a ocorrência desses problemas comparado à utilização desse tipo de lodo isoladamente (LFP2006, LFP160409 ou LFP082009). Considerando-se o maior teor de cinzas do lodo da indústria de carnes comparativamente à SM, pode-se prever a sua influência no processo de cocombustão em pequenas proporções de mistura.

O cloro também exerce papel importante, porém preocupante, na formação de cinzas dado que facilita a mobilidade de muitos compostos inorgânicos como, em particular, a do potássio, o qual pode formar misturas inorgânicas com a sílica e diminuir a temperatura de fusão das cinzas de aproximadamente  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  (que é o ponto de fusão da sílica) para cerca de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (LLORENTE *et al.*, 2006).

Dentre as demais biomassas, observou-se que os valores de  $B/A_{(+P)}$  e  $R_{S(+P)}$  foram maiores para caroço de açaí (CA), casca de laranja (CL) e bagaço de maçã (BM), principalmente em função da maior concentração dos óxidos de metais alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$ ), alcalino-terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) e também de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , os quais estão comumente associados a essas propriedades, especialmente para o caso de biomassas de origem vegetal.

Mesmo apresentando baixos valores para os índices de fusibilidade das cinzas, a combustão de CAZ1 pode ser problemática se sistemas eficientes de retenção de material particulado rico em óxidos de silício não forem utilizados em virtude dos danos que podem causar à

saúde, tal como previamente mencionado. Alternativamente, outros processos de conversão termoquímica podem ser aplicados a esse tipo de resíduo sólido agroindustrial, tais como pirólise e gaseificação, o que constituiu etapa complementar deste trabalho, cujos resultados foram apresentados no item 4.3.

## 4.2 COMBUSTÃO DAS BIOMASSAS E CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES

### 4.2.1 Definição de parâmetros iniciais de operação do combustor ciclônico piloto

A partir do conhecimento das principais propriedades que influenciam a operação dos processos de conversão termoquímica aplicados às biomassas estudadas foi possível definir, inicialmente, os parâmetros operacionais de processo de combustão (teor de umidade da biomassa, relação ar/combustível e temperatura de reação).

A faixa de valor definida para o teor de umidade das biomassas utilizadas nos ensaios de combustão foi de 10% a 30% em massa dado que alto teor de umidade poderia dificultar a ignição do combustível e reduzir a temperatura de combustão, o que, por sua vez, prejudicaria a combustão dos produtos de reação e, conseqüentemente, diminuiria a eficiência do processo.

A homogeneidade e o tamanho de partícula da biomassa também são de grande importância para a boa operacionalidade do processo de combustão, especialmente no caso do sistema de combustão em estudo, um combustor ciclônico, onde as partículas são queimadas em suspensão. A alimentação de biomassas pulverizadas resultaria em curtos tempos de residência na zona de combustão, sendo as partículas completamente arrastadas para fora desse sistema na forma parcialmente oxidada. Com base nisso, biomassas com tamanho de partícula na faixa de 0,5 mm a 2 mm, aproximadamente, foram utilizadas. No caso dos resíduos sólidos da indústria de processamento de carnes, o formato das partículas apresentou-se granular em função de suas características e da sua secagem prévia em um secador granulador rotativo (*Bruthus, Albrecht*). Já as biomassas de origem vegetal, devido à sua característica fibrosa, apresentaram formatos de partícula variados, tais como SM e BM, mas também na referida faixa de tamanho.

O aumento do teor de cinzas na biomassa rica em constituintes

alcalinos (especialmente potássio e sódio), alcalino-terrosos (cálcio e magnésio), silício, cloro e enxofre, pode levar à diminuição da eficiência do processo de conversão termoquímica e aumentar a produção e deposição de escória nas superfícies internas do equipamento, que podem bloquear o sistema de remoção das mesmas e resultar em paradas para manutenção não programadas, podendo até mesmo inviabilizar a queima da biomassa. A partir do conhecimento das propriedades das cinzas, foi definida a faixa de temperatura para operação do combustor em cada ensaio realizado a fim de amenizar ou evitar a ocorrência desses problemas. Aliando-se esses fatores às características do sistema de conversão termoquímica em estudo, a faixa de temperatura no interior da câmara de combustão para a operação do processo foi definida: 900 °C a 1100 °C. Abaixo dessa faixa, a combustão incompleta poderia resultar na formação de CO em altas concentrações e de outros produtos indesejáveis, além de diminuir a eficiência do processo. Por outro lado, em temperaturas maiores que 1100 °C tanto problemas decorrentes da formação de depósitos e incrustação nas superfícies de troca térmica quanto da emissão de NO<sub>x</sub> poderiam ser agravados.

A capacidade nominal de processamento determinada para o combustor piloto em estudo, em suas três configurações, foi de 100 kg.h<sup>-1</sup>, porém, trabalhou-se na faixa de 25 kg.h<sup>-1</sup> a 72 kg.h<sup>-1</sup> em função dos parâmetros anteriormente citados, da capacidade operacional do sistema de alimentação quando operado com cada uma das biomassas e da faixa de poder calorífico das biomassas avaliadas. Para biomassas de maior poder calorífico, a vazão de alimentação de biomassa foi menor para controle da temperatura do processo.

#### 4.2.2 Ensaio de combustão

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de combustão das biomassas estudadas de forma agrupada por configuração do combustor ciclônico piloto (H e V), seguindo-se a ordem cronológica da evolução do projeto da planta piloto e da realização dos ensaios.

As biomassas avaliadas foram serragem de madeira (SM), bagaço de maçã (BM), lodo da indústria de processamento de carnes puro (amostras LFP2006 e LFP160409) e mistura do lodo da indústria de processamento de carnes (amostra LFP082009) e serragem de madeira (SM) na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3). Os resultados incluem os perfis de temperatura no interior do combustor ciclônico piloto e as

emissões de CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>. Apenas os dados obtidos a partir da estabilização da temperatura do combustor após seu aquecimento inicial com óleo diesel e serragem de madeira (com um desses ou com ambos) em temperatura maior ou igual a 800 °C foram apresentados.

Na configuração horizontal (H) do combustor ciclônico piloto, as temperaturas na entrada e na saída do combustor (representadas pelas curvas A e B nos perfis de temperatura, respectivamente) foram monitoradas, bem como a temperatura no ciclone separador de cinzas localizado após a câmara de combustão (curva C). Com a alteração da configuração do combustor ciclônico piloto H para a orientação vertical (configuração V), três temperaturas passaram a ser monitoradas no interior da câmara de combustão: a temperatura na parte inferior do combustor (curva A), a temperatura no meio da câmara de combustão (curva B) e a temperatura na parte superior do combustor (curva C).

#### 4.2.2.1 Configuração horizontal H

Os perfis de temperatura obtidos nos ensaios de combustão realizados na configuração H do combustor piloto com SM, BM e LFP2006 foram apresentados nas figuras a seguir.

As temperaturas foram medidas por meio de dois termopares localizados no interior da câmara de combustão, posicionados à distância de aproximadamente 15 cm da parede do combustor.

A temperatura de combustão durante o ensaio SM3Hp1+p2REC (Figura 31) aumentou gradualmente a partir do início da alimentação de SM até atingir valor máximo em aproximadamente 1050 °C, em cerca de 5,5 h.

A temperatura na câmara de combustão, de forma geral, foi mais alta na entrada do combustor (curva A), o que pode ser atribuído ao baixo teor de umidade da amostra (9%, tal como apresentado na Tabela 7) e à rápida liberação e ignição da matéria volátil. O percentual de material não queimado determinado na fração de sólidos retida no ciclone instalado após a câmara de combustão foi de 0,24% em massa.

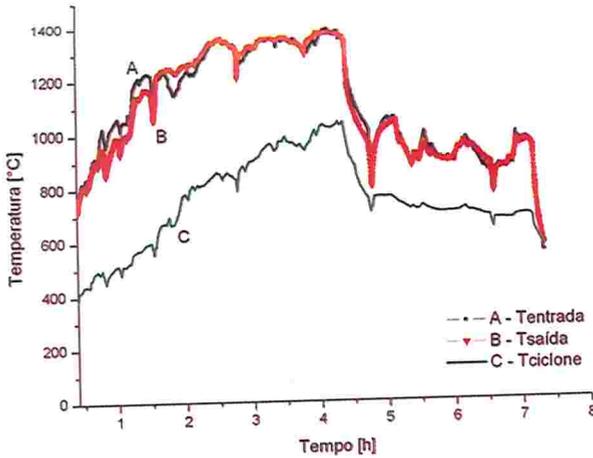


Figura 29: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM1Hp1. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

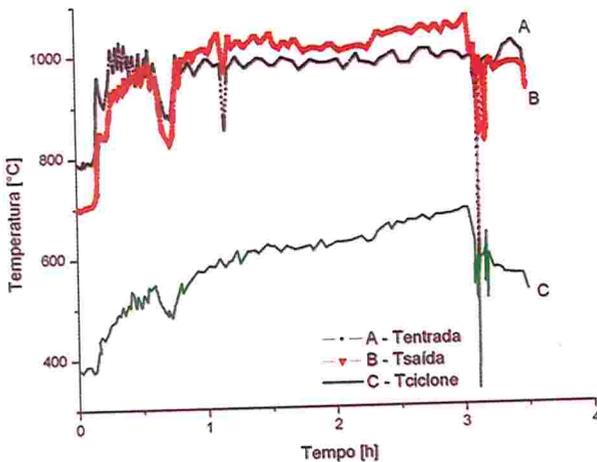


Figura 30: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM2Hp1REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

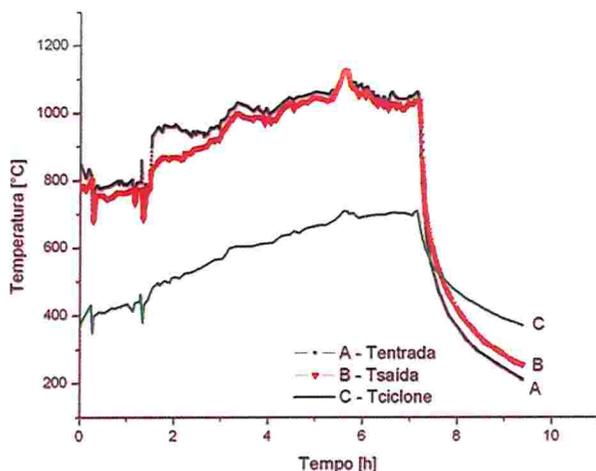


Figura 31: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM3Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

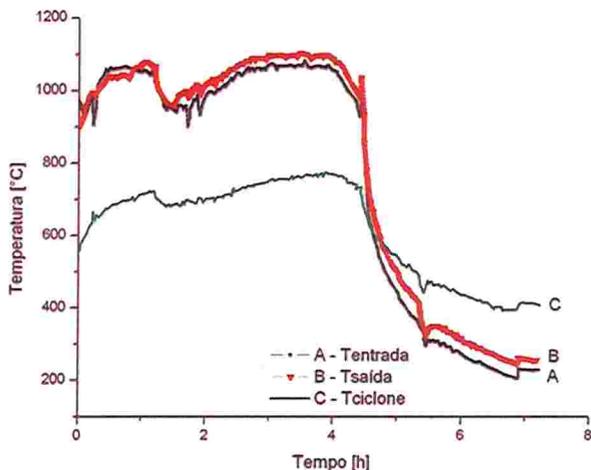


Figura 32: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de BM1Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

O perfil de temperatura no ensaio de combustão de bagaço de maçã (BM), realizado na configuração horizontal do combustor ciclônico piloto, é apresentado na Figura 32.

O ensaio de combustão BM1Hp1+p2REC teve duração aproximada de 7 h, período de tempo contado a partir da estabilização térmica do sistema em temperatura de cerca de 800 °C. O perfil de temperatura apresentou-se estável na faixa de 900 °C a 1100 °C por cerca de 4,5 h.

Os perfis de temperatura nos ensaios de combustão de LFP2006 realizados na primeira configuração do combustor piloto estudada (H) são apresentados na Figura 33 e na Figura 34.

A temperatura média na saída da câmara de combustão no ensaio LFP1Hp1+p2REC (curva B na Figura 33) foi 1080 °C. Sugere-se que a frente de chama tenha avançado no combustor, aumentando a temperatura na saída com relação à temperatura na entrada da câmara de combustão (curva A na Figura 33).

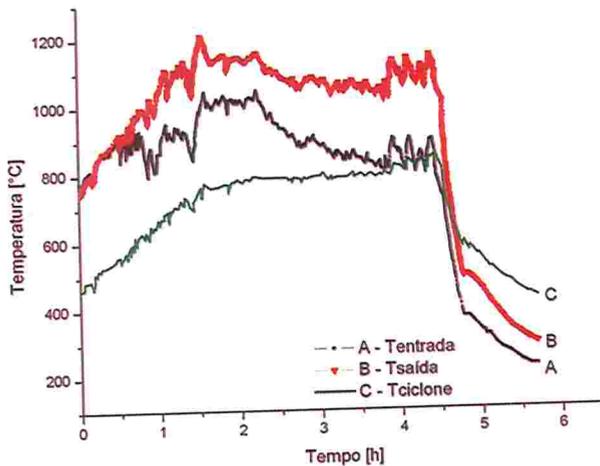


Figura 33: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de LFP1Hp1+p2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

Diferentemente dos demais ensaios realizados na configuração H da planta piloto, dependendo das condições de operação, a temperatura no ciclone separador de cinzas instalado logo após a câmara de combustão (curva C na Figura 33) foi bastante próxima da temperatura na

entrada da mesma (curva A na Figura 33) durante o ensaio LFP1Hp1+p2REC, sugerindo a atuação do ciclone como um prolongamento da câmara de combustão.

Observa-se na Figura 34 que o perfil de temperatura no interior do combustor durante o ensaio LFP2Hp1REC foi estável, com a temperatura na entrada do combustor variando entre os limites de 924 °C e 1080 °C, e a temperatura na saída do combustor entre 929 °C e 1044 °C.

Nos ensaios LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC, infere-se que a queima do combustível ocorreu na entrada do combustor até aproximadamente 3,5 h de duração dada a rápida volatilização e ignição da amostra, fazendo com que a temperatura nesse ponto (curva A, Figura 34) fosse maior do que a temperatura na saída do combustor (curva B, Figura 34), não ocorrendo inversão de temperatura e com pequena diferença entre elas a partir desse ponto.

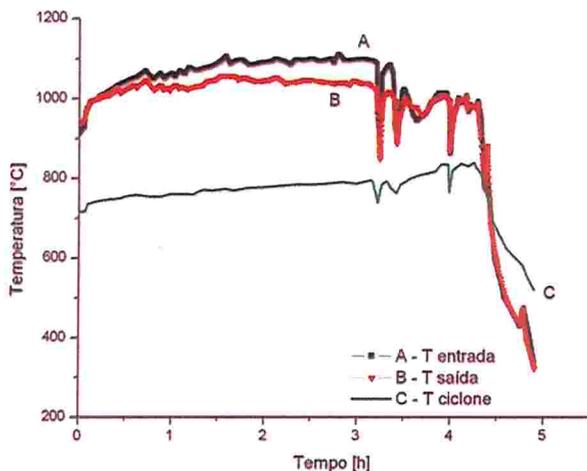


Figura 34: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC. Curvas A e B: temperaturas na entrada e na saída do combustor, respectivamente; Curva C: temperatura no ciclone separador de cinzas após a câmara de combustão.

Na configuração horizontal da planta piloto, mesmo em curtos tempos de residência da biomassa no interior da câmara de combustão devido à alta velocidade promovida pelo ciclone, a ocorrência de problemas de formação de depósitos e incrustação de cinzas foi observada para a operação com o lodo da indústria de processamento de carnes,

com necessidade de limpeza do sistema após o término do ensaio, implicando em perda de tempo e em mão de obra extra, além de impedimento da operação contínua do sistema com essa biomassa.

#### 4.2.2.1.1 Emissões de $O_2$ , $CO_2$ , $C_xH_y$ , $CO$ , $NO_x$ e $SO_2$

As emissões de  $C_xH_y$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  e  $SO_2$  medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração H da planta piloto, bem como os respectivos limites de emissão determinados pela legislação vigente e expressos em concentração de oxigênio de referência ( $O_{2ref}$ ) de 7%, foram reportados na Tabela 14.

Os resultados dos ensaios BM1Hp1+p2REC e LFP1Hp1+p2REC foram previamente publicados (VIRMOND *et al.*, 2010; VIRMOND *et al.*, 2011), ambos em conjunto com os resultados do ensaio SM3Hp1+p2REC.

Nos ensaios de combustão de SM (SM1Hp1, SM2Hp1REC, SM3Hp1REC, SM1Vp1) as emissões foram bem controladas e a concentração de CO apresentou-se abaixo de todos os limites de emissão, exceto no ensaio SM3Hp1+p2REC em relação ao limite imposto pela 17.BlmSchV (24 h), que se aplica à combustão direta de resíduos. Essa maior concentração de CO pode ser relacionada ao baixo excesso de ar praticado. De forma geral,  $C_xH_y$  não foi detectado e baixas concentrações de  $NO_x$  e  $SO_2$  foram observadas, estando todas abaixo dos respectivos limites de emissão.

A concentração média de CO na combustão de BM foi menor que os limites de emissão considerados. É importante destacar que a concentração de CO nesse ensaio foi cerca de 30% menor que no ensaio SM3Hp1+p2REC com serragem de madeira, realizado em condições similares de operação, embora o excesso de ar para a combustão de BM tenha sido metade comparado ao ensaio SM3Hp1+p2REC.  $C_xH_y$  não foi detectado, indicando combustão completa.  $SO_2$  também não foi detectado dada a ausência de enxofre na composição de BM.

A emissão de  $NO_x$  na combustão de BM foi 2,66 vezes maior que no ensaio SM3Hp1+p2REC com SM, embora a concentração de nitrogênio em BM fosse aproximadamente 6 vezes maior comparativamente à SM em base comum de 1000 MJ (Tabela 11) devido ao menor excesso de ar praticado na combustão de BM, possível porque o bagaço de maçã possui maior teor de matéria volátil e menor temperatura de ignição (222 °C, Tabela 12) comparada à SM (250 °C).

Tabela 14: Emissões de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> medidas e de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7%: ensaios de combustão realizados na configuração horizontal H do combustor ciclônico piloto.

Ensaio	O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>b</sup>	CO <sup>b</sup>	NO <sub>x</sub> <sup>b,c</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
	[%]	[%]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]
<b>Serragem de madeira (SM)</b>						
SM1Hp1	12,90±3,63	5,95±2,70	0,00±0,00	33,96±44,56	242,52±124,19	13,96±20,96
SM2Hp1REC	4,56±1,50	12,16±1,08	0,00±0,00	26,35±16,26	196,74±24,29	0,00±0,35
SM3Hp1+p2REC	7,79±0,62	9,74±0,46	0,00±0,00	93,58±61,52	241,58±30,94	0,00±0,00
<b>Bagaço de maçã (BM)</b>						
BM1Hp1+p2REC	6,60±1,40	10,64±1,04	0,00±0,00	65,20±29,51	642,25±87,08	0,00±0,00
<b>Lodo da indústria de processamento de carnes (LFP2006)</b>						
LFP1Hp1+p2REC	8,52±2,11	9,21±1,54	0,00±0,00	59,52±34,89	1724,75±330,79	367,21±258,21
LFP2Hp1REC	9,27±2,92	8,67±2,19	0,00±0,00	3,43±2,57	1788,73±574,71	406,20±246,97
LFP2Hp2REC	5,97±1,91	11,14±1,42	0,00±0,00	33,27±43,89	1629,42±342,57	76,37±33,08
CONAMA 264/99 <sup>d</sup>	n.a. <sup>e</sup>	n.a.	n.a.	124,88	n.a.	n.a.
CONAMA 316/02 <sup>f</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	124,88	560,00	280,00
CONAMA 382/06 <sup>g</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	1830,77	n.d. <sup>h</sup>	n.a.
17.BlmSchV <sup>i</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	70,00	280,00	70,00
The Danish EPA <sup>j</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	636,36 <sup>k</sup>	n.d. <sup>l</sup>	n.a.
U.S. EPA <sup>m</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	196,16	796,02	57,09

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7% e desvio padrão; <sup>c</sup> NO<sub>x</sub> expresso como NO<sub>2</sub>; <sup>d</sup> CONAMA 264/99, coprocessamento de resíduos (BRASIL, 1999); <sup>e</sup> Não aplicável; <sup>f</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002); <sup>g</sup> CONAMA 382/06, combustão de biomassa, derivados de madeira (BRASIL, 2006); <sup>h</sup> Limite não definido para potência térmica nominal menor que 10 MW; <sup>i</sup> 17.BlmSchV limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>j</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>k</sup> Limite para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>l</sup> Limite não definido para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>m</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000).

Nos primeiros minutos da queima de BM (Figura 32), observou-se rápido aumento da temperatura de combustão devido ao maior poder calorífico de BM comparado ao de SM, com isso, a massa de BM alimentada ao sistema foi reduzida de  $48 \text{ kg.h}^{-1}$  para  $42 \text{ kg.h}^{-1}$ , resultando na queda de temperatura observada em aproximadamente 1,5 h após o início do ensaio na Figura 32 e na Figura 38. Posteriormente, o sistema tendeu ao regime estacionário e redução na concentração de  $\text{NO}_x$  foi observada (Figura 38) como resultado da redução da alimentação de nitrogênio com a biomassa.

O efeito da composição da biomassa sobre as emissões resultantes da combustão dos lodos da indústria de processamento de carnes também foi claramente observado. LFP2006 apresentou concentração de enxofre de 0,30% (b.s.) em sua composição, valor acima do limite de 0,20% (b.s.) descrito por Obernberger *apud* Obernberger e colaboradores (2006) como indicativo da ocorrência da emissão de  $\text{SO}_2$  durante o processo de combustão, o que foi verificado com as concentrações de  $\text{SO}_2$  apresentadas na Tabela 14.

A concentração de  $\text{SO}_2$  medida no ponto de amostragem antes do resfriador de gases durante os ensaios de combustão das amostras de lodo da indústria de processamento de carnes puro (LFP2006) foi bastante alta ( $367,21 \text{ mg.Nm}^{-3}$  e  $406,20 \text{ mg.Nm}^{-3}$ ) no caso dos ensaios LFP1Hp1+p2REC e LFP2Hp1REC. Já no ensaio LFP2Hp2REC, a concentração de  $\text{SO}_2$  foi bem menor ( $76,37 \text{ mg.Nm}^{-3}$ ), o que pode ser atribuído ao efeito de passagem dos gases de exaustão pelo resfriador de gases e condensação desse poluente com a umidade presente nos gases ao entrar em contato com a superfície interna fria, ou ainda, pelo eventual contato com água ocasionado por vazamento na camisa da torre de resfriamento.

O ensaio LFP2Hp2REC difere do ensaio LFP2Hp1REC apenas pelo ponto de coleta das emissões, p2 (após o resfriador de gases) e p1 (antes do resfriador de gases), respectivamente. A variação das concentrações de  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e da temperatura média no interior da câmara de combustão em função do tempo de duração de cada ensaio foi apresentada nas figuras a seguir.

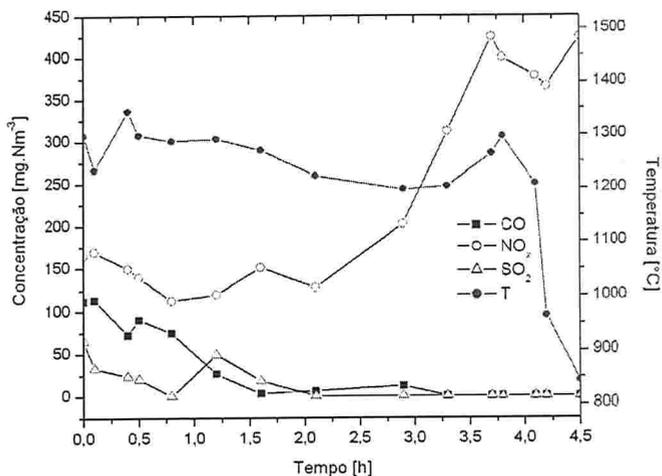


Figura 35: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de SM1Hp1.

A Figura 36 corresponde ao período de regime transiente apresentado na Figura 30, até aproximadamente 1,5 h de duração do ensaio.

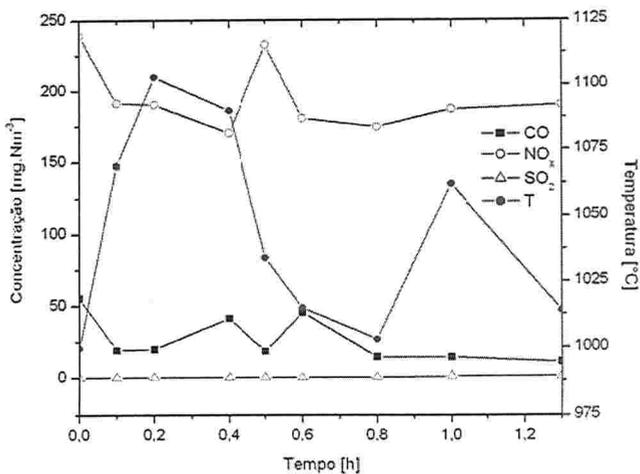


Figura 36: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de SM2Hp1REC.

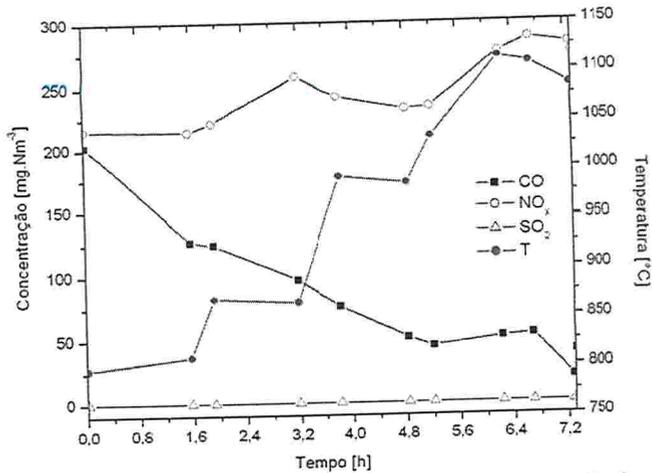


Figura 37: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de SM3Hp1+p2REC.

A Figura 38 apresenta a variação da concentração de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e da temperatura de combustão em função do tempo de duração do ensaio de combustão de BM.

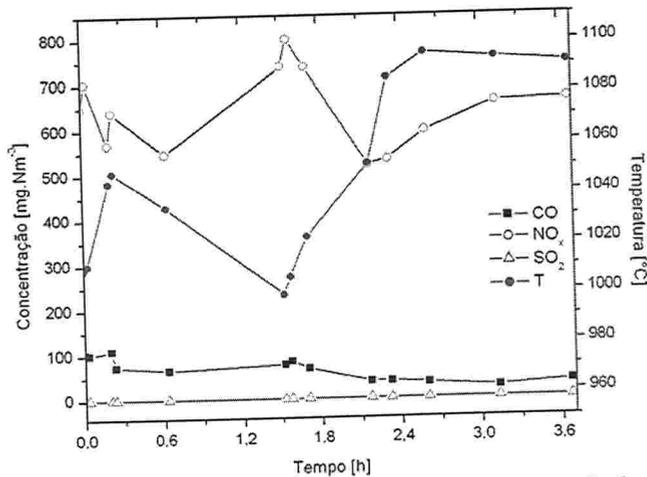


Figura 38: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de BM1Hp1+p2REC.

O percentual de material não queimado determinado na fração de

sólidos retida no ciclone instalado após a câmara de combustão durante o ensaio BM1Hp1+p2REC foi de 0,96% em massa.

O aumento da concentração de  $\text{SO}_2$  no ensaio LFP1Hp1+p2REC, observado nos pontos finais da Figura 39, pode ser explicado pelo acionamento do queimador a diesel no momento em que a temperatura na entrada do combustor atingiu valor abaixo da temperatura mínima definida ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ), conforme observado na Figura 33.

Dada a alta concentração de nitrogênio na amostra LFP2006 de lodo da indústria de processamento de carnes puro (9,24%, l.u.c), a concentração média de  $\text{NO}_x$  medida foi alta e muito acima das concentrações-limite definidas pelas legislações ambientais tomadas como referência (Tabela 14).

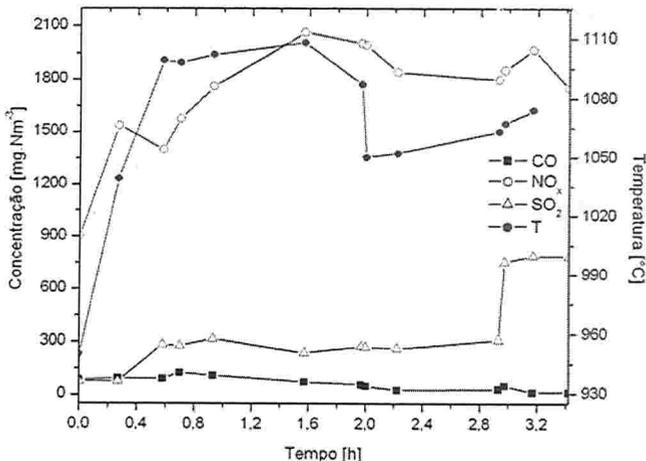


Figura 39: Emissões de  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  em  $\text{O}_{2\text{ref}}=7\%$  durante o ensaio de combustão LFP1Hp1+p2REC.

Mesmo com recirculação de fração dos gases de exaustão nos ensaios LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC, a concentração de  $\text{NO}_x$  foi muito alta. O efeito da alta temperatura de combustão pode ter contribuído para esses altos valores de  $\text{NO}_x$ , mas a alta concentração de nitrogênio na composição dessa biomassa é o principal fator.

Com base nesses resultados e em estudos previamente realizados (VIRMOND *et al.*, 2008), para minimizar esse problema, ensaios de combustão de uma mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes foram realizados a fim de viabilizar a utili-

zação dessa biomassa como fonte alternativa de energia em processos de combustão, cujos resultados são apresentados no item 4.2.2.3.

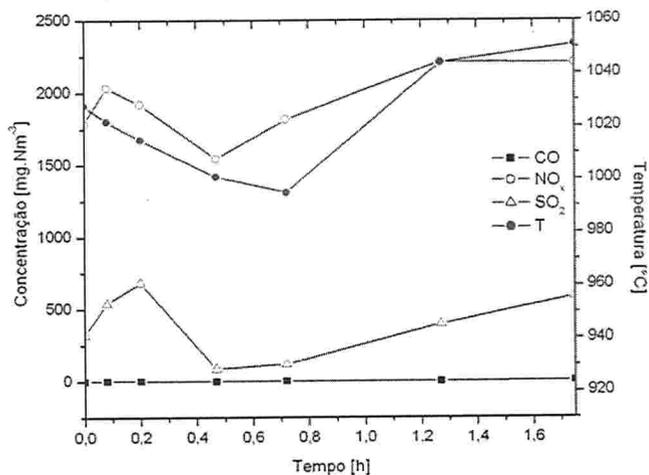


Figura 40: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2,ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão LFP2Hp1REC.

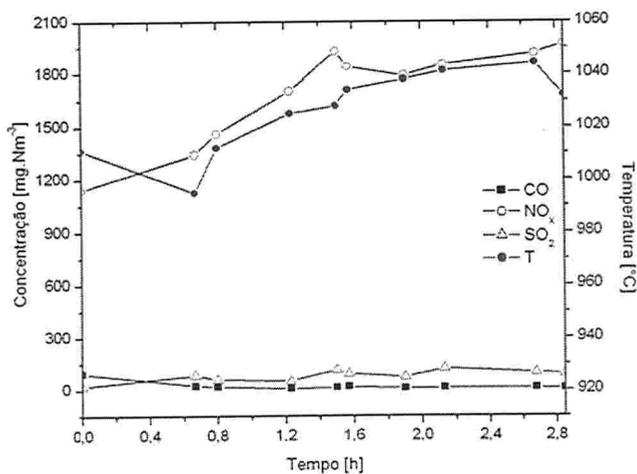


Figura 41: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2,ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão LFP2Hp2REC.

#### 4.2.2.1.2 Emissões de BTEX

Na Tabela 15 foram apresentados os resultados das análises de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) obtidos na etapa inicial de trabalho durante dois ensaios de combustão realizados na configuração H do combustor piloto com SM, BM e LFP2006. As metodologias empregadas foram descritas no item 3.2.3.1.2.

A Figura 42 apresenta, a título ilustrativo, um cromatograma de íons totais obtido na análise de BTEX, onde os picos referentes a cada composto foram identificados nos tempos de retenção de 2,285 min, 3,497 min, 5,972 min, 6,231 min e 7,048 minutos.

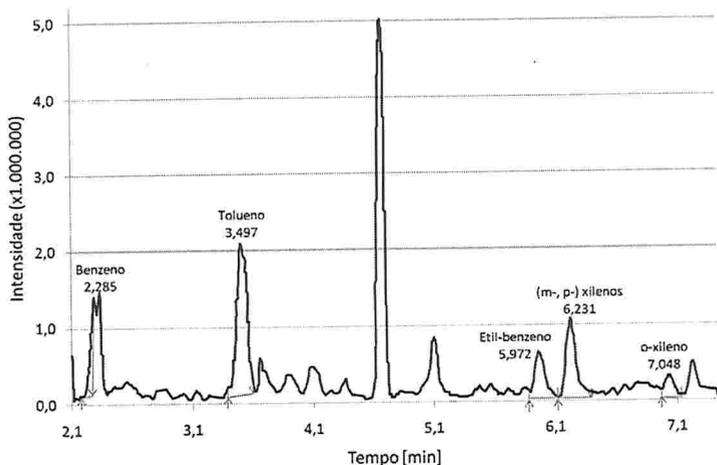


Figura 42: Cromatograma de íons totais obtido na análise de BTEX.

As concentrações de BTEX e de COT medidas durante os dois ensaios de combustão de SM, BM e LFP2006 foram baixas, bem menores que o limite imposto pela legislação ambiental alemã.

Comparado ao ensaio SM3Hp1+p2REC com SM (Tabela 15), que foi realizado em conjunto e em condições similares a BM1Hp1+p2REC, a concentração de COT foi maior no ensaio BM1Hp1+p2REC, assim como a concentração de CO. Isso pode ser explicado pela maior temperatura de combustão em BM1Hp1+p2REC, causando ruptura das moléculas de maior massa molecular, e pela maior taxa de combustão, o que pode ter contribuído para a oxidação incompleta dos compostos mais pesados.

Tabela 15: Concentrações de BTEX medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração horizontal H do combustor ciclônico piloto expressas como COT em  $O_{2ref}=7\%$ .

Ensaio	Benzeno	Tolueno	Etil-benzeno	(m-, p-) Xileno	(o-)Xileno	COT <sup>a</sup> [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]
	[mgC.Nm <sup>-3</sup> ]					
<b>Serragem de madeira (SM)</b>						
SM3Hp1+p2REC	0,33±0,23	-	0,63±0,39	0,11±0,05	0,03±0,03	1,23±0,76
<b>Bagaço de maçã (BM)</b>						
BM1Hp1+p2REC	0,26±0,01	0,81±0,24	0,18±0,00	0,27±0,00	0,07±0,01	1,60±0,26
<b>Lodo da indústria de processamento de carnes (LFP2006)</b>						
LFP1Hp1+p2REC	0,24±0,15	0,53±0,10	0,26±0,01	0,18±0,15	0,06±0,03	1,23±0,12
LFP2Hp1REC	0,13	0,20	0,05	0,02	<0,01 <sup>b</sup>	0,40
LFP2Hp2REC	0,02	0,01	n.d. <sup>c</sup>	<0,01	n.d.	0,40
<b>17_BlmSchV (24 h)<sup>d</sup></b>	n.a. <sup>e</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	<b>14,00</b>

<sup>a</sup> Carbono Orgânico Total; <sup>b</sup> Não quantificável, inferior ao limite de quantificação; <sup>c</sup> Não determinado, inferior ao limite de detecção; <sup>d</sup> 17\_BlmSchV, concentração média diária (24 h), combustão de resíduos (17\_BlmSchV, 2003); <sup>e</sup> Não aplicável. Coleta e análise realizadas pela equipe do LEMA/UFSC. Os limites de detecção dos compostos individuais determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 0,69 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,78 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup> e 0,60 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de quantificação determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 2,27 µg.mL<sup>-1</sup>, 2,60 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,89 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,90 µg.mL<sup>-1</sup> e 2,00 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.2.1.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF

A metodologia descrita no item 3.2.3.1.3 foi aplicada para a coleta e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), porém, esses compostos não foram detectados ou estavam presentes em concentrações menores que o limite de quantificação do equipamento (GC-MS QP2010, *Shimadzu*) utilizado para a análise nas amostras coletadas durante os ensaios SM3Hp1+p2REC, BM1Hp1+p2REC, LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC, tomando-se como referência os 16 compostos prioritários apresentados na Tabela 2.

Não foram realizadas amostragens de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) durante esses ensaios dada a especificidade do sistema necessário para a coleta desses compostos em fontes fixas, do qual o grupo de pesquisa não dispunha. Além disso, as baixas concentrações em que ocorrem e o detalhamento das técnicas analíticas exigem experiência para coleta, identificação e quantificação desses poluentes.

#### 4.2.2.2 Configuração vertical V

A primeira configuração da planta piloto testada (H) se mostrou adequada à combustão de serragem de madeira (SM) e de bagaço de maçã (BM). No entanto, a superfície rugosa do revestimento interno da câmara de combustão (tijolos refratários) pode ter dificultado a formação do vórtice durante a operação desse sistema com o lodo da indústria de processamento de carnes (LFP2006) que, por sua vez, pode ter contribuído para a formação de depósitos de biomassa e incrustação de cinzas no interior do combustor, tal como foi observado. Além disso, pela concepção do equipamento, a retirada desse material era difícil dado que não havia um dispositivo de descarga, ocasionando graves problemas e culminando muitas vezes na interrupção dos ensaios.

O regime de operação do sistema de alimentação do combustível apresentou-se bastante variável em função do tipo de material, tamanho de partícula e teor de umidade, resultando em dificuldade de estabelecer condições de queima estáveis e de controlar a composição das emissões gasosas. Com base nisso, alterações no projeto do combustor foram realizadas de forma a se dispor de um sistema versátil em termos de tipo de biomassa, constituindo-se assim a configuração (V), um combustor ciclônico posicionado verticalmente, tal como descrito no item 3.2.1.

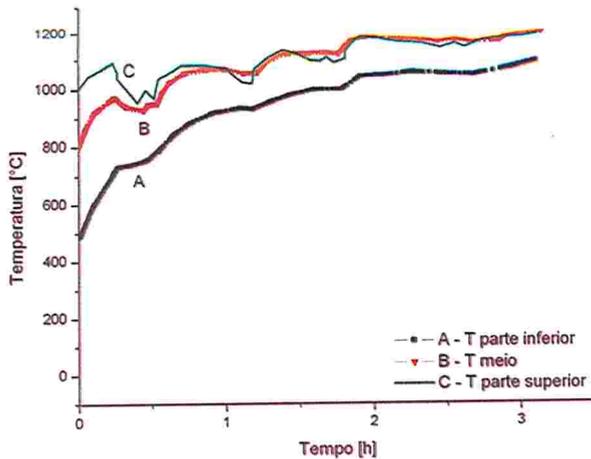


Figura 43: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM1Vp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

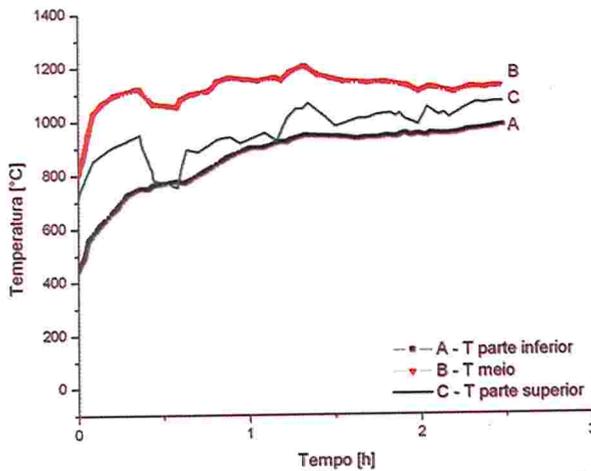


Figura 44: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de SM2Vp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

A Figura 43 e a Figura 44 apresentam os perfis de temperatura re-

gistrados durante os ensaios SM1Vp1 e SM2Vp1, respectivamente, ambos realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto com serragem de madeira.

No ensaio SM2Vp1 (Figura 43), observou-se que a temperatura foi mais uniforme no meio e na parte superior da combustão, com valores bastante próximos nesses dois pontos.

A Figura 45 apresenta o perfil de temperatura registrado durante o ensaio de combustão de outra amostra de lodo da indústria de processamento de carnes, LFP160409, ensaio esse denominado LFP1Vp1. O perfil de temperatura foi estável ao longo do combustor, com algumas oscilações resultantes de ajustes na vazão de alimentação da biomassa, promovidos de forma a controlar a temperatura do processo. A queda acentuada de temperatura observada ao final desse ensaio se refere ao resfriamento do combustor ao término do ensaio.

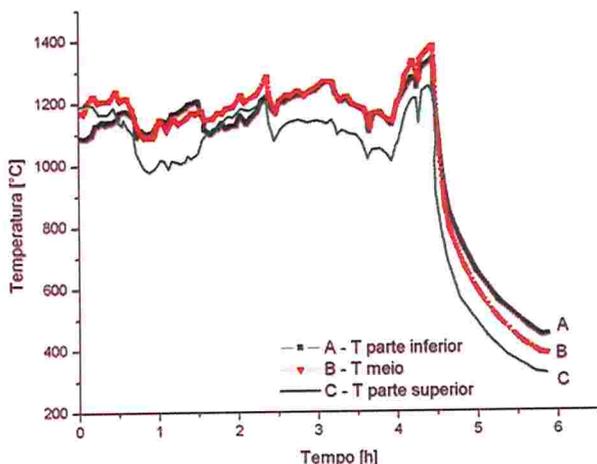


Figura 45: Perfil de temperatura durante o ensaio de combustão de LFP1Vp1. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

Assim como nos ensaios SM1Vp1 e SM2Vp2, as maiores temperaturas registradas durante o ensaio LFP1Vp1 também ocorreram no meio da câmara de combustão (curva B da Figura 45), sendo um indicio da queima do material em suspensão nessa região.

Nessa configuração, a parcela de ar secundário era previamente aquecida e alimentada na parte superior do combustor, em diferentes

níveis, garantindo-se assim melhor mistura entre ar e combustível e combustão uniforme das partículas de biomassa. A parcela correspondente à recirculação de fração dos gases de exaustão era, opcionalmente, adicionada ao duto de ar secundário.

A fração de cinzas remanescente da combustão era continuamente removida pela base do combustor, não permanecendo no interior da zona de alta temperatura onde sua fusão poderia ocorrer. Com isso, os problemas de formação de depósitos de material parcialmente queimado e incrustação de cinzas no interior do combustor ocorridos nos ensaios realizados na configuração horizontal (H) não foram observados, constituindo a principal vantagem da alteração de projeto.

#### 4.2.2.2.1 Emissões de $O_2$ , $CO_2$ , $C_xH_y$ , $CO$ , $NO_x$ e $SO_2$

As emissões de  $C_xH_y$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  e  $SO_2$  medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração V com SM e LFP160409, bem como os respectivos limites de emissão determinados pela legislação vigente, foram reportados na Tabela 16.

A concentração de  $SO_2$  durante o ensaio de combustão da amostra LFP160409 foi alta e acima de todos os padrões de emissão considerados. Da mesma forma, dada a alta concentração de nitrogênio nessa amostra (5,60%, l.u.c), a concentração de  $NO_x$  medida foi alta e muito maior que os limites das legislações ambientais de referência.

Nos ensaios SM1Vp1 e SM2Vp1 (sem recirculação dos gases de exaustão) realizados com SM, a concentração de  $NO_x$  foi de 312,36  $mg.Nm^{-3}$  e 379,69  $mg.Nm^{-3}$ , concentrações maiores que aquelas medidas durante os ensaios SM2Hp1REC e SM3Hp1+p2REC realizados na configuração H com recirculação de uma pequena fração dos gases de exaustão. A concentração de  $NO_x$  nesses ensaios foi de 196,74  $mg.Nm^{-3}$  e 241,58  $mg.Nm^{-3}$ , respectivamente, conforme dados da Tabela 14.

Da mesma forma, no ensaio LFP1Vp1, no qual também não ocorreu recirculação de fração dos gases de exaustão, a concentração de  $NO_x$  foi muito alta e aproximadamente duas vezes maior que aquelas medidas durante os ensaios LFP1Hp1+p2REC, LFP2Hp1REC e LFP2Hp2REC realizados na configuração horizontal H e com recirculação. A alta concentração de nitrogênio na composição dessa biomassa foi o principal fator.

Tabela 16: Emissões de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> medidas e de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> corrigidas para O<sub>2,ref</sub>=7%. ensaios de combustão realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto.

Ensaio	O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>b</sup>	CO <sup>b</sup>	NO <sub>x</sub> <sup>b,c</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
	[%]	[%]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]
<b>Serragem de Madeira (SM)</b>						
SM1Vp1	7,92±1,53	9,68±1,13	0,00±0,00	1,08±0,96	312,36±34,74	5,83±8,78
SM2Vp1	7,72±3,26	9,82±2,43	0,00±0,00	7,76±10,48	379,69±79,28	3,22±1,80
<b>Lodo da indústria de processamento de carnes (LFP160409)</b>						
LFP1Vp1	8,39±2,68	9,31±2,00	0,00±0,00	0,46±0,78	3455,88±849,01	348,23±95,28
CONAMA 264/99 <sup>d</sup>	n.a. <sup>e</sup>	n.a.	n.a.	124,88	n.a.	n.a.
CONAMA 316/02 <sup>f</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	124,88	560,00	280,00
CONAMA 382/06 <sup>g</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	1830,77	n.d. <sup>h</sup>	n.a.
17.BlmschV <sup>i</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	70,00	280,00	70,00
The Danish EPA <sup>j</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	636,36 <sup>k</sup>	n.d. <sup>l</sup>	n.a.
U.S. EPA <sup>m</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	196,16	796,02	57,09

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para O<sub>2,ref</sub>=7% e desvio padrão; <sup>c</sup> NO<sub>x</sub> expresso como NO<sub>2</sub>; <sup>d</sup> CONAMA 264/99, coprocessamento de resíduos (BRASIL, 1999); <sup>e</sup> Não aplicável; <sup>f</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002); <sup>g</sup> CONAMA 382/06, combustão de biomassa, derivados de madeira (BRASIL, 2006); <sup>h</sup> Limite não definido para potência térmica nominal menor que 10 MW; <sup>i</sup> 17.BlmschV limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmschV, 2003); <sup>j</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>k</sup> Limite para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>l</sup> Limite não definido para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>m</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000).

A variação da concentração de CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e da temperatura de combustão em função do tempo foram apresentados nas figuras a seguir.

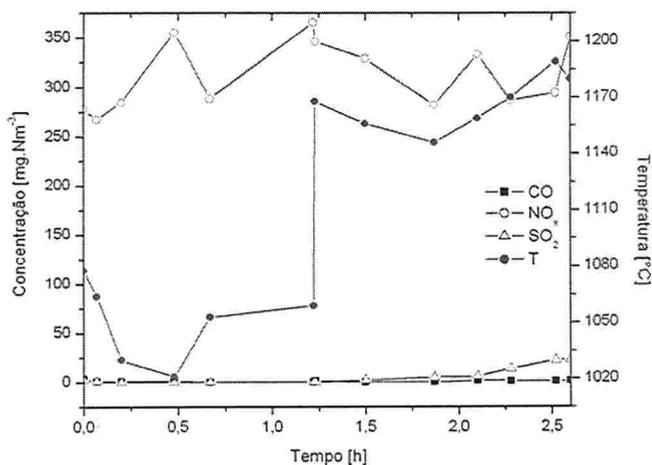


Figura 46: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de SM1Vp1.

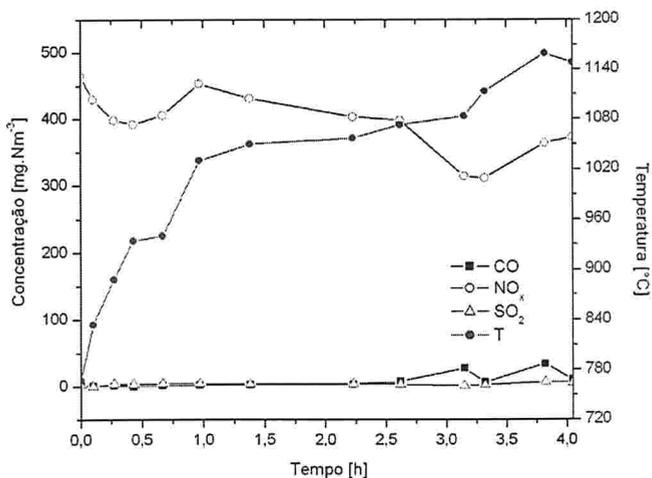


Figura 47: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de SM2Vp1.

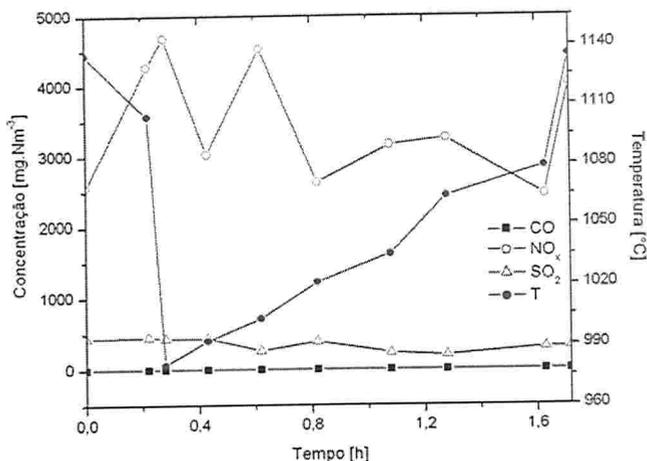


Figura 48: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFP1Vp1.

#### 4.2.2.2.2 Emissões de BTEX

Neste subitem foram apresentados os resultados das análises de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) medidos durante os ensaios de combustão realizados na configuração vertical V com SM e com LFP160409. As concentrações dos compostos identificados foram bastante baixas, pouco contribuindo para a concentração de COT. As metodologias empregadas foram descritas no item 3.2.3.1.2.

Tabela 17: Concentrações de BTEX medidas durante os ensaios de combustão realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto expressas como COT em  $O_{2ref}=7\%$ .

Ensaio	Benzeno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Tolueno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Etil-benzeno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(m-, p-) Xilenos [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(o-) Xileno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	COT <sup>a</sup> [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]
<b>Serragem de madeira (SM)</b>						
SM1Vp1	n.d. <sup>b</sup>	0,35	n.d.	0,03	0,01	0,39
<b>Lodo da indústria de processamento de carnes (LFP160409)</b>						
LFP1Vp1	0,02	0,01	n.d.	<0,01 <sup>c</sup>	n.d.	0,03
<b>17.BlmSchV<sup>d</sup></b>						
	n.a. <sup>e</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	14,00

<sup>a</sup> Carbono Orgânico Total, <sup>b</sup> Não determinado, inferior ao limite de detecção, <sup>c</sup> Não quantificável, inferior ao limite de quantificação, <sup>d</sup> 17.BlmSchV, concentração média diária (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>e</sup> Não aplicável. Coleta e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC. Os limites de detecção dos compostos individuais determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 0,69 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,78 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup> e 0,60 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de quantificação determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 2,27 µg.mL<sup>-1</sup>, 2,60 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,89 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,90 µg.mL<sup>-1</sup> e 2,00 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.2.2.3 Emissões de PAH e PCDD/PCDF

A metodologia descrita no item 3.2.3.1.3 foi aplicada para a coleta e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), porém, esses compostos não foram detectados ou estavam presentes em concentrações menores que o limite de quantificação do equipamento (GC-MS QP2010, *Shimadzu*) utilizado para a análise das amostras coletadas durante os ensaios SM1Vp1 e LFP1Vp1.

Não foram realizadas amostragens de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) durante esses ensaios dada a especificidade do sistema necessário para a coleta desses compostos em fontes fixas, do qual o grupo de pesquisa não dispunha. Além disso, as baixas concentrações em que ocorrem e o detalhamento das técnicas analíticas exigem experiência para coleta, identificação e quantificação desses poluentes.

#### 4.2.2.3 Certificação do combustor ciclônico piloto – configuração vertical V

Com base nos resultados preliminares obtidos durante os ensaios de combustão realizados na configuração vertical V do combustor ciclônico piloto e apresentados no item 4.2.2.3, ensaios de maior duração foram realizados em três dias consecutivos para melhor avaliação técnica do combustor e avaliação mais completa das emissões. A mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e (LFP082009) serragem de madeira (SM) na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3) foi a biomassa utilizada nesses ensaios, tal como descrito nos itens 3.2.2 e 3.2.3.2. As figuras a seguir apresentam os perfis de temperatura no interior da câmara de combustão durante esses ensaios.

Na Figura 49, a brusca queda de temperatura registrada entre o tempo de ensaio de 3 h e 4 h se refere a um intervalo de tempo para ajuste das condições de operação, quando o combustor foi mantido com a queima de SM apenas, operando em temperatura mais baixa. Após esse intervalo, a temperatura foi aumentada e o perfil anterior recuperado rapidamente, ilustrando o bom controle operacional do processo.

Os perfis de temperatura durante os ensaios LFPS2Vp1 e LFPS2Vp2, ambos representados pela Figura 50, diferem apenas pelo ponto de coleta das emissões (p1, antes do resfriador de gases de exaustão, e p2 após o resfriador de gases, respectivamente).

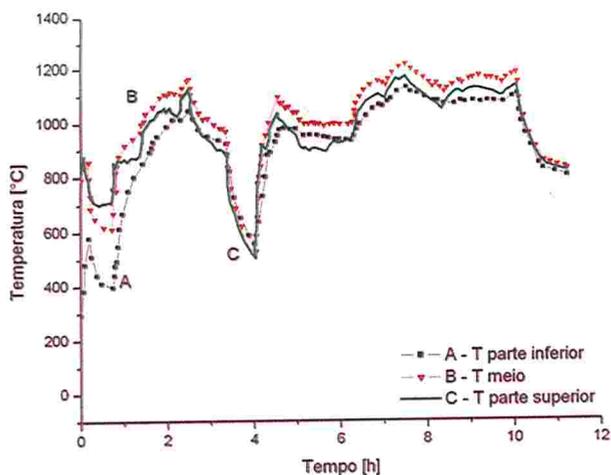


Figura 49: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS1Vp1 e LFPS1Vp2. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

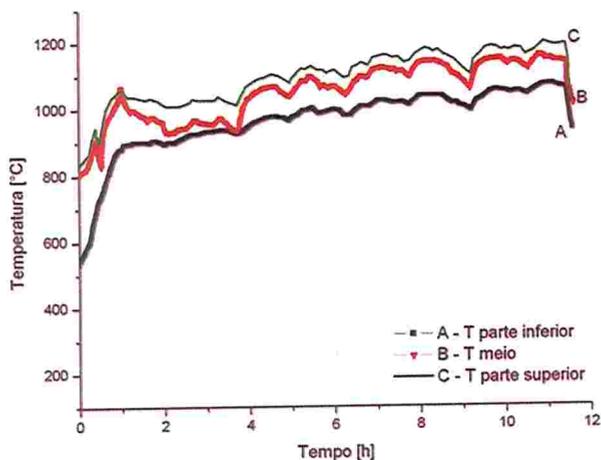


Figura 50: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS2Vp1 e LFPS2Vp2. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

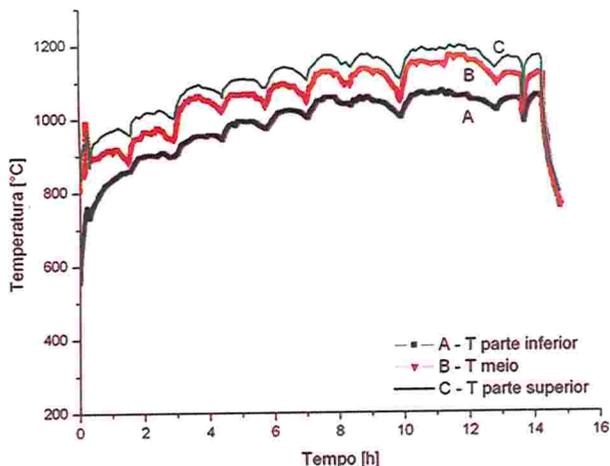


Figura 51: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS3Vp1, LFPS3Vp2 e LFPS4Vp2REC. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

Os ensaios LFPS3Vp1 e LFPS3Vp2 (os quais diferem apenas pelo ponto de coleta das emissões) e o ensaio LFPS4Vp2REC foram realizados nas mesmas condições de operação, sendo que nesse último a recirculação de uma fração dos gases de exaustão foi aplicada. O perfil de temperatura representado na Figura 51 é representativo desses ensaios. As ondulações observadas nessa figura e na Figura 50, são efeito do preparo da mistura e de sua alimentação ao silo do combustor, que foi realizada manualmente a partir de lotes individuais da mistura previamente preparada e estocada em pacotes plásticos.

O processo de mistura dessas biomassas foi realizado utilizando-se uma betoneira de construção civil. Durante a mistura o LFP082009, mais denso que SM, ficou concentrado na parte inferior do misturador. Essa, ao ser entornada diretamente nos pacotes onde a mistura seria estocada, gerou a estratificação das biomassas, sendo depositada maior quantidade de lodo na parte superior dos pacotes, a qual, durante os ensaios, era alimentada primeiro ao combustor.

O maior poder calorífico do LFP082009 comparado ao de SM provocou o aumento de temperatura no início da alimentação de cada novo pacote da mistura, e ao final de cada pacote, onde predominava SM, a temperatura de combustão diminuiu, conforme observado nos refe-

ridos perfis de temperatura. Entretanto, isso não foi considerado problemático aos ensaios por provocar pequena variação de temperatura e por representar uma situação real de mistura não homogênea. O teor de umidade de cada lote da biomassa apresentou variação inferior a 1,5% em diferentes pontos da mistura, não contribuindo para tal efeito.

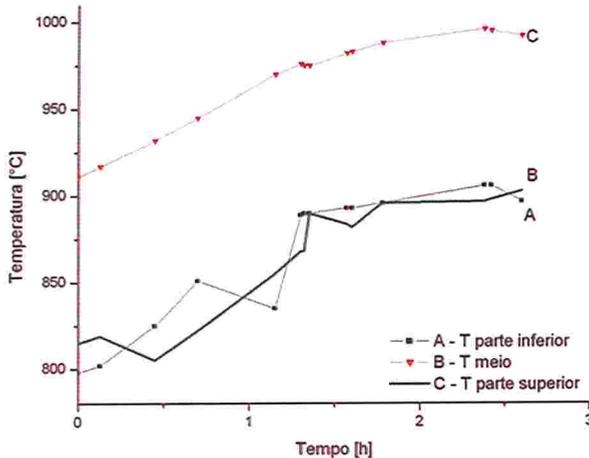


Figura 52: Perfil de temperatura durante os ensaios de combustão de LFPS5Vp1REC e LFPS5Vp2REC. Curva A: temperatura na parte inferior do combustor; Curva B: temperatura no meio da câmara de combustão; Curva C: temperatura na parte superior do combustor.

As emissões de  $C_xH_y$ , CO,  $NO_x$  e  $SO_2$  medidas durante os ensaios de combustão da mistura LFPS1:3 na configuração V do combustor ciclônico piloto, bem como os respectivos limites de emissão determinados pela legislação vigente e expressos em concentração de oxigênio de referência ( $O_{2ref}$ ) de 7%, foram reportados na Tabela 18.

A concentração de  $SO_2$  variou em uma faixa menor de valores ( $153,48 \text{ mg.Nm}^{-3}$  a  $232,55 \text{ mg.Nm}^{-3}$ ) durante a combustão da mistura LFPS1:3 nos ensaios LFPS1Vp1, LFPS2Vp1 e LFPS3Vp1, cuja coleta foi realizada no ponto p1 localizado antes do resfriador de gases. Nos ensaios LFPS1Vp2, LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, a variação foi restrita à faixa de  $57,65 \text{ mg.Nm}^{-3}$  a  $105,17 \text{ mg.Nm}^{-3}$ . Isso pode estar relacionado à condensação desse poluente com a umidade dos gases no interior do resfriador de gases, porém, esse efeito não foi avaliado.

Tabela 18: Emissões de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> medidas e de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7%: ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3).

Ensaio	O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>b</sup>	CO <sup>b</sup>	NO <sub>x</sub> <sup>b,c</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
	[%]	[%]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]
<b>Ponto de coleta p1</b>						
LFPS1Vp1	8,42±2,94	9,29±2,18	0,00±0,00	15,97±22,05	1506,14±585,45	153,48±76,92
LFPS2Vp1	7,98±1,18	9,62±0,88	0,00±0,00	17,21±15,55	1623,27±138,76	232,55±100,95
LFPS3Vp1	7,59±1,34	9,89±1,00	0,00±0,00	7,85±8,11	1487,54±179,89	186,38±92,24
LFPS4Vp1REC	5,80±1,40	11,24±1,05	0,00±0,00	9,25±2,62	1055,40±339,93	231,64±37,90
LFPS5Vp1REC	7,71±1,21	11,21±3,57	0,00±0,00	0,78±1,20	453,67±147,92	308,31±70,16
<b>Ponto de coleta p2</b>						
LFPS1Vp2	10,20±1,09	7,97±0,80	0,00±0,00	2,21±2,62	1536,75±403,80	57,65±35,29
LFPS2Vp2	9,15±0,94	8,75±0,71	0,00±0,00	1,26±1,06	1602,38±154,50	105,17±44,83
LFPS3Vp2	8,75±1,42	9,05±1,06	0,00±0,00	2,38±4,39	1460,08±197,02	92,69±74,79
LFPS4Vp2REC	7,86±0,96	9,72±0,69	0,00±0,00	0,86±0,75	1106,29±303,96	97,13±27,16
LFPS5Vp2REC	9,19±0,49	10,70±1,86	0,00±0,00	0,12±0,39	391,80±87,42	75,68±17,71
CONAMA 264/99 <sup>d</sup>	n.a. <sup>e</sup>	n.a.	n.a.	124,88	n.a.	n.a.
CONAMA 316/02 <sup>f</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	124,88	560,00	280,00
CONAMA 382/06 <sup>g</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	1830,77	n.d. <sup>h</sup>	n.a.
17.BlmSchV <sup>i</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	70,00	280,00	70,00
The Danish EPA <sup>j</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	636,36 <sup>k</sup>	n.d. <sup>l</sup>	n.a.
U.S. EPA <sup>m</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	196,16	796,02	57,09

<sup>a</sup> Concentração média medida e desvio padrão; <sup>b</sup> Concentrações médias corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7% e desvio padrão; <sup>c</sup> NO<sub>x</sub> expresso como NO<sub>2</sub>; <sup>d</sup> CONAMA 264/99, coprocessamento de resíduos (BRASIL, 1999); <sup>e</sup> Não aplicável; <sup>f</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002); <sup>g</sup> CONAMA 382/06, combustão de biomassa – derivados de madeira (BRASIL, 2006); <sup>h</sup> Limite não definido para potência térmica nominal menor que 10 MW; <sup>i</sup> 17.BlmSchV limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>j</sup> The Danish EPA, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (The Danish EPA, 2002); <sup>k</sup> Limite para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>l</sup> Limite não definido para potência térmica nominal entre 120 kW e 1 MW; <sup>m</sup> U.S. EPA, incineração de resíduos sólidos (U.S. EPA, 2000).

Todos esses valores se mantiveram dentro da faixa de limites impostos pelas legislações ambientais brasileiras consideradas. Com relação às resoluções internacionais mais restritivas (17.BlmSchV e U.S. EPA), as quais se referem à incineração de resíduos sólidos, apenas a concentração medida durante o ensaio LFPS1Vp2 se enquadrou.

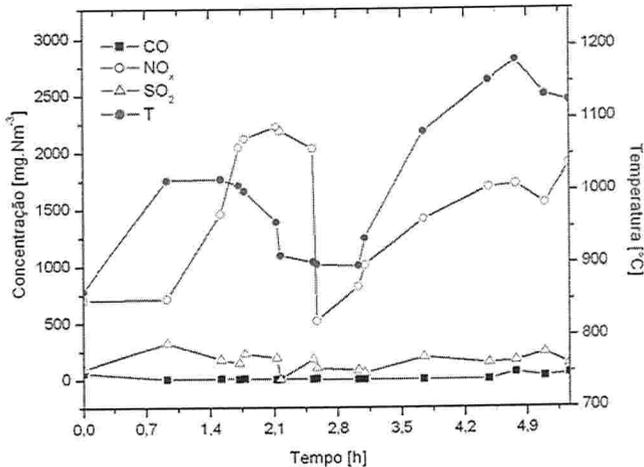


Figura 53: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS1Vp1.

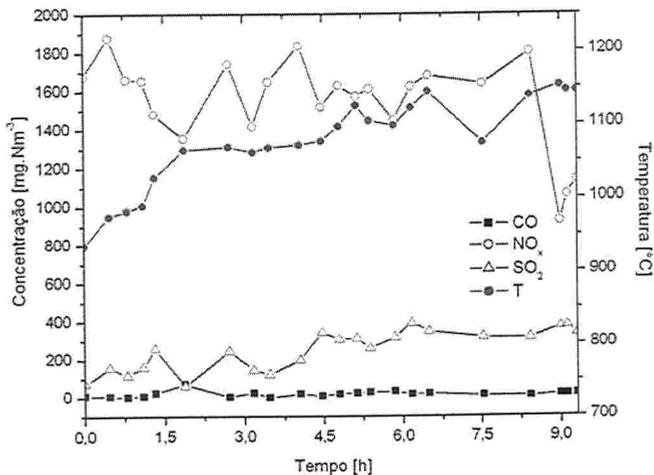


Figura 54: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS2Vp1.

Nos ensaios sem recirculação dos gases de exaustão (LFS1Vp1, LFPS2Vp1, LFPS3Vp1, LFS1Vp2, LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2), as emissões de CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e SO<sub>2</sub> foram menores que os limites impostos pela legislação brasileira. A concentração de NO<sub>x</sub>, no entanto, foi maior que todos os limites definidos pelas legislações tomadas como referência. Apesar da grande redução na concentração de nitrogênio pelo efeito de diluição desse elemento na mistura com serragem de madeira (0,99%, l.u.c. em LFPS1:3) comparativamente à LFP082009 (6,75%, l.u.c.), a concentração de NO<sub>x</sub> emitida nesses ensaios foi alta devido à alta temperatura de combustão, que ficou na faixa de 979 °C a 1127 °C.

Na Figura 55 foram apresentados os resultados dos ensaios LFPS3Vp1 e LFPS3Vp2 à esquerda da linha vertical em destaque, e na LFPS4Vp1REC e LFPS4Vp2REC à direita da linha vertical em destaque uma vez que os ensaios foram realizados em sequência.

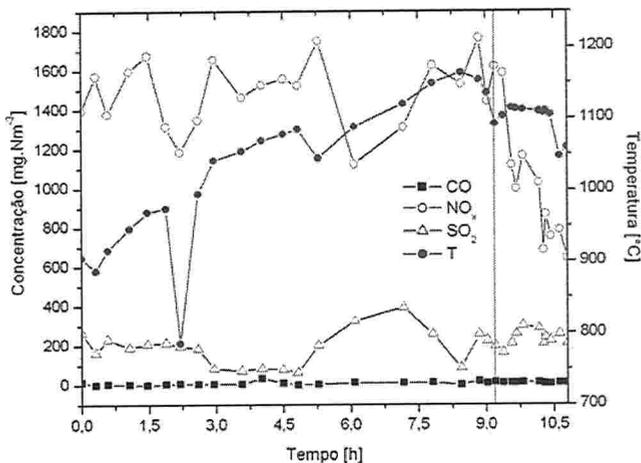


Figura 55: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS3Vp1 (à esquerda da linha vertical em destaque) e LFPS4Vp1REC (à direita da linha vertical em destaque).

A fim de diminuir a concentração desse poluente nas emissões, um teste preliminar com recirculação dos gases de exaustão foi realizado, no qual os gases de exaustão foram amostrados em dois pontos (p1 e p2), resultando em dados relativos aos ensaios LFPS4Vp1REC (Figura 55, à direita da linha vertical em destaque) e LFPS4Vp2REC (Figura 58, à direita da linha vertical em destaque). A duração desse teste preliminar foi de aproximadamente 2 h, com abertura total da

válvula instalada no duto de recirculação.

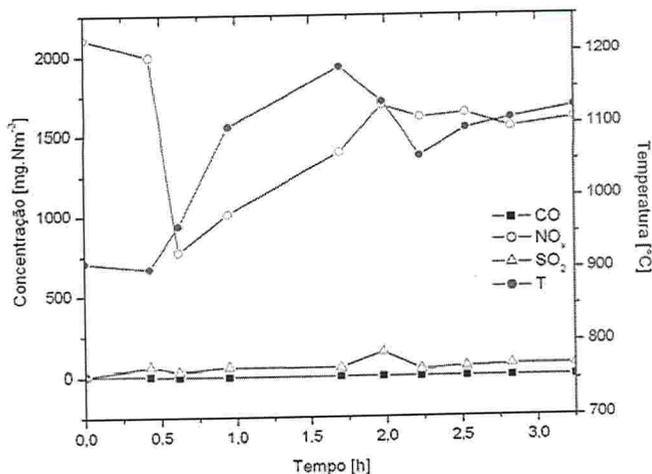


Figura 56: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS1Vp2.

Não foi possível determinar a razão de recirculação pela impossibilidade de medida da vazão de gases de exaustão nessa tubulação. Nesse período observou-se estabilização do sistema na nova condição (com recirculação), e foi avaliado seu efeito sobre a redução da concentração de NO<sub>x</sub>.

As medidas realizadas em p1 nesse período indicaram uma redução de 29% na concentração de NO<sub>x</sub>, passando de um valor médio sem recirculação de 1487,54 mg.Nm<sup>-3</sup> no ensaio LFPS3Vp1 para 1055,40 mg.Nm<sup>-3</sup> no ensaio LFPS4Vp1REC (ver Tabela 18 e Figura 55), enquanto que no ponto de coleta p2 a redução da concentração de NO<sub>x</sub> por efeito da recirculação dos gases de exaustão foi de 24%, passando de 1460,08 mg.Nm<sup>-3</sup> no ensaio LFPS3Vp2 para 1106,29 mg.Nm<sup>-3</sup> no ensaio LFPS4Vp2REC (ver Tabela 18 e Figura 55).

A recirculação proporcionou maior tempo de residência dos gases de exaustão no combustor, portanto, maior tempo de contato entre NO<sub>x</sub> presente na mistura gasosa com agentes redutores tais como CO e partículas de carbono, o que pode resultar na redução direta de NO para produzir N<sub>2</sub> e CO, tal como mostrado em estudo anteriormente realizado no grupo de pesquisa do LEMA (SCHULTZ *et al.*, 2005).

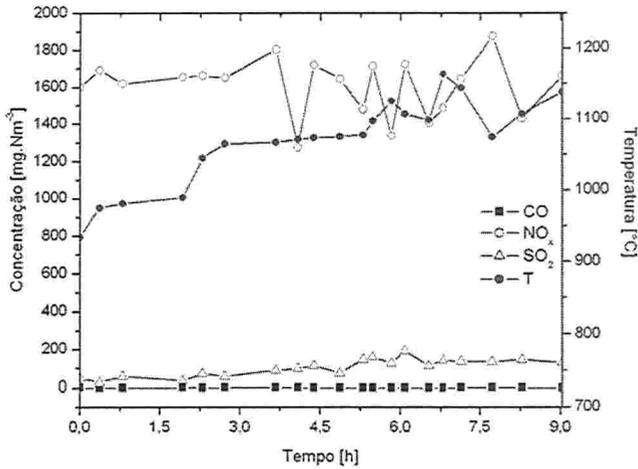


Figura 57: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS2Vp2.

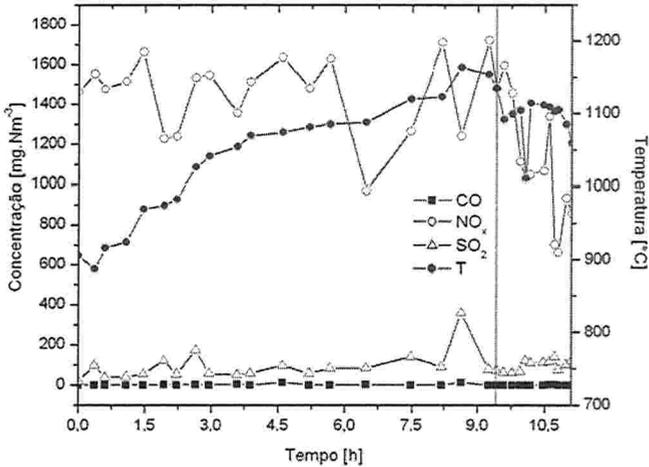


Figura 58: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS3Vp2 (à esquerda da linha vertical em destaque) e LFPS4Vp2REC (à direita da linha vertical em destaque).

A partir dos resultados dos ensaios LFPS4Vp1REC e LFPS4Vp2REC, outro ensaio com recirculação de gases (com válvula de recirculação totalmente aberta) foi realizado para melhor avaliar o efeito desse parâmetro sobre a redução da emissão de NO<sub>x</sub>.

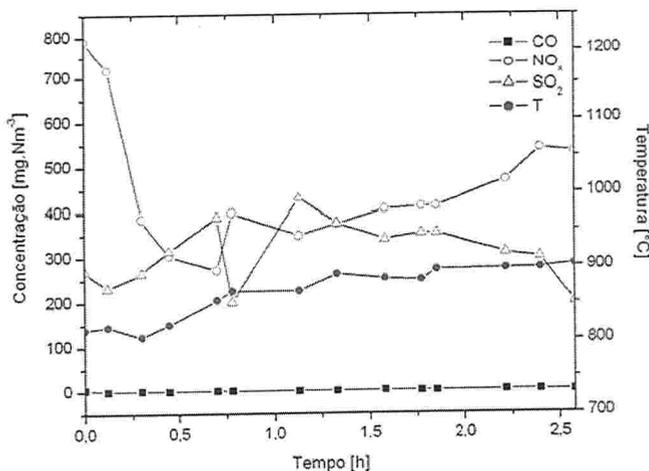


Figura 59: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2,ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS5Vp1REC.

Esses ensaios foram denominados LFPS5Vp1REC e LFPS5Vp2REC fazem referência a um mesmo teste, mas também se diferenciam pelo ponto de coleta das emissões (p1 e p2). Nesses, as concentrações de NO<sub>x</sub> foram bastante menores que as medidas no teste preliminar de recirculação previamente apresentado, sendo que no ponto de coleta p1 a concentração medida foi de 453,67 mg.Nm<sup>-3</sup>, e no ponto de coleta p2, 391,80 mg.Nm<sup>-3</sup>, ambos os valores menores ou próximos dos limites de emissão considerados.

As menores concentrações de NO<sub>x</sub> nesses dois ensaios em relação aos ensaios LFPS4Vp1REC e LFPS4Vp2REC se devem à menor temperatura de combustão, que foi na faixa de 1029 °C a 1105 °C para os ensaios LFPS4Vp1REC e LFPS4Vp2REC, e na faixa de 864 °C a 967 °C para os ensaios LFPS5Vp1REC e LFPS5Vp2REC.

É importante salientar que o objetivo principal desse trabalho foi avaliar o desempenho e caracterizar as emissões do processo de combustão de diferentes biomassas durante todas as fases do desenvolvimento do combustor ciclônico piloto de forma a fornecer as informações necessárias para o aperfeiçoamento de seu projeto e sua certificação quanto às emissões atmosféricas originadas do processo de combustão da mistura LFPS1:3.

Para comparação das emissões com os limites impostos pela legislação ambiental foram consideradas as concentrações medidas no ponto de coleta p2, onde os gases eram emitidos à atmosfera em tempe-

raturas próximas da temperatura ambiente. Assim, para efeitos de avaliação do sistema de combustão ao final do desenvolvimento (configuração vertical V) quanto à conformidade ambiental das emissões atmosféricas, foram considerados os resultados do ensaio LFPS5Vp2REC, no qual investigação mais completa, incluindo outros poluentes importantes, tais como BTEX, PAH e PCDD/PCDF foi realizada, cujos resultados foram apresentados nos itens a seguir.

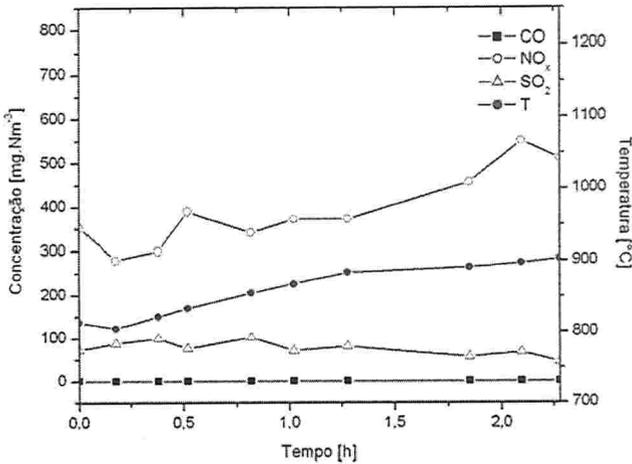


Figura 60: Emissões de CO, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> em O<sub>2ref</sub>=7% durante o ensaio de combustão de LFPS5Vp2REC.

Todas as concentrações medidas foram menores que os limites impostos pela legislação ambiental vigente no Brasil, atestando a viabilidade da utilização da mistura LFPS1:3 nas condições de operação aplicadas ao combustor ciclônico piloto (*Drako, Abrecht*) neste trabalho.

#### 4.2.2.3.1 Emissões de BTEX

##### 4.2.2.3.1.1 Coleta e análise de BTEX com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC

A seguir foram apresentados os resultados das análises de BTEX nas amostras coletadas com sistema LEMA/UFSC (conforme descrito

no item 3.2.3.2.1.2.1) durante os ensaios realizados com a mistura LFPS1:3, LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2.

A metodologia aplicada à análise das amostras foi previamente descrita no item 3.2.3.1.2.2. Os resultados apresentados na Tabela 19 foram calculados descontando-se a concentração determinada no branco de campo/viagem. Para efeitos de discussão do parâmetro COT ( $\text{mgC.Nm}^{-3}$ ) expressando as emissões de BTEX medidas durante os ensaios de combustão realizados na planta piloto, foram considerados somente os resultados dos ensaios reportados na tabela a seguir dado que nesses ensaios, como consequência da evolução do projeto, tanto o combustor ciclônico piloto quanto o sistema de coleta e análise das emissões encontravam-se otimizados.

A metodologia apresentada no item 3.2.3.2.1.2.1 descreveu a coleta de BTEX em triplicata, sendo cada amostra constituída por três pares de cartuchos preenchidos com adsorventes Tenax e Carbotrap. No entanto, essas três amostras ficaram divididas entre os ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, de forma que no ensaio LFPS2Vp2 foi coletada apenas uma dessas amostras (somatório de três pares de cartuchos Tenax e Carbotrap), enquanto que no ensaio LFPS3Vp2, realizado no dia seguinte, foram coletadas as outras duas amostras (somatório de três pares de cartuchos Tenax e Carbotrap cada), conforme apresentado na Tabela 19. A discussão desses resultados é realizada de forma conjunta com os resultados das outras metodologias de coleta e análise aplicadas no item 4.2.2.3.3.1.

Tabela 19: Concentrações de BTEX durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3) expressas como COT em  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostras	Ensaios	Benzeno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Tolueno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Etil-benzeno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(m-, p-) Xilenos [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(o-) Xileno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	COT <sup>a</sup> [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]
1	LFPS2Vp2	0,31	0,92	0,02	0,02	0,01	1,28
2	LFPS3Vp2	0,83	0,80	0,04	0,03	<0,01 <sup>b</sup>	1,70
3	LFPS3Vp2	0,49	0,84	0,02	0,04	<0,01	1,39
<i>Média (2 e 3)</i>		<i>0,66</i>	<i>0,82</i>	<i>0,03</i>	<i>0,04</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>1,55</i>
<i>DP<sup>c</sup> (2 e 3)</i>		<i>0,24</i>	<i>0,03</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,22</i>
<b>17.BlmSchV (24 h)<sup>d</sup></b>		<b>n.a.<sup>e</sup></b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>14,00</b>

<sup>a</sup> Carbono Orgânico Total; <sup>b</sup> Não quantificável, inferior ao limite de quantificação; <sup>c</sup> Desvio Padrão; <sup>d</sup> 17.BlmSchV, concentração média diária (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>e</sup> Não aplicável. Coleta e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC. Os limites de detecção dos compostos individuais determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 0,69 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,78 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup> e 0,60 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de quantificação determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 2,27 µg.mL<sup>-1</sup>, 2,60 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,89 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,90 µg.mL<sup>-1</sup> e 2,00 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.2.3.1.2 Coleta de BTEX com sistema CIPA e análise com metodologia adaptada por LEMA/UFSC

Uma das três amostras coletadas utilizando-se sistema de coleta CIPA (durante ensaio LFPS3Vp2, conforme descrito no item 3.2.3.2.1.2.2) foi analisada aplicando-se metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.2.3. Objetivou-se comparar os resultados obtidos a partir da metodologia de análise adaptada pelo LEMA/UFSC com os resultados obtidos pelo laboratório acreditado, que analisou as outras duas amostras coletadas com o mesmo sistema de coleta durante o mesmo ensaio de combustão (LFPS3Vp2). Os resultados apresentados na Tabela 20 foram calculados descontando-se a concentração determinada no branco de campo/viagem.

Esses resultados foram comparados aos resultados da análise das outras duas amostras aplicando-se a metodologia certificada apresentada no item 4.2.2.3.3.1.

Tabela 20: Concentrações de BTEX durante a combustão da mistura de serragem de madeira e lodo da indústria de processamento de carnes (LFPS1:3) expressas como COT em  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostra	Ensaio	Concentrações (mgC.Nm <sup>-3</sup> )				COT <sup>a</sup> [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	
		Benzeno	Tolueno	Etil-benzeno	(m-, p-) Xilenos		
1 - LEMA/UFSC	LFPS3Vp2	0,10	2,33	0,18	0,01	0,00	2,62

<sup>a</sup> Carbono Orgânico Total. Coleta realizada com sistema CIPA e análise com metodologia adaptada por LEMA/UFSC. Os limites de detecção dos compostos individuais determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 0,69 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,78 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup>, 0,57 µg.mL<sup>-1</sup> e 0,60 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de quantificação determinados para benzeno, tolueno, etil-benzeno, (m- e p-) xilenos e o-xileno foram 2,27 µg.mL<sup>-1</sup>, 2,60 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,89 µg.mL<sup>-1</sup>, 1,90 µg.mL<sup>-1</sup> e 2,00 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.2.3.2 Emissões de PAH e PCDD/PCDF

##### 4.2.2.3.2.1 Coleta e análise de PAH e PCDD/PCDF com metodologias adaptadas por LEMA/UFSC

A metodologia apresentada no item 3.2.3.2.1.3.1 descreveu a coleta de PAH em triplicata, sendo cada amostra constituída por um par de cartuchos XAD-2 e um filtro de fibra de vidro. No entanto, essas três amostras ficaram divididas entre os ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 devido ao longo tempo de coleta requerido e à relativamente curta duração dos ensaios de combustão, de forma que no ensaio LFPS2Vp2 foram coletadas duas dessas amostras (amostras 1 e 2), e no ensaio LFPS3Vp2, realizado no dia seguinte, foi coletada a terceira amostra (amostra 3).

As tabelas a seguir apresentam os resultados da análise dessas amostras, que foi realizada conforme metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.3.3. Os resultados apresentados foram calculados descontando-se a concentração determinada no branco de campo/viagem.

Na amostra 1 (ensaio LFPS2Vp2), benzo[*b*]fluoranteno, indeno[1,2,3-*c,d*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno e acenafteno foram identificados, enquanto que nas amostras 2 (ensaio LFPS2Vp2) e 3 (ensaio LFPS3Vp2), apenas acenafteno foi detectado. Comparando-se os resultados obtidos para a amostra 1 coletada com o sistema de coleta LEMA/UFSC (Tabela 21) àqueles obtidos para a amostra coletada utilizando-se o sistema CIPA (Tabela 30), ambas referentes ao ensaio LFPS2Vp2, verificou-se que os três primeiros compostos também foram identificados, porém, em maiores concentrações na amostra coletada aplicando-se a metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC, sendo que a maior concentração de dibenzo[*a,h*]antraceno (cujo TEF é igual a 5) foi três vezes maior nessa.

Tabela 21: Concentração de PAH na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2.

Composto	m/z	TEF <sup>a</sup>	Cartucho		Filtro de particulados		Cartuchos+filtro de particulados			
			1	2	1B	IF	ΣPAH <sup>b</sup>	TEF	ΣPAH	TEF
			[μg.Nm <sup>-3</sup> ]	[μg.Nm <sup>-3</sup> ]	[μg.Nm <sup>-3</sup> ]	[μg.Nm <sup>-3</sup> ]				
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	252	0,1	1,147	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	1,147	0,115	1,469	0,147
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	276	0,1	0,510	n.d.	n.d.	n.d.	0,510	0,051	0,654	0,065
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	278	5	0,052	n.d.	n.d.	n.d.	0,052	0,259	0,066	0,331
Naftaleno	128	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantreno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaftileno	152	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	154	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	166	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,373	0,373	0,001	0,478	0,000
Antraceno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	228	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	252	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	228	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	252	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	276	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ΣPAH<sup>d</sup></b>							<b>2,083</b>	<b>0,425</b>	<b>2,667</b>	<b>0,544</b>

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992); <sup>b</sup> Somatório da concentração de cada PAH identificado nas diferentes frações da amostra; <sup>c</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção; <sup>d</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados. Coleta (à vazão de 249 mL.min<sup>-1</sup>) e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC. Limite de detecção igual a 0,006 μg e limite de quantificação igual a 0,06 μg.

Tabela 22: Concentração de PAH na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2.

Composto	m/z	Cartucho		Filtro de particulados		Cartuchos+filtro de particulados				
		I		2		2F [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	$\Sigma\text{PAH}^b$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	TEF [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	$\Sigma\text{PAH}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	TEF [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]
		2A [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	2B [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	2B [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	2F [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]					
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	252	0,1	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	276	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	278	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naftaleno	128	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantreno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafileno	152	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	154	0,001	0,324	1,141	0,176	1,642	0,002	1,839	0,002	0,002
Fluoreno	166	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Antraceno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	228	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	252	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	228	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	252	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	276	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\Sigma\text{PAH}^d$						1,642	0,002	1,839	0,002	0,002

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992); <sup>b</sup> Somatório da concentração de cada PAH identificado nas diferentes frações da amostra; <sup>c</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção; <sup>d</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados. Coleta (à vazão de 509 mL·min<sup>-1</sup>) e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC. Limite de detecção igual a 0,006  $\mu\text{g}$  e limite de quantificação igual a 0,06  $\mu\text{g}$ .

Tabela 23: Concentração de PAH na amostra 3 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3 Vp2.

Composto	m/z	Cartucho			Filtro de particulados			Cartuchos+filtro de particulados				
		TEF <sup>a</sup>		3A [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	2 3B [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	3F [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	TEF <sup>b</sup> [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	ΣPAH <sup>b</sup> [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	TEF <sup>c</sup> [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	ΣPAH <sup>c</sup> [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	TEF <sup>d</sup> [µg.Nm <sup>-3</sup> ]	O <sub>2ref</sub> =7%
		3A	3B									
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	252	0,1	n.d. <sup>e</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	276	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	278	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naftaleno	128	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantreno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	202	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafileno	152	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafeno	154	0,001	2,513	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	166	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,513	0,003	2,452	0,002	0,002
Antraceno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	228	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	252	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	228	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	252	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	276	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>ΣPAH<sup>d</sup></b>								<b>2,513</b>	<b>0,003</b>	<b>2,452</b>	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992), <sup>b</sup> Somatório da concentração de cada PAH identificado nas diferentes frações da amostra, <sup>c</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção, <sup>d</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados, Coleta (à vazão de 126 mL.min<sup>-1</sup>) e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC. Limite de detecção igual a 0,006 µg e limite de quantificação igual a 0,06 µg.

Três valores de vazão de coleta foram testados: a amostra 1 foi coletada à vazão de 249 mL.min<sup>-1</sup>, a amostra 2 à vazão de 509 mL.min<sup>-1</sup> e a amostra 3 à 126 mL.min<sup>-1</sup>. Comparando-se as amostras 1 e 2 coletadas durante o mesmo ensaio (LFPS2Vp2), a diferença de concentração pode estar relacionada à vazão de coleta empregada em cada caso, a qual foi duas vezes maior para a amostra 2, o que resultou em menor tempo de interação entre o material adsorvente e a corrente gasosa, diminuindo a eficiência de coleta e resultando na baixa concentração determinada para essa amostra. Os resultados de PAH total e TEF foram reunidos na tabela a seguir.

Tabela 24: Concentração de PAH durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 (amostras 1 e 2) e LFPS3Vp2 (amostra 3) expressas como TEF em  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostra	Ensaio	$\Sigma PAH^a$	TEF <sup>b</sup>
		[ $\mu g \cdot Nm^{-3}$ ]	[ $\mu g \cdot Nm^{-3}$ ]
1 – LEMA/UFSC	LFPS2Vp2	2,667	0,544
2 – LEMA/UFSC	LFPS2Vp2	1,839	0,002
<b>Média (1 e 2)</b>	<b>LFPS2Vp2</b>	<b>2,253</b>	<b>0,273</b>
<b>DP<sup>c</sup> (1 e 2)</b>	<b>LFPS2Vp2</b>	<b>0,585</b>	<b>0,383</b>
3 – LEMA/UFSC	LFPS3Vp2	2,452	0,002
<b>Danish EPA<sup>d</sup></b>		<b>n.a.<sup>e</sup></b>	<b>5,000</b>

<sup>a</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados; <sup>b</sup> Fator de toxicidade equivalente; <sup>c</sup> Desvio Padrão; <sup>d</sup> *The Danish EPA*, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (*The Danish EPA*, 2002); <sup>e</sup> Não aplicável. Coleta e análise realizadas pela equipe LEMA/UFSC.

As concentrações de PAH total e TEF apresentadas na Tabela 24 e na Tabela 32 para as amostras coletadas com os dois sistemas de coleta, respectivamente, foram igualmente maiores durante o ensaio LFPS2Vp2. No entanto, essas concentrações foram muito menores que o limite de emissão definido pela legislação dinamarquesa.

Não foram realizadas amostragens de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) pela equipe do LEMA/UFSC durante esses ensaios dada a especificidade do sistema de coleta desses compostos em fontes fixas e as baixas concentrações em que ocorrem.

#### 4.2.2.3.2.2 Coleta de PAH e PCDD/PCDF com sistema CIPA e análises por LEMA/UFSC

Os resultados obtidos da análise de PAH na amostra coletada utilizando-se sistema CIPA durante o ensaio LFPS3Vp2 aplicando-se a metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC (descrita no item 3.2.3.2.1.3.3) foram apresentados na Tabela 25.

No item 4.2.2.3.3.2, esses resultados foram comparados aos resultados obtidos na análise das outras duas amostras (amostra 2 e amostra 3) coletadas utilizando-se o mesmo sistema, mas analisadas pelo laboratório acreditado.

Com relação à determinação de PCDD/PCDF pela equipe do LEMA/UFSC na amostra 3 (coleta rápida com um cartucho, AS524) coletada com sistema CIPA, os compostos foram extraídos dos adsorventes, entretanto, o extrato purificado não pode ser analisado devido à necessidade de manutenção emergencial do GC-MS e à mudança para um novo laboratório, no qual as instalações tiveram que ser devidamente adequadas previamente à reinstalação do equipamento, o que demandou muito tempo (aproximadamente um ano, contado a partir da data de coleta), culminando no descarte da amostra. No entanto, esse trabalho tem continuidade no grupo de pesquisa.

Tabela 25: Concentração de PAH na amostra 3 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3 Vp2.

Composto	m/z	TEF <sup>a</sup>	Cartucho (ASS24) [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	Filtro [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	Água de lavagem [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	Cartucho+filtro+água de lavagem				
						$\Sigma\text{PAH}^b$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	TEF [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	$\Sigma\text{PAH}$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	TEF [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	
Benzo[b]fluoranteno	252	0,1	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	$O_{2\text{ref}}=10,20\%$	n.d.	$O_{2\text{ref}}=7\%$	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,h]antraceno	278	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naftaleno	128	0,001	2,706	0,144	0,000	2,850	0,003	3,695	0,004	0,004
Fenantreno	178	0,001	0,000	0,029	0,139	0,168	0,000	0,218	0,000	0,000
Fluoranteno	202	0,001	1,507	0,606	n.d.	2,113	0,002	2,739	0,003	0,003
Pireno	202	0,001	1,885	0,457	0,125	2,467	0,002	3,199	0,003	0,003
Acenafileno	152	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	154	0,001	n.d.	0,098	n.d.	0,098	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	166	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Antraceno	178	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]antraceno	228	0,1	n.d.	0,116	0,116	0,232	0,023	0,301	0,030	0,030
Benzo[k]fluoranteno	252	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	228	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]pireno	252	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[g,h,i]perileno	276	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\Sigma\text{PAH}^d$						7,929	0,031	10,152	0,040	0,040

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992); <sup>b</sup> Somatório da concentração de cada PAH identificado nas diferentes frações da amostra; <sup>c</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção; <sup>d</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados. Coleta realizada com sistema CPA (coleta rápida a 14,70 L.min<sup>-1</sup>, um cartucho) e análise realizada pelo LEMA/UFSC. Limite de detecção igual a 0,006  $\mu\text{g}$  e limite de quantificação igual a 0,06  $\mu\text{g}$ .

#### 4.2.2.3.3 Validação das metodologias de coleta e análise das emissões

A coleta das emissões durante os ensaios de combustão LFPS2Vp2, LFPS3Vp2 e LFS4Vp2REC com a mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3) pela equipe do LANAT/SENAI-SC foi realizada, em paralelo, com o objetivo de comparar e validar as metodologias de coleta e análise adaptadas pelo LEMA/UFSC. Os resultados apresentados na tabela a seguir são valores médios relativos a ensaios realizados em três dias consecutivos, em base seca.

Tabela 26: Caracterização das emissões do combustor ciclônico piloto durante os ensaios de combustão LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, sem recirculação dos gases de exaustão.

Parâmetros	Unidades	Valores
Temperatura média dos gases	[°C]	(46 ± 2)
Umidade volumétrica média	[% vol]	4,0
Massa molecular em base úmida ( $MM_u$ )	[g.gmol <sup>-1</sup> ]	29,4
Pressão estática média ( $p_e$ )	[mmCA]	-0,125
Pressão cinemática média ( $\Delta p$ )	[mmCA]	0,81
Vazão média dos gases	[m.s <sup>-1</sup> ]	(3,6 ± 0,7)
Vazão dos gases	[Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> , b.s.]	(613 ± 135)
O <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	10,20 <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	9,30 <sup>a</sup>
CO	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	< 8,09 <sup>b</sup>
NO <sub>x</sub>	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(1622 ± 139) <sup>b</sup>
SO <sub>2</sub>	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(136 ± 78) <sup>b</sup>
Material particulado total (MP <sub>T</sub> )	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(89 ± 12) <sup>b</sup>
Densidade colorimétrica (Escala Ringelmann)		<20%, n° 1 da escala <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Concentrações medidas; <sup>b</sup> Concentrações corrigidas para O<sub>2,ref</sub>=7%. Resultados obtidos pela equipe do LANAT/SENAI-SC.

Os ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 foram realizados em dias consecutivos e nas mesmas condições de operação, tal como mostrado na Tabela 7). No final do ensaio LFPS3Vp2, a válvula de recirculação dos gases de exaustão, que estava fechada, foi totalmente aberta para se avaliar o efeito da recirculação sobre a concentração de NO<sub>x</sub>, constituindo o ensaio LFPS4Vp2, cujos resultados obtidos pela equipe do LEMA/UFSC foram previamente apresentados no item 4.2.2.3, e

aqueles obtidos pela equipe do LANAT/SENAI-SC, para fins de comparação, foram apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Caracterização das emissões do combustor ciclônico piloto durante o ensaio de combustão LFPS4Vp2REC, com recirculação dos gases de exaustão.

Parâmetros	Unidades	Valores
O <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	7,50 <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	7,70 <sup>a</sup>
CO	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	<6,48 <sup>b</sup>
NO <sub>x</sub>	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(1107 ± 84) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Concentrações medidas; <sup>b</sup> Concentrações corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7%, 100% de abertura da válvula instalada no duto de recirculação dos gases de exaustão. Resultados obtidos pela equipe do LANAT/SENAI-SC.

Tabela 28: Caracterização dos gases de exaustão do combustor ciclônico piloto durante o ensaio de combustão LFPS5Vp2REC, com recirculação dos gases de exaustão.

Parâmetros	Unidades	Valores
Temperatura média dos gases	[°C]	(39 ± 1) <sup>b</sup>
Umidade volumétrica média	[% vol]	3,6 <sup>b</sup>
Massa molecular em base úmida (MM <sub>u</sub> )	[g.gmol <sup>-1</sup> ]	29,82 <sup>b</sup>
Pressão estática média (p <sub>e</sub> )	[mmCA]	0,0 <sup>b</sup>
Pressão cinemática média (Δp)	[mmCA]	0,75 <sup>b</sup>
Vazão média dos gases	[m.s <sup>-1</sup> ]	(3,5 ± 0,6) <sup>b</sup>
Vazão dos gases	[Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> b.s.]	(610 ± 105) <sup>b</sup>
CO	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	<8,74 <sup>a</sup>
NO <sub>x</sub>	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(385 ± 50) <sup>a</sup>
SO <sub>2</sub>	[mg.Nm <sup>-3</sup> ]	(122 ± 18) <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	12,0 <sup>b</sup>
O <sub>2</sub>	[% vol, b.s.]	8,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Concentrações corrigidas para O<sub>2ref</sub>=7%, 100% de abertura da válvula instalada no duto de recirculação dos gases de exaustão; <sup>b</sup> Concentrações medidas. Resultados obtidos pela equipe do LANAT/SENAI-SC.

Verificou-se redução de 31,77% na concentração de NO<sub>x</sub> nesse teste rápido, valor próximo daquele previamente determinado pela equipe do LEMA/UFSC (24,23%). Os resultados obtidos pela equipe do LANAT/SENAI-SC no outro ensaio realizado para melhor avaliar o efeito da recirculação dos gases de exaustão sobre a redução da concentração de NO<sub>x</sub>, tal como descrito no item 4.2.2.3, foram apresentados na tabela a seguir para comparação com aqueles obtidos pelo

## LEMA/UFSC.

Nesse ensaio verificou-se redução ainda maior da concentração de  $\text{NO}_x$  de aproximadamente 74% comparado à combustão dessa mistura sem recirculação, sendo a concentração média de  $385 \text{ mg.Nm}^{-3}$  ( $\text{O}_{2\text{ref}}=7\%$ ), valor esse menor ou bastante próximo dos limites impostos pelas legislações ambientais tomadas como referência (Tabela 28).

## 4.2.2.3.3.1 BTEX

Neste item, os resultados das determinações de BTEX e COT aplicando-se as diferentes metodologias de coleta e de análise foram discutidos.

Na Tabela 29 foram apresentados os resultados da análise de BTEX nas três amostras coletadas durante o ensaio LFPS3Vp2. A coleta foi realizada com sistema CIPA segundo o método U.S. EPA 0030, paralelamente às amostragens realizadas pela equipe do LEMA/UFSC.

A análise da amostra 1 foi realizada pelo LEMA/UFSC aplicando-se a metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.2.3, e a análise das amostras 2 e 3 foi realizada pelo laboratório acreditado, cuja metodologia foi descrita no item 3.2.3.2.1.2.4. Os resultados apresentados na Tabela 29 para as amostras 2 e 3 foram calculados a partir dos resultados apresentados no laudo fornecido pelo laboratório acreditado. Os resultados para a amostra 1 foram previamente apresentados no item 4.2.2.3.1.2 (Tabela 20).

A concentração média de COT determinada nas amostras 2 e 3 (analisadas pelo laboratório acreditado) foi três vezes maior que a concentração determinada na amostra 1, a qual foi analisada pela equipe do LEMA/UFSC. Isso pode, potencialmente, ser atribuído à menor eficiência de recuperação dos compostos nas duas etapas de extração realizadas, a primeira no sistema *purge-and-trap* adaptado e a segunda no sistema de dessorção térmica automático acoplado ao GC-MS dado que os cartuchos adsorventes utilizados não eram próprios para esse sistema de análise.

Tabela 29: Concentração de BTEX nas amostras coletadas durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2 expressa como COT em  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostra	Ensaio	Benzeno				Xilenos				COT <sup>a</sup>
		[mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Tolueno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	Etil-benzeno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(m-, p-) Xilenos [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(o-, p-) Xileno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(m-, p-) Xilenos [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]	(o-) Xileno [mgC.Nm <sup>-3</sup> ]		
1 - LEMA/UFSC <sup>b</sup>	LFPS3Vp2	0,10	2,33	0,18	0,01	0,00	0,01	0,00	2,62	
2 - Laboratório acreditado	LFPS3Vp2	0,14	5,02	0,94	0,24	0,07	0,24	0,07	6,40	
3 - Laboratório acreditado	LFPS3Vp2	0,15	7,00	1,87	0,46	0,13	0,46	0,13	9,61	
<i>Média (2 e 3)</i>		<i>0,14</i>	<i>6,01</i>	<i>1,41</i>	<i>0,35</i>	<i>0,10</i>	<i>0,35</i>	<i>0,10</i>	<i>8,01</i>	
<i>DP<sup>c</sup> (2 e 3)</i>		<i>0,01</i>	<i>1,40</i>	<i>0,66</i>	<i>0,16</i>	<i>0,04</i>	<i>0,16</i>	<i>0,04</i>	<i>2,27</i>	
<i>Média (1, 2, 3)</i>		<i>0,13</i>	<i>4,78</i>	<i>1,00</i>	<i>0,24</i>	<i>0,07</i>	<i>0,24</i>	<i>0,07</i>	<i>6,21</i>	
<i>DP (1, 2, 3)</i>		<i>0,02</i>	<i>2,34</i>	<i>0,85</i>	<i>0,22</i>	<i>0,09</i>	<i>0,22</i>	<i>0,09</i>	<i>3,49</i>	
<b>17. BlmSchV (24 h)<sup>d</sup></b>		<b>n.a.<sup>e</sup></b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>n.a.</b>	<b>14,00</b>	

<sup>a</sup> Carbono Orgânico Total; <sup>b</sup> Resultados previamente apresentados na Tabela 20; <sup>c</sup> Desvio Padrão; <sup>d</sup> 17. BlmSchV, limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17. BlmSchV, 2003); <sup>e</sup> Não aplicável. Coleta realizada com sistema CPA, análise realizada pelo LEMA/UFSC (amostra 1) e pelo laboratório acreditado (amostras 2 e 3). Os limites de detecção e de quantificação de cada um dos compostos (benzeno, tolueno, etil-benzeno e (o-, m-, p-) xilenos) para as amostras 2 e 3 (analisadas pelo laboratório acreditado) foram 5,00 ng e 50,00 ng, respectivamente.

Todos os valores medidos foram menores que o limite de emissão tomado como referência, tal como apresentado na Tabela 4. Comparando-se as concentrações médias de BTEX determinadas nas amostras coletadas com a metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC (resultados da Tabela 19) com as concentrações médias de BTEX determinadas nas amostras coletadas com o sistema CIPA (resultados da Tabela 29), verificou-se que: (1) a concentração de benzeno nas amostras coletadas com sistema CIPA foi quatro vezes menor que a concentração média nas amostras coletadas com sistema LEMA/UFSC; (2) a concentração de tolueno nas amostras coletadas com sistema CIPA foi seis vezes maior que a concentração média nas amostras coletadas com sistema LEMA/UFSC; (3) a concentração de etil-benzeno nas amostras coletadas com sistema CIPA foi trinta e oito vezes maior que a concentração média nas amostras coletadas com o sistema LEMA/UFSC; (4) a concentração de (m-, p-, o-) xilenos nas amostras coletadas com sistema CIPA foi nove vezes maior que a concentração média nas amostras coletadas com sistema LEMA/UFSC. Essas diferenças nas concentrações individuais desses compostos resultaram em concentração de COT quatro vezes maior nas amostras coletadas com o sistema CIPA.

Na análise das diferenças entre as concentrações medidas com as diferentes metodologias faz-se necessário considerar as diferenças entre os materiais adsorventes empregados, a massa de adsorvente utilizada, a vazão de coleta e o tempo de contato entre o material adsorvente e a corrente gasosa. Além disso, a avaliação do desempenho de uma metodologia dessa complexidade em um sistema real não é trivial dado que cada um desses parâmetros deve, idealmente, ser avaliado individualmente para otimização da etapa de coleta. Adicionalmente, os métodos de extração e análise desses compostos nas faixas de concentração em que normalmente são encontrados nas emissões de processos de combustão são complexos, altamente influenciados pela presença de contaminantes e pelas características dos equipamentos empregados na análise.

A determinação de BTEX, no entanto, é de grande importância dado que serve como indicativo das condições de operação do processo de combustão e da possibilidade de formação de outros poluentes de maior toxicidade, tais como PAH e PCDD/PCDF. Considerando-se que a determinação desses últimos é bastante especializada e onerosa, torna-se imprescindível o desenvolvimento de metodologias mais rápidas e de maior aplicabilidade para a determinação de BTEX no setor industrial para a avaliação do desempenho ambiental de combustores que utilizam

resíduos sólidos como combustíveis. Daí a importância de algumas legislações regularem esses parâmetros, a exemplo da legislação alemã.

#### 4.2.2.3.3.2 PAH

Neste item, os resultados da análise de PAH nas três amostras coletadas com sistema CIPA foram discutidos. Os resultados obtidos pelo laboratório acreditado na análise das amostras 1 e 2 conforme metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.3.4 foram apresentados na Tabela 30 e na Tabela 31.

A amostra 3 foi analisada pelo LEMA/UFSC conforme metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.3.3, e os resultados foram previamente apresentados na Tabela 25.

Todos os 16 PAH investigados foram identificados nas amostras 1 e 2 coletadas com sistema CIPA e analisadas pelo laboratório acreditado. Na amostra 3, analisada aplicando-se metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC, no entanto, apenas seis desses compostos foram identificados (naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno, acenafteno e benzo[*a*]antraceno), o que resultou em menor concentração de TEF comparado às amostras 1 e 2.

A identificação de menor número de compostos por meio da metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC pode ser relacionada, inicialmente, às diferentes condições de coleta empregadas para cada uma das amostras, tal como vazão de coleta e, conseqüentemente, tempo de contato entre adsorvente e analito. Em segundo lugar, à complexidade das metodologias de extração e análise de PAH nas baixas faixas de concentração em que normalmente são encontrados, fazendo com que sua determinação seja altamente influenciada pela presença de contaminantes e pelas características dos equipamentos empregados na análise. O limite de quantificação do sistema de análise utilizado pelo laboratório acreditado foi 0,001 µg, uma ordem de grandeza menor que o limite de quantificação do sistema utilizado pelo LEMA/UFSC, que foi 0,06 µg.

Tabela 30: Concentração de PAH na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2.

Composto	m/z	TEF <sup>a</sup>	Cartucho (AS311)+filtro+água de lavagem			
			$\Sigma$ PAH <sup>b</sup>	TEF	$\Sigma$ PAH	TEF
			[ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]
			$O_{2\text{ref}}=10,20\%$	$O_{2\text{ref}}=7\%$	$O_{2\text{ref}}=7\%$	$O_{2\text{ref}}=7\%$
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	252	0,1	0,359	0,036	0,466	0,047
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	276	0,1	0,340	0,034	0,441	0,044
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	278	5	0,017	0,084	0,022	0,109
Naftaleno	128	0,001	10,728	0,011	13,906	0,014
Fenantreno	178	0,001	5,477	0,005	7,100	0,007
Fluoranteno	202	0,001	3,053	0,003	3,958	0,004
Pireno	202	0,001	2,742	0,003	3,554	0,004
Acenaftileno	152	0,001	0,065	0,000	0,084	0,000
Acenafteno	154	0,001	0,078	0,000	0,102	0,000
Fluoreno	166	0,001	0,436	0,000	0,565	0,001
Antraceno	178	0,001	0,279	0,003	0,361	0,004
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	228	0,1	0,391	0,039	0,506	0,051
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	252	0,1	0,114	0,011	0,148	0,015
Criseno	228	0,01	0,546	0,005	0,708	0,007
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	252	1	0,087	0,087	0,113	0,113
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	276	0,01	0,249	0,002	0,323	0,003
<b><math>\Sigma</math>PAH<sup>c</sup></b>			<b>24,961</b>	<b>0,325</b>	<b>32,356</b>	<b>0,421</b>

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992); <sup>b</sup> Somatório da concentração de cada PAH identificado nas diferentes frações da amostra; <sup>c</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados. Coleta realizada com sistema CIPA (coleta lenta a 7,27 L.min<sup>-1</sup>), um cartucho) e análise realizada pelo laboratório acreditado. Limite de detecção igual a 0,0008  $\mu\text{g}$  e limite de quantificação igual a 0,001  $\mu\text{g}$ .

Tabela 31: Concentração de PAH na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2.

Composto	m/z	TEF <sup>a</sup>	Cart. 1 (AS542)		Cart. 2 (AS547)		Cart. 1 (AS542)		Cart. 2 (AS547)		Cart. 1 (AS542)		Cart. 2 (AS547)	
			PAH [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	PAH [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	TEF [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]									
			$O_{2,\text{ref}}=10,20\%$		$O_{2,\text{ref}}=10,20\%$		$O_{2,\text{ref}}=7\%$		$O_{2,\text{ref}}=7\%$		$O_{2,\text{ref}}=7\%$		$O_{2,\text{ref}}=7\%$	
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	252	0,1	0,047	0,132	0,0047	0,0132	0,061	0,171	0,006	0,017	0,006	0,017	0,006	0,017
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i> ]pireno	276	0,1	0,008	0,029	0,0008	0,0029	0,011	0,038	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,004
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antraceno	278	5	0,004	0,012	0,0184	0,0602	0,005	0,016	0,024	0,078	0,024	0,078	0,024	0,078
Naftaleno	128	0,001	3,064	1,260	0,0031	0,0013	3,971	1,634	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002
Fenantreno	178	0,001	8,251	0,244	0,0083	0,0002	10,695	0,316	0,011	0,000	0,011	0,000	0,011	0,000
Fluoranteno	202	0,001	7,027	1,177	0,0070	0,0012	9,109	1,525	0,009	0,002	0,009	0,002	0,009	0,002
Pireno	202	0,001	4,958	0,630	0,0050	0,0006	6,428	0,817	0,006	0,001	0,006	0,001	0,006	0,001
Acenaftileno	152	0,001	0,135	0,067	0,0001	0,0001	0,175	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Acenafteno	154	0,001	0,057	0,023	0,0001	0,0000	0,074	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	166	0,001	0,578	0,034	0,0006	0,0000	0,750	0,044	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
Antraceno	178	0,001	0,380	0,005	0,0038	0,0001	0,493	0,007	0,005	0,000	0,005	0,000	0,005	0,000
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	228	0,1	0,151	0,041	0,0151	0,0041	0,196	0,053	0,020	0,005	0,020	0,005	0,020	0,005
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	252	0,1	0,009	0,033	0,0009	0,0033	0,012	0,043	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,004
Criseno	228	0,01	0,196	0,071	0,0020	0,0007	0,254	0,092	0,003	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	252	1	0,017	0,034	0,0172	0,0340	0,022	0,044	0,022	0,044	0,022	0,044	0,022	0,044
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perileno	276	0,01	0,011	0,041	0,0001	0,0004	0,014	0,053	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001
$\Sigma\text{PAH}$			24,893	3,832	0,087	0,122	32,268	4,968	0,113	0,159	0,113	0,159	0,113	0,159
$\Sigma\text{PAH}^d$			28,725		0,209		37,236		0,271		0,271		0,271	

<sup>a</sup> Fatores de toxicidade equivalente (NISBET e LAGOY, 1992); <sup>b</sup> Os resultados da análise do cartucho adsorvente 2 (AS547) incluem as concentrações de PAH presentes no filtro de particulados e na água de lavagem da sonda de coleta dado que a análise dessas três frações foi realizada em conjunto; <sup>c</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados; <sup>d</sup> Somatório das concentrações de PAH identificados em todas as frações da amostra. Coleta realizada com sistema CPA (coleta rápida a 14,66 L $\cdot$ min<sup>-1</sup>, dois cartuchos em série) e análise realizada pelo laboratório acreditado. Limite de detecção igual a 0,0008  $\mu\text{g}$  e limite de quantificação igual a 0,001  $\mu\text{g}$ .

As diversas etapas de extração, separação e purificação das amostras incorre, inevitavelmente, em erros experimentais cumulativos, constituindo outro fator importante a ser considerado no resultado obtido.

Na coleta da amostra 2 foram utilizados dois cartuchos em série preenchidos com adsorvente XAD-2 a fim de se avaliar o arraste de PAH para o segundo cartucho em função da maior vazão de coleta. No entanto, no laboratório acreditado, a análise do segundo cartucho foi realizada em conjunto com o extrato obtido na extração do filtro de particulados e com a água de lavagem da sonda de coleta (Tabela 31). Com isso, não foi possível avaliar se algum PAH foi identificado no segundo cartucho.

Em função de todo o planejamento necessário, mobilização do corpo técnico da empresa e da equipe de projeto, além da dificuldade de obtenção da biomassa em quantidade necessária e dos altos custos de coleta e de análise envolvidos, não foi possível repetir o ensaio de combustão. Os resultados para as amostras 1, 2 e 3 foram reunidos na Tabela 32.

Tabela 32: Concentração de PAH nas amostras coletadas durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 expressa como TEF em  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostra	Ensaio	$\Sigma PAH^a$	TEF <sup>b</sup>
		[ $\mu g.Nm^{-3}$ ]	[ $\mu g.Nm^{-3}$ ]
1 - Laboratório acreditado <sup>c</sup>	LFPS2Vp2	32,356	0,421
2 - Laboratório acreditado <sup>c</sup>	LFPS3Vp2	37,245	0,272
3 - LEMA/UFSC <sup>d</sup>	LFPS3Vp2	10,152	0,040
<b>Danish EPA<sup>e</sup></b>		<b>n.a.<sup>f</sup></b>	<b>5,000</b>

<sup>a</sup> Somatório da concentração de todos os PAH identificados; <sup>b</sup> Fator de toxicidade equivalente;

<sup>c</sup> Coleta realizada com sistema CIPA e análise realizada pelo laboratório acreditado, resultados previamente apresentados na Tabela 30 (amostra 1) e na Tabela 31 (amostra 2); <sup>d</sup> Coleta realizada com sistema CIPA e análise realizada pelo LEMA/UFSC, resultados previamente apresentados na Tabela 25; <sup>e</sup> *The Danish EPA*, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (*The Danish EPA*, 2002);

<sup>f</sup> Não aplicável.

A concentração total de PAH identificada na amostra 2 (37,236  $\mu g.Nm^{-3}$ ,  $O_{2ref}=7\%$ ) foi 15% maior que na amostra 1, onde apenas um cartucho adsorvente foi utilizado na coleta à baixa vazão. Entretanto, essa diferença pode ser atribuída a erros analíticos e a variações inerentes ao processo. Em termos de TEF, no entanto, a concentração de PAH foi maior na amostra 1 dado que as concentrações de benzo[b]fluoran-

teno, indeno[1,2,3-*c,d*]pireno, naftaleno, benzo[*a*]antraceno, benzo[*k*]fluoranteno e benzo[*a*]pireno foram, respectivamente, três, doze, nove, dez, três e três vezes maiores comparadas à amostra 2.

As menores concentrações determinadas por meio das metodologias de coleta e análise adaptadas pelo LEMA/UFSC comparativamente àquelas obtidas por meio da coleta com sistema CIPA e análise pelo laboratório acreditado podem ser atribuídas ao desempenho diferenciado dos sistemas de coleta e de análise utilizados e, ocasionalmente, a variações da composição das amostras em função das condições inerentes ao processo. Assim como no caso da determinação de BTEX, a avaliação de uma metodologia dessa complexidade em um sistema real tem diversos outros fatores impactantes. O volume de amostra coletado utilizando-se metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC foi calculado, de forma proporcional, em função da massa de adsorvente XAD-2 aplicada e ao volume a ser coletado (conforme definido pelo método M0010 da U.S. EPA). No entanto, o volume coletado utilizando-se a metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC (37 L) foi menor que o volume que deveria ter sido coletado (54 L). Esse é mais um fator que pode ser relacionado aos menores valores de concentração determinados para essas amostras comparativamente àqueles determinados nas amostras coletadas com o sistema CIPA.

O PAH de referência (benzo[*a*]pireno) não foi identificado pela metodologia adaptada pelo LEMA/UFSC, mas o foi nas duas amostras analisadas pelo laboratório acreditado em concentrações (em TEF) relativamente altas comparado aos demais PAH identificados. De qualquer forma, a concentração média para as três amostras coletadas com o sistema CIPA foi bem menor que o limite de emissão determinado pela legislação dinamarquesa tomada como referência para esses poluentes, que é de  $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  ( $\text{O}_{2\text{ref}}=7\%$ ).

#### 4.2.2.3.3.3 PCDD/PCDF

Os resultados da análise de PCDD/PCDF realizada pelo laboratório acreditado (metodologia descrita no item 3.2.3.2.1.3.4) nas amostras coletadas com sistema CIPA foram apresentados a seguir.

Da mesma forma que na análise de PAH, a análise de PCDD/PCDF no segundo cartucho de dois colocados em série na coleta foi realizada em conjunto com o extrato obtido na extração do filtro de

particulados e com a água de lavagem da sonda de coleta no laboratório acreditado, por isso, apenas a concentração referente ao somatório da concentração dessas frações da amostra foram apresentados na Tabela 34, não sendo possível avaliar o efeito da vazão de coleta.

Tabela 33: Concentração de PCDD/PCDF na amostra 1 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS2Vp2 e expressa como TEF.

TEF <sup>a</sup>	Cartucho (AS311)+filtro+água de lavagem		
	TEF [pg.Nm <sup>-3</sup> ]		TEF [pg.Nm <sup>-3</sup> ]
	O <sub>2med</sub> =10,20%	O <sub>2ref</sub> =7%	
<i>Dioxinas</i>			
2,3,7,8 – TCDD	1,0	n.d. <sup>b</sup>	n.d.
1,2,3,7,8 - PeCDD	1,0	n.d.	n.d.
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	n.d.	n.d.
OCDD	0,0003	n.d.	n.d.
<i>ΣPCDD</i>		<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<i>Furanos</i>			
2,3,7,8 – TCDF	0,1	0,307	0,399
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,03	n.d.	n.d.
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,3	n.d.	n.d.
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	n.d.	n.d.
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01	n.d.	n.d.
OCDF	0,0003	0,001	0,001
<i>ΣPCDF</i>		<i>0,308</i>	<i>0,400</i>
<b>ΣPCDD/PCDF<sup>c</sup></b>		<b>0,308</b>	<b>0,400</b>

<sup>a</sup> Fator de toxicidade equivalente (WHO, 2005); <sup>b</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção (entre 0,0001 µg e 0,22 pg TEF), limite de detecção analítico variável para cada congêneres dependendo do fator de toxicidade equivalente de cada congêneres; <sup>c</sup> Somatório da concentração de todos os PCDD/PCDF identificados. Coleta realizada com sistema CIPA (coleta lenta, 1 cartucho) e análise realizada por laboratório acreditado.

Tabela 34: Concentração de PCDD/PCDF na amostra 2 coletada durante o ensaio de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira LFPS3Vp2 e expressa como TEF.

	TEF <sup>a</sup>	Cartuchos (AS542 e AS547)+filtro+água de lavagem	
		TEF [pg.Nm <sup>-3</sup> ]	TEF [pg.Nm <sup>-3</sup> ]
		O <sub>2med</sub> =10,20%	O <sub>2rei</sub> =7%
<i>Dioxinas</i>			
2,3,7,8 - TCDD	1,0	n.d. <sup>b</sup>	n.d.
1,2,3,7,8 - PeCDD	1,0	n.d.	n.d.
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	n.d.	n.d.
OCDD	0,0003	n.d.	n.d.
<i>ΣPCDD</i>		<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
<i>Furanos</i>			
2,3,7,8 - TCDF	0,1	0,213	0,276
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,03	n.d.	n.d.
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,3	n.d.	n.d.
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	n.d.	n.d.
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	0,031	0,040
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01	n.d.	n.d.
OCDF	0,0003	n.d.	n.d.
<i>ΣPCDF</i>		<i>0,244</i>	<i>0,317</i>
<b>ΣPCDD/PCDF<sup>c</sup></b>		<b>0,244</b>	<b>0,317</b>

<sup>a</sup> Fator de toxicidade equivalente (WHO, 2005); <sup>b</sup> Não determinado, abaixo do limite de detecção (entre 0,0001 µg e 0,22 pg TEF), limite de detecção analítico variável para cada congêneres dependendo do fator de toxicidade equivalente de cada congêneres; <sup>c</sup> Somatório da concentração de todos os PCDD/PCDF identificados. Coleta realizada com sistema CIPA (coleta rápida, 2 cartuchos em série) e análise realizada por laboratório acreditado.

As concentrações totais de PCDD/PCDF determinadas nas amostras coletadas nos ensaios LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2 com sistema CIPA e analisadas pelo laboratório acreditado foram agrupadas na Tabela 35.

Tabela 35: Concentração de PCDD/PCDF nas amostras coletadas durante os ensaios de combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira, LFPS2Vp2 e LFPS3Vp2, e expressa como TEF a  $O_{2ref}=7\%$ .

Amostra	Ensaio	TEF <sup>a</sup> [pg.Nm <sup>-3</sup> ]
1 – Laboratório acreditado	LFPS2Vp2	0,317
2 – Laboratório acreditado	LFPS3Vp2	0,400
<b>CONAMA 316/02<sup>b</sup></b>		<b>500,000</b>
<b>17.BlmSchV<sup>c</sup></b>		<b>140,000</b>
<b><i>The Danish EPA</i><sup>d</sup></b>		<b>100,000</b>
<b>U.S. EPA<sup>e</sup></b>		<b>410,000</b>

<sup>a</sup> Fator de toxicidade equivalente; <sup>b</sup> CONAMA 316/02, tratamento térmico de resíduos (BRASIL, 2002); <sup>c</sup> 17.BlmSchV, limites para médias diárias (24 h), combustão de resíduos (17.BlmSchV, 2003); <sup>d</sup> *The Danish EPA*, combustão de resíduos de biomassa, potência térmica nominal maior ou igual a 120 kW mas menor que 1 MW (*The Danish EPA*, 2002); <sup>e</sup> U.S. EPA 40CFR part 60 (U.S. EPA, 2000), unidades comerciais e industriais de incineração de resíduos sólidos. Coleta realizada com sistema CIPA e análise realizada pelo laboratório acreditado.

Apenas as concentrações totais de PCDD/PCDF fornecidas pelo laboratório acreditado foram apresentadas dado que os resultados para a terceira amostra não foram obtidos pela impossibilidade de realizar sua análise no LEMA/UFSC, tal como previamente mencionado. Os resultados de TEF obtidos para a amostra 1 (referente ao ensaio LFPS2Vp2) e para a amostra 2 (referente ao ensaio LFPS3Vp2) foram próximos entre si e bastante abaixo dos limites de emissão impostos pelas legislações ambientais do Brasil, da Alemanha, da Dinamarca e dos Estados Unidos tomadas como referência.

Nenhum composto do grupo das dioxinas foi identificado nessas amostras, sendo que apenas o 2,3,7,8-TCDF foi identificado e em baixíssimas concentrações (na ordem de pg) durante a combustão da mistura de lodo da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira (LFPS1:3), indicando boas condições de operação do processo.

### 4.3 PIRÓLISE E POTENCIAL DE GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS SELECIONADAS

O resíduo sólido agroindustrial selecionado para ao estudo do potencial de conversão termoquímica por meio de pirólise e gaseificação foi a casca de arroz, tal como previamente descrito no item 3.3. Realizou-se estudo comparativo de duas amostras de origens distintas, casca de arroz do Brasil (CAZ1) e casca de arroz da Tailândia (CAZ2).

#### 4.3.1 Propriedades da biomassa

As propriedades de CAZ1, apresentadas previamente no item 4.1, foram apresentadas novamente na Tabela 36 juntamente com as propriedades da amostra de casca de arroz da Tailândia (CAZ2) para fins de comparação.

As duas amostras de casca de arroz, do Brasil e da Tailândia, apresentaram composição similar, sendo que os teores de cinzas e de matéria volátil de CAZ2 foram um pouco maiores que os de CAZ1. Ainda, os maiores teores de carbono e hidrogênio encontrados em CAZ2 resultaram em maior poder calorífico dessa amostra. Cloro foi encontrado em pequena concentração em ambas as amostras, sendo sua concentração maior em CAZ2.

A Tabela 37 e a Tabela 38 apresentam os resultados da determinação de elementos-traço nas amostras brutas de casca de arroz do Brasil (CAZ1) e da Tailândia (CAZ2), obtidos por meio da aplicação dos dois métodos de digestão das amostras e posterior análise por ICP-OES. A Tabela 39 apresenta os resultados para as respectivas cinzas.

Tabela 36: Propriedades das amostras de casca de arroz do Brasil (CAZ1) e da Tailândia (CAZ2).

<b>Biomassa</b>	<b>CAZ1</b>	<b>CAZ2</b>
<i>Análise imediata</i>		
CZ <sup>a</sup> [%, b.s. <sup>b</sup> ]	13,43	16,80
MV <sup>c</sup> [%, l.u.c. <sup>d</sup> ]	76,19	77,54
CF <sup>e</sup> [%, l.u.c.]	23,81	22,46
U <sup>f</sup> [%, c.r. <sup>g</sup> ]	6,89	10,10
<i>Análise elementar</i>		
C [%, l.u.c.]	43,14	46,98
H [%, l.u.c.]	5,57	5,86
N [%, l.u.c.]	0,36	0,80
S [%, l.u.c.]	<0,01 <sup>h</sup>	0,05
O <sup>i</sup> [%, l.u.c.]	50,91	45,95
Cl [%, l.u.c.]	0,02	0,36
P [%, l.u.c.]	n.d. <sup>j</sup>	n.d.
<i>Poder calorífico [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>		
PCS <sup>k</sup> [c.r.]	16,50	16,08
PCI <sup>l</sup> [c.r.]	15,23	14,81
PCS [l.u.c.]	19,06	19,93
PCI [l.u.c.]	17,59	17,79

<sup>a</sup> Cinzas; <sup>b</sup> Base seca; <sup>c</sup> Matéria volátil; <sup>d</sup> Base livre de umidade e cinzas; <sup>e</sup> Carbono fixo; <sup>f</sup> Umidade; <sup>g</sup> Conforme recebida; <sup>h</sup> Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,01%; <sup>i</sup> Valor obtido por diferença; <sup>j</sup> Não determinado; <sup>k</sup> Poder Calorífico Superior; <sup>l</sup> Poder Calorífico Inferior.

Dados de composição de 12 metais foram apresentados, sendo estes As, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Co, Mg, V e Zn. A concentração de Mn, Cr, Mg, V, Be e Cu foi determinada pelos dois métodos de digestão aplicados, e foram destacados nas referidas tabelas de resultados. Comparando-se os valores obtidos nos dois casos, nota-se que Be não foi determinado após a digestão da amostra em sistema fechado.

Tabela 37: Elementos-traço nas amostras brutas de CAZ1 e CAZ2. Método de digestão em sistema aberto.

Elementos	Comprimento de onda [nm]	CAZ1			CAZ2			Peach leaves SRM1547 (padrão)			
		Média [ppm]	DP <sup>a</sup>	DPR <sup>b</sup>	Média [ppm]	DP	DPR	Média [ppm]	DP	DPR	Concentração de referência [ppm]
Mo	202,031	1,64	1,88	114,69	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06
Co	228,616	12,54	12,25	97,76	28,96	1,56	5,37	47,88	10,21	21,33	2,18
Mn	257,61	157,80	1,44	0,91	179,48	3,16	1,76	94,07	4,84	5,15	98,00
Cr	267,716	27,16	9,60	35,34	50,17	3,14	6,26	41,95	11,19	26,67	n.i. <sup>d</sup>
Mg	285,213	466,00	0,56	0,12	387,25	2,68	0,69	4072,09	377,29	9,27	4320,00
V	292,464	12,57	7,59	60,42	31,60	0,55	1,75	56,85	18,79	33,06	0,37
Be	313,107	9,50	10,88	114,48	31,39	0,42	1,35	53,12	4,97	9,36	n.i.
Cu	327,393	33,65	11,59	34,45	124,80	26,95	21,59	84,36	4,05	4,80	3,70

<sup>a</sup> Desvio Padrão, uma repetição; <sup>b</sup> Desvio Padrão Relativo; <sup>c</sup> Não detectado, concentração abaixo do nível de detecção; <sup>d</sup> Não informado.

Tabela 38: Elementos-traço nas amostras brutas de CAZ1 e CAZ2. Método de digestão em sistema fechado.

Elementos	Comprimento de onda [nm]	CAZ1			CAZ2			Plankton BCR4141 (padrão)			
		Média [ppm]	DP <sup>a</sup>	DPR <sup>b</sup>	Média [ppm]	DP	DPR	Média [ppm]	DP	DPR	Concentração de referência [ppm]
As	193,7	8,40	3,92	46,66	6,66	1,35	20,22	9,28	4,17	72,71	6,82
Zn	202,55	55,51	59,05	106,37	1,42	11,75	827,17	209,21	22,78	10,23	111,60
Cd	226,5	1,43	0,14	9,73	0,46	0,04	8,09	0,70	0,07	10,25	0,40
Ni	231,6	137,58	0,25	0,18	29,82	2,44	8,17	12,15	1,14	9,30	18,80
Mn	257,61	177,62	1,01	0,57	184,04	5,70	3,10	238,06	1,40	0,59	299,00
Cr	284,33	9,90	0,79	7,96	15,07	2,54	16,86	12,94	2,45	18,95	23,80
Mg	285,21	554,75	22,08	3,98	459,39	47,17	10,27	2705,58	32,31	1,19	n.i. <sup>d</sup>
V	290,88	0,45	0,14	31,98	0,43	0,01	1,77	7,04	0,96	12,88	8,10
Be	313,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.i.
Cu	327,39	10,83	0,25	2,31	45,85	3,24	7,06	31,40	0,41	1,30	29,50

<sup>a</sup> Desvio Padrão, uma repetição; <sup>b</sup> Desvio Padrão Relativo; <sup>c</sup> Não detectado, concentração abaixo do nível de detecção; <sup>d</sup> Não informado.

Os resultados obtidos para Zn e Mn nas amostras digeridas em sistema fechado apresentaram os maiores valores de desvio padrão (DP). As concentrações de Co, V, Be e Cu na amostra bruta de CAZ2 foram consideravelmente maiores que em CAZ1, e as concentrações de Mn, Cr e Cu um pouco menores. Por outro lado, a amostra de casca de arroz do Brasil apresentou maiores concentrações de Zn e Ni.

Tabela 39: Elementos-traço nas cinzas de CAZ1. Método de digestão em sistema fechado.

Elementos	Comprimento de onda [nm]	CAZ1			CAZ2		
		Média [ppm]	DP <sup>a</sup>	DPR <sup>b</sup>	Média [ppm]	DP	DPR
As	193,696	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	202,548	169,32	27,76	16,39	76,28	48,66	63,79
Cd	226,502	0,19	0,00	1,26	0,01	0,00	18,84
Ni	231,604	9,61	0,66	6,90	3,88	0,53	13,61
Mn	257,61	866,81	4,51	0,52	282,32	0,41	0,14
Cr	284,325	27,14	3,45	12,72	14,92	3,28	21,96
Mg	285,213	2201,88	117,44	5,33	684,22	45,25	6,61
V	290,88	1,61	0,80	49,49	0,61	1,00	163,76
Be	313,042	0,03	0,17	590,40	0,03	0,23	712,10
Cu	327,393	61,22	0,55	0,90	892,75	1084,43	121,47

<sup>a</sup> Desvio Padrão, uma repetição; <sup>b</sup> Desvio Padrão Relativo; <sup>c</sup> Não detectado, concentração abaixo do nível de detecção; <sup>d</sup> Não informado.

Os dois métodos de digestão aplicados inferem erros analíticos aos resultados, tanto por perda de elementos durante a digestão por volatilização ou por insolubilização da amostra na mistura reagente, como por outros erros comumente associados.

A concentração de cobre nas cinzas da amostra CAZ2 foram maiores que a concentração desse elemento em CAZ1, da mesma forma como observado para a amostra bruta. A amostra de cinzas de CAZ1, no entanto, apresentou maior concentração de Zn.

Independentemente da natureza e da subsequente deposição desses das cinzas, o conhecimento de sua composição é imprescindível para avaliação do seu potencial poluidor dado que alguns elementos são tóxicos, tais como Cd, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Zn e As. A questão central da presença de metais em concentrações-traço nas cinzas de biomassa envolve a migração desses compostos para o solo se forem aplicados como fertilizantes ou condicionadores de solo ou dispostos de maneira inadequada. Ainda, podem ser incorporados em plantas, em corpos de água

superficiais e em aquíferos.

### 4.3.2 Pirólise

#### 4.3.2.1 Pirólise no reator tubular horizontal

A figura a seguir apresenta o rendimento em produtos calculado ao término dos experimentos de pirólise realizados com CAZ1 e CAZ2 nas quatro temperaturas de reação selecionadas (350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C) e tempo de residência de 900 s no reator tubular horizontal.

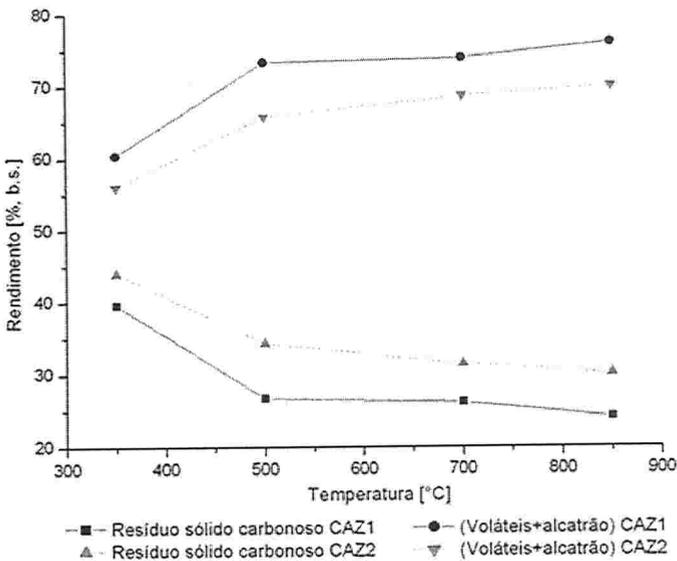


Figura 61: Rendimento em produtos em função da temperatura para a pirólise de CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal: temperaturas de pirólise de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, atmosfera de N<sub>2</sub> e pressão atmosférica.

Comparando-se o rendimento em resíduo carbonoso nas quatro temperaturas, observa-se na Figura 61 que esse foi maior para a pirólise realizada a 350 °C para as duas amostras de casca de arroz (CAZ1 e

CAZ2), o que indica que a devolatilização das amostras foi incompleta *nessa temperatura. Isso é discutido com mais detalhes junto com os resultados do estudo de reatividade em ar sintético a 500 °C obtidos por termogravimetria no item 4.3.3.2.*

Nas temperaturas de reação de 500 °C e 700 °C, os rendimentos em resíduo sólido carbonoso obtido na pirólise das amostras CAZ1 e CAZ2 foram aproximados, mas maiores que aqueles a 850 °C, temperatura na qual maior quantidade de voláteis foi liberada. Os ensaios realizados a 500 °C apresentaram os melhores resultados em termos de rendimento em produtos da pirólise comparativamente às outras três temperaturas, da mesma forma que previamente verificado nos estudos realizados pelo grupo de pesquisa do *Imperial College London*, onde essa etapa do trabalho foi realizada. Além disso, quanto menor a temperatura de pirólise, menor o custo operacional do processo e maior a eficiência energética.

#### 4.3.2.2 Pirólise realizada no *hot-rod reactor*

A Figura 62 apresenta o rendimento de resíduo sólido da pirólise medido após os experimentos realizados com CAZ1 e CAZ2 a 500 °C e tempo de residência de 900 s no *hot-rod reactor*.

Comparando-se as duas amostras de casca de arroz (CAZ1 e CAZ2), a quantidade de alcatrão produzida durante a pirólise de CAZ1 foi 61% maior, e a quantidade de resíduo sólido carbonoso foi 12% menor. É importante salientar que apesar da vantagem de se produzir menores quantidades de alcatrão durante a gaseificação de dada biomassa, também é importante que grande proporção de voláteis seja liberada durante esse processo, especialmente gases combustíveis, tal como apresentado em estudo desenvolvido por Dabai e colaboradores (2010). Nesse estudo foi mostrado que o alcatrão produzido na gaseificação de biomassa, realizada em outra configuração do mesmo sistema utilizado para a pirólise de CAZ1 e CAZ2, pode ser craqueado para aumentar a fração de gás combustível.

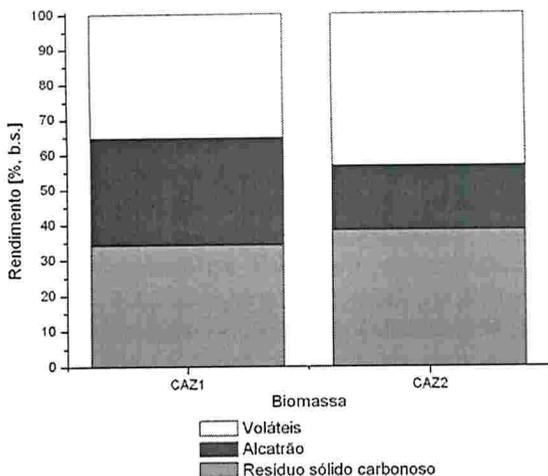


Figura 62: Distribuição de produtos da pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no *hot-rod reactor*: temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar.

Diversos trabalhos apresentam tecnologias e variáveis operacionais que podem ser alteradas para a otimização da produção de bio-óleo e melhoria de sua qualidade (MEIER e FAIX, 1999; OASMAA e CZERNIK, 1999; BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; YAMAN, 2004). Bio-óleos produzidos em processos de pirólise têm sido usados como combustível líquido em caldeiras e fornalhas e em motores diesel para a produção de calor ou eletricidade (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; CHIARAMONTI *et al.*, 2007), e também são fonte potencial para obtenção de compostos químicos renováveis. Entretanto, não podem ser usados diretamente como combustíveis veiculares antes de passar por um processo de purificação em função do teor de oxigênio (40% a 50%) e de água (15% a 30%), da limitada estabilidade e da alta acidez (OASMAA e CZERNIK, 1999; CHIARAMONTI *et al.*, 2007). Essas alternativas não foram avaliadas no presente trabalho, mas podem constituir assunto de interesse para novas pesquisas.

Considerando-se que a amostra CAZ2 produziu relativamente menor quantidade de alcatrão e relativamente maior quantidade de voláteis, isso pode ser o primeiro indicativo do maior potencial de gaseificação dessa biomassa.

Venderbosch e Prins (2010) discutiram os efeitos das cinzas sobre a pirólise de biomassa. Altos teores de cinzas podem favorecer a ocorrência de reações secundárias, as quais aumentam a fração de resí-

duo sólido carbonoso. CAZ1 e CAZ2 contêm 13,43% (b.s.) e 16,80% (b.s.) de cinzas, respectivamente. A ordem de magnitude da fração de cinzas determinada pela análise imediata das amostras é correspondente à quantidade de resíduo sólido carbonoso remanescente da pirólise que, por sua vez, equivale à soma das frações de cinzas e de carbono fixo determinados na análise imediata da biomassa bruta. Assim, quanto maior a quantidade de cinzas na biomassa original, maior a fração de resíduo sólido na pirólise. Entretanto, é importante notar que à medida que o teor de cinzas aumenta, a concentração de C diminui, de forma que a qualidade do resíduo carbonoso (em termos de conteúdo energético) também diminui. A quantidade total de produtos recuperados (alcatrão e resíduo sólido carbonoso) foi maior que 61% da massa de biomassa pirolisada para ambas as amostras de casca de arroz.

Comparando-se a quantidade de resíduo sólido carbonoso obtida nos ensaios de pirólise realizados no reator tubular horizontal com a quantidade obtida nos ensaios realizados no *hot-rod reactor*, em condições semelhantes, maior rendimento foi obtido nesse reator, o que pode ser devido à maior pressão requerida na operação do *hot-rod reactor*, a qual foi aplicada para garantir consistência com outros trabalhos que estavam sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do *Imperial College London*.

Excetuando-se o resíduo sólido, o restante corresponde a compostos voláteis não condensáveis, tais como  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , ou condensáveis e que foram retidos no condensador utilizado, tais como hidrocarbonetos leves (alcanos  $\text{C}_2\text{-C}_5$  e alquenos) e  $\text{CO}_2$ , tal como mostram os resultados apresentados na Tabela 40.

Tabela 40: Fração gasosa produzida durante os ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizados no *hot-rod reactor*: temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$  e pressão de 2,2 bar.

	$T^a$	$t_r^b$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	Não identificados
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
CAZ1	500	900	0,2	1,4	4,0	29,8
DP <sup>c</sup>			0,0	0,1	n.a. <sup>d</sup>	n.a.
CAZ2	500	900	0,1	1,1	3,5	38,5
DP			0,0	0,1	n.a.	n.a.

<sup>a</sup> Temperatura de pirólise; <sup>b</sup> Tempo de residência na temperatura de pirólise; <sup>c</sup> Desvio padrão;

<sup>d</sup> Não aplicável.

As quantidades de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  medidas durante a pirólise de

CAZ1 foram um pouco maiores que aquelas medida durante a pirólise de CAZ2. Entre os compostos não identificados podem estar presentes outros hidrocarbonetos leves, tais como alcanos C2-C5 e alquenos, os quais também podem ser emitidos durante a pirólise de biomassa.

### 4.3.3 Propriedades do resíduo sólido da pirólise

#### 4.3.3.1 Composição imediata e elementar

A tabela a seguir apresentam os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo determinados durante os ensaios realizados no reator tubular horizontal (nas quatro temperaturas de pirólise avaliadas) e no *hot-rod reactor* (a 500 °C) para medida da reatividade, em ar sintético, dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2, conforme descrito no item 3.3.3.2.

A composição em C, H e N, no entanto, foi determinada apenas para os resíduos carbonosos remanescentes dos ensaios de pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizados no reator tubular horizontal e no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, e também para aqueles realizados no reator tubular horizontal na temperatura de 850 °C de forma a complementar o estudo de reatividade.

O produto sólido da pirólise de biomassa, além de um intermediário da conversão termoquímica, pode constituir produto de interesse para aplicação como fertilizante ou condicionador de solo na agricultura em função das altas concentrações de N, P e K geralmente encontradas (MCHENRY, 2009).

Tabela 41: Composição imediata e elemental dos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N<sub>2</sub> de 0,1 m.s<sup>-1</sup>, pressão atmosférica; e no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar.

Biomassa	T <sup>a</sup> [°C]	U <sup>b</sup> [%]	MV <sup>c</sup> [%]	CZ <sup>d</sup> [%]	CF <sup>e</sup> [%]	C [%]	H [%]	N [%]
<i>Reator tubular horizontal</i>								
CAZ1	350	0,66	26,28	26,98	46,74	n.d. <sup>f</sup>	n.d.	n.d.
CAZ1	500	2,15	6,48	40,15	53,37	43,48±0,21	2,58±0,21	0,83±0,07
CAZ1	700	0,32	1,89	46,00	52,11	n.d.	n.d.	n.d.
CAZ1	850	1,13	5,77	46,79	47,44	47,35±0,21	1,72±0,21	0,80±0,07
CAZ2	350	1,16	22,64	31,47	45,99	n.d.	n.d.	n.d.
CAZ2	500	1,22	6,85	42,54	50,62	45,03±0,21	2,57±0,21	0,81±0,07
CAZ2	700	1,74	2,92	46,57	50,52	n.d.	n.d.	n.d.
CAZ2	850	1,05	2,76	47,84	49,40	42,05±0,21	1,45±0,21	0,50±0,07
<i>Hot-rod reactor</i>								
CAZ1	500	3,29	8,78	35,53	55,69	49,48±0,21	2,85±0,21	1,15±0,07
CAZ2	500	3,07	9,60	33,46	56,94	35,58±0,21	2,19±0,21	0,55±0,07

<sup>a</sup> Temperatura de pirólise; <sup>b</sup> Umidade; <sup>c</sup> Matéria volátil; <sup>d</sup> Cinzas; <sup>e</sup> Carbono fixo; <sup>f</sup> Não determinado.

### 4.3.3.2 Reatividade do resíduo sólido da pirólise em ar sintético

#### 4.3.3.2.1 Resíduo sólido da pirólise realizada no reator tubular horizontal

A Figura 63 apresenta os dados de conversão da amostra de material carbonoso livre de umidade e cinzas ( $X$ ) produzido no reator tubular horizontal nas quatro temperaturas de pirólise avaliadas em função do tempo de reação com ar sintético a 500 °C.

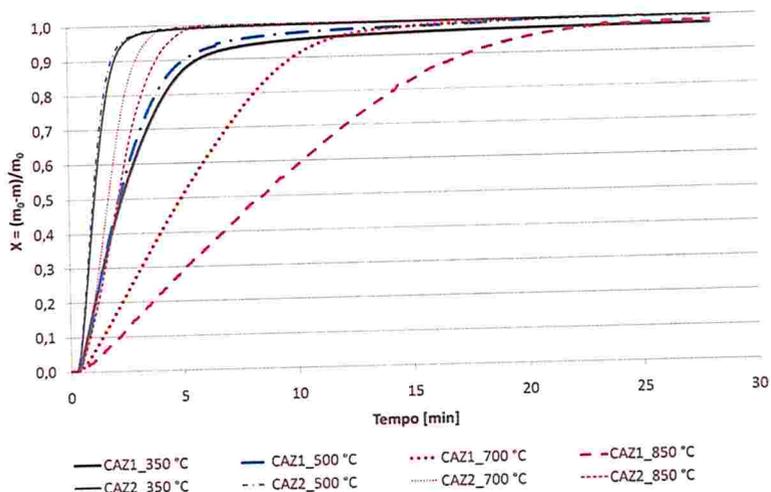


Figura 63: Conversão ( $X$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com ar sintético a 500 °C. Pirólise realizada no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de  $N_2$  de 0,1  $m \cdot s^{-1}$  e pressão atmosférica.

A variação da reatividade ( $r$ ) em função da conversão ( $X$ ) é apresentada na Figura 64. As curvas referentes à variação da reatividade dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 produzidos nas quatro temperaturas de pirólise estudadas passaram todas por um valor máximo, mas os valores de conversão nos quais os valores máximos de reatividade ocorreram variaram em função da origem da amostra de casca de arroz e da temperatura de pirólise. Para todas as temperaturas

avaliadas, as amostras de resíduo sólido carbonoso de casca de arroz do Brasil e da Tailândia apresentaram comportamento bem distinto com relação à conversão em ar sintético a 500 °C. Nas temperaturas de 700 °C e 850 °C, o resíduo sólido carbonoso de CAZ1 atingiu reatividade máxima em baixos valores de conversão (0,05 to 0,1), mas a reatividade do resíduo sólido carbonoso de CAZ2 aumentou continuamente com a conversão, atingindo seu máximo em valor de  $X$  de aproximadamente 0,45.

Os valores de reatividade máxima atingidos podem ser explicados da seguinte forma: a pirólise promove e abertura de novos poros e aumenta o tamanho de poros previamente existentes, mas devido à deposição e à decomposição de alcatrão, o acesso a esses poros pode ser limitada. Nos estágios iniciais da gaseificação (com ar ou  $\text{CO}_2$ ), o carbono presente no resíduo sólido carbonoso de forma desorganizada é removido, resultando inicialmente na abertura dos poros inacessíveis, o que aumenta a reatividade até determinado valor de conversão. Posteriormente, ocorre aumento do tamanho de todos os poros, porém, o número de sítios ativos mais reativos diminui, resultando em perda de área de superfície ativa e, como consequência, a reatividade diminui em maiores valores de conversão.

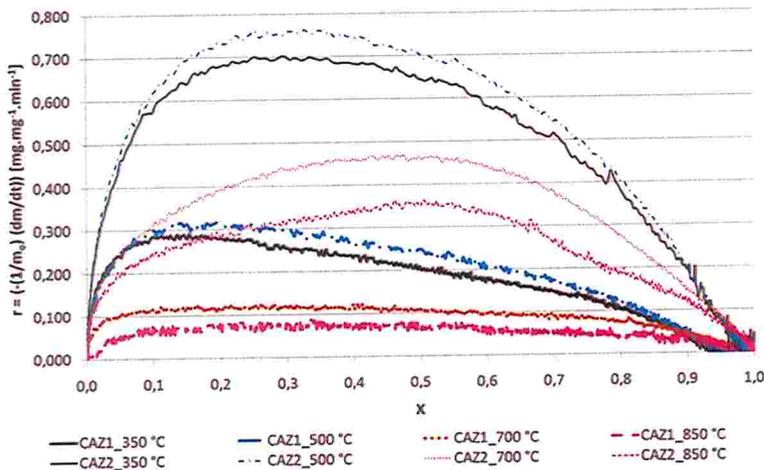


Figura 64: Variação da reatividade ( $r$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em ar sintético a 500 °C em função da conversão ( $X$ ). Pirólise realizada no reator tubular horizontal nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 700 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de  $\text{N}_2$  de  $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e pressão atmosférica.

Para ambas as amostras de casca de arroz, o valor da reatividade máxima ( $r_{m\acute{a}x}$ ) medida em ar sintético a 500 °C foi maior para os resíduos sólidos carbonosos produzidos na pirólise realizada nessa mesma temperatura comparativamente às outras três temperaturas estudadas. A redução da reatividade do resíduo sólido carbonoso com o aumento da temperatura de pirólise pode ser atribuída ao aumento do ordenamento estrutural da matriz carbonácea, o que tem como efeito a redução da concentração de sítios ativos para reação, tal como sugerido por Kumar e Gupta (1994).

A reatividade máxima em ar sintético a 500 °C do resíduo da pirólise da amostra de casca de arroz da Tailândia (CAZ2) foi de duas a cinco vezes maior que a reatividade máxima do resíduo da pirólise da amostra do Brasil (CAZ1) nas quatro temperaturas de pirólise estudadas, conforme observado na Figura 64. Essa diferença de reatividade entre as duas amostras é discutida nos itens 4.3.3.3, 4.3.3.4 e 4.3.3.5.

#### 4.3.3.2.2 Resíduo sólido da pirólise realizada no hot-rod reactor

A Figura 65 apresenta os dados de conversão da amostra de material carbonoso livre de umidade e cinzas ( $X$ ) produzido na pirólise de CAZ1 e CAZ2 no *hot-rod reactor* a 500 °C em função do tempo de reação com ar sintético nessa mesma temperatura. A variação da taxa de conversão ( $r$ ) em função da conversão ( $X$ ) é apresentada na Figura 66.

As curvas referentes às taxas de conversão dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 produzidos na pirólise a 500 °C, assim como observado na Figura 64, também passaram por um valor máximo de reatividade.

Comparando-se os valores máximos de reatividade calculados para as duas amostras de resíduo sólido carbonoso produzidas no mesmo reator e nas mesmas condições de pirólise, observa-se na Figura 66 que a reatividade máxima obtida para a amostra de casca de arroz da Tailândia (CAZ2), assim como para o produto da pirólise realizada no reator tubular horizontal, foi quase o dobro da reatividade máxima da amostra de casca de arroz brasileira (CAZ1), 0,518 mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> e 0,315 mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

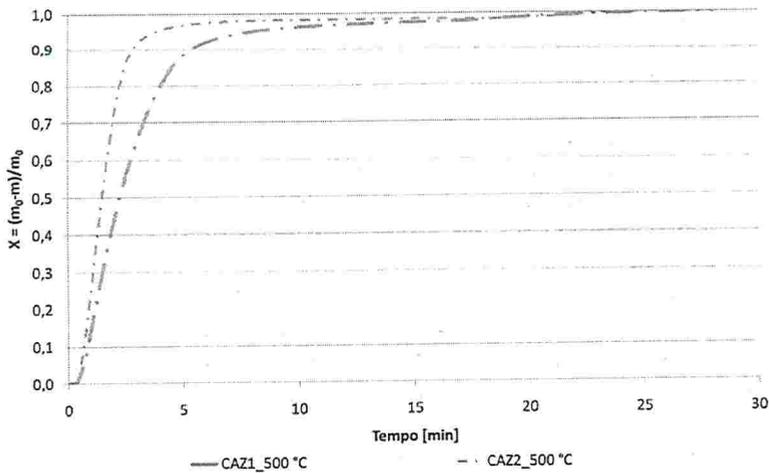


Figura 65: Conversão ( $X$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com ar sintético a 500 °C. Pirólise realizada no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar.

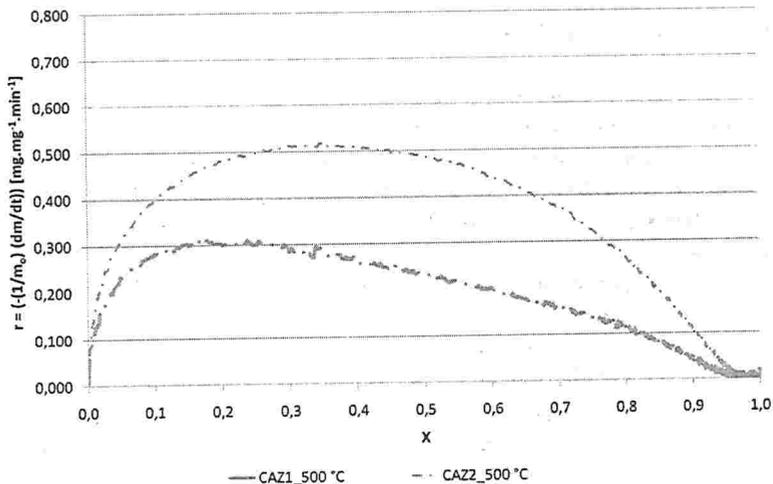


Figura 66: Variação da reatividade ( $r$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em ar sintético a 500 °C em função da conversão. Pirólise realizada no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar.

Comparando-se os dois reatores, a reatividade do produto da pirólise de CAZ1 a 500 °C foi a mesma ( $0,312 \text{ mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para o reator tubular horizontal e  $0,315 \text{ mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para o *hot-rod reactor*). Já para CAZ2, a reatividade do resíduo carbonoso produzido no reator tubular horizontal foi 46,7% maior que a reatividade daquele produzido no *hot-rod reactor*. Isso pode ser atribuído, em parte, ao efeito da maior pressão aplicada na operação do *hot-rod reactor*, que foi de 2,2 bar, tal como indicado em estudos de Ollero e colaboradores (2003) e de Cetin e colaboradores (2004).

#### 4.3.3.3 Reatividade do resíduo sólido da pirólise em CO<sub>2</sub>

A fim de se obter informação preliminar sobre a reatividade do resíduo sólido da pirólise de casca de arroz em processo de gaseificação, bem como de se verificar se a diferença de reatividade observada entre as duas amostras (CAZ1 e CAZ2) em ar sintético a 500 °C se confirmava, realizou-se medida da reatividade dos resíduos sólidos carbonosos produzidos na pirólise a 850 °C durante sua gaseificação com CO<sub>2</sub> na temperatura de 837 °C. No entanto, ao invés de se medir a reatividade do resíduo sólido carbonoso produzido no reator tubular horizontal a 850 °C, a pirólise da biomassa original foi realizada no próprio TGA em etapa anterior à de gaseificação (conforme apresentado no item 3.3.3.3) de forma a se evitar perda de massa e alteração da amostra durante seu aquecimento até a temperatura de gaseificação (> 800 °C) em função de sua pós-devolatilização, o que poderia alterar as características do sólido inicial e mesmo sua reatividade. Amostras pirolisadas em temperaturas menores que 850 °C também sofreriam grande alteração durante o aquecimento até a temperatura de gaseificação na faixa de 800 °C a 950 °C, por isso 850 °C foi selecionada para a pirólise.

A Figura 67 apresenta os dados de conversão do carbono presente no resíduo sólido da pirólise de CAZ1 e CAZ2 produzidos nessas condições em função do tempo de reação com CO<sub>2</sub> na temperatura de 837 °C.

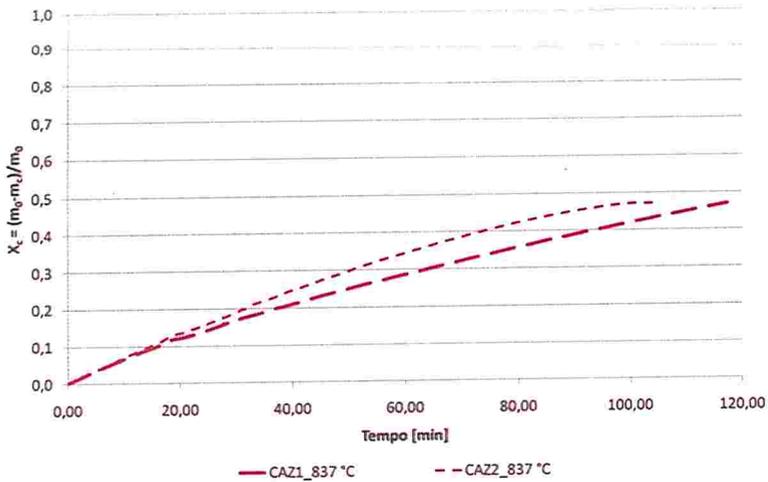


Figura 67: Conversão ( $X_c$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 em função do tempo de reação com  $\text{CO}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $837 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no TGA em  $\text{N}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de residência de 900 s.

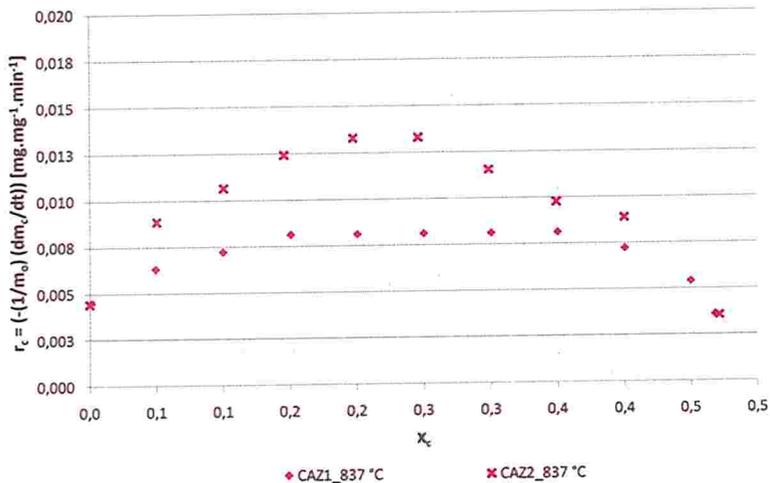


Figura 68: Reatividade ( $r_c$ ) dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 na gaseificação com  $\text{CO}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $837 \text{ }^\circ\text{C}$  em função da conversão de carbono ( $X_c$ ). Pirólise de CAZ1 e CAZ2 realizada no TGA em  $\text{N}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de residência de 900 s.

Igualmente ao observado para a reatividade medida em ar sintético a 500 °C, a reatividade máxima ( $r_{em\acute{a}x}$ ) na gaseificação em CO<sub>2</sub> do resíduo sólido carbonoso produzido na pirólise a 850 °C foi maior para CAZ2 comparativamente a CAZ1, que foi de 0,008 mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> e 0,013 mg.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente, tal como observado na Figura 68.

A amostra de casca de arroz (CAZ1) do Brasil foi selecionada para avaliação da reatividade do resíduo sólido carbonoso dessa biomassa na gaseificação com CO<sub>2</sub>. Para isso, além da temperatura de 837 °C, as temperaturas de 888 °C, 912 °C e 936 °C também foram aplicadas à gaseificação do resíduo sólido de CAZ1 produzido no próprio TGA a 850 °C, tal como previamente descrito no item 3.3.3.3.

A Figura 69 apresenta o perfil termogravimétrico das etapas de pirólise e gaseificação da amostra CAZ1.

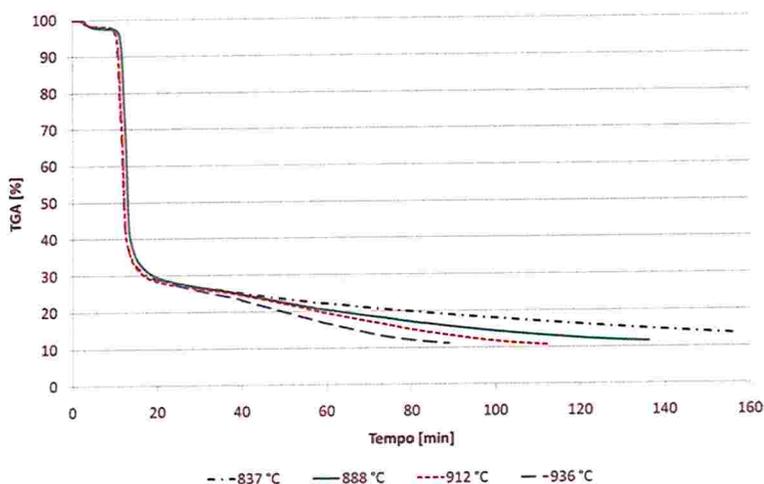


Figura 69: Perfil termogravimétrico da pirólise de CAZ1 em N<sub>2</sub> a 100 mL.min<sup>-1</sup>, a 850 °C e tempo de residência de 900 s seguida da gaseificação dos resíduo sólido carbonoso com CO<sub>2</sub> a 100 mL.min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C.

Observa-se que a pirólise dessa biomassa foi bastante rápida nas condições aplicadas, com perda de massa percentual total nessa etapa de aproximadamente 76%, a qual corresponde ao teor de matéria volátil determinado na análise imediata dessa amostra (Tabela 36).

A Figura 70 apresenta o grau de conversão de carbono presente no resíduo sólido da pirólise durante sua gaseificação com CO<sub>2</sub> em fun-

ção do tempo de reação nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C.

Observa-se que o maior valor de conversão ( $X_c$ ) foi atingido na temperatura de gaseificação de 912 °C ( $X_c=0,57$ ), seguido de 888 °C ( $X_c=0,54$ ), 936 °C ( $X_c=0,52$ ) e 837 °C ( $X_c=0,47$ ). No entanto, a reação foi mais rápida a 936 °C, sendo completa em aproximadamente 50 min, enquanto que nas três outras temperaturas, o tempo para atingir o valor máximo de conversão foi maior que 75 min. Para um mesmo valor de conversão (por exemplo  $X_c=0,47$  para conversão máxima a 837 °C, alcançada em 117 min), o tempo de reação nas temperaturas de 888 °C, 912 °C e 936 °C foi, respectivamente, 73 min, 47 min e 38 min.

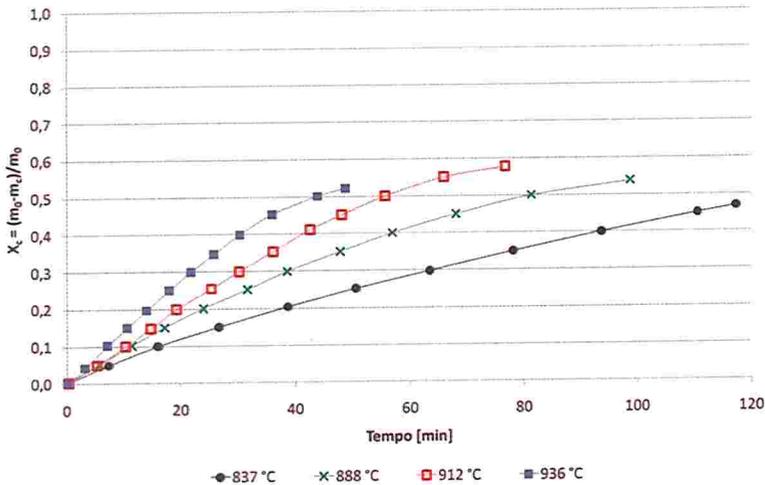


Figura 70: Conversão ( $X_c$ ) do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 em função do tempo de reação com  $\text{CO}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  nas temperaturas de 837 °C, 888 °C, 912 °C e 936 °C. Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em  $\text{N}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de 850 °C e tempo de residência de 900 s.

A variação da reatividade durante a gaseificação com  $\text{CO}_2$  em relação à conversão de carbono do resíduo da pirólise mostrou-se dependente da temperatura, tal como ilustrado na Figura 71.

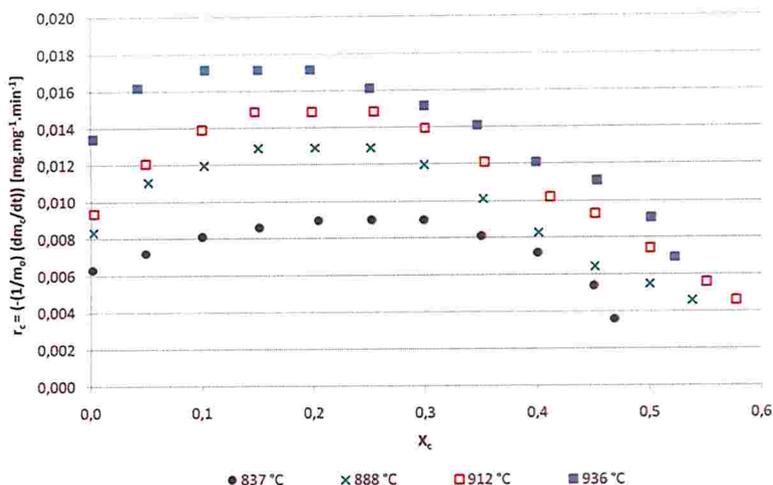


Figura 71: Reatividade ( $r_c$ ) do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 com  $\text{CO}_2$  a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  nas temperaturas de  $837 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $888 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $936 \text{ }^\circ\text{C}$  em função da conversão de carbono ( $X_c$ ). Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em  $\text{N}_2$  a  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de residência de  $900 \text{ s}$ .

Como esperado, a reatividade na gaseificação do resíduo da pirólise de CAZ1 com  $\text{CO}_2$  aumentou com o aumento da temperatura, com maiores valores ocorrendo na maior temperatura de gaseificação estudada ( $936 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uma explicação para esse aumento da reatividade com a temperatura pode ser o aumento da área superficial interna durante a gaseificação e/ou a catálise por matéria mineral, o que se torna mais efetivo a altas temperaturas. Tal como previamente mencionado, sabe-se que a velocidade de reação depende da acessibilidade do gás reagente à superfície interna do material carbonoso poroso onde os sítios ativos se encontram.

Da mesma forma que observado para a medida de reatividade em ar sintético, a reatividade na gaseificação do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 com  $\text{CO}_2$  atingiu valor máximo variável ao longo da faixa de conversão para cada temperatura de gaseificação. Os valores de  $r_{c\text{máx}}$  para as temperaturas de  $837 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $888 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $936 \text{ }^\circ\text{C}$  foram  $0,009 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $0,013 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $0,015 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $0,017 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente.

A Figura 72 apresenta o gráfico obtido a partir da aplicação da equação de Arrhenius na forma linearizada definida pela Eq. (17) ( $\ln r_{c\text{máx}}$  versus  $1/T$ ) aos valores de  $r_{c\text{máx}}$  calculados para as quatro tempera-

turas de gaseificação dos resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 com  $\text{CO}_2$  avaliadas.

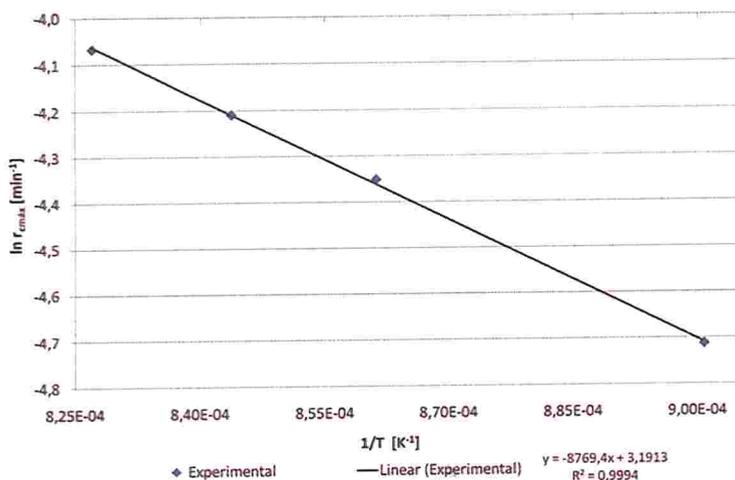


Figura 72: Gráfico de Arrhenius para a gaseificação do resíduo sólido carbonoso de CAZ1 com  $\text{CO}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  nas temperaturas de  $837 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $888 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $936 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pirólise de CAZ1 realizada no TGA em  $\text{N}_2$  a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de residência de  $900 \text{ s}$ .

Por meio da equação da reta obtida para os pontos plotados (Figura 72), calculou-se a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator preexponencial ou fator de frequência ( $k_0$ ). Os dados experimentais foram satisfatoriamente representados pelas equações propostas, confirmando que a cinética das reações nas temperaturas estudadas foram controladas pela etapa de reação química. O valor da energia de ativação ( $E_a$ ) obtido foi  $72,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ou  $72908,79 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), valor que se encontra na faixa média apresentada na literatura para biomassas,  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (BHAT *et al.*, 2001; OLLERO *et al.*, 2003; SIMA-ELLA *et al.*, 2005; FERMOSE *et al.*, 2009; LINK *et al.*, 2010). A grande faixa de valores está relacionada às diferentes condições aplicadas aos ensaios de gaseificação e ao modelo aplicado ao cálculo desse parâmetro. O fator preexponencial ( $k_0$ ) obtido foi de  $24,32 \text{ min}^{-1}$ .

## 4.3.3.4 Elementos-traço

A Tabela 42 e a Tabela 43 apresentam a composição em elementos-traço dos resíduos sólidos carbonosos produzidos no reator tubular horizontal e no *hot-rod reactor* a 500 °C.

Tabela 42: Elementos-traço nos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 realizadas no reator tubular horizontal na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N<sub>2</sub> de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão atmosférica.

Elementos	Comprimento de onda [nm]	CAZ1			CAZ2		
		Média [ppm]	DP <sup>a</sup>	DPR <sup>b</sup>	Média [ppm]	DP	DPR
As	193,696	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	202,548	780,36	717,55	91,95	204,83	121,65	59,39
Cd	226,502	0,08	0,37	486,85	0,10	0,05	44,22
Ni	231,604	314,77	181,75	57,74	58,26	6,01	10,31
Mn	257,61	577,11	16,10	2,79	616,15	8,63	1,40
Cr	284,325	25,55	27,84	108,98	66,05	14,69	22,24
Mg	285,213	2016,81	113,71	5,64	2068,05	59,25	2,87
V	290,88	0,79	1,35	170,30	0,68	0,47	68,70
Be	313,042	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	327,393	61,70	55,82	90,48	553,62	221,03	39,92

<sup>a</sup> Desvio padrão, uma repetição; <sup>b</sup> Desvio padrão relativo; <sup>c</sup> Não detectado, concentração abaixo do nível de contaminação.

Comparando-se a composição em elementos-traço dos resíduos sólidos produzidos na pirólise das duas amostras de casca de arroz produzidas no reator tubular horizontal e no *hot-rod reactor*, nota-se que o resíduo carbonoso de CAZ1 contém particularmente maior concentração de Zn e de Ni, enquanto que o resíduo carbonoso de CAZ2, o qual apresentou maior reatividade em ar sintético, apresentou maior concentração de Cu, que também pode ter reconhecido efeito catalítico. Essas diferenças podem refletir variações das condições de cultivo do arroz nos dois países.

Tabela 43: Elementos-traço nos resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 realizadas no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de He de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão de 2,2 bar.

Elementos	Comprimento de onda [nm]	CAZ1			CAZ2		
		Média [ppm]	DP <sup>a</sup>	DPR <sup>b</sup>	Média [ppm]	DP	DPR
As	193,696	8,99	3,98	44,27	9,61	1,43	14,84
Zn	202,548	220,84	22,56	10,22	191,77	37,10	19,35
Cd	226,502	0,27	0,01	3,46	0,19	0,05	23,74
Ni	231,604	162,88	7,55	4,63	19,12	2,33	12,17
Mn	257,61	610,43	12,66	2,07	523,86	6,61	1,26
Cr	284,325	49,20	3,21	6,52	32,16	6,03	18,74
Mg	285,213	2381,10	26,25	1,10	1605,56	6,39	0,40
V	290,88	1,09	0,54	48,99	0,66	0,00	0,15
Be	313,042	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	327,393	101,03	20,87	20,66	163,60	10,45	6,39

<sup>a</sup> Desvio padrão, uma repetição; <sup>b</sup> Desvio padrão relativo; <sup>c</sup> Não detectado, concentração abaixo do nível de contaminação.

No entanto, os metais alcalinos Na e K e alcalino-terrosos, especialmente Ca, têm reconhecido efeito catalítico nas reações heterogêneas que ocorrem nos processos de pirólise e gaseificação de biomassa (DI BLASI *et al.*, 1999). Esses elementos não puderam ser analisados pela metodologia de análise aplicada, porém, para a amostra CAZ1, esses estão incluídos no resultado da composição de suas cinzas, tal como apresentado na Tabela 13, e para as amostras de resíduos sólidos carbonoso de CAZ1 e CAZ2 produzidas no reator tubular horizontal, resultados foram obtidos por EDX. Embora essa técnica seja semiquantitativa, serve como bom indicativo.

#### 4.3.3.5 Estrutura

As imagens das estruturas dos resíduos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 produzidos no reator tubular horizontal a 500 °C, no *hot-rod reactor* a 500 °C e no reator tubular horizontal a 850 °C, obtidas na análise em MEV são apresentadas na Figura 73, Figura 74 e Figura 75 a seguir.

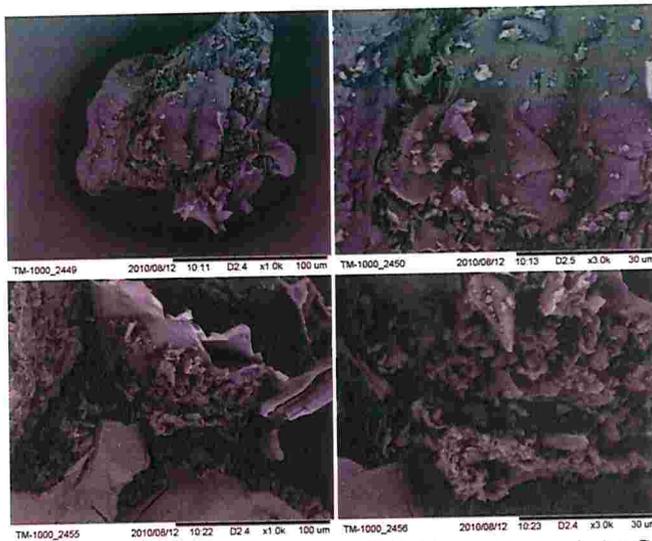


Figura 73: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no reator tubular horizontal na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s em N<sub>2</sub> e pressão atmosférica.

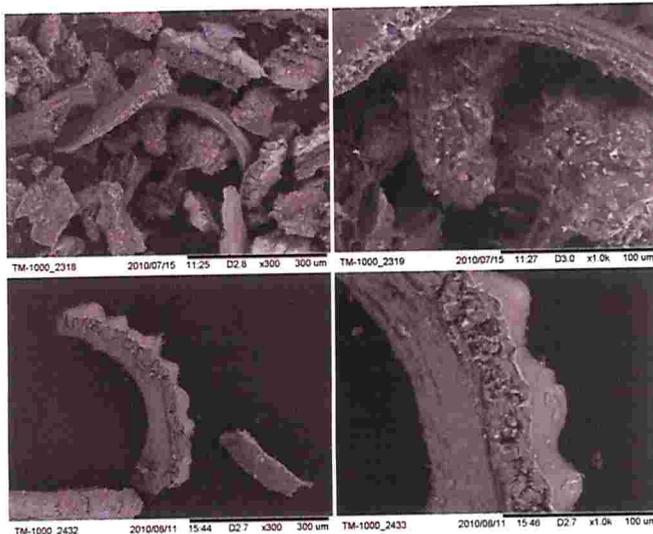


Figura 74: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no *hot-rod reactor* na temperatura de 500 °C, tempo de residência de 900 s em He e pressão de 2,2 bar.

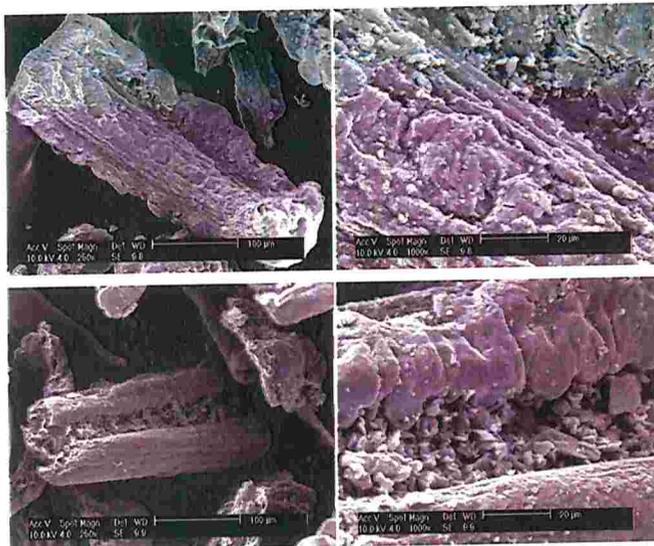


Figura 75: Resíduos sólidos carbonosos de CAZ1 (na parte superior) e CAZ2 (na parte inferior), ambos produzidos no reator tubular horizontal na temperatura de 850 °C, tempo de residência de 900 s em N<sub>2</sub> e pressão atmosférica.

Os resultados da análise elementar qualitativa das amostras dos resíduos carbonosos de CAZ1 e CAZ2 produzidos no reator tubular horizontal a 500 °C e a 850 °C, obtidos por EDX, foram apresentados na Tabela 44. Observa-se que a concentração de potássio foi 45% maior na amostra de resíduo carbonoso de CAZ2 produzida a 500 °C no reator tubular horizontal comparativamente à CAZ1, sendo que as concentrações de Ca e Si foram similares nas duas amostras.

Por outro lado, quando as biomassas foram pirolisadas a 850 °C, o teor de potássio em ambos os resíduos carbonosos diminuiu e foi praticamente igual, o que sugere que o potássio foi volatilizado durante a pirólise. A volatilização de metais alcalinos e alcalino-terrosos (K, Na, Mg e Ca) pode causar problemas de incrustação nas superfícies de troca térmica e prejudicar a operação de sistemas de conversão termoquímica (NIELSEN *et al.*, 2000). Entretanto, quando esses elementos são retidos no resíduo sólido carbonoso durante a pirólise, podem se tornar catalisadores importantes na combustão ou gaseificação desse sólido (RAVEENDRAN e GANESH, 1998; ZOLIN *et al.*, 2001), podendo promover a redução da temperatura gaseificação e, com isso, aumentar a eficiência global e a viabilidade econômica do processo.

Tabela 44: Composição elementar qualitativa obtida por EDX para os resíduos sólidos carbonosos produzidos nos ensaios de pirólise das biomassas CAZ1 e CAZ2 no reator tubular horizontal nas temperaturas de 500 °C e 850 °C, tempo de residência de 900 s, velocidade superficial de N<sub>2</sub> de 0,1 m.s<sup>-1</sup> e pressão atmosférica.

Elementos	CAZ1500	CAZ2500	CAZ1 850	CAZ2 850
	[%]	[%]	[%]	[%]
C	n.d. <sup>a</sup>	n.d.	27,63	15,45
O	n.d.	n.d.	14,48	18,47
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	0,18
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	0,28
Mg	1,60	n.d.	0,43	0,39
Al	n.d.	n.d.	0,67	n.d.
Si	56,15	55,00	33,12	55,55
P	12,90	n.d.	2,22	2,71
K	19,55	35,80	5,51	5,54
Ca	9,80	9,20	9,13	1,46
Mn	n.d.	n.d.	6,84	n.d.

<sup>a</sup> Não detectado.

Entretanto, estudos teóricos e experimentais realizados por alguns pesquisadores (KANNAN e RICHARDS, 1990; SØRENSEN *et al.*, 2000; MOILANEN, 2006) mostraram que a reatividade do resíduo sólido da pirólise depende tanto do teor de potássio e da forma como esse elemento está presente, quanto do teor de silício. Esse elemento pode reduzir o efeito catalítico do potássio em função da combinação de ambos durante a gaseificação de biomassa, tal como sugerido por Kannan e Richards (1990). Assim, o efeito catalítico de minerais presentes na biomassa geralmente é relacionado à razão entre os teores de metais alcalinos e alcalino-terrosos e o teor de silício. Dessa forma, observa-se nos resultados da Tabela 44 que a razão K/Si para o resíduo sólido da pirólise de CAZ2 a 500 °C foi quase duas vezes maior que a razão K/Si para o resíduo sólido da pirólise de CAZ1 a 500 °C. Isso justifica os maiores valores de reatividade encontrados para a amostra de casca de arroz da Tailândia (CAZ2), tanto em ar sintético quanto em CO<sub>2</sub>. Para as amostras pirolisadas na temperatura de 850 °C, no entanto, os valores dessa razão para ambas as amostras foram bastante próximos.

O potencial de gaseificação de casca de arroz foi verificado por meio dos resultados da avaliação preliminar realizada. A influência das propriedades da biomassa e das condições de pirólise sobre a reatividade

do resíduo sólido carbonoso formado em ar sintético e  $\text{CO}_2$  indicou que a pesquisa acerca da tecnologia de conversão mais adequada e do ajuste das condições de processo para a obtenção de produtos com as características desejadas e para uma determinada aplicação deve ser ampliada.



## 5 CONCLUSÃO

O potencial de utilização dos resíduos sólidos agroindustriais selecionados para fins energéticos foi verificado. O poder calorífico inferior das biomassas variou entre  $14,31 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e  $29,14 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , em base livre de umidade e cinzas (l.u.c.), todas apresentando alto teor de matéria volátil, entre 70,57% e 85,36% (l.u.c.), o que favorece sua conversão termoquímica.

A influência da composição da biomassa foi verificada por meio da sua correlação com os resultados da caracterização das emissões durante os ensaios de combustão realizados no combustor ciclônico piloto (*Drako, Albrecht*), especialmente com relação à concentração de nitrogênio no combustível, que representa o principal fator de impacto ambiental da combustão de biomassa devido à formação de  $\text{NO}_x$ . Adicionalmente, o efeito da composição das cinzas foi claramente observado, sendo determinante da temperatura de combustão durante os ensaios realizados de forma a se evitar problemas operacionais relacionados à fusão e à incrustação das cinzas.

Os resultados dos ensaios de combustão realizados ao longo das etapas de desenvolvimento da planta piloto forneceram informações importantes, as quais serviram de base para as alterações realizadas no projeto do equipamento de forma a melhorar sua operacionalidade considerando a composição e a grande variabilidade das propriedades termoquímicas das biomassas estudadas. Na configuração horizontal H, a dificuldade de retirada das cinzas do interior da câmara de combustão resultou em depósito e incrustação desse material e, conseqüentemente, em problemas operacionais.

Na configuração vertical V, o ajuste das condições de operação do processo para a mistura de lodo originado do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes e serragem de madeira na proporção mássica de 1:3 (LFPS1:3) propiciou a obtenção de bons resultados técnico-ambientais no modo de operação com recirculação de gases, que propiciou a redução da concentração de  $\text{NO}_x$  em aproximadamente 74% comparado à combustão dessa mistura sem recirculação. Dessa forma, as concentrações de  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , COT, PAH e PCDD/PCDF atenderam aos limites de emissão impostos pela legislação ambiental aplicável vigente no Brasil e no exterior, certificando o equipamento para o processamento dessa biomassa.

As adaptações iniciais das metodologias de coleta e análise de BTEX, PAH e PCDD/PCDF propostas e testadas pela equipe do

LEMA/UFSC nesse trabalho forneceram resultados preliminares mas indicativos de que há possibilidade de se dispor de sistemas mais simples e de menor custo para o efetivo monitoramento e controle da poluição atmosférica em processos de combustão. No entanto, o aperfeiçoamento dessas adaptações se faz necessário e tem continuidade no grupo de pesquisa.

A utilização dos resíduos sólidos agroindustriais estudados como fonte alternativa de energia é atrativa em todos os casos por representar uma opção para agregação de valor ao setor agroindustrial brasileiro. No caso particular da aplicação do resíduo sólido orgânico resultante do tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes como substituto parcial de serragem de madeira em processos de combustão, além de ganhos energéticos para o processo em função de seu maior poder calorífico comparado à serragem de madeira, pode-se evitar sua destinação a aterros sanitários, a qual incorre em custos de transporte e de deposição e constitui um passivo ambiental.

Dentre as biomassas estudadas, casca de arroz foi selecionada para avaliação do potencial de conversão termoquímica por meio do processo de gaseificação. As informações preliminares obtidas evidenciaram a influência das propriedades da biomassa e das condições de pirólise sobre a reatividade do resíduo sólido carbonoso formado tanto na sua reação com ar sintético quanto com  $\text{CO}_2$ . A pirólise e a gaseificação constituem processos alternativos interessantes e potencialmente viáveis para agregar valor ao setor agroindustrial e ao agronegócio brasileiro, com possibilidade produção de grande variedade de produtos. Esses processos podem ser aplicados a qualquer das outras biomassas estudadas, a depender da escolha da tecnologia de conversão mais adequada e do ajuste das condições de processo para a obtenção dos produtos de interesse.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A recirculação dos gases de exaustão para a redução da concentração de poluentes nas emissões do processo de combustão, especialmente  $\text{NO}_x$ , constitui um importante parâmetro a ser otimizado, especialmente quando se pretende utilizar biomassas com concentração de nitrogênio maior que os valores de referência apresentados neste trabalho.

As adaptações das técnicas tradicionais de coleta e de análise de BTEX, PAH e PCDD/PCDF propostas nesse trabalho devem ser aperfeiçoadas de forma a promover sua implementação e de garantir sua certificação, podendo constituir ferramentas fundamentais para a avaliação do potencial de aplicação de resíduos sólidos de diferentes origens como fonte de energia em processos termoquímicos. Esse trabalho tem continuidade no grupo de pesquisa do LEMA/UFSC.

Os resultados obtidos neste trabalho podem servir de base para a pesquisa e o desenvolvimento de processos de pirólise e de gaseificação dos resíduos sólidos agroindustriais estudados. Como produtos desses processos podem ser obtidos energia térmica, energia elétrica por meio de sistemas de cogeração, resíduo sólido carbonoso, bio-óleo e gás síntese. A partir desses dois últimos, uma infinidade de outros produtos pode ser produzida em sistemas integrados no modelo de biorrefinaria, o qual tem atraído interesse mundial pela possibilidade de substituição de insumos e produtos de origem fóssil, tais como fertilizantes agrícolas e combustíveis líquidos. O Brasil, em particular, apresenta grande potencial nesse cenário em função da grande variedade e da grande quantidade de biomassa e de resíduos de biomassa disponíveis.

Além da possibilidade de avaliação mais aprofundada e de otimização dos parâmetros do processo de combustão, o combustor ciclônico piloto estudado pode ser operado como um gaseificador, com algumas adaptações, podendo viabilizar o aproveitamento de outros tipos de resíduos sólidos agroindustriais como fonte alternativa de energia, especialmente aqueles cujas propriedades podem inviabilizar sua combustão por razões técnicas e ambientais.



## 7 REFERÊNCIAS

17.BlmSchV - 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 Controle das Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de resíduos e materiais combustíveis semelhantes), 17.BlmSchV, Bundesanzeiger, Bonn/Alemanha, de 14 de Agosto de 2003 (em Alemão).

ABNT NBR 10004:2004, Resíduos sólidos – Classificação. Segunda edição, 31/05/2004, 71 p.

ADÁNEZ, J.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; ABANADES, J.C. Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4317-4323.

ALTERAWNEH, M.; DLUGOGORSKI, B.Z.; KENNEDY, E.M.; MACKIE, J.C. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Progress in Energy and Combustion Science* 35 (2009) 245-274.

ALTWICKER *et al.*, 1993. In: KHAN, A.A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 21-50.

ÂMAND, L-E.; LECKNER, B.; ESKILSSON, D.; TULLIN, C. Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge. *Fuel* 85 (2006) 1313-1322.

ANTAL, M.J.; GRØNLI, M. The art, science and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 42(8) (2003) 1619-1640.

ANTHONY, E.J.; JIA, L.; GRANATSTEIN, D.L. Dioxin and furan formation in FBC boilers. *Environmental Science&Technology* 35(14) (2001) 3002-3007.

ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PARRA, J.B.; PIS, J.J. Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions. *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002) 103-109.

ARVIDSSON, H.; LUNDKVIST, H. Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands. *For Ecol Manage* 6081 (2002) 1-12.

ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; MIN, Z.; YIMSIRI, P.; LI, C-Z. Importance of biomass particle size in structural evolution and reactivity of char in steam gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9858-9863.

ASTM D1857, Standard test method for fusibility of coal and coke ash, July 1, 2004.

ASTM D3176, Standard practice for ultimate analysis of coal and coke, September 29, 1989 (reapproved 1997).

ASTM D5865, Standard test method for gross calorific value of coal and coke, April 1, 2004.

BABU, B.V. Biomass pyrolysis - a state-of-the-art review. *Biofuels, Bio-products and Biorefining* (2)(5) (2008) 393-414.

BABUSHOK, V.I.; TSANG, W. Gas-phase mechanism for dioxin formation, *Chemosphere* 51(10) (2003) 1023-1029.

BAHNG, M.-K.; MUKARAKATE, C.; ROBICHAUD, D.J.; NIMLOS, M.R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta* 651 (2009) 117-138.

BAR-ZIV, E.; KANTOROVICH, I.I. Role of porous structure in char oxidation. *Applied Thermal Engineering* 18 (1998) 991-1003.

BHATTACHARYA, S.C. State of the art of biomass combustion. *Energy Sources* 20 (1998) 113-135.

BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. *Thermochimica Acta* 472 (2008) 55-63.

BIRNBAUM, L.S.; DEVITO, M.J. Use of toxic equivalent factor for risk

assessment for dioxins and related compounds. *Toxicology* 105 (1995) 391-401.

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 (2000) 987-993.

BOATENG, A.A.; COOKE, P.H.; HICKS, K.B. Microstructure development of chars derived from high-temperature pyrolysis of barley (*Hordeum vulgare* L.) hulls. *Fuel* 86 (2007) 735-742.

BOERRIGTER, H.; RAUCH, R. Review of applications of gases from biomass gasification. ECN-RX-06-066 (2006) 33p.

BOERRIGTER, H. and VAN DRIFT, 2005. In: SÁNCHEZ, C.G. *Tecnologias de gasificação de biomassa*. Campinas, EP : Editora Átomo, 2010.

BOLTON, C.; SNAPE, C.E.; O'BRIEN, R.J.; KANDIYOTI, R. Influence of carrier gas flow and heating rates in fixed bed hydrolysis of coal. *Fuel* 66 (1987) 1413-1417.

BORREGO, A.G.; GARAVAGLIA, L.; KALKREUTH, W.D. Characteristics of high heating rate biomass chars prepared under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres. *International Journal of Coal Geology* 77 (2009) 409-415.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução 264, de 26 de agosto de 1999. Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos. *Diário Oficial da União (DOU)* n° 54, de 20 de março de 2000, Seção 1, pp. 80-83. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=262>>. Acesso em: Agosto 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. *Diário Oficial da União (DOU)* n° 224, de 20 de novembro de 2002, Seção 1, pp. 92-95. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>>. Acesso em: Novembro 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria

de Produção e Agroenergia. Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011. Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2ª ed. rev., 2006a. 110 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução 382, de 26 de dezembro de 2006b. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Diário Oficial da União (DOU) nº de 2 de janeiro de 2007, Seção 1, pp. 131-137. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>. Acesso em: Fevereiro 2008.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2010: Ano base 2009: Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro : EPE, 2010. 276 p. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>. Acesso em: Abril 2010.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União (DOU) pg. 3, Seção 1 de 03 de agosto de 2010.

BRIDGEMAN, T.G.; JONES, J.M.; SHIELD, I.; WILLIAMS, P.T. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 87 (2008) 844-856.

BRIDGWATER, A.V. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, CPL Press, Newbury, UK, 1999a.

BRIDGWATER, A.V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999b) 3-22.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 1-73.

BRIDGWATER, A.V. *Thermal conversion of biomass and waste: the status*. Bio-Energy Research Group, Aston University, Birmingham, UK (2001).

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91(2-3) (2003) 87-102.

- BRYANT, G.W.; BROWNING, G.J.; EMANUEL, H.; GUPTA, S.K.; GUPTA, R.P.; LUCAS, J.A.; *et al.* The fusibility of blended coal ash. *Energy Fuels* 14 (2000) 316-325.
- BRYDEN, K.M.; RAGLAND, K.W. Combustion of single wood log under furnace conditions, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, edited by Bridgwater, A.V. and Boocock, D.G.B., Blackie A & P, London 1331-1345, 1997.
- CARPENTIERI, M.; CORTI, A.; LOMBARDI, L. Life cycle assessment (LCA) of an integrated biomass gasification combined cycle (IBGCC) with CO<sub>2</sub> removal. *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 1790-1808.
- CETIN, E.; MOGHADDERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T.F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 83 (2004) 2139-2150.
- 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(2) (1998) 101-114.
- CHAGGER, H.K.; JONES, J.M.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. The formation of VOC, PAH and dioxins during incineration. *Process Safety and Environmental Protection* 78(B1) (2000) 53-59.
- CHAN, M.-L.; JONES, J.M.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure. *Fuel* 78(13) (1999) 1539-1552.
- CHANG, L.; XIE, Z.; XIE, K.-C.; PRATT, K.C.; HAYASHI, J.-I.; CHIBA, T.; LI, C.-Z. Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VI. Effects of gas atmosphere on the formation of NH<sub>3</sub> and HCN. *Fuel* 82 (2003) 1159-1166.
- 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 Resources* 1 (2001) 57-67.
- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using pyrolysis liquids from biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11(6) (2007) 1056-1086.

COLLOT, A.G. Co-processing of coal and biomass in a fixed bed reactor: product distribution and trace element partitioning. PhD Thesis, University of London, 1999.

COLLOT, A.G.; ZHUO, Y.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidised bed reactors. *Fuel* 78 (1999) 667-679.

CONESA, J.A.; FULLANA, A.; FONT, R. Thermal decomposition of meat and bone meal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2003) 619-630.

COUSINS, A.; PATERSON, N.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. An investigation of the reactivity of chars formed in fluidized-bed gasifiers: equipment development and initial tests. *Energy & Fuels* 20 (2006a) 699-704.

COUSINS, A.; PATERSON, N.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. An investigation of the reactivity of chars formed in fluidized-bed gasifiers: the effect of reaction conditions and particle size on coal char reactivity. *Energy & Fuels* 20 (2006b) 2489-2497.

COUSINS, A.; ZHUO, Y.; GEORGE, A.; PATERSON, N.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Development of a bench-scale high-pressure fluidized bed reactor and its sequential modification for studying diverse aspects of pyrolysis and gasification of coal and biomass. *Energy & Fuels* 22 (2008) 2491-2503.

CUMMER, K.; BROWN, R.C. Indirectly heated biomass gasification using a latent-heat ballast - Part 3: refinement of the heat transfer model. *Biomass & Bioenergy* 28(3) (2005) 321-330.

DABAI, F.; PATERSON, N.; MILLAN, M.; FENNELL, P.S.; KANDIYOTI, R. Tar Formation and Destruction in a Fixed-Bed Reactor Simulating Downdraft Gasification: Equipment Development and Characterization of Tar-Cracking Products. *Energy Fuels* 24 (2010) 4560-4570.

DAMARTZIS, T.; ZABANJOYOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(1) (2011) 366-378.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources Part A* 24(5) (2002) 471-482.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 30(2) (2004a) 219-230.

DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71(2) (2004b) 803-815.

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 (2005) 171-192.

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. 94 p.

DE SENA, R.F.; CLAUDINO, A.; MORETTI, K.; BONFANTI, I.C.P.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process e a case study. *Resour Conserv Recycl* 52(3) (2008) 557-569.

DE SENA, R.F.; TAMBOSI, J.L.; FLORIANI, S.L.; VIRMOND, E.; SCHRÖDER, H.F.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry. *Waste Management* 29 (2009) 2574-2581.

DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, V. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24(2) (2003) 125-140.

DI BLASI, C.; SIGNORELLI, G.; PORTORICCO, G. Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 2571-2581.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy Combustion Sciences* 35 (2009) 121-140.

DIGMAN, B., JOO, H.S.; KIM, D.-S. Recent progress in gasification/pyrolysis technologies for biomass conversion to energy. *Environ Prog Sust Energy*, 28(1) (2009) 47-51.

DIN 22022-3 – Testing of solid fuels - Determination of trace elements - Part 3: AAS-flame method. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), 2001a.

DIN 22022-4 – Testing of solid fuels - Determination of contents of trace elements - Part 4: Atomic absorption spectrometry applying the flameless hydride system or the cold-vapour-method. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), 2001b.

DIN 22022-5 – Testing of solid fuels - Determination of trace elements - Part 5: Atomic absorption spectrometry applying the electrothermal atomization. Deutsches Institut Fur Normung E.V. (German National Standard), 2001c.

DIN 51718 – Testing of solid fuels e determination of the water content and the moisture of analysis sample, June 1, 2002.

DIN 51719 – Testing of solid fuels e solid mineral fuels e determination of ash content, July 1, 1997.

DIN 51720 – Testing of solid fuels e determination of volatile matter content, March 1, 2001.

DIN 51729-10 – Analysis of coal ash and coke ash by X-ray fluorescence (XFA), 1996.

DIN 51900-1 – Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the bomb calorimeter, and calculation of net calorific value e part 1: general information, 2000.

DIN 51900-3 – Testing of solid and liquid fuels e determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value e part 3: method using adiabatic jacket, 2005.

ENCIMAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J.; RAMIRO, M.J. Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study. *Fuel* 80 (2001) 2025-2036.

EIAMSAR, S.; KAEWKOHKIAT, Y.; LELAPHATIKUL, W.; THIANPONG, C.; PROMVONGE, P. Experimental investigation of combustion characteristics in a multi-staging vortex combustor firing rice husk. *Int Commun Heat Mass Trans* 35 (2008) 39-48.

EUROPEAN UNION, European Union Commission, Working Document on Sludge, 3rd Draft. ENV.E.3/LM, Brussels, Belgium, 2000.

EUROPEAN UNION. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/ECL. Official Journal of the European Union, 5.6.2009, L 140/16 -62.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere* 46(3) (2002) 439-448.

FANGMARK, I.; VANBAVEL, B.; MARKLUNG, S.; STROMBERG, B.; BERGE, N.; RAPPE, C. Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator. *Environmental Science & Technology* 27(8) (1993) 1602-1610.

FASSINO, W.F.; VAN DE STEENE, L.; TOURE, S.; VOLLE, G.; GIRARD, P. Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 75-90.

FELFLI, F.F.; LUENGO, C.A.; ROCHA, J.D. Torrefied briquettes: technical and economic feasibility and perspectives in the Brazilian market. *Energy for Sustainable Development* IX(3) (2005a) 1-7.

FELFLI, F.F.; LUENGO, C.A.; SUÁREZ, J.A.; BEATÓN, P.A. Wood briquettes torrefaction. *Energy for Sustainable Development* 9(3) (2005b) 19-22.

FELFLI, F.F.; MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; FILIPPETTO, D.; LUENGO, C.A.; PIPPO, W.A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. *Biomass and Bioenergy* 35(1) (2011) 236-242.

FERMOSO, J.; STEVANOV, C.; MOGHTADERI, B.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M.G.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 287-293.

FREDRIKSSON, C. Exploratory experimental and theoretical studies of cyclone gasification of wood powder. PhD Thesis, Institutionen för Maskinteknik, Avdelningen för Energiteknik, 1999.

FRENKLACH, M.; WANG, H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Proceedings of Combustion Institute* 23 (1991) 1559-1566.

GABRA, M.; PETTERSSON, E.; BACKMAN, R.; KJELLSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue - Part 1: gasification of bagasse. *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 351-369.

GARCIA, L.; SALVADOR, M.L.; ARAUZO, J.; BILBAO, R. CO<sub>2</sub> as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperature using Ni/Al co-precipitated catalyst. *Fuel Processing Technology* 69(2) (2001) 157-174.

GAYUBO, A.G.; AGUAYO, A.T.; ATUTXA, A.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2610-2618.

GEORGE, A.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Development of a miniaturized technique for measuring the leachability of toxic trace elements from coal-biomass co-combustion ash residues. *Energy Fuels* 21(2) (2008) 728-734.

GIL, J.; CORELLA, J.; AZNAR, M.P.; CABALLERO, M.A. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 17(5) (1999) 389-403.

GÖNENÇ, Z.S. Coal pyrolysis in a fixed bed reactor. PhD Thesis. University of London, 1989.

GÖNENÇ, Z.S.; BARTLE, K.D.; GAINES, A.F.; KANDIYOTI, R. Effect of secondary reactions on molecular mass distributions of coal pyrolysis tars produced in a hot-rod reactor. *Erdol Erdgas Kohle* 2 (1990) 82-85.

GRIFFITHS, A.J.; SYRED, N.; FICK, W. A review of biomass and associated work at Cardiff relating to small scale heat and power systems. *IFRF Combustion Journal*, Article Number 200002 (2000), ISSN 1562-479X.

GROTKJÆR, T.; DAM-JOHANSEN, K.; JENSEN, A.D.; GLARBORG, P. An experimental study of biomass ignition. *Fuel* 82 (2003) 825-833.

GUERRERO, M.; RUIZ, M.P.; ALZUETA, M.U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 307-314.

HANAOKA, T.; INOUE, S.; UNO, S.; OGI, T.; MINOWA, T. Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass & Bioenergy* 28 (2005a) 69-76.

HANAOKA, T.; YOSHIDA, T.; FUJIMOTO, S.; KAMEI, K.; HARADA, M.; SUZUKI, Y.; *et al.* Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO<sub>2</sub> sorbent. *Biomass & Bioenergy* 28 (2005b) 63-8.

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 (2002) 417-425.

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

HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, W.; 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 (2004) 883-900.

HENRICH, E.; BÜRKLE, Z.I.; MEZA-RENKEN, Z.I.; RUMPEL, S. Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49 (1999) 221-241.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev.* 106(9) (2006) 4044-98.

HUANG, H.; BUEKENS, A. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans – proposal of a mechanistic scheme. *Science of the Total Environment* 193(2) (1996) 121-141.

ISO 540, Solid mineral fuels e determination of fusibility of ash e high temperature tube method, 1995.

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

KANNAN, M.P.; RICHARDS, G.N. Gasification of biomass chars in carbon dioxide: dependence of gasification rate on the indigenous metal content *Fuel* 69(6) (1990) 747-753.

KANDIYOTI, R.; HEROD, A.; BARTLE, K. *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids - Thermal characterization and Analysis*, 1st ed.; Elsevier: Oxford, 2006.

KHALIL, R.; VÁRHEGYI, G.; JÄSCHKE, S. GRØNLI, M.G.; HUSTAD, J. CO<sub>2</sub> gasification of biomass chars: a kinetic study. *Energy & Fuels* 23 (2009) 94-100.

KHAN, A.A.; AHO, M.; DE JONG, W.; VAINIKKA, P.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. Scale-up study on combustibility and emission formation with two biomass fuels (B quality wood and pepper plant residue) under BFB conditions. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 1311-1321.

KHAN, A.A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 21-50.

KILGROE, J.D. Control of dioxin, furan, and mercury emissions from municipal waste combustors. *Journal of Hazardous Materials* 47 (1996) 163-94.

KLASS, D.L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*, San Diego: Academic Press, 1998.

KOPPMANN, R.; VON CZAPIEWSKI, K.; REID, J.S. A review of biomass burning emissions, part I – gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2005) 10455-10516.

KUMAR, M.; GUPTA, R.C. Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide. *Fuel* 73(12) (1994) 1922-1925.

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 (2002) 195-203.

LAPPAS, A.A.; DIMITROPOULOS, V.; ANTONAKOU, E. ;  
VOUTETAKIS, S.S.; VASALOS, I.A. Biomass pyrolysis in a circulating  
fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel* 81(16)  
(2002) 2087-2095.

LAVRIC, E.D.; KONNOV, A.A.; DE RUYCK, J. Dioxin levels in wood  
combustion - a review. *Biomass & Bioenergy* 26(2) (2004) 115-145.

LAVRIC, E.D.; KONNOV, A.A.; DE RUYCK, J. Modeling the formation  
of precursors of dioxin during combustion of woody fuel volatiles. *Fuel*  
84(4) (2005) 323-334.

LEE, W.J.; LIAO, M.C.; TSAI, P.J.; HSIEH, L.T. Emission of polycyclic  
aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. *Atmospheric Envi-  
ronment* 36 (2002) 781-790.

LIM, J-Y.; CHATZAKIS, I.N.; MEGARITIS, A.; CAI, H-Y.; DUGWELL,  
D.R.; KANDIYOTI, R. Gasification and char combustion reactivities of  
Daw MIII coal in wire-mesh and "hot-rod" reactors. *Fuel* 76(13) (1997)  
1327-1335.

LINK, S.; ARVELAKIS, S.; HUPA, M.; YRJAS, P.; KÜLAOTS, I.;  
PAIST, A. Reactivity of the Biomass Chars Originating from Reed, Dou-  
glas Fir, and Pine. *Energy Fuels* 24 (2010) 6533-6539.

LI, C-Z.; TAN, L.L. Formation of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  precursors during the  
pyrolysis of coal and biomass. Part III. Further discussion on the formation  
of HCN and  $\text{NH}_3$  during pyrolysis. *Fuel* 79(15) (2000) 1899-1906.

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

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

LORA, E.S.; ANDRADE, R.V. Biomass as energy source in Brazil. *Re-  
newable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 777-788.

LU, H.; ZHU, L.; ZHU, N. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from  
straw burning and the influence of combustion parameters. *Atmospheric  
Environment* 43(2) (2009) 978-983.

- LUCAS, C.; SZEWCZYK, D.; BLASIAK, W.; MOCHIDA, S. High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 563-575.
- LV, P.M.; XIONG, Z.H.; CHANG, J.; WU, C.Z.; CHEN, Y.; ZHU, J.X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource Technology* 95(1) (2004) 95-101.
- MABEE, W.E.; GREGG, D.J.; SADDLER, J.N. Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. *Appl Biochem Biotechnol* 121-124 (2005) 765-78.
- MADHIYANON, T.; LAPIRATTANAKUN, A.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. A novel cyclonic fluidized-bed combustor (j-FBC): combustion and thermal efficiency, temperature distributions, combustion intensity, and emission of pollutants. *Combust Flame* 146 (2006) 232-45.
- MAGRINI, A.; ROSA, L.P.; SANTOS, M.A.; XAVIER, E.E. Monitoração de emissões de gases de efeito estufa em usinas termelétricas no Brasil – Fase de diagnóstico, 2001. Disponível em: <<http://www.ftp.mct.gov.br/clima/brasil/pdf/coppe.pdf>>. Acesso em: Nov, 2005.
- MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; YVON, J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: the main steps of mass loss. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1) (2007) 151-165.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 19-31.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E.; AL-TAWEEL, A.M.; HAMDULLAHPUR, F.; UGURSAL, V.I. Air gasification of rice husk in a dual distributor type fluidized bed gasifier. *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 315-332.
- MARQUEZ-MONTESINOS, F.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J.J. CO<sub>2</sub> and steam gasification of grapefruit skin char. *Fuel* 81(4) (2002) 423-429.
- MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M.; MAYORAL, C.; GALBAN, J. Poly-

cyclic aromatic hydrocarbon emissions from fluidized-bed combustion of coal. *Fuel* 74(12) (1995) 1762-1766.

MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M.; MURILLO, R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel* 75(13) (1996) 1533-1536.

MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science & Technology* 34(15) (2000) 3051-3057.

MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M.; GARCIA, T. Fluidized bed combustion (FBC) of fossil and nonfossil fuels. A comparative study. *Energy & Fuels* 14(2) (2000a) 275-281.

MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M.; GARCIA, T. Toxic organic emissions from coal combustion. *Fuel Processing Technology* 67 (2000b) 1-10.

MCHENRY, M.P. Review - Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 129 (2009) 1-7.

MCKAY, G. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal* 86 (2002) 343-368.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83 (2002a) 37-46.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 83 (2002b) 47-54.

MCDANIEL, J.E.; SHELNUT, C.A.; BERRY, T.E. Tampa Electric Company, Polk Power Station, IGCC project status. Gasification Technologies Conference. Gasification Technologies Council, Arlington, VA, USA, paper 3 (1998) 24 p.

MEIER, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials a review. *Bioresource Technology* 68 (1999) 71-77.

MEGARITIS, A.; MESSENBÖCK, R.C.; COLLOT, A.-G.; ZHUO, Y.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Internal consistency of coal gasifica-

- tion reactivities determined in bench-scale reactors - effect of pyrolysis conditions on char reactivities under high-pressure CO<sub>2</sub>. *Fuel* 77 (1998) 1411-1420.
- MESSENBÖCK, R.C.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. CO<sub>2</sub> and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars. *Fuel* 78 (1999a) 781-793.
- 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 Resources* 1 (2001) 83-90.
- 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 (1996) 125-138.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.Jr.; STEELE, P. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20 (2006) 848-889.
- MOILANEN, A. Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes. Ph.D. Thesis, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland, 2006.
- MUTHUMBI, W.; BOEVER, P.D.; PIETERS, J.G.; SICILIANO, S.; D'HOOGHE, W.; VESTRAETE, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Estrogenic Compounds in Experimental Flue Gas Streams. *Journal of Environmental Quality* 32 (2003) 417-422.
- NAROSLAWSKY, M.; OBERNBERGER, I. From waste to raw material - the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. *J Hazard Mater* 50 (1996) 157-68.
- NIELSEN, H.P.; FRANDSEN, F.J.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L.L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energy Combust Sci* 26 (2000) 283-98.
- NISBET, I.C.T.; LA GOY, P.K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16 (1992) 290-300.
- NUNES, S.M. Investigation of tar destruction reactions in a downdraft

gasifier using biomass and waste feedstock. PhD Thesis. University of London. 2007.

NUNES, S.M.; PATERSON, N.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Tar formation and destruction in a simulated downdraft, fixed-bed gasifier: reactor design and initial results. *Energy Fuels* 21(5) (2007) 3028-3035.

NUNES, S.M.; PATERSON, N.; HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Tar formation and destruction in a fixed-bed reactor simulating downdraft gasification: optimization of conditions. *Energy Fuels* 22(3) (2008) 1955-1964.

OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - state of the art for the end user, *Energy Fuels* 13(4) (1999) 914-921.

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

OBERNBERGER, I.; WIDMANN, W.; WURST, F.; WÖRGETTER, M., 1995. In: OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. *Biomass & Bioenergy* 14 (1998a) 33-56.

OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F.; KOHLBACH, W., 1995. In: OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: state of the art and future development. *Biomass & Bioenergy* 14 (1998b) 33-56.

OBERNBERGER, I., 1997. In: OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 973-982.

OBERNBERGER, I., 1997. In: PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. *Fuel* 85(4) (2006) 474-480.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 653-669.

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

O'BRIEN, R.J. Tar production in coal pyrolysis – the effect of catalysts, pressure and extraction. PhD Thesis. University of London, 1986.

OEHME, M.; MULLER, M.D. Levels and congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid residues from wood-fired boilers - influence of combustion conditions and fuel type, *Chemosphere* 30(8) (1995) 1527-1539.

OLLERO, P.; SERRERA, A.; ARJONA, R., ALCANTARILLA, S. The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue. *Biomass and Bioenergy* 24(2) (2003) 151-161.

PEMCHART, W.; KROUPRIANOV, V.I. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels. *Bioresource Technology* 92 (2004) 83-91.

PEDERSEN, A.J. Characterization and electro-dialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium. *Biomass Bioenergy* 25 (2003) 447-58.

PHILLIPS, S.D. Technoeconomic Analysis of a Lignocellulosic Biomass Indirect Gasification Process To Make Ethanol via Mixed Alcohols Synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 8887-8897.

PHOKAWAT, N.P. Sulphur and chlorine removal for biomass gasification process - Appendices. TU Delft, IDP NR 028-05, 2005.

PINDORIA, R.V. Thermochemical upgrading of biomass to gaseous and liquid fuels. PhD Thesis, University of London, 1997.

PINDORIA, R.V.; LIM, J.-Y.; HAWKES, J.E.; LAZARO, M.J.; HEROD, A.A.; KANDIYOTI, R. Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H<sub>2</sub> pressure and sample configuration. *Fuel* 76 (1997) 1013-1023.

PINDORIA, R.V.; MEGARITIS, A.; MESSENBÖCK, R.C.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Comparison of the pyrolysis and gasification of biomass - effect of reacting gas atmosphere and pressure on Eucalyptus wood. *Fuel* 77(11) (1998) 1247-1251.

PLETKA, R.; BROWN, R.C.; SMEENK, J. Indirectly heated biomass gasification using a latent heat ballast - Part 1: experimental evaluations. *Biomass & Bioenergy* 20(4) (2001a) 297-305.

PLETKA, R.; BROWN, R.C.; SMEENK, J. Indirectly heated biomass gasi-

fication using a latent heat ballast - Part 2: modeling. *Biomass & Bioenergy* 20(4) (2001b) 307-315.

PLOEG, J.E.G. Coal ash minerals compositions - their relevance for the design and operation of the Shell Coal Gasification. In: COLLOT, A-G. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology* 65 (2006) 191-212.

POPPE, D.; KOPPMANN, R.; RUDOLPH, J. Ozone formation in biomass burning plumes: influence of atmospheric dilution. *Geophys. Res. Lett.* 25(20) (1998) 3823-3826.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass & Bioenergy* 28 (2005) 375-383.

PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. *Fuel* 85(4) (2006) 474-480.

QI, A.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manage*, 48 (2007) 87-92.

QUASS, U.; FERMAN, M.W.; BROKER, G. Steps towards a European dioxin emission inventory. *Chemosphere* 40 (2000) 1125-1129.

RAPAGNÀ, S.; JAND, N.; KIENNEMANN, A.; FOSCOLO, P.U. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 19 (2000) 187-197.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Adsorption characteristics and pore development of biomass pyrolysis char. *Fuel* 77 (1998) 769-81.

REED, T.B. (editor) *et al.* A survey of biomass gasification. Prepared under Task no. 3356.20 for the Department of Energy, contract no. EG-77-C-01-4042. Solar Energy Research Institute, Golden, CO, 1979.

REIJNDERS, L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resources, Conservation and Recycling* 43 (2005) 313-336.

RHEMAT, A.; KHINKIS, M. In: KLASS, D.L., editor. *Energy from biomass and wastes*, XV. Chicago, IL: Institute of Gas Technology, 1991, 1111 p.

RICHAUD, R.; LACHAS, H., COLLOT, A.G.; MANNERINGS, A.G.; HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Trace mercury concentrations in coals and coal-derived material determined by atomic absorption spectrophotometry. *Fuel* 77 (1998) 359-368.

RICHAUD, R.; LACHAS, H., HEALEY, A.E.; REED, G.P.; HAINES, J.; MASON, P., HEROD, A.A.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. Trace element analysis of gasification plant samples by ICP-MS: validation by comparison of results from two laboratories. *Fuel* 79 (2000) 1077-1087.

ROBERTS, S.M.; TEAF, C.M.; BEAN, J.A. Hazardous waste incineration. Florida: CRC Press LLC, 1998.

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

SAMOLADA, M.C.; BALDAUF, W.; VASALOS, I.A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking, *Fuel* 77 (14) (1998) 1667-1675.

SCHULZ, H. Short history and present trends of FT synthesis. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 1-16.

SCHULZ, M.G.; JACOB, D.J.; WANG, Y.H. *et al.* On the origin of tropospheric ozone and NO<sub>x</sub> over the tropical South Pacific. *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 5829-5843.

SCHULTZ, E.L.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Reduction of nitric oxide with carbonaceous materials from peat. *Engenharia Térmica (Thermal Engineering)* 4(1) (2005) 24-29.

SCOTT, D.S.; MAJERSKI, P.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. A second look at fast pyrolysis of biomass - the RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 23-37.

SCOTT, S.A.; DAVIDSON, J.F.; DENNIS, J.S.; FENNELL, P.S.; HAYHURST, A.N. The rate of gasification by CO<sub>2</sub> of chars from waste. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2151-2159.

SCOTT, S.A.; DENNIS, J.S.; DAVIDSON, J.F.; HAYHURST, A.N. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. *Fuel* 85 (2006) 1248-1253.

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

SIMA-ELLA, E.; YUAN, G.; MAYS, T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. *Fuel* 84 (2005) 1920-1925.

SIMONEIT, B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental Science and Pollution Research* 6(3) (1999) 159-169.

SKODRAS, G.; PALLADAS, A.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Cleaner co-combustion of lignite-biomasswaste blends by utilising inhibiting compounds of toxic emissions. *Chemosphere* 67 (2007) S191-S197.

SØRENSEN, L.H.; FJELLERUP, J.; HENRIKSEN, U.; MOILANEN, A.; KURKELA, E.; WINTHER, E. An evaluation of char reactivity and ash properties in biomass gasification. *Fundamental Processes in Biomass Gasification*; ReaTech: Roskilde, Denmark, 2000, 87 p.

STANMORE, B.R. The formation of dioxins in combustion systems - a review. *Combustion Flame* 136 (2004) 398-427.

SUÁREZ, J.A.; LUENGO, C.A. Coffee husk briquettes: a new renewable energy source. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 25(10) (2003) 961-967.

SVOBODA, K.; POHOŘELÝ, M.; HARTMAN, M.; MARTINEC, J. Pre-treatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 629-635.

SYRED, N.; CLAYPOLE, T.C.; MACGREGOR, S., 1987. In: GRIFFITHS, A.J.; SYRED, N.; FICK, W. A review of biomass and associated work at Cardiff relating to small scale heat and power systems. *IFRF Combustion Journal*, Article Number 200002 (2000), ISSN 1562-479X.

TAN, L.L.; LI, C-Z. Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the

determined yields of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis. *Fuel* 79 (2000) 1883-1889.

TIAN, F.-J.; YU, J.-I.; MCKENZIE, L.J.; HAYASHI, J.-I.; CHIBA, T.; LI, C.-Z. Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam. *Fuel* 84 (2005) 371-376.

TEGGER, 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.

The Danish EPA – Guidelines for Air Emission Regulation n.1/2002: Limitation of Air Pollution from Installations, 2002.

TSAI, P.J.; SHIEH, H.Y.; HSIEH, L.T.; LEE, W.J. The fate of PAH in the carbon black manufacturing process. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 3495-3501.

U.S. EIA – Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2011 with projections to 2035. Disponível em: <[www.eia.gov/forecasts/aeo/](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/)>. Acesso em: Junho 2011.

U.S. EPA – Environmental Protection Agency. Emission factor documentation for AP-42 section 2.1, refuse combustion. Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, 1993.

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency. Technical development document for the final effluent limitations guidelines and standards for the meat and poultry products point source category. EPA-821-R-04-011, Washington, DC, 2004.

U.S. EPA - Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulation. Title 40, Part 60. December 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epacfr40/chapt-I.info>>. Acesso em: Maio 2006.

VAMVUKA, D. Gasification of coal. *Energy Exploration and Exploitation* 17(6) (1999) 515-581.

VAMVUKA, D.; ZAGRAFOS, D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel* 83 (2004) 2051-2057.

VAMVUKA, D.; KAROUKI, E.; SFAKIOTAKIS, S. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter. *Fuel* 90 (2011) 1120-1127.

VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R.E. Review - The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93(2) (2006) 223-241.

VAN PAASEN, S.V.B.; CIEPLIK, M.K.; PHOKAWAT, N.P. Gasification of Non-woody Biomass - Economic and Technical Perspectives of Chlorine and Sulphur Removal from Product Gas (Non-confidential version), ECN-C-06-032, 2006. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/e06032.pdf>>. Acesso em: Abril 2008.

VENDERBOSCH, R.H.; PRINS, W. Review: Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 4 (2010) 178-208.

VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte alternativa de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, SC, Brasil. 2007. 134 p.

VIRMOND, E.; FLORIANI, S.L.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSE, H.J. Co-combustion of wood chips with the biomass obtained from the physico-chemical treatment of slaughterhouse wastewater for steam generation A case study. In: *The 23rd International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphia, Pennsylvania, USA, March 30-April 2, 2008, 1177-1188.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C.A.; SOUZA, M.; MOREIRA, R. F.P.M.; JOSE, H.J. Combustion of apple juice wastes in a cyclone combustor for thermal energy generation (ES2009-

90152). *Journal of Energy Resources Technology* 132(4) (2010) 041401-041409.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C.A.; SOUZA, M.; MOREIRA, R. F.P.M.; JOSÉ, H.J. Organic solid waste originating from the meat processing industry as an alternative energy source. *Energy* 36 (2011) 3897-3906.

WANG, L.; WELLER, C.L.; JONES, D.D.; HANNA, M.A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 573-581.

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

WATANABE, N.; YAMAMOTO, O.; SAKAI, M.; FUKUYAMA, J. Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste. *Waste Management* 24 (2004) 623-632.

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

WERTHER, J. Gaseous emissions from waste combustion. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 604-613.

WHO - World Health Organization, International Program on Chemical Safety (IPCS), WHO Headquarters, 2005. Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEFs) of dioxins and dioxin-like compounds. WHO, Geneva, Switzerland.

XIE, Z.; FENG, J.; ZHAO, W.; XIE, K-C.; PRATT, K.C.; LI, C-Z. Formation of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals. *Fuel* 80 (2001) 2131-2138.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Convers. Manage.* 45(5) (2004) 651-671.

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

YIN, C.; ROSENDAHL, L.A.; KÆR, S.K. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Prog Energy Combust Sci* 34 (2008) 725-54.

ZABANIOTOU, A.A.; KANTARELIS, E.K.; THEODOROPOULOS, D.C. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3174-3181.

ZAINAL, Z.A.; RIFAU, A., QUADIR, G.A.; SEETHARAMU, K.N. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. *Biomass and Bioenergy* 23(4) (2002) 283-289.

ZOLIN, A.; JENSEN, A.; JENSEN, P.A.; FRANSEN, F.; DAM-JOHANSEN, K. The influence of inorganic materials on the thermal deactivation of fuel chars. *Energy Fuel* 15 (2001) 1110-1122.

ZYGARLICHE, C.J. Investigating the impacts of cofiring biomass with fossil fuels. In: Pronobis, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass & Bioenergy* 28 (2005) 375-383.