



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DO USO
DE LODO SANITÁRIO SECO COMO COMBUSTÍVEL EM
COMBUSTOR CICLÔNICO**

JONATHAN ALEXSANDER BORK

**FLORIANÓPOLIS
2011**



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

Jonathan Alexsander Bork

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DO USO
DE LODO SANITÁRIO SECO COMO COMBUSTÍVEL EM
COMBUSTOR CICLÔNICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José

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

Florianópolis

2011

AGRADECIMENTOS

O maior agradecimento é a Deus, pois Ele é o responsável pelo que sou, dons e fraquezas, é o suporte de minha vida e somente Ele sabe e pode guiar meus caminhos. A maior dádiva de Deus para mim são os meus pais para quem dedico especial agradecimento, pois sem os quais nada disto teria sido realizado. Mesmo com tantos obstáculos, aprendi com a experiência e carinho deles como superá-los.

Agradeço aos meus amigos, aqueles que verdadeiramente estão comigo e me apoiaram especialmente nos dias difíceis. O tempo que passei no LEMA foi de grande valor para mim, tempo no qual aprendi a aprender, compartilhar conhecimentos e estudar em busca do que ainda não sei e o principal, conhecer pessoas dentro do grupo que sempre pertencerão à minha vida.

À UFSC e ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos pela oportunidade de poder trabalhar em conjunto fazendo uso de sua estrutura e com o apoio de seus professores e funcionários.

Ao Professor Humberto Jorge José e à Professora Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela orientação e co-orientação, oportunidade e incentivo.

À Albrecht Equipamento Industriais Ltda pela parceria e apoio durante toda a realização do projeto. À Casan pelo fornecimento do material de estudo e apoio à pesquisa.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o mestrado.

RESUMO

A crescente demanda energética mundial associada à preocupação acerca de questões ambientais faz com que conceitos de geração de energia sejam revistos. A combustão do lodo sanitário com uso da energia gerada pode ser uma alternativa viável ao seu destino final. Neste trabalho, três tipos de lodo sanitário, o do tratamento aeróbio (LCAE), o do tratamento anaeróbio (LCAN) e lodo digerido (LSC), foram caracterizados físico-quimicamente com o objetivo de realizar um teste de queima em combustor ciclônico de uma planta piloto. A análise elementar indicou a presença de altos teores de nitrogênio, e a presença de teores de enxofre e cloretos. Na análise imediata se verificou que a amostra de lodo digerido apresentou teor de cinzas superior ao da amostra aeróbia, porém ambas apresentaram elevado teor de voláteis, e teor de carbono fixo superior ao normalmente encontrado para amostras de lodo sanitário. O poder calorífico inferior das amostras foi da ordem de $3.600 \text{ kcal.kg}^{-1}$ para LCAE, $3.300 \text{ kcal.kg}^{-1}$ para LCAN e $2.000 \text{ kcal.kg}^{-1}$ para LSC. A análise termogravimétrica mostrou que o lodo LSC é mais reativo e a decomposição de todos os lodos estudados é marcada por dois principais eventos ocorrendo quase que simultaneamente. A análise das cinzas de LCAE e LCAN indicou majoritária presença de óxidos de Al, Ca, Fe, P e Si e dentre os metais pesados, foi detectada a presença de Pb em concentrações abaixo do limite de quantificação e Ba em teores próximos a 0,15 %. A combustão dos dois lodos apresentou boa estabilidade térmica. Para ambos, as emissões de CO ficaram abaixo dos limites das legislações indicando uma boa condição de queima. As emissões de NO_x foram superiores aos limites legais de emissão, porém a aplicação da recirculação dos gases no teste com LCAE reduziu os valores pela metade. As emissões de SO_2 também foram acima dos limites, porém a etapa de lavagem dos gases removeu 86 % do SO_2 para o teste com LCAE e 67 % para o teste com LCAN.

Palavras-chave: Lodo sanitário. Combustor ciclônico. Emissões gasosas.

ABSTRACT

The growing world energy demand associated with concerns about environmental issues makes the concepts of energy generation to be reviewed. The combustion of sewage sludge with use of the energy generated can be a viable alternative to their final destination. In this paper, three types of sewage sludge, the aerobic treatment (LCAE), anaerobic treatment (LCAN) and digested sludge (LSC) were characterized physico-chemically in order to perform a burning test with each sample in a pilot plant with cyclone combustor. The elemental analysis indicated the presence of high levels of nitrogen and the presence of sulfur and chlorides. The immediate analysis has revealed that the digested sludge sample showed higher ash content than the aerobic sample, but both showed a high content of volatile and fixed carbon content higher than normally found for samples of sewage sludge. The calorific value of the samples was approximately $3.600 \text{ kcal.kg}^{-1}$ for LCAE, $3.300 \text{ kcal.kg}^{-1}$ for LCAN and $2.000 \text{ kcal.kg}^{-1}$ for LSC. The thermogravimetric analysis showed that the LSC sludge is more reactive and the decomposition of all sludges studied is marked by two major events occurring almost simultaneously. The analysis of the ash indicates the majority presence of oxides of Al, Ca, Fe, P and Si and among the heavy metals was detected the presence of Pb concentrations below the limit of quantification and Ba at levels close to 0,15 %. The combustion of the two sludges showed good thermal stability. For both, the CO were below the limits of the laws indicating a good firing condition. NO_x emissions were higher than the legal limits, but the application of exhaust gas recirculation in the test with LCAE the values were reduced by half. SO_2 emissions were also above the limits, but the washing of the gases removed 86 % of SO_2 for the test with LCAE and 67 % for the test with LCAN.

Keywords: Sewage sludge. Cyclonic combustor. Gaseous emissions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Projeção dos dados de consumo de energia primária por combustível até 2050 (OECD, 2008).	29
Figura 2. Oferta interna de energia elétrica por fonte (MME, 2010). ...	30
Figura 3. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, período de 2000/2008 (IBGE, 2008).	31
Figura 4. Desenho esquemático de um processo de lodo ativado em fluxo contínuo (Adaptado de Gray, 1989).....	32
Figura 5. Estrutura química de um cartucho de C18 <i>Octadecyl</i>	47
Figura 6. Diferentes rotas de processamento térmico de lodo sanitário (WERTHER e OGADA, 1999, modificado).	48
Figura 7. Esquema da recirculação de gases (LORA, 2002 <i>apud</i> TEIXEIRA, 2005).	58
Figura 8. Representação esquemática da oxidação por radicais livres (JENKIN e CLEMITSHAW, 2000).	60
Figura 9. Estrutura molecular do Benzo[a]pireno.	62
Figura 10. Estruturas moleculares de dioxinas, furanos e outros compostos aromáticos policlorados (CHAGGER <i>et al.</i> , 1998 modificado).	64
Figura 11. Formação de PCDDs e PCDFs policloradas (CHAGGER <i>et al.</i> , 1998, modificado).	66
Figura 12. Desenho esquemático da etapa de limpeza dos extratos orgânicos.	75
Figura 13. Esquema da planta piloto usada no teste de queima (VIRMOND, 2011, modificado).	76
Figura 14. Ilustração do combustor ciclônico.	77
Figura 15. Interface de controle do combustor ciclônico.	78
Figura 16. Análise imediata da amostra LCAE.....	83
Figura 17. Análise imediata da amostra LCAN.	84
Figura 18. Análise imediata da amostra LSC.	84
Figura 19. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	88

Figura 20. Análise termogravimétrica da amostra LCAN – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	89
Figura 21. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	89
Figura 22. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	91
Figura 23. Análise termogravimétrica da amostra LCAN – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	91
Figura 24. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: N ₂	92
Figura 25. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	93
Figura 26. Análise termogravimétrica da amostra LCAN – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	94
Figura 27. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	94
Figura 28. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	96
Figura 29. Análise termogravimétrica da amostra LCAN – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	96
Figura 30. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ ; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.	97
Figura 31. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LCAE.	99
Figura 32. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LCAN.	100

Figura 33. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LSC.....	100
Figura 34. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LCAE.....	102
Figura 35. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LKAN.	102
Figura 36. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LSC.....	103
Figura 37. Cromatograma da análise do extrato orgânico de LCAE...	105
Figura 38. Cromatograma da análise do extrato orgânico de LKAN. .	106
Figura 39. Relatório gráfico de temperaturas do combustor durante o teste de combustão de LCAE e LKAN. (a) temperatura na torre de cinzas; (b) temperatura de saída do combustor; (c) temperatura de entrada do combustor; (d) temperatura de saída da torre de cinzas.....	110
Figura 40. Concentrações de CO ₂ e O ₂ nos gases de combustão de LCAE e LKAN.....	112
Figura 41. Gráfico das emissões de SO ₂ e NO _x medidas em P2, média, valor máximo e mínimo nas condições estáveis de queima. ...	113
Figura 42. Concentração de NO _x nos gases de combustão de LCAE e LKAN.	114
Figura 43. Emissões de SO ₂ medidas em P2 e P3 a O _{2ref} = 7 % – efeito da etapa de lavagem dos gases.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do lodo sanitário segundo a literatura.....	40
Tabela 2. Composição de amostras de cinzas de lodo sanitário encontradas na literatura.....	45
Tabela 3. Listagem e coeficiente de equivalência ao BaP para os 16 potenciais agentes carcinogênicos listados pela U.S. EPA (VIRMOND, 2007).....	63
Tabela 4. Fatores de toxicidade equivalente (TEQ) para dioxinas e furanos segundo Resolução CONAMA 316/02.	67
Tabela 5. Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas segundo normas vigentes. Valores corrigidos para $O_{2ref} = 7\%$	69
Tabela 6. Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras de lodo sanitário.	72
Tabela 7. Resultados das análises das biomassas.	81
Tabela 8. Resultados das análises das biomassas em base seca e livre de cinzas.....	82
Tabela 9. Resultado da análise imediata das amostras em analisador termogravimétrico e por forno mufla.	85
Tabela 10. Poder calorífico das amostras de lodo sanitário.	87
Tabela 11. Picos de DTA na análise das amostras em nitrogênio.....	90
Tabela 12. Picos de DTG na análise das amostras em nitrogênio.....	93
Tabela 13. Picos de DTA na análise das amostras em ar.	95
Tabela 14. Temperaturas de ignição e picos de DTG na análise das amostras em ar.....	98
Tabela 15. Composição das cinzas de LCAE e LCAN.	104
Tabela 16. Compostos orgânicos extraídos identificados – análise qualitativa.	107
Tabela 17. Condições de operação do combustor piloto aplicadas ao teste de combustão de LCAE e LCAN.....	109
Tabela 18. Emissões medidas no teste de combustão no ponto P3 comparada aos limites estabelecidos pelas legislações.	116
Tabela 19. Teor de material incombusto analisado nas amostras de cinzas coletadas.....	117

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

17.BImSchV	<i>Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes</i>
A	Equivalente calorimétrico da água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AQS	<i>Air Quality Standards</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
B/A _(+P)	Índice de Fusibilidade das Cinzas
BaP	Benzo[a]pireno
BFR	Retardante de Chama Bromado
BPC	Bifenila policlorada
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CF	Teor de Carbono Fixo
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
C_M	Concentração do poluente determinada na amostra
$C_{O_{2ref}}$	Concentração do poluente corrigida
COV	Composto Orgânico Volátil
C_p	Calor específico
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
Δm	Variação de massa
ΔT	Variação de temperatura
DTA	Análise Térmica Diferencial

DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
ER	Erro relativo
EFS	Extração de Fase Sólida
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HRGC- HRMS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas de Alta Resolução
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFK	<i>Institute of Combustion and Power Plant Technology, Stuttgart University</i>
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
LCAE	Lodo Sanitário Casan Aeróbio
LCAN	Lodo Sanitário Casan Anaeróbio
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LSC	Lodo Sanitário Copasa Anaeróbio
l.u.c.	Base livre de umidade e cinzas
m	Massa
$m_{ar_{min}}$	Razão mássica mínima de ar/combustível teórica
MME	Ministério de Minas e Energia
MP	Material Particulado
MV	Teor de Matéria Volátil
O_{2ref}	Teor de Oxigênio de Referência
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OCP	Pesticida organoclorado
O_R	Porcentagem de oxigênio de referência
O_M	Porcentagem de oxigênio medido durante a amostragem
PC	Poder calorífico

PCI	Poder calorífico inferior
PCDD	Dibenzo-p-dioxina policlorada
PCDF	Dibenzofurano policlorado
PCS	Poder calorífico superior
POP	Poluente Orgânico Persistente
PVC	Policloreto de Vinila
Q	Quantidade de calor
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná
SM	Serragem de Madeira
T	Temperatura
TCDD	Tetracloro-dibenzo-p-dioxina
TEQ	Fator de Equivalência de Toxicidade
TG	Perda de Massa
TGA	Análise Termogravimétrica
u	Teor de umidade
U.S. EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
$V_{ar_{min}}$	Razão volumétrica mínima de ar/combustível teórica
w	Massa de água gerada na combustão
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 LODO SANITÁRIO: DADOS E PROBLEMAS AMBIENTAIS	29
3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS E A GERAÇÃO DE LODOS	32
3.2.1 Sistemas Aeróbios	32
3.2.1.1 Lodos Ativados	32
3.2.1.2 Lodos Ativados com Aeração Prolongada	33
3.2.1.3 Lagoas Aeradas Agitadas	33
3.2.1.4 Filtros Biológicos	33
3.2.2 Sistemas Anaeróbios	34
3.2.2.1 Lagoas anaeróbias	34
3.2.2.2 Digestores de lodo	34
3.2.2.3 Reator anaeróbio de contato	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO	35
3.3.1 Análise Elementar	35
3.3.2 Análise Imediata	36
3.3.3 Poder Calorífico	38
3.3.3.1 Métodos matemáticos	38
3.3.3.2 Método experimental	39
3.3.4 Análise Termogravimétrica	41
3.3.5 Análise de Cloro	42
3.3.6 Constituintes Inorgânicos	42
3.3.6.1 Fusibilidade das cinzas	43
3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES ORGÂNICAS PRESENTES NO LODO SANITÁRIO	45

3.4.1 Metodologia para Extração dos Constituintes Orgânicos das Amostras	46
3.4.2 Metodologia de Extração em Fase Sólida (EFS)	47
3.5 TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO TÉRMICO DO LODO SANITÁRIO	48
3.5.1 Pirólise	49
3.5.2 Gaseificação	50
3.5.3 Combustão	52
3.6 EMISSÕES GERADAS PELA COMBUSTÃO DE LODO SANITÁRIO	53
3.6.1 Monóxido de Carbono	53
3.6.2 Compostos de Enxofre	54
3.6.3 Óxidos de Nitrogênio NO_x	55
3.6.3.1 NO _x térmico	56
3.6.3.2 NO _x imediato (<i>prompt</i>)	57
3.6.3.3 NO _x do combustível	57
3.6.4 Compostos Clorados	58
3.6.5 Compostos Orgânicos Voláteis	59
3.6.6 Poluentes Orgânicos Persistentes	60
3.6.6.1 HPAs	61
3.6.6.2 Dioxinas e furanos.....	63
3.6.7 Material Particulado	68
3.6.8 Legislação Ambiental	68
4 MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	71
4.1.1 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico	71
4.1.2 Análise Termogravimétrica	73
4.1.3 Caracterização das Cinzas	73
4.1.4 Extração Orgânica	74
4.2 TESTE DE COMBUSTÃO	75
4.2.1 Parâmetros do Combustor	77
4.2.2 Coleta e Análise dos Gases de Combustão	79
4.2.3 Análise de Material Incombusto	79

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	81
5.1.1 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico	81
5.1.2 Análise Termogravimétrica	88
5.1.3 Caracterização das Cinzas.....	104
5.1.4 Extração Orgânica.....	105
5.2 TESTE DE COMBUSTÃO	108
5.2.1 Parâmetros do Combustor.....	108
5.2.2 Coleta e Análise dos Gases de Combustão.....	111
5.2.2.1 Emissões medidas.....	111
5.2.3 Análise de Material Incombusto.....	117
6 CONCLUSÕES	119
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS	125
APÊNDICES.....	139
APÊNDICE A – TABELAS DE DADOS DE AMOSTRAGEM DE GASES.....	139

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial associada à preocupação acerca de questões ambientais faz com que as formas de gerar energia e os combustíveis utilizados devam ser revistos. A projeção da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) para os próximos anos indica que o uso de combustíveis fósseis como carvão mineral e derivados de petróleo entrará em declínio. O uso de diferentes biomassas como fonte alternativa de energia tem despertado cada vez mais o interesse por parte do setor energético mundial.

Dados do Balanço Energético Nacional referentes ao ano de 2010 apontam que a oferta interna para geração de energia elétrica no Brasil continua sendo majoritariamente a hidráulica (76,9 %), a biomassa é responsável por 5,4 % do total, derivados do petróleo respondem por 2,9 % e o carvão mineral por 1,3 %.

Paralelamente a isto, tem-se a problemática do destino final para o lodo gerado pelas estações de tratamento de efluentes. Com os investimentos realizados na área de saneamento urbano, a coleta e o tratamento do esgoto tendem a um expressivo aumento nos próximos anos. Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apontam que houve um aumento de 3 % no número de municípios com rede coletora de esgotos no Brasil entre o período de 2000 a 2008. Além disto, muitos sistemas de tratamento existentes foram ampliados, atingindo maiores níveis de captação.

Dentre os diversos processos de eliminação de resíduos sólidos, a combustão com aproveitamento energético pode ser uma alternativa para o lodo sanitário. O estudo para aplicação deste material como combustível alternativo poderá auxiliar na geração energética e por consequência, minimizará o passivo ambiental deixado por este resíduo.

Os primeiros estudos acerca da viabilidade do uso de um novo combustível são feitos por meio da análise de suas propriedades físico-químicas. A análise elementar apresenta os teores de C, H, N, S e O presentes na amostra. É altamente recomendável a quantificação do teor de Cl presente no resíduo, pois a presença deste elemento, comum em biomassas e resíduos pode causar sérios problemas relacionados a emissões e a corrosão dos equipamentos.

A análise imediata apresenta os teores de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. Lodos sanitários, especialmente os

provenientes de processos de tratamento anaeróbio, são materiais com elevados teores de cinzas (50 % em média).

A análise do poder calorífico indica uma estimativa do rendimento energético a ser esperado pela combustão do material. No caso dos lodos, o poder calorífico inferior (PCI) médio encontrado é de cerca de $2.300 \text{ kcal.kg}^{-1}$, sendo inferior ao encontrado para a serragem de madeira, comumente usada como biomassa padrão, apresentando um PCI de cerca de $3.900 \text{ kcal.kg}^{-1}$.

O conhecimento dos constituintes presentes nas cinzas e de suas propriedades indicará a melhor alternativa quanto a sua aplicação final. Dependendo de sua composição, esta poderá ser aplicada na fertilização de solos. Estudos recentes indicam que as cinzas podem ser aplicadas no uso de argamassas e tijolos, visto que certos componentes presentes nas cinzas do lodo sanitário podem beneficiar as propriedades estruturais destes materiais. Outro fator a ser considerado em relação à composição é o comportamento das cinzas nas condições de queima. Dependendo dos elementos presentes, as cinzas podem fundir formando escória no interior de um combustor, causando paradas não programadas no processo de combustão.

Outra técnica útil para a caracterização de um resíduo é a extração orgânica deste. Esta permite o conhecimento do tipo dos componentes presentes nos resíduos permitindo a identificação de poluentes provenientes da atividade humana de determinada região. Normalmente nesta análise se evidencia que o lodo sanitário não pode ser disposto sem tratamento prévio diretamente no meio ambiente.

Conhecidas as propriedades do novo combustível, é necessário avaliar o impacto das emissões geradas pela combustão deste. Deve ser feito o monitoramento de poluentes como CO , NO_x , SO_2 , C_xH_y , HCl , BTEX , HPAs e PCDDs/Fs para comparação dos valores medidos com as normas regulamentadoras vigentes, servindo como avaliação do risco potencial do uso do novo combustível.

A metodologia de amostragem e análise de gases como CO , NO_x , SO_2 e C_xH_y pode ser feita por meio de instrumentos específicos para análise de gases em amostragens pontuais. Estes instrumentos são compostos por um arranjo de sensores calibráveis que tornam o trabalho de análise de emissões prático e com resultados seguros.

A motivação principal deste trabalho é a caracterização de diferentes amostras de lodo sanitário e o uso destas como fonte energética, monitorando as emissões gasosas e observando a estabilidade térmica durante um teste de combustão realizado em planta piloto com um combustor ciclônico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi caracterizar três tipos de lodo sanitário gerados em diferentes processos de tratamento de efluentes e avaliar o seu potencial de utilização como combustível em um combustor ciclônico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente as amostras de lodo sanitário provenientes dos processos de tratamento: lodo aeróbio; lodo anaeróbio; lodo digerido.
- Identificar os compostos orgânicos presentes nas amostras secas de lodo sanitário aeróbio e anaeróbio;
- Realizar testes de queima de duas amostras de lodo sanitário;
- Avaliar a necessidade de tratamento dos gases de combustão pelas emissões de NO_x , SO_2 , CO , C_xH_y , e CO_2 geradas na combustão de lodo sanitário puro comparando os valores das emissões com os limites das legislações vigentes;
- Caracterizar as cinzas formadas no processo de combustão dos resíduos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LODO SANITÁRIO: DADOS E PROBLEMAS AMBIENTAIS

O consumo global de energia primária, segundo estimativas da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), é previsto para aumentar de $1,10 \times 10^{11}$ Gcal registrados em 2005, para $1,70 \times 10^{11}$ Gcal em 2030 e $2,07 \times 10^{11}$ Gcal em 2050, o que representa um aumento médio anual de 1,8 % em 2005 - 2030 e 1 % em 2030 - 2050. O consumo de energia cresceu 1,7 % ao ano desde 1980. Os combustíveis fósseis continuarão a dominar o grupo dos combustíveis primários, pois o petróleo, gás e o carvão são responsáveis por 86 % do aumento previsto no consumo total de energia entre 2005 e 2030. A quota conjunta dos combustíveis fósseis no consumo total de energia primária permanecerá essencialmente constante entre 2005 e 2030, situando-se em cerca de 85 %, e depois caindo para 80 % em 2050 (OECD, 2008).

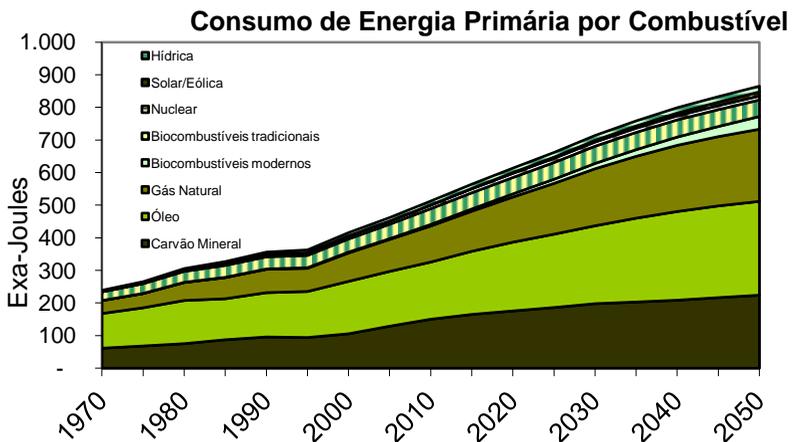


Figura 1. Projeção dos dados de consumo de energia primária por combustível até 2050 (OECD, 2008).

A Figura 2 apresenta o gráfico da oferta interna de energia elétrica por fonte de acordo com o Balanço Energético Nacional de 2010 (ano base 2009) (MME, 2010):

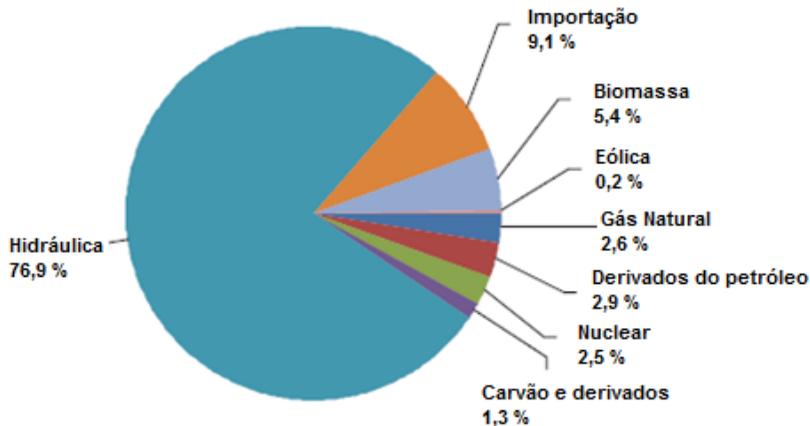


Figura 2. Oferta interna de energia elétrica por fonte (MME, 2010).

Ainda é dominante a presença da geração elétrica por usinas hidrelétricas, porém a biomassa, com 5,4 % do total, vem ganhando cada vez mais espaço no setor (MME, 2010).

Do ponto de vista energético, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Atualmente, a biomassa vem sendo cada vez mais utilizada na geração de eletricidade, principalmente em sistemas de co-geração e no suprimento de eletricidade para demandas isoladas da rede elétrica (ANEEL, 2011).

O lodo gerado em estações de tratamento de esgotos urbanos é essencialmente orgânico, embora quantidades mensuráveis de metais, minerais e outros compostos estejam presentes. A gestão do lodo é uma das grandes questões a serem resolvidas pelas novas tecnologias alternativas, uma vez que a geração per capita anual de lodo é de cerca de 26 kg em peso seco (BORRELY *et al.*, 1998).

A resolução 316/2002 do CONAMA (CONAMA, 2002) estabelece que resíduos são materiais inservíveis ou não passíveis de aproveitamento econômico, resultantes de atividades de origem industrial, urbana, serviços de saúde, agrícola e comercial dentre os quais se incluem aqueles provenientes de portos, aeroportos e fronteiras, e outras, além dos contaminados por agrotóxicos.

Os lodos de esgoto enquadram-se, de acordo com a norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004), como sendo Classe II, não inertes. Porém, caso o esgoto receba efluentes industriais este pode passar a ter características de Classe I, necessitando de aterros especiais.

Atualmente, a produção de lodo no Brasil está estimada entre 150 mil e 220 mil toneladas por ano. Devido aos baixos índices de coleta e tratamento de esgoto ainda existentes no país e à pressão da sociedade por melhores condições ambientais, há uma potencial tendência de ocorrer um incremento substancial na quantidade de lodo a ser disposto nos próximos anos (DA SILVA *et al.*, 2008).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2008 indica que 55,2% dos municípios brasileiros tinham serviço de esgotamento sanitário por rede coletora, três pontos percentuais acima do índice verificado em 2000 (52,2%) (IBGE, 2008).

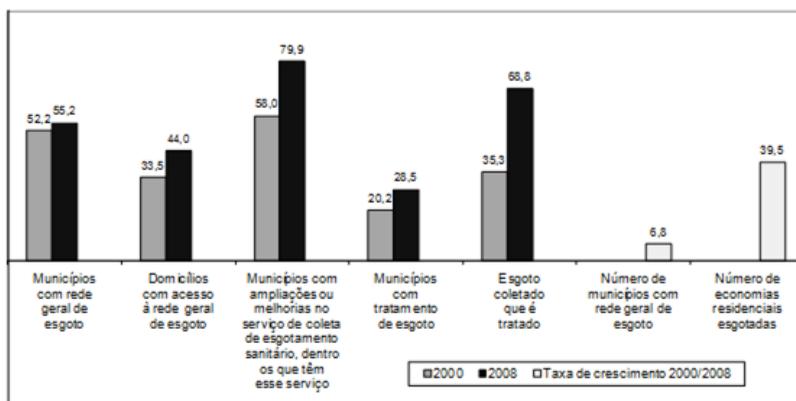


Figura 3. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, período de 2000/2008 (IBGE, 2008).

O lodo sanitário pode ser eliminado de diferentes formas. Os procedimentos mais comuns são: (1) incineração, (2) deposição em aterros e (3) aplicação na agricultura. A última forma tem o benefício do alto teor de matéria orgânica (40-80%) e o conteúdo em nutrientes para as plantas. A aplicação do lodo sanitário como fertilizante na agricultura vem sendo realizada desde o final dos anos 80, quando os regulamentos internacionais proibiram o despejo do lodo nos oceanos. Isto representa um método econômico, porém ambientalmente duvidoso, para as altas

quantidades de lodo geradas pelas estações de tratamento de efluentes. Contudo, muitos países regulam este uso devido ao lodo conter uma variedade de metais pesados e poluentes orgânicos (PÉREZ, GUILLAMÓN e BARCELÓ, 2001).

3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS E A GERAÇÃO DE LODOS

3.2.1 Sistemas Aeróbios

A seguir estão descritos alguns tipos de sistemas aeróbios de tratamento de efluentes.

3.2.1.1 Lodos Ativados

Um sistema de tratamento de efluentes domésticos e industriais amplamente difundido é o de lodos ativados. O processo baseia-se em uma densa população microbiana em suspensão com as águas residuais em condições aeróbias. Com o alimento e oxigênio ilimitados, podem ser alcançadas taxas extremamente elevadas de crescimento microbiano e de respiração, resultando na utilização da matéria orgânica presente, formando produtos finais oxidados (CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ou sendo usada para a biossíntese de novos microrganismos (GREY, 1989).

O processo de lodos ativados consiste em duas fases, aeração e de decantação de lodo. Na primeira fase, as águas residuais são recebidas no tanque de aeração contendo uma população microbiana mista e o ar é acrescentado, seja pela agitação da superfície ou através de difusores com ar comprimido (GREY, 1989).

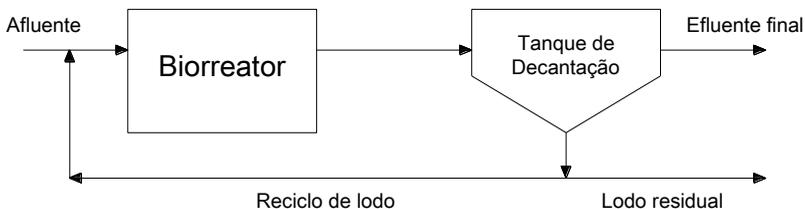


Figura 4. Desenho esquemático de um processo de lodo ativado em fluxo contínuo (Adaptado de Gray, 1989).

3.2.1.2 Lodos Ativados com Aeração Prolongada

Uma variante ao processo utilizando lodos ativados consiste no uso de aeração prolongada. Esse processo de tratamento é também definido como um processo de oxidação total e se constitui numa modificação do processo de lodos ativados. A idéia básica do processo de Aeração Prolongada é a de reduzir, o máximo possível, o excesso de lodo ativado produzido. Essa redução da concentração de lodo é conseguida pelo simples aumento do tempo de aeração, ou seja, pelo aumento do tempo de residência no reator. Dessa forma, o excesso de lodo é consumido por respiração endógena. Se operada de forma adequada, a planta de tratamento de despejos por Aeração Prolongada não produz efeitos deletérios ao meio ambiente (odor) podendo, portanto, ser instalada em locais de grande concentração populacional (SOARES, 2007).

3.2.1.3 Lagoas Aeradas Agitadas

Outro sistema que emprega biomassa em suspensão é o das lagoas, que podem ser conceituadas como tanques agitados que operam com biomassa em suspensão. A não disponibilidade de recirculação da biomassa, tal como ocorre no processo de lodos ativados, resulta em concentrações muito menores de sólidos em suspensão e, conseqüentemente, volumes muito grandes são necessários para promover adequados níveis de remoção de matéria orgânica (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

3.2.1.4 Filtros Biológicos

Os filtros biológicos são reatores com biomassa aderente ao suporte, sobre o qual percola o efluente a ser tratado. A aeração se faz, em geral, por tiragem natural ou, mais raramente, por ventilação forçada. Os poluentes presentes nas porções de líquido em escoamento se difundem até a superfície e para o interior dos biofilmes, o mesmo ocorrendo com o oxigênio. O CO₂ produzido no processo de biodegradação faz o percurso inverso. Neste tipo de sistema se pode conseguir uma eficiência na remoção de DBO de até 85 % (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

3.2.2 Sistemas Anaeróbios

A seguir estão descritos alguns tipos de sistemas anaeróbios de tratamento de efluentes.

3.2.2.1 Lagoas anaeróbias

As lagoas anaeróbias são reatores sem agitação mecânica e abertos para a atmosfera. A grande maioria das lagoas anaeróbias é de fluxo horizontal e alimentada em um único ponto, promovendo a sedimentação e digestão dos sólidos sedimentáveis provenientes das águas residuárias a serem tratadas. Devido a estas características, as lagoas anaeróbias possuem grandes volumes mortos, o que pode ser agravado pela má operação do sistema e acúmulo excessivo de lodo no seu interior. A condição de anaerobiose é garantida por alguns fatores, como: a profundidade da lagoa, a alta concentração de matéria orgânica presente na água residuária e a formação e manutenção de uma camada de espuma no seu topo. A eficiência na remoção de DBO está entre 50 a 60 % em temperaturas acima de 25 °C (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

3.2.2.2 Digestores de lodo

Os digestores de lodo são reatores de mistura contínua ou intermitente, sendo o grau de homogeneidade dependente de alguns fatores como concentração da suspensão, frequência da agitação e tipo de agitador. Sua designação vem dos primeiros usos, que foi a estabilização dos lodos concentrados produzidos nas estações de tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais. No entanto, este tipo de reator foi aplicado ao tratamento de águas residuárias de alta concentração de matéria orgânica e de materiais com elevada concentração de sólidos em suspensão, tais como resíduos agrícolas e lodo de esgoto, os quais os benefícios da homogeneização tornam-se importantes para aumentar a eficiência de degradação destes materiais. A eficiência na remoção de DBO está entre 45 a 50 % em temperaturas acima de 25 °C (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

3.2.2.3 Reator anaeróbio de contato

Com o intuito de fazer com que o tempo de retenção hidráulica se torne independente do tempo de retenção celular, aplicou-se o conceito desenvolvido para o processo aeróbio de lodos ativados ao digestor de

lodos, ou seja, após a decomposição anaeróbia da matéria orgânica no reator homogeneizado, este material segue para um decantador secundário, separando a fase líquida dos sólidos em suspensão, que por sua vez retornam ao digestor. A razão entre a quantidade de lodo existente no sistema e a quantidade de lodo descartada irá controlar o tempo de retenção celular no interior do reator. A eficiência na remoção de DBO está entre 75 a 90 %.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO LODO SANITÁRIO

Para a utilização de resíduos como fonte alternativa de energia, o conhecimento de suas propriedades e características químicas é essencial, de modo a permitir o projeto do sistema de combustão, bem como de todos os processos necessários para a limpeza dos gases de exaustão e destinação final dos resíduos sólidos. A seguir, serão detalhadas as análises de caracterização de resíduos, visando o seu aproveitamento como fonte alternativa de energia.

3.3.1 Análise Elementar

A análise elementar de um resíduo sólido é um parâmetro importante para o balanço de massa e de energia nos processos de conversão termoquímica. Inclui a determinação dos teores de C, H, N, S e O.

As diretrizes para análise elementar de amostras de carvão mineral estão descritas na norma ASTM D 3176 (ASTM, 1989) e mais especificamente para a determinação instrumental é usada a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). Para madeira e derivados, como também para resíduos sólidos urbanos (RSU), as diretrizes estão descritas na norma ASTM E 870 (ASTM, 1982).

Os equipamentos de análise elementar determinam as concentrações de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre contidos em materiais orgânicos homogêneos. A massa nominal da amostra utilizada para a determinação da composição elementar é de 2-10 miligramas, sendo a análise destrutiva (JOSÉ e BORK, 2011).

Há três fases durante um ciclo de análise:

- purga: a amostra contida em uma cápsula, de estanho ou gel, é colocada em um autoamostrador, isolado de qualquer contaminação de gases atmosféricos;

- combustão: durante a fase de combustão, a amostra é inserida automaticamente em um forno a 1100 ° C, e oxigênio é injetado para a combustão rápida e completa. Os produtos da combustão passam por um forno secundário (pós-combustão a 850 °C) para uma oxidação complementar, redução e remoção de partículas;

- análise. Na fase de análise, os gases de combustão passam do forno, através de uma válvula de separação aquecida, para o detector de infravermelho para análise de H₂O. Depois que a umidade é removida em coluna contendo perclorato de magnésio, os gases de combustão passam através do detector de CO₂ (infravermelho) para a medição de carbono e do detector de SO₂ (infravermelho) para a medição de enxofre. Do detector de CO₂ os gases de combustão passam por tubos contendo hidróxido de sódio e perclorato de magnésio para remoção do CO₂ e H₂O, após o qual o nitrogênio é medido por um detector de condutividade térmica (NO_x é determinado como nitrogênio total).

Para determinação do oxigênio, a amostra é pirolisada num forno a 1300 °C, e o oxigênio liberado reage em um ambiente rico em carbono (*Graphite pad, Carbon Black*) para formar CO. O CO removido é convertido a CO₂ em um reator a 600 °C, o qual é determinado por um detector de infravermelho, calculando o resultado como oxigênio (LECO CORPORATION, 2010 *apud* JOSÉ e BORK, 2011).

O resultado final é apresentado como porcentagem da massa ou em partes por milhão, conforme determinado pelo operador. Os resultados podem ser calculados numa base definida pelo usuário, incluindo base seca (LECO CORPORATION, 2010 *apud* JOSÉ e BORK, 2011).

3.3.2 Análise Imediata

A análise imediata consiste na determinação da umidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo (por diferença) através de métodos normalizados:

- A umidade total (u), segundo a norma técnica NBR 8293 (ABNT, 1983), é determinada pela diferença do material seco em estufa a 105 °C, durante uma hora, evitando-se a presença de ar (JOSÉ e BORK, 2011);

- A cinza, que é o resíduo inorgânico remanescente, pode ser determinada pela norma ABNT NBR 8289 (ABNT, 1983), que

recomenda a combustão da amostra em forno mufla, com atmosfera oxidante, a 815 °C (550 °C para biomassa), até a combustão completa. A massa do resíduo remanescente após a queima é medida e o teor de cinza calculado (JOSÉ e BORK, 2011);

- Matéria volátil (MV) é todo o produto, excetuando a umidade, despreendido por um material, como gás, hidrocarbonetos e água de constituição, em proporções variadas. No processo de combustão, o teor de matérias voláteis, junto com parâmetros como cinza, carbono fixo e poder calorífico são importantes na sua eficiência. Materiais com alto teor de voláteis tendem a queimar mais rapidamente que os de baixo teor de voláteis. A metodologia descrita na ABNT NBR 8290 (ABNT, 1983) baseia-se na determinação dos destilados voláteis desprendidos dos combustíveis sólidos durante o aquecimento em forno elétrico (vertical ou horizontal) a 950 °C na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa, temperatura e tempo (7 minutos) (JOSÉ e BORK, 2011);

- Carbono fixo (CF) representa, basicamente, a concentração de carbono, apesar de conter também outros elementos como enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. É um importante parâmetro utilizado para todos os cálculos de balanço energético e na caracterização de combustíveis sólidos. Os teores de carbono fixo, expressos em percentuais, são valores calculados. A norma ABNT NBR 8299 (ABNT, 1983) recomenda o cálculo do teor de carbono fixo a partir de teores de cinzas, matéria volátil e umidade, conforme a equação (JOSÉ e BORK, 2011):

$$CF = 100 - (u + \text{cinzas} + MV) \quad (3.01)$$

sendo:

CF = Teor de carbono fixo [%];

u = Teor de umidade [%];

MV = Teor de matéria volátil [%].

Os resultados obtidos da análise em base úmida (b.u.) podem ser expressos em base seca (b.s.):

$$\text{base seca} = \frac{\text{base úmida} \times 100}{100 - u} \quad (3.02)$$

Sendo u a umidade da amostra em %.

A análise imediata também pode ser determinada pela norma ASTM E 1131 (ASTM, 2003), a qual se baseia na análise termogravimétrica da amostra. As condições de operação são previstas em outras normas para determinados materiais. Por este método é possível identificar exatamente a quantidade de carbono fixo e o material restante é o teor de cinzas (JOSÉ e BORK, 2011).

3.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico dos materiais, sólido, líquido ou gás, pode ser determinado experimentalmente por uma bomba calorimétrica ou calculados a partir de suas composições ou algumas propriedades usando um modelo matemático (THIPKHUNTHOD *et al.*, 2005).

3.3.3.1 Métodos matemáticos

Os modelos matemáticos usados para a estimação do poder calorífico das amostras levam em conta a análise imediata ou elementar destas. Um modelo amplamente difundido é o proposto por Dulong. Este modelo baseia-se na soma dos calores desprendidos pela combustão dos elementos que o integram o material, sendo este o poder calorífico superior da amostra (PCS). Esta correlação é derivada das propriedades do carvão mineral e tem uma precisão de $\pm 1,5\%$ para baixos teores de oxigênio na amostra sendo que para altos teores o desvio passa a ser de $5 - 7\%$ (CHANNIWALA e PARIKH, 2002). O poder calorífico inferior (PCI) é obtido pela diferença do PCS com a energia retida pela água na forma de vapor, formada pela combustão do hidrogênio e a umidade presente na amostra.

$$PCS = 8.100. C + 34.400. \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2.500. S \quad (3.03)$$

$$PCI = 8.100. C + 34.400. \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2.500. S - 580. w \quad (3.04)$$

$$w = 9. H + u \quad (3.05)$$

sendo:

PCS = Poder Calorífico Superior [kcal.kg⁻¹];

PCI = Poder Calorífico Inferior [kcal.kg⁻¹];

C = Fração mássica de carbono na amostra;
 H = Fração mássica de hidrogênio na amostra;
 O = Fração mássica de oxigênio na amostra;
 S = Fração mássica de enxofre na amostra;
 u = Fração de umidade;
 w = Água de combustão.

Dentre vários modelos desenvolvidos, o modelo proposto por Thipkhunthod *et al.*, (2005) calcula o PCS de um combustível com base na análise imediata deste:

$$PCS = 42,53(MV + CF) - 12,05 \cdot u - 686,81 \quad (3.06)$$

Esta correlação foi obtida com base na regressão dos dados de PCS de várias amostras de lodo sanitário com um teor alto de cinzas (~ 45 %).

3.3.3.2 Método experimental

Para resíduos derivados de madeira e resíduos sólidos urbanos (RSU) utiliza-se a norma a ASTM E 711 (ASTM, 1983).

Para a determinação experimental do poder calorífico de combustíveis líquidos e sólidos usam-se bombas calorimétricas. A bomba calorimétrica é um dispositivo constituído de um recipiente fechado, com vedação resistente até pressão de 25 kgf.cm⁻² de oxigênio necessário à combustão. No seu interior contém um cadinho de platina ou quartzo para receber a amostra, em cápsulas de gelatina (líquidos), em pastilhas ou em pó. O mecanismo de ignição é constituído externamente de um borne isolado situado também na tampa e internamente de eletrodos, um ligado ao borne externo e outro ligado à massa do conjunto. Um fio, ligado aos eletrodos, passa por dentro da amostra garantindo ignição e dando início à queima da amostra. Além do combustível, deve-se adicionar à bomba 5 mL de água destilada para a absorção dos ácidos formados na combustão (COSTA, 1973 *apud* JOSÉ e BORK, 2011).

O conjunto, depois de preparado, é colocado em um recipiente com água provido de agitador e termômetro de precisão. O poder calorífico é dado por (COSTA, 1973 *apud* JOSÉ e BORK, 2011):

$$Q = m_{\text{água}} \cdot C_{p\text{água}} \cdot \Delta T + A \cdot \Delta T \quad (3.07)$$

sendo:

A = Equivalente calorimétrico da água;

Q = Quantidade de calor [kcal];

$m_{\text{água}}$ = Massa de água [kg];

$Cp_{\text{água}}$ = Calor específico da água [$\text{kcal.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$];

T_f = Temperatura final [°C], superior, no máximo, em 3 °C à temperatura inicial;

T_i = Temperatura inicial [°C], cerca de 2 °C inferior à temperatura ambiente;

ΔT = Diferença entre T_f e T_i .

Assim:

$$\text{PCS} = \frac{Q}{m_{\text{combustível}}} \quad (3.08)$$

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 2,43.9. \text{H} \quad (3.09)$$

A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas pesquisadas na literatura referentes ao lodo sanitário.

Tabela 1. Propriedades do lodo sanitário segundo a literatura.

<i>Autor</i>	<i>Wenyi et al., (2009)</i>	<i>Thipkhunthod et al., (2006)</i>	<i>Pokorna et al., (2009)</i>	<i>Folgueras et al., (2003)</i>
Análise Imediata (%)				
Umidade	n.a. ¹	5,20	3,70	n.a.
MV (b.s.)	43,79	42,60	42,06	49,60
CF (b.s.)	2,56	4,60	8,62	6,40
Cinzas (b.s.)	53,65	52,80	49,32	44,00
Análise Elementar (% , b.s.)				
C	26,05	21,10	27,60	25,47
H	4,19	3,40	5,90	3,70
N	2,83	3,20	7,90	2,43
S	3,09	1,10	0,70	0,56
O	10,16	18,40	8,58	22,64
Cl	0,03	n.a.	n.a.	1,2
Poder Calorífico (kcal.kg^{-1})				
PCS	n.a.	n.a.	2.101,84	3.019,01
PCI	2.589,09	2.364,57	2.054,07	n.a.

¹Não analisado.

3.3.4 Análise Termogravimétrica

Em todas as utilizações da biomassa é fundamental conhecer além da composição química, o comportamento térmico de um determinado tipo de biomassa em atmosfera inerte e oxidante (GHETTI, RICCA e ANGELINI, 1996).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas mais comumente utilizadas para investigar o comportamento térmico de pequenas amostras de combustível, sem limitações de transferência de calor e massa em baixas taxas de aquecimento. Os resultados obtidos podem ser usados para determinar a reatividade, a taxa de pirólise (perda de massa por unidade de tempo) e cinética de perda de massa dos combustíveis (SKREIBERG *et al.*, 2011).

Uma ferramenta valiosa no estudo termogravimétrico é a análise térmica diferencial (DTA). A DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem deste método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase (WENDHAUSEN, RODRIGUES e MARCHETTO, 2002).

A curva de perda de massa e a correspondente curva diferencial de perda de massa (DTG) são vistas como a impressão digital de cada material. A fim de determinar as contribuições de um único componente em uma mistura de resíduos desconhecidos, as impressões digitais dos componentes individuais são correlacionados com o de uma mistura (HEIKKINEN *et al.*, 2004).

Segundo Heikkinen *et al.*, (2004) estes componentes individuais são divididos em classes chamadas de componentes orgânicos de baixa estabilidade, materiais lignocelulósicos e plásticos. As características de cada classe são sumarizadas a seguir:

- Compostos orgânicos de baixa estabilidade são os menos estáveis termicamente alcançando a taxa máxima de decomposição em temperaturas a cerca de 300 °C. O componente majoritário é frequentemente o amido;

- As curvas de DTG de materiais lignocelulósicos têm formas bastante comparáveis, mesmo se as proporções de celulose,

hemicelulose e lignina variarem. A celulose é o componente mais abundante determinando o maior pico de temperatura (340 – 380 °C) e o maior pico de DTG;

- Devido à alta estabilidade térmica dos plásticos, propõe-se considerar todos os plásticos, exceto o policloreto de vinila (PVC), como uma classe. A proporção de voláteis na maioria dos casos é de 100 % e são liberados acima de 400 °C. O PVC é excluído porque pelo seu alto teor de cloro, este apresenta a decomposição em dois estágios.

Contudo, existem alguns componentes que não possuem propriedades termogravimétricas similares às classes citadas acima. Estes são os resíduos de cacau, *pellets* de limão, tapetes, caixas de leite, pneus, couro, lã e o PVC, conforme discutido acima (HEIKKINEN *et al.*, 2004).

A característica mais importante de perfis obtidos em atmosfera oxidantes é a temperatura de ignição da amostra e os picos de temperatura. A temperatura de ignição corresponde ao ponto no qual o perfil de combustão sofre um repentino crescimento (DEMIRBAS, 2005).

3.3.5 Análise de Cloro

A norma ASTM D 4208 (ASTM, 2002) indica o procedimento de análise para a quantificação de cloro. A amostra de combustível é queimada em uma bomba calorimétrica, e o conteúdo de cloro liberado pela combustão é absorvido na água contida no instrumento e o cloro total determinado por titulação potenciométrica com AgNO_3 , ou pelo método de íon seletivo (JOSÉ e BORK, 2011).

3.3.6 Constituintes Inorgânicos

Alguns resíduos, como os biocombustíveis, apresentam diferenças significantes na concentração dos principais constituintes que formam as cinzas (Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe, Mn), de metais pesados (Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V, Hg) e de N (OBERNBERGER *et al.*, 1997).

O conhecimento das propriedades físico-químicas da matéria mineral presente em uma biomassa é de grande importância no projeto e avaliação de sistemas de combustão.

Várias técnicas são usadas para se determinar a composição da matéria mineral em resíduos sólidos. A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma delas. Nessa técnica, os elementos são excitados por uma fonte primária de radiação, emitindo comprimentos de onda característicos a cada elemento (determinação qualitativa) sendo essa intensidade proporcional ao seu teor (determinação quantitativa). É um método utilizado para determinar, principalmente, os macroelementos, como Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na. Esses teores variam de acordo com o tipo de resíduo. Algumas biomassas, por exemplo, são ricas em K, Si, Na, Fe (JOSÉ e BORK, 2011).

3.3.6.1 Fusibilidade das cinzas

A determinação da temperatura de fusibilidade das cinzas é um parâmetro importante para se definir a forma de operação dos conversores termoquímicos e a forma de remoção destas.

A fusibilidade das cinzas é determinada com base na norma ASTM D 1857 (ASTM, 2003). Para realização dos ensaios, as cinzas são inicialmente preparadas pela queima da amostra. Para combustíveis com alto teor de álcalis, como biomassa, a queima é realizada a 550 °C ou 600 °C ao invés de 815 °C como é realizado para amostra de carvão. As amostras são preparadas em forma de pirâmide ou cubo e aquecidas em atmosfera de CO₂ a partir de 700 °C até 1500 °C. Por meio de uma janela de controle em uma extremidade do forno de fusão acompanha-se a variação da forma das amostras, a qual é registrada por fotografia ou por filmagem, acompanhada de registro da temperatura. De forma mais precisa, avalia-se em um gráfico a retração da amostra. As temperaturas são 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 (IFK, 2011 *apud* JOSÉ e BORK, 2011).

Prever de forma inequívoca as propriedades fusão e incrustações das cinzas de um determinado combustível parece uma tarefa muito difícil. Porém, há tempos se verifica que óxidos básicos (B) diminuem a temperatura de fusão das cinzas, enquanto óxidos ácidos (A) tendem a aumentá-la (PRNOBIS, 2005).

A Equação (3.10), proposta por Pronobis (2005), considera a influência dos vários constituintes das cinzas e pode ser utilizada para biomassas:

$$B/A_{(+P)} = \left[\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \right) \right] \quad (3.10)$$

Esta correlação foi introduzida inicialmente para cinzas com baixas concentrações de P_2O_5 , porém, sabe-se que este óxido promove a fusão em baixas temperaturas, não podendo, portanto, negligenciar-se o seu efeito (PRONOBIS, 2005).

Valores de $B/A_{(+P)}$ próximos a 0,75 indicam temperaturas de fusão próximas a 1.200 °C. Valores inferiores a 0,75 indicam altas temperaturas de fusão e um valor superior a 0,75 indica baixas temperaturas de fusão das cinzas, exigindo maior controle da temperatura de operação em um combustor (PRONOBIS, 2005).

Quanto à disposição final das cinzas geradas pela combustão de lodo sanitário, diversas pesquisas têm alcançado resultados satisfatórios sobre a aplicação destas em argamassas (MONZÓ *et al.*, 1996), em misturas de concreto e clínqueres (TAY, 1987; TAY, YIP e SHOW, 1991; LIN e LIN, 2005), em tijolos de construção e outros materiais argilosos (ALLEMAN, ASCE e BERMAN, 1984; ANDERSON, 2002; ANDERSON, ELLIOTT e HICKSON, 2002) e em misturas de concreto asfáltico (AL SAYED, MADANY e BUALI, 1995)

A Tabela 2 expõe dados extraídos da literatura sobre a composição elementar das cinzas geradas pela queima do lodo sanitário:

Tabela 2. Composição de amostras de cinzas de lodo sanitário encontradas na literatura.

<i>Composição</i>	<i>Fontes et al., (2004)</i>	<i>Anderson et al., (2002)</i>	<i>Anderson, (2002)</i>	<i>Lin e Lin, (2005)</i>
SiO ₂	39,02	50,81	35,75	63,31
Al ₂ O ₃	19,09	16,02	11,15	15,38
CaO	10,12	13,59	12,85	1,80
Fe ₂ O ₃	12,48	11,96	16,90	6,81
MgO	1,89	2,07	1,94	1,03
P ₂ O ₅	4,94	1,63	11,92	7,20
SO ₃	6,38	3,56	3,12	1,01
K ₂ O	1,76	2,21	1,49	1,51
Na ₂ O	1,26	0,71	0,24	0,70
TiO ₂	n.d. ¹	0,97	1,00	n.d.
Cr	0,21	0,11	0,16	< 0,01
Zn	0,45	n.d.	0,20	0,01
Pb	0,07	< 0,01	0,03	0,07
Cu	0,02	n.d.	0,04	0,54
Mn	0,09	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	0,20	n.d.	n.d.	0,03
Cd	0,00	n.d.	< 0,01	< 0,01
Hg	0,00	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	1,46	n.d.	0,16	n.d.

¹ Não detectado.

3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES ORGÂNICAS PRESENTES NO LODO SANITÁRIO

Os Poluentes (ou Compostos) Orgânicos Persistentes (POPs) presentes em águas residuais podem ser originários de várias fontes, tais como deposição seca e úmida da atmosfera, esgoto urbano, esgotos domésticos, efluentes industriais. Mesmo em concentrações muito baixas de alguns produtos químicos, tais como PCDD/Fs, BPCs e HPAs, estes podem representar sérios danos à saúde e riscos ambientais devido às suas propriedades tóxicas (CAI *et al.*, 2007).

Para identificação e análise destes compostos em amostras de resíduos sólidos, uma mistura padrão é adicionada às amostras, livres de umidade, e, após processo de extração com solventes em extrator Soxhlet ou com ultrassom, o solvente contido no extrato é evaporado em um rotaevaporador (ou em outro sistema de concentração) até o volume desejado para posterior análise. Etapas sequenciais de purificação do extrato para remoção de água residual e outros contaminantes (*clean-up*) são aplicadas antes da análise da amostra por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HRGC-HRMS) ou de outra técnica de análise equivalente (JOSÉ e BORK, 2011).

3.4.1 Metodologia para Extração dos Constituintes Orgânicos das Amostras

Sobre a extração orgânica das amostras, segundo Wells (1993), o tamanho dos sistemas pode variar, mas as configurações mais comuns de utilização estão entre 100 e 200 ml de solvente para extrair entre 20 e 200 g de sedimento e 1 e 100 g de tecido biológico. Sistemas maiores podem ser usados, mas exigem proporcionalmente mais solvente. É essencial coincidir a polaridade do solvente com a solubilidade do soluto e para molhar completamente a matriz com o solvente quando a extração começar.

Amostras de sedimentos e solos precisam ser completamente molhadas para obter uma extração eficiente. A tensão superficial do solvente através dos poros de um sedimento seco é suficiente para evitar a difusão completa do líquido para as micro cavidades do sedimento. Solventes não polares não molham facilmente a superfície dos sedimentos secos e são muito imiscíveis com água para serem capazes de penetrar no material úmido. Esse problema pode ser largamente superado pelo uso de uma mistura binária, como acetona/hexano ou diclorometano, que tem suficiente polaridade e solubilidade em água para molhar toda a superfície do sólido (WELLS, 1993).

Segundo o método 3540 C da U.S. EPA (U. S. EPA, 1996), nas extrações Soxhlet de substâncias para a determinação de POPs, é recomendado que a amostra sólida seja misturada com certa quantidade de sulfato de sódio anidro. A mistura deve ser colocada no cartucho de extração ou confinada entre dois pedaços de lã de vidro para então ser extraída pelo solvente adequado no extrator. O método 3550 B (U. S. EPA, 1996) orienta a extração de POPs de solos, lodos e rejeitos usando banho ultrassônico. Este é um método mais prático por usar menores volumes de solvente e menor tempo de extração, porém, qualquer

método ultrassônico tem por recomendação a sua comparação de eficiência frente ao método de extração Soxhlet.

3.4.2 Metodologia de Extração em Fase Sólida (EFS)

A EFS é a técnica de extração que coloca uma amostra líquida (ou gasosa) em contato com uma fase sólida (sorvente), onde o analito é fixado seletivamente na superfície sólida. Em seguida solventes são passados pela fase sólida. O primeiro destes é usualmente o de lavagem, para remover possíveis componentes da matriz que tenham sido fixados. O solvente para a eluição é colocado em contato com o sorvente para, seletivamente, desorver os analitos (ARAÚJO, 2004).

A pré-concentração de uma amostra através da EFS consiste de cinco etapas:

- Ativação do sorvente;
- Condicionamento do sorvente;
- Adição da amostra e percolação da mesma;
- Eluição dos interferentes (*clean up*);
- Eluição dos analitos.

Olezcuk e Baran (2004) estudaram a aplicação da extração em fase sólida de um extrato de lodo sanitário para a determinação de HPAs presentes. Foi concluído que a melhor recuperação (88 %) com simultânea alta reprodutibilidade foi alcançada com cartuchos do tipo C18 *Octadecyl* (Figura 5).

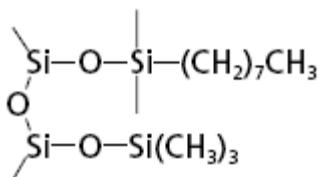


Figura 5. Estrutura química de um cartucho de C18 *Octadecyl*.

O procedimento clássico recomendado pelo fabricante dos cartuchos C18 – *Octadecyl* diz que o cartucho deva permanecer úmido durante toda a análise. Porém segundo Olezcuk e Baran (2004), após a lavagem do cartucho com água destilada para o completo arraste dos contaminantes polares, uma secagem em vácuo brando por cerca de 5

min aumenta em cerca de 10 % a recuperação de HPAs de peso molecular mais elevado. Se o cartucho for seco, o solvente orgânico é forçado por gravidade, então permitindo a completa eluição dos HPAs por todos os poros da fase estacionária. Todavia, se a secagem for negligenciada, os poros estarão cheios de água, e o solvente de eluição não conseguirá, ou somente lentamente, penetrar nos poros por razões de miscibilidade e/ou viscosidade (KISS, VARGA-PUCHONY e HLAVAY, 1996)

Quanto à seleção do solvente, segundo Oleszczuk e Baran (2004), os dados de recuperação dos compostos orgânicos foram superiores em cartuchos submetidos à eluição com acetonitrila. Foram usadas quantidades médias de 1 a 3 mL de solvente, sendo que um aumento nas porções (4 a 5 mL) resultaram em apenas um acréscimo de 1-2 % na recuperação dos compostos.

3.5 TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO TÉRMICO DO LODO SANITÁRIO

Existem diversas tecnologias disponíveis, aplicadas ou em desenvolvimento para o processamento térmico do lodo sanitário. A Figura 6 mostra um esquema das principais aplicações:

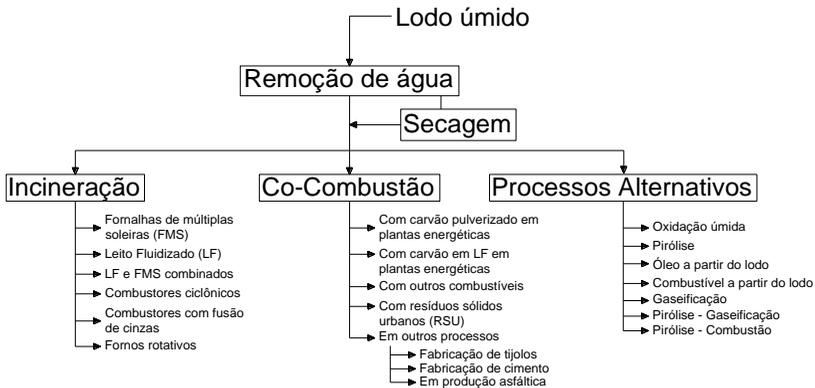


Figura 6. Diferentes rotas de processamento térmico de lodo sanitário (WERTHER e OGADA, 1999, modificado).

Vários fatores são considerados comuns durante as aplicações destas tecnologias para o processamento térmico de lodo sanitário. Estes incluem:

1. Após a incineração, até 50 % do peso da massa seca de entrada de lodo sanitário permanece como cinzas e a maior parte dos metais pesados tóxicos no lodo são mantidas, isso complica a eliminação de cinzas.

2. Durante a secagem, o lodo sanitário passa por uma fase aderente quando está em torno de 50 – 60 % em massa de matéria seca, não podendo fluir livremente, isso dificulta o processo de secagem.

3. O nitrogênio, o enxofre, o cloro, as dioxinas, os furanos, etc., presentes nas lamas são liberados como gases poluentes em várias formas durante a combustão, é necessária a limpeza extensiva dos gases de combustão para atender aos limites rigorosos normalmente impostos à incineração de resíduos.

4. Com conteúdo em peso de 70 – 80 % de umidade, o poder calorífico do lodo desidratado mecanicamente não é suficiente para a combustão auto-térmica e combustíveis suplementares podem ser necessários (WERTHER e OGADA, 1999).

3.5.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de substâncias orgânicas na ausência de oxigênio com temperaturas variando entre 300 e 900 °C. Esta consiste em uma série de reações químicas complexas que levam à decomposição e quebra da matéria orgânica, e a separação de diferentes componentes em gases individuais. Os produtos da pirólise são gases, carvão e alcatrão (WERTHER e OGADA, 1999).

Ainda no trabalho de Werther e Ogada (1999) encontra-se um descritivo acerca do óleo obtido através da pirólise, este possui uma alta viscosidade e alto poder calorífico (de 6.000 á 9.100 kcal.kg⁻¹). As características elementares do óleo são consideradas estáveis sob uma ampla escala de condições operacionais. Valores típicos para C, H, O, N e S são de 76, 11, 6,5, 4 e 0,5 %, respectivamente. As vantagens mencionadas para este processo incluem a redução do lodo sanitário a um pequeno volume de resíduo inerte, a produção de um óleo de alta qualidade que pode ser usado em vários processos químicos, e a exclusão da formação de subprodutos nocivos, como graxas e dioxinas.

O desenvolvimento da conversão de lodo sanitário em energia e produtos químicos pelo processo de pirólise exige uma melhor compreensão de suas propriedades térmicas e cinéticas. Para materiais altamente heterogêneos, com uma grande variedade de componentes desconhecidos, como lodo sanitário, acredita-se que muitas reações de decomposição estão envolvidas na pirólise. Além disso, os detalhes complexos de cada reação são geralmente desconhecidos e de difícil análise (THIPKHUNTHOD *et al.*, 2006).

Muita atenção tem sido dada, no entanto, para a produção do óleo. Os óleos de pirólise geralmente apresentam características indesejáveis, em grande parte devido ao seu baixo poder calorífico, alto teor de metais pesados, e o teor do cloro e de nitrogênio, que libera NO_x em combustão (PARK, KANG e KIM, 2008).

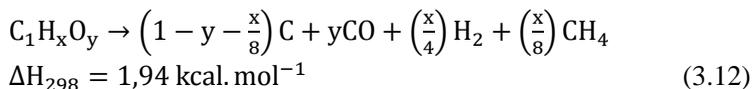
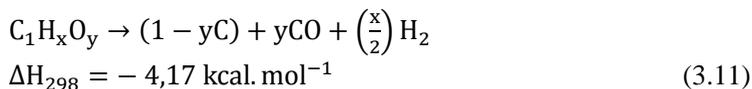
3.5.2 Gaseificação

A gaseificação tem atraído considerável interesse de plantas de tratamento de água e esgoto como uma tecnologia alternativa com a mesma vantagem de destruição de bactérias patogênicas, redução de volume, e benefícios adicionais de recuperação de energia e controle de emissões atmosféricas de baixo custo (REED *et al.*, 2005).

A eficiência do processo de gaseificação é maior que a da incineração, em princípio, porque o gás produzido pode ser usado diretamente no processo de geração de energia. O único inconveniente registrado para esta tecnologia é o alto teor de alcatrão e poeira no gás de síntese produzido (SIMELL *et al.*, 1993 *apud* MANYÀ *et al.*, 2006). O alcatrão é indesejável por causa de vários fenômenos envolvendo condensação, formação de aerossóis, e polimerização responsável pela formação de estruturas mais complexas, tudo isto pode causar problemas em equipamentos do processo bem como em motores e turbinas usadas na aplicação do gás produzido (PETERSEN e WERTHER, 1993 *apud* MANYÀ *et al.*, 2006). Contudo, um limite mínimo possível é permitido para o alcatrão e é altamente dependente do tipo do processo e do fim de aplicação usado (MANYÀ *et al.*, 2006).

As reações de gaseificação mais importantes são aquelas que ocorrem entre os diferentes reagentes sólidos e gasosos. Elas contribuem na formação da mistura de gases (MUN, KANG e KIM, 2009). A seguir estão descritas as principais reações ocorridas durante a gaseificação (TEGGERS e JÜNTGEN *apud* JOSÉ, 1989):

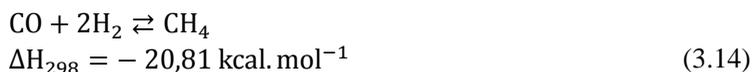
Pirólise:



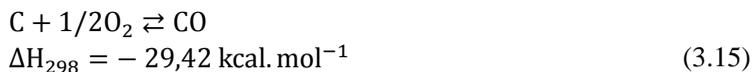
Reação heterogênea do gás d'água:



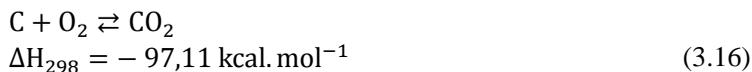
Reação de hidrogenação:



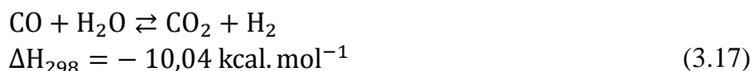
Combustão parcial:



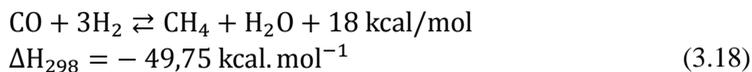
Combustão completa:



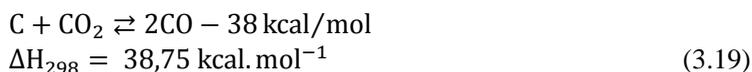
Reação homogênea do gás d'água (conversão Shift):



Metanação:



Reação de Boudouard:



3.5.3 Combustão

São várias as tecnologias que estão disponíveis no mercado para o tratamento térmico de lodo sanitário. Destas tecnologias, a de mono combustão é a mais estabelecida. Combustores de múltiplas soleiras e de leito fluidizado são os mais dominantes, e este último é cada vez mais popular. Os fornos de várias soleiras normalmente queimam lodo mecanicamente desidratado (úmido), enquanto que fornos de leito fluidizado podem queimar tanto lodos úmidos quanto semi secos (40-65 % em peso de matéria seca) (WERTHER e OGADA, 1999).

Um problema em potencial encontrado em leitos fluidizados é sinterização do leito ou aglomeração, o que no pior dos casos, pode resultar em defluidização total, muitas vezes levando a interrupções não programadas. Outra grande preocupação relacionada à incineração de resíduos como combustível é a alta emissão de poluentes, como HPAs, SO_x, NO_x, HCl, metais pesados e dioxinas/furanos (LEE *et al.*, 2008).

Combustores ciclônicos tem alta velocidade de gás (4 – 6 m.s⁻¹) dentro do forno em relação ao de leito fluidizado borbulhante e permite que a altura da zona de combustão seja aumentada. Portanto, é possível obter uma carga maior de combustão por unidade de seção transversal horizontal, o que reduz a área de construção necessária para a instalação do queimador. Além disso, o ar de combustão é fornecido em duas fases: ar primário (ar de fluidização) e ar secundário, assim a carga de energia do ventilador de fluidização é reduzida. Incineradores de leito fluidizado borbulhante tem a desvantagem de que a agitação e mistura na câmara de combustão são prejudicadas quando o tamanho do forno é aumentado. Em contraste, os incineradores de grande porte, mesmo para os combustores ciclônicos, se espera a manutenção de uma combustão excelente porque agitação é suficiente e a mistura é realizada por uma alta velocidade de fluidização (NAKAMURA *et al.*, 2002).

Atualmente já se encontram em operação combustores ciclônicos queimando lodo sanitário. A planta energética de Lenzing, Áustria, opera com tecnologia de queima em leito fluidizado para eliminação de RSU e lodo sanitário com umidade de até 37 %. A capacidade da usina é de 110 MW com uma capacidade de processamento de 250.000 toneladas de resíduos por ano (TBU STUBENVOLL GMBH, 2011).

Referindo-se ao Brasil, mais especificamente sobre o Estado de Santa Catarina, atualmente os lodos gerados por estações de tratamento de efluentes têm como principal destino os aterros sanitários. Formas

alternativas de aplicação deste resíduo vêm sido estudadas nos últimos anos indicando um futuro promissor no uso deste resíduo de uma forma mais eficiente.

3.6 EMISSÕES GERADAS PELA COMBUSTÃO DE LODO SANITÁRIO

3.6.1 Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um gás incolor e sem sabor produzido pela queima incompleta de combustíveis de carbono. Ele diminui a quantidade de oxigênio absorvido pelo sangue, o que pode diminuir os reflexos, causar confusão mental e sonolência. O limite estabelecido pelo *Air Quality Standards* (AQS) é de 2,0 – 4,0 mg.m⁻³ (DEMIRBAS, 2005).

O peso molecular de monóxido de carbono é similar ao do ar (28,01 contra aproximadamente 29). Mistura-se livremente com este em qualquer proporção. É combustível, podendo servir como uma fonte de energia e pode formar misturas explosivas com o ar. Ele reage vigorosamente com oxigênio, acetileno, cloro, flúor e óxido nitroso. O monóxido de carbono não é detectável por seres humanos, seja por paladar, visão ou o cheiro. É apenas ligeiramente solúvel em água, soro e plasma; e no corpo humano, reage com a hemoglobina para formar carboxihemoglobina (WHO, 2010).

A combustão de combustíveis sólidos de baixa qualidade e de biocombustíveis pode gerar elevadas emissões de monóxido de carbono, o que pode ser letal. No início da combustão, os poluentes liberados são predominantemente compostos de material particulado (carbono elementar e orgânico), mas indo para o final da combustão domina a liberação de monóxido de carbono. A combustão de combustíveis de alta qualidade como o gás natural, butano ou propano geralmente produz muito menos monóxido de carbono, desde que seja fornecido ar suficiente para assegurar a combustão completa. No entanto, mesmo os dispositivos que utilizam tais combustíveis pode causar uma intoxicação letal por monóxido de carbono nos operadores se não forem adequadamente mantidos, exauridos ou se a razão ar/combustível não esteja ajustada corretamente (WHO, 2010).

3.6.2 Compostos de Enxofre

O enxofre é um elemento essencial a todas as células vivas e, portanto, um nutriente importante para a flora e fauna. Assim, devido à degradação pelas bactérias, também é encontrado no lodo sanitário na sua forma elementar. Durante a quantificação do enxofre total em uma amostra de lodo sanitário, o lodo primário gerado pela estação contém as maiores concentrações de enxofre. Isso se deve ao fato de que o enxofre é um componente de aminoácidos (HOFFMANN, SCHINGNITZ e BILITEWSKI, 2010).

Durante a combustão de compostos contendo enxofre, este se converte principalmente em dióxido de enxofre:



Onde um excesso de oxigênio converte o dióxido à trióxido de enxofre:



Este por sua vez, em presença de umidade se converte à ácido sulfúrico:



As variáveis que determinam a formação do vapor de ácido sulfúrico e seu ponto de orvalho são: a quantidade de excesso de ar na combustão, a umidade do gás e a quantidade de enxofre no combustível. Em condições normais de operação, o ponto de orvalho do ácido sulfúrico no qual o vapor começa a condensar situa-se entre 116 e 139 °C (NOGUEIRA, JOSÉ e VIRMOND, 2011).

Durante a combustão, o enxofre também é convertido a sulfatos alcalinos. Nos queimadores, onde os gases são rapidamente resfriados, os sulfatos condensam nas cinzas leves ou na superfície das tubulações. Além disso, o SO₂ pode se ligar às cinzas voadoras por reações de sulfatação. Testes e avaliações dos balanços de massa mostram que de 40 a 90 % de todo o enxofre se liga às cinzas, o resto é emitido como SO₂ e em menor extensão como SO₃ (OBERNBERGER, 1998).

Alguns processos industriais, como a produção de papel e a fundição de metais, produzem dióxido de enxofre. Este gás é o maior contribuinte para o *smog* fotoquímico e para a chuva ácida. O dióxido de enxofre pode conduzir a doenças pulmonares. Os limites impostos pelo AQS para o SO₂ no ar é de 60 – 80 mg.m⁻³ (DEMIRBAS, 2005).

Em instalações de incineração de lodo e de resíduos sólidos urbanos, a remoção de SO₂, HCl e HF gerados na pós-combustão através de lavagem é normalmente necessária. Os produtos formados pela captura dos gases ácidos podem ser dispostos em aterros sanitários. Segundo Lee e Chun (1993) *apud* Werther e Ogada (1999), embora seja possível o uso de calcário em lavadores de gases para a captura de SO₂, os índices de Ca/S são elevados para se alcançar os níveis rigorosos de emissões de SO₂ exigidos durante a combustão de lodo sanitário, isto faz com que a técnica se inviabilize. Uma boa ilustração disto é a estação de tratamento de esgoto de Berlim-Ruhleben, que gera emissões de SO₂ de 2.500 mg.m⁻³ nos gases de combustão antes do tratamento. Supondo que 90 % da captura de SO₂ for alcançada, isto ainda deixaria 250 mg.m⁻³ nos gases de combustão que é ainda superior ao limite de 50 mg.m⁻³ do 17.BImSchV. Além disso, a limpeza dos gases de pós-combustão também é necessária para a remoção de outros poluentes, incluindo o mercúrio, HCl e HF (WERTHER e OGADA, 1999).

Segundo Chang *et al.* (2004), a presença de material não queimado, óxidos de nitrogênio e matéria mineral contendo Ca e Fe favorece a conversão de SO₂ a SO₃. Acima de 480 °C as seguintes reações ocorrem:



3.6.3 Óxidos de Nitrogênio NO_x

O termo NO_x designa de forma genérica a totalidade da mistura de NO e NO₂ gerados durante a combustão. Em geral, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO₂. Contudo, uma vez lançado na atmosfera, o NO rapidamente se transforma em NO₂ e as taxas de emissão mássica de NO_x são sempre calculadas considerando seus dois compostos como sendo exclusivamente NO₂ (DE CARVALHO e MCQUAY, 2007).

Em geral, as concentrações de NO_2 nas saídas das chaminés permanecem bastante baixas. Em baixas temperaturas, a relação NO_2/NO é de cerca de 3, mas a concentração de ambos os óxidos é bastante pequena. Esta relação diminui drasticamente para temperaturas mais altas, sendo, geralmente, menor que 0,15 para temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (DE CARVALHO e MCQUAY, 2007).

Dos poluentes atmosféricos, o NO_x é aquele que de forma direta apresenta menos riscos para a saúde. No entanto, o NO_x é o principal precursor da formação de *smog* fotoquímico (DE CARVALHO e MCQUAY, 2007).

Existem basicamente três formas de geração de NO_x dependendo da fonte: o NO_x térmico, o NO_x imediato (*prompt*) e o NO_x do combustível.

3.6.3.1 NO_x térmico

O NO_x térmico é formado pela oxidação do nitrogênio molecular com oxigênio no ar de combustão a altas temperaturas ($1.300\text{ }^\circ\text{C}$). A altas temperaturas de combustão, como em combustores de carvão pulverizado e em fornos de fundição, o papel do NO_x térmico é significativo. Todavia, em temperaturas abaixo de $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ como em leitos fluidizados e fornalhas de múltiplas soleiras, o papel do NO_x térmico é negligível. Além da temperatura da combustão (chama), a concentração de oxigênio é outro parâmetro que afeta o nível de NO_x térmico. Alta concentração de oxigênio e temperatura de chama levam a altas emissões de NO_x térmico (WERTHER e OGADA, 1999).

O mecanismo básico de formação do NO_x térmico é dado pelas equações de Zeldovich:



A contribuição do terceiro par de reações é pequena para misturas pobres; as reações são normalmente incluídas para combustão rica. A primeira reação direta controlará o sistema quando as concentrações de O_2 forem baixas, mas esta reação possui uma energia de ativação muito alta, e assim é lenta em baixas temperaturas. Como resultado, o NO_x

térmico é formado na região pós-queima. Concentrações entre 1.000 e 4.000 ppm são tipicamente observadas em sistemas de combustão não controlados (DE CARVALHO e MCQUAY, 2007).

3.6.3.2 NO_x imediato (*prompt*)

Um mecanismo adicional, é a produção do NO_x imediato na frente da chama. É um mecanismo mais complicado que o do NO_x térmico, porque o NO_x imediato resulta do radical CH, que é formado como um intermediário somente na frente da chama, e este reage com o nitrogênio do ar, formando HCN que reage mais adiante à NO (WERTHER e OGADA, 1999).

3.6.3.3 NO_x do combustível

A formação do NO_x a partir da oxidação do N do combustível (durante uma série de etapas de reações elementares) consiste no mecanismo mais importante em sistemas de combustão de biomassa. As emissões de NO_x aumentam com o aumento da concentração de N na biomassa (NOGUEIRA, JOSÉ e VIRMOND, 2011).

Segundo Obernberger (1998), concentrações de N no combustível acima de 0,6 % (b.s.) causam problemas relacionados à emissão de NO_x.

Um aspecto importante a ser considerado durante a combustão do lodo sanitário é o controle de emissões de poluentes gasosos, especialmente N₂O e NO_x. O potencial para emissões de N₂O e NO_x é alto durante a combustão do lodo sanitário devido ao seu alto teor de nitrogênio. Foi notado que o lodo seco exhibe emissões de NO_x e N₂O com características similares a dos carvões minerais. As emissões de NO_x e N₂O aumentam com o aumento do excesso de ar, no qual aumentando a temperatura de combustão leva a um aumento em NO_x e uma redução em N₂O. Adicionalmente, a redução de N₂O e NO_x pode ser alcançada através da aplicação da combustão em estágios, na qual um agente de remoção de NO_x (ex. injeção de NH₃) é efetivo no controle das emissões (SÄNGER, WERTHER e OGADA, 2001).

Um dos métodos de controle de emissão de NO_x é a recirculação dos gases de queima (requeima). A requeima é uma modificação no processo de combustão que remove o NO_x dos produtos de combustão através do uso de um combustível como agente de redução (LORA, 2002 *apud* TEIXEIRA, 2005). A Figura 7 ilustra um esquema do processo de recirculação dos gases:

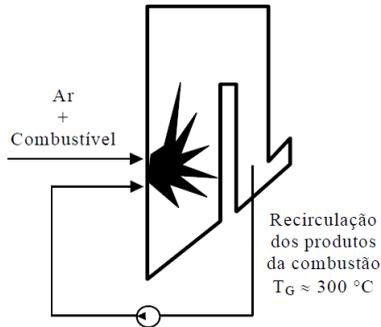


Figura 7. Esquema da recirculação de gases (LORA, 2002 *apud* TEIXEIRA, 2005).

A recirculação de fração dos gases de exaustão do combustor, em geral de 20 % a 30 %, é uma 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 (NOGUEIRA, JOSÉ e VIRMOND, 2011).

3.6.4 Compostos Clorados

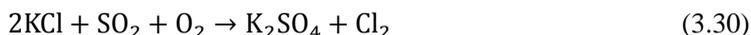
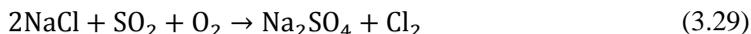
Segundo Obernberger (1998), concentrações de Cl no combustível acima de 0,1 % (b.s.), além de gerarem problemas relacionados à emissão de HCl, favorecem problemas relacionados à corrosão da superfície metálica dos equipamentos.

Durante a combustão, o Cl passa quase que completamente para a fase vapor formando HCl, Cl_2 e cloretos alcalinos. Com o abaixamento da temperatura dos gases de exaustão, os cloretos alcalinos e alcalino terrosos condensam nas partículas de cinzas ou nas superfícies dos trocadores de calor (OBERNBERGER, 1998).

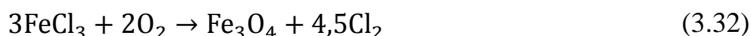
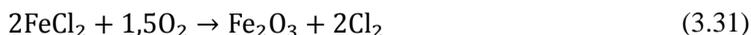
Na combustão de biomassa, grandes quantidades de cloro e enxofre juntamente com metais alcalinos voláteis, como potássio (principalmente) e também sódio, são liberados como vapores no fluxo de gases. Em altas concentrações de espécies vaporizadas e altas taxas de resfriamento no trocador de calor novas partículas sub-microscópicas são formadas por nucleação e aglomeração homogênea e posteriormente heterogênea. Além disso, os vapores de cinzas formados condensam ou

reagem com as cinzas leves com o decréscimo da temperatura dos gases em um sistema de queima (RIEDL *et al.*, 1999; OBERNBERGER, 1998).

Os cloretos alcalinos formados durante o processo de queima irão condensar/dessublimar nas superfícies dos tubos e irão reagir com o fluxo de gases, que na presença de SO₂, formam sulfatos e liberam cloro de acordo com a reação abaixo (RIEDL *et al.*, 1999):



Devido à altas pressões parciais de oxigênio, o cloreto ferroso irá reagir com oxigênio e com os óxidos de ferro de acordo com as reações (RIEDL *et al.*, 1999):



O cloro segue livre nos gases, e pode continuar reagindo com o metal. Conseqüentemente, o cloro pode dar continuidade a uma seqüência catalítica no processo transportando Fe das paredes de um tubo e favorecendo uma severa corrosão (RIEDL *et al.*, 1999).

Além das emissões de HCl e da formação de depósitos de cloretos metálicos nas superfícies, outra preocupação envolvendo a presença de Cl na biomassa refere-se ao seu potencial na geração de PCDDs/Fs.

3.6.5 Compostos Orgânicos Voláteis

Compostos orgânicos voláteis, ou COVs, são uma classe importante de poluentes do ar, comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo em todos os centros urbanos e industriais. Há muitas centenas de compostos que se inserem na categoria de COVs e a situação é ainda mais complicada por diferentes definições e nomenclaturas. Estritamente falando, o termo de compostos orgânicos voláteis refere-se aos compostos orgânicos que estão presentes na

atmosfera, como gases, mas que em condições normais de temperatura e pressão seriam líquidos ou sólidos. Um composto orgânico volátil é, por definição, um composto orgânico cuja pressão de vapor a 20 °C é menor que 760 torr (101,3 kPa) e maior que 1 torr (0,13 kPa) (DERWENT, 1995).

Em centros urbanos, a maior contribuição do COV é na formação de ozônio troposférico. Os COVs, na presença de óxidos de nitrogênio e radiação solar, atuam na formação de oxidantes fotoquímicos ao nível do solo (*smog* fotoquímico) (JUNQUEIRA, ALBUQUERQUE e TOMAZ, 2005). A Figura 8, extraída do trabalho de Jenkin e Clemitshaw (2000), ilustra o mecanismo de formação de ozônio através da contribuição da presença de COVs e NO_x :

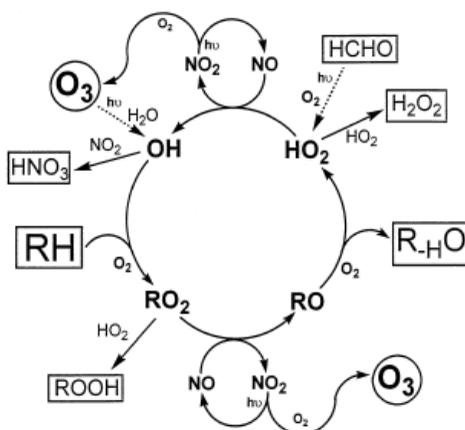


Figura 8. Representação esquemática da oxidação por radicais livres (JENKIN e CLEMITSHAW, 2000).

Um grupo comumente analisado de COVs consiste principalmente numa mistura de hidrocarbonetos monoaromáticos como o benzeno, tolueno e xileno (FERNANDES *et al.*, 2002). Normalmente é incluído o etilbenzeno neste grupo de hidrocarbonetos voláteis. As normas ambientais se referem aos limites de COV expressos como Carbono Orgânico Total (COT).

3.6.6 Poluentes Orgânicos Persistentes

Os Poluentes (ou Compostos) Orgânicos Persistentes (POPs) pertencem ao grupo de compostos que provocam grande preocupação

mundial, devido à alta toxicidade mesmo em concentrações muito baixas. Como resultado da atividade industrial, esses poluentes são amplamente distribuídos no meio ambiente, e possuem uma combinação particular de propriedades físicas e químicas tais que, uma vez liberados no meio ambiente permanecem por muitos anos após a sua formação. São compostos altamente tóxicos aos organismos vivos, incluindo humanos, e são bio-acumulados, afetando a cadeia alimentar (JOSÉ e BORK, 2011).

Muitos resíduos sólidos contêm essas substâncias e durante sua incineração, dependendo das condições do processo (combustão incompleta), podem ser liberadas para a atmosfera.

Entre os principais poluentes orgânicos persistentes listados pela Convenção de Estocolmo de 2011 (STOKHOLM CONVENTION, 2011 *apud* JOSÉ e BORK, 2011) pode-se citar:

- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs);
- Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs);
- Dibenzofuranos policlorados (PCDFs);
- Bifenilas policloradas (BPCs);
- Toxafenos: inseticidas;
- Pesticidas organoclorados (OCPs);
- Compostos perfluorados;
- Retardantes de Chama Bromados (BFRs);
- Parafinas cloradas.

3.6.6.1 HPAs

A aplicação do lodo sanitário produzido pelas estações de tratamento de esgoto na agricultura representa um método econômico de eliminação. Sabe-se que o lodo sanitário contém muitos nutrientes para as plantas e que podem fertilizar o solo. Mas o lodo também contém muitos xenobióticos, resíduos químicos orgânicos e microorganismos, que podem ter influência negativa sobre a estrutura e fertilidade do solo, bem como para os organismos presentes. Alguns poluentes orgânicos, especialmente os apolares, compostos lipofílicos como HPAs e BPCs podem ser retidos no solo por meses ou anos por causa de sua sorção e sua persistência no meio ambiente. Por sua vez, estes compostos altamente persistentes podem ser assimilados pelo organismo humano

através da cadeia alimentar, bioacumulação ou contaminação da água (ZENG *et al.*, 2005).

Os HPAs são contaminantes ambientais onipresentes, que são formados pela combustão incompleta de materiais orgânicos. As moléculas de HPAs são compostas por três ou mais anéis benzênicos, pelo menos dois dos quais são fundidos com dois anéis vizinhos partilhando dois átomos de carbono adjacentes. Além dos HPAs, que são compostos de átomos de carbono e hidrogênio apenas, alguns HPAs contêm heteroátomos como nitrogênio e enxofre. Os HPAs formam um grupo grande e heterogêneo, porém os membros mais tóxicos desta família até agora conhecidos são moléculas que têm de quatro até sete anéis (TOXPROBE INC., 2002).

A catálise heterogênea na zona de pós-combustão é considerada como um dos principais fatores para a formação de poluentes orgânicos. As cinzas presentes nesta zona podem catalisar reações tais como a oxigenação parcial, cloração e condensação que são necessárias para a formação de HPAs (FULLANA *et al.*, 2005).

O Benzo[a]pireno (BaP) é o membro mais estudado da família de compostos de HPAs. Devido aos seus relativamente elevados níveis ambientais e de elevado nível de toxicidade, resultando em maior impacto de saúde do que qualquer outro HPA identificado no ambiente, o BaP (Figura 9) é frequentemente escolhido como surrogate para outros HPAs (TOXPROBE INC., 2002).

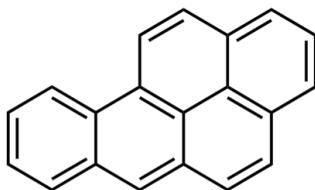


Figura 9. Estrutura molecular do Benzo[a]pireno.

A Tabela 3 lista os 16 compostos classificados como potenciais agentes carcinogênicos selecionados pela U.S. EPA sendo 15 HPAs mais o naftaleno com seus fatores de toxicidade equivalente ao BaP.

Tabela 3. Listagem e coeficiente de equivalência ao BaP para os 16 potenciais agentes carcinogênicos listados pela U.S. EPA (VIRMOND, 2007).

<i>HPA</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Número de anéis</i>	<i>Fator de toxicidade Equivalente (TEQ)</i>
Acenafteno	Acp	3	0,001
Acenaftileno	AcPy	3	0,001
Antraceno	Ant	3	0,0005
Benzo[a]antraceno	BaA	4	0,005
Benzo[b]fluoranteno	BbF	5	0,10
Benzo[k]fluoranteno	BkF	5	0,05
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	6	0,02
Benzo[a]pireno	BaP	5	1,00
Criseno	CHR	4	0,03
Dibenzo[a,h]antraceno	DBA	5	1,10
Fluoranteno	FL	4	0,05
Fluoreno	Flu	3	0,001
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	IND	6	0,10
Fenantreno	PA	3	0,0005
Pireno	Pyr	4	0,001
Naftaleno	Nap	2	n.e.

¹ Limite não estabelecido.

3.6.6.2 Dioxinas e furanos

A combustão ou incineração de resíduos ou materiais naturais contendo cloretos também pode levar a formação e emissão de hidrocarbonetos poliaromáticos, dioxinas, furanos, hidrocarbonetos clorados e outras espécies. Dioxina é um termo generalístico para um grupo de substâncias químicas consistindo de 75 dibenzoparadioxinas policloradas e 135 dibenzofuranos policíclicos. Estes são estruturalmente muito semelhantes, somente diferindo no número e no arranjo espacial dos átomos de cloro na molécula. A Figura 10 mostra as estruturas básicas para estes dois subgrupos. Cada uma destas estruturas representa toda uma série de compostos discretamente presentes em traços na atmosfera e alguns destes isômeros têm-se mostrado extremamente tóxicos, mutagênicos e ligados à supressão do sistema imunológico humano (CHAGGER *et al.*, 1998).

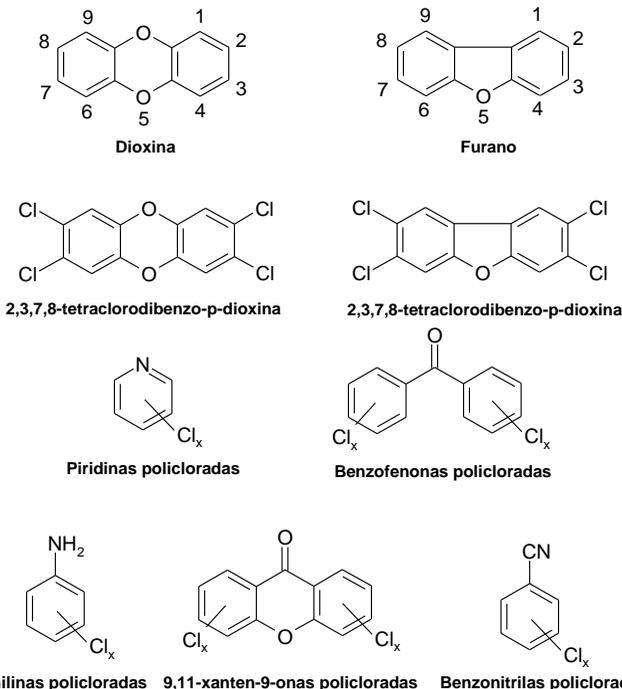


Figura 10. Estruturas moleculares de dioxinas, furanos e outros compostos aromáticos policlorados (CHAGGER *et al.*, 1998 modificado).

À parte da formação destas dioxinas, os processos de combustão também conduzem à formação de NO_x , que pode reagir com os HPAs e outras espécies presentes no fluxo de gases gerando compostos nitrogenados como piridinas policloradas, anilinas policloradas, benzofenóis policlorados e benzonitrilas policloradas. Isto indica a possibilidade de existirem diferentes formas de incorporação ou adição de nitrogênio nos compostos aromáticos, assim sugerindo que radicais contendo nitrogênio (como CN e NR) podem participar destas reações de formação dos compostos mencionados (CHAGGER *et al.*, 1998).

Para a formação de PCDDs/Fs, duas condições principais precisam ser alcançadas: Primeiramente deve haver a presença de cloro. Depois, se requer carbono particulado com alta superfície catalítica ativa (LAUNHARDT e THOMA, 2000). A presença de cloro associada à presença de oxigênio e substâncias orgânicas, promove uma sequência de reações em temperaturas na casa de 300 – 325 °C nas zonas de pós combustão. Reações catalíticas dos precursores de hidrocarbonetos

clorados nas cinzas voadoras presentes nas zonas de pós combustão também são observadas, no entanto maiores questionamentos acerca da formação de dioxinas permanecem não respondidos. Reações de acoplamento em fase gasosa de precursores clorados como clorofenóis, clorobenzenos seguidos pela adsorção sobre os particulados orgânicos na fase gasosa também ocorrem. O cobre e o ferro têm o maior efeito catalítico; o cobre sendo 20 vezes mais efetivo que o ferro (CHAGGER *et al.*, 1998; FULLANA *et al.*, 2005).

O mecanismo de formação envolvendo cloro é considerado como uma reação do tipo Deacon catalisada por um cloreto metálico (ex. CuCl_2) conforme mostrado a seguir. O Cl_2 formado durante as reações leva à cloração de compostos orgânicos e conseqüentemente à formação de dioxinas e furanos (WERTHER e OGADA, 1999).



A presença de SO_2 nos gases de exaustão inibe a ação do cloro liberado pela reação de Deacon, fazendo com que os teores de dioxinas e furanos gerados sejam reduzidos (WERTHER e OGADA, 1999; THOMAS e MCCREIGHT, 2008; FULLANA *et al.*, 2005).

A Figura 11 mostra um esquema de formação de PCDDs e PCDFs.

O rápido resfriamento dos gases de queima em temperaturas abaixo de 260°C leva à redução da concentração destes compostos. Reações catalíticas em superfícies com baixas temperaturas podem também ocorrer em partes mais frias do reator. O tempo de residência ótimo do fluxo de gases em um combustor típico é em torno de 2-5 segundos. Relata-se que a rápida formação de dioxinas pode ocorrer em 1,6 segundos nas partes mais frias do combustor. Taxas típicas de formação de PCDDs e PCDFs foram encontradas na ordem de $2 \times 10^{-2} \mu\text{g.g}^{-1}$ por metro (CHAGGER *et al.*, 1998).

As concentrações coletivas de PCDDs e PCDFs são expressas através da atribuição de fatores de equivalência de toxicidade (TEQ) para cada congênere. Estes permitem que as concentrações possam ser ponderadas contra a dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-TCDD (CHAGGER *et al.*, 1998).

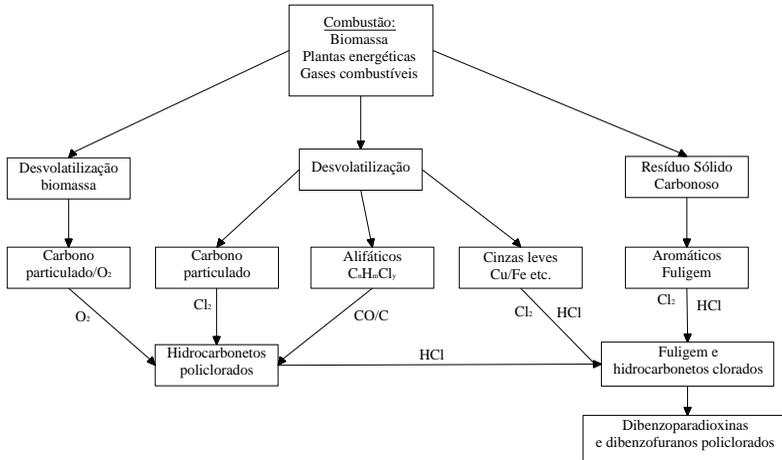


Figura 11. Formação de PCDDs e PCDFs policloradas (CHAGGER *et al.*, 1998, modificado).

A Tabela 4 extraída da Resolução 316/02 do CONAMA mostra os fatores de equivalência de toxicidade (TEQ) para PCDDs e PCDFs.

Tabela 4. Fatores de toxicidade equivalente (TEQ) para dioxinas e furanos segundo Resolução CONAMA 316/02.

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

3.6.7 Material Particulado

Considera-se como material particulado qualquer substância, à exceção da água pura, que existe como líquido ou sólido na atmosfera e tem dimensões microscópicas ou submicroscópicas, porém maiores que as dimensões moleculares. A combustão de qualquer combustível contendo materiais não combustíveis resulta na formação de cinza. A cinza, como também qualquer partícula de carbono não queimado, é referida coletivamente como material particulado (MP) ou cinza volátil. O material particulado inclui pó, fumaça, e fuligem que podem ser emitidos durante a combustão de certos combustíveis (TEIXEIRA, 2005).

3.6.8 Legislação Ambiental

A Resolução nº 316 do CONAMA publicada no dia 20 de novembro de 2002 dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, no qual se classifica o lodo sanitário. A Resolução 041/02 da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná (SEMA) estabelece os limites de emissão em um processo de combustão de biomassa com vistas ao seu aproveitamento energético (SEMA, 2002).

De acordo com a Resolução 316/02 do CONAMA os resultados das emissões devem ser em base seca e representados em termos de sete por cento de oxigênio de referência. A conversão da concentração medida para a condição referencial de oxigênio é apresentada abaixo (CONAMA, 2002):

$$C_{O_{2ref.}} = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \cdot C_M \quad (3.37)$$

sendo:

$C_{O_{2ref.}}$ = Concentração do poluente corrigida;

O_R = Percentagem de oxigênio de referência;

O_M = Percentagem de oxigênio medido durante a amostragem;

C_M = Concentração do poluente determinada na amostra.

A Tabela 5 mostra a relação dos limites de emissão para os poluentes monitorados neste trabalho corrigidos para $O_{2ref} = 7\%$ segundo normas vigentes.

Tabela 5. Limites para emissão de poluentes atmosféricos por fontes fixas segundo normas vigentes. Valores corrigidos para $O_{2ref} = 7\%$.

<i>Poluente</i>	<i>CONAMA 316/02</i>	<i>SEMA-PR 041/02</i>
CO [mg.Nm ⁻³]	125,00	1.400,00
NO _x [mg.Nm ⁻³]	560,00	700,00
SO _x [mg.Nm ⁻³]	280,00	n.e.
HCl [mg.Nm ⁻³]	80,00	112,00
HF [mg.Nm ⁻³]	5,00	7,00
MP [mg.Nm ⁻³]	70,00	560,00
Dioxinas e Furanos [ngTEQ.Nm ⁻³]	0,50	0,70

¹ Limite não estabelecido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Coletou-se amostras de lodo sanitário da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento, CASAN, sendo o lodo aeróbio identificado como LCAE proveniente do tratamento na modalidade de aeração prolongada e de lodo proveniente de processo anaeróbio identificado como LCAE. Os lodos LCAE e LCAE foram obtidos após a etapa de centrifugação na estação de tratamento de efluentes e permanecem com cerca de 87 % de umidade. A secagem foi feita em secador granulador do tipo tambor rotativo, modelo Bruthus, projetado, construído e operado pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A., instalado na ETE Insular localizada no centro do município de Florianópolis/SC. A temperatura de entrada no secador foi de cerca de 250 °C e a temperatura de saída em torno de 110 °C. A umidade final do material, após a secagem, ficou em torno de 4 %. Para caracterização físico-química, as amostras foram coletadas logo após a secagem, com o secador já operando em regime estacionário. O lodo LSC provém da COPASA, empresa de tratamento de águas e esgotos do Estado de Minas Gerais, produzido por estação de tratamento de efluentes com processo anaeróbio. A amostra foi seca e fornecida pela Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.

As amostras foram moídas, peneiradas (100 mesh) e secas a 105 °C até massa constante. Após isto, guardadas em frasco vedado até a realização das análises.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico

Amostras de aproximadamente 50 mg de cada lodo foram submetidas à análise elementar realizada em equipamento *CHNOS - Elemental Analyser (Elementar Analyzensysteme GmbH)* modelo Vario Macro Cube no Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM do Centro de Tecnologia da UFRGS – CT. O procedimento analítico seguiu a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002), a qual se baseia na queima das amostras individualmente em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas de 1.150 °C e 850 °C respectivamente. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença entre o somatório do teor de C, H, N, S e cinzas.

A concentração de cloretos (solúveis) foi determinada por titulação de precipitação segundo o método de Mohr (argentométrico) descrito por Jeffery *et al.*, (1989), o qual consiste em titular com solução de nitrato de prata 0,1 M a solução contendo cloretos solúveis extraídos (com 50 mL água destilada) de 1 g de cada amostra de lodo, utilizando 1 mL uma solução de indicador misto de cromato/dicromato de potássio (4,2 g de cromato de potássio e 0,7 g de dicromato de potássio dissolvidos em 100 mL de água destilada). O ponto de viragem é o instante em que a solução se tornar vermelho-acastanhada (comparada a uma solução padrão de cloretos), indicando que todo o cloreto foi precipitado.

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC), utilizando-se para isto, o analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu), de acordo com as metodologias descritas pelas normas ASTM E 1131 (ASTM, 2003), ASTM E 830 (ASTM, 1987) e ASTM E 897 (ASTM, 1988). A programação de análise segue descrita na Tabela 6.

Tabela 6. Programação usada no analisador termogravimétrico para análise imediata das amostras de lodo sanitário.

<i>Taxa de aq.</i> ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	<i>Temperatura</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Tempo (min)</i>	<i>Gás de arraste</i>
50	50	5	N ₂
50	110	5	N ₂
90	950	15	N ₂
90	800	60 (ou até massa constante)	Ar sintético

A análise imediata também foi realizada em forno mufla segundo as normas ASTM E 830 (ASTM, 1987) e ASTM E 897 (ASTM, 1988), para comparação com método realizado por análise termogravimétrica. Os ensaios foram realizados em duplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas.

A determinação do poder calorífico foi realizada na Central de Análises, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) seguindo o método ASTM D 2015 (ASTM, 2000) e usando uma bomba calorimétrica da marca IKA WERK, tipo 0210. Estimativas teóricas foram feitas com base na análise elementar

através da equação de Dulong e pela análise imediata com a equação proposta por Thipkhunthod *et al.*, (2005).

Foi calculado o erro relativo (*ER*) entre os poderes caloríficos medidos e calculados, a partir da Equação (4.01):

$$ER = \frac{PC_{teórico} - PC_{medido}}{PC_{teórico}} \cdot 100 \quad (4.01)$$

4.1.2 Análise Termogravimétrica

Uma amostra de 10 mg de cada lodo seco foi submetida à análise termogravimétrica em analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu) com programação de rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 900 °C. Foram realizadas análises em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar), com uma vazão dos gases de 100 mL.min⁻¹.

4.1.3 Caracterização das Cinzas

A caracterização das cinzas de LCAE e LCAE foi feita por espectrometria de fluorescência de Raios X, realizada em equipamento Espectrômetro de Raio-X marca Philips modelo PW 2400 por dispersão de comprimento de onda no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do SENAI/SC.

As amostras recebidas *in natura* são secas em estufa até massa constante trituradas com um rolo de ágata, homogeneizadas e quarteadas. A amostra quarteada é moída em moinho anelar de carbetto de tungstênio para melhor homogeneização. Uma alíquota da amostra é colocada em estufa novamente para secagem até massa constante, resfriada em dessecador e pesada para confecção da pérola. A pérola é um disco de vidro preparado pela mistura da amostra com um fundente. Por fim, esta é levada ao equipamento de Fluorescência de Raios X, onde é realizada a leitura dos elementos previamente especificados e calibrados no equipamento para obtenção das concentrações dos elementos na amostra.

A fusibilidade das cinzas foi estimada pela correlação proposta por Pronobis (2005) (Equação (3.10)).

4.1.4 Extração Orgânica

O desenvolvimento da metodologia e a realização do procedimento de extração orgânica dos lodos foram realizados no LEMA. As amostras de lodo LCAE e LCAN secas foram extraídas para a análise qualitativa dos compostos orgânicos presentes. A cerca de 0,1 g de cada amostra de lodo foram adicionados 2,5 g de sulfato de sódio anidro (Vetec P.A.), 10 μ L de uma solução de 2-fluorobifenil e 20 μ L de uma solução de p-terfenil (ambos como padrões de recuperação). O solvente de extração usado foi uma mistura de n-hexano 95 % (Dinâmica) e acetona P.A. (Vetec) (na proporção de 80:20) sendo o sólido extraído por três porções de 20 mL cada de solvente. A mistura (solvente+sólido) foi homogeneizada por agitação, em um agitador de tubos, durante 1 minuto antes de ser submetida ao banho ultrassônico. A extração foi feita por um banho ultrassônico de 130 W de potência (Unique). Cada período de extração foi de 90 min, com uma nova homogeneização ocorrendo após 45 min do início da extração. Posteriormente os extratos foram secos sobre 0,5 g de sulfato de sódio anidro, evaporados em um concentrador do tipo Kuderna-Danish à temperatura de 80 °C próximos à secura e encaminhados para a etapa de limpeza.

O resíduo, após evaporação, foi extraído do tubo concentrador com 5 porções de 4 mL de uma solução 1:1 de acetonitrila e água, sendo agitado cuidadosamente após cada adição da solução. A seguir, a solução foi passada por um cartucho de EFS do tipo C 18 – *Octadecyl* (J.T. Baker), para retenção dos compostos orgânicos apolares, à vazão de 5 mL.min⁻¹. O cartucho foi lavado com uma solução de metanol/água 1:1 e deixado secar por aspiração em vácuo brando durante 5 min. Após este tempo, o cartucho foi novamente lavado com três porções de 3 mL de acetonitrila (Vetec P.A.), eluindo (gota a gota) os compostos orgânicos adsorvidos no cartucho de EFS. O extrato foi submetido à evaporação com uma corrente branda de nitrogênio (4.6 FID puro) ao volume de 1 mL para então ser analisado por CG-EM. A Figura 12 mostra um esquema simplificado da etapa de limpeza dos extratos.

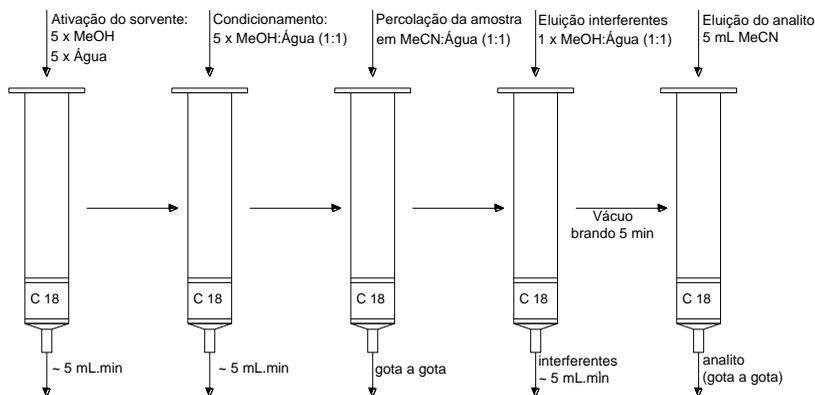


Figura 12. Desenho esquemático da etapa de limpeza dos extratos orgânicos.

Para a identificação dos compostos, foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo CGMS-QP2010 Plus (Shimadzu), com detector de massas (MS), acoplado com injetor automático AOC-20i (Shimadzu) e uma coluna DB-5 J&W Scientific (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm de filme). A temperatura do injetor, interface e detector foram de 300, 250 e 250 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A temperatura de programação teve início a 50 $^{\circ}\text{C}$, aumentando para 125 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em seguida para 300 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em isoterma por 15 min. Foi injetado 1 μL da amostra no modo split (1:10), utilizando hélio como gás de arraste, a um fluxo de 2,51 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises cromatográficas foram realizadas por um colaborador do LEMA responsável pela operação do equipamento de CG-EM.

4.2 TESTE DE COMBUSTÃO

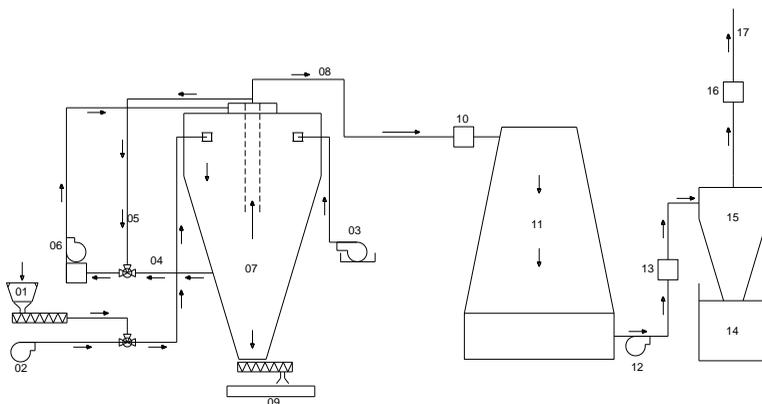
Foi realizado um ensaio de combustão com dois tipos de lodo sanitário seco, obtidos da empresa CASAN de Florianópolis/SC. A amostra de lodo aeróbio (LCAE) é proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Insular, localizada no centro da cidade e o lodo anaeróbio (LCAN) é proveniente da ETE na Lagoa da Conceição. O objetivo do teste foi analisar o comportamento da queima destes materiais em um combustor ciclônico através do monitoramento das emissões de poluentes, comparando, posteriormente, estes valores com

as normas ambientais vigentes. Os ensaios foram realizados no combustor ciclônico piloto (modelo Drako) em Joinville/SC, nas instalações da Empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.

O sistema foi iniciado com óleo e depois com serragem de madeira sendo então iniciada a alimentação do lodo LCAE, prosseguindo-se a queima deste material por um período de cinco horas e vinte minutos. O sistema foi operado ao final do teste com LCAE com recirculação dos gases de combustão por vinte minutos visando a avaliação do efeito causado na redução das emissões de NO_x .

Posteriormente iniciou-se a alimentação do lodo LCAE prosseguindo a queima deste até o final do teste.

A Figura 13 mostra um esquema da planta piloto usada para o ensaio de combustão das amostras de lodo LCAE e LCAE.



1 - Alimentação; 2 - Ventilador de ar primário; 3 - Queimador a óleo diesel; 4 - Corrente de ar secundário pré-aquecido; 5 - Corrente de recirculação da exaustão; 6 - Corrente de mistura de ar secundário pré-aquecido e recirculação; 7 - Câmara de combustão ciclônica; 8 - Exaustão; 9 - Descarga de sólidos; 10 - Ponto de amostragem (P1); 11 - Resfriador de gases; 12 - Soprador; 13 - Ponto de amostragem (P2); 14 - Tanque de água de cal; 15 - Lavador de gases; 16 - Ponto de amostragem (P3); 17 - Chaminé.

Figura 13. Esquema da planta piloto usada no teste de queima (VIRMOND, 2011, modificado).

A Figura 14 apresenta uma ilustração do combustor ciclônico:

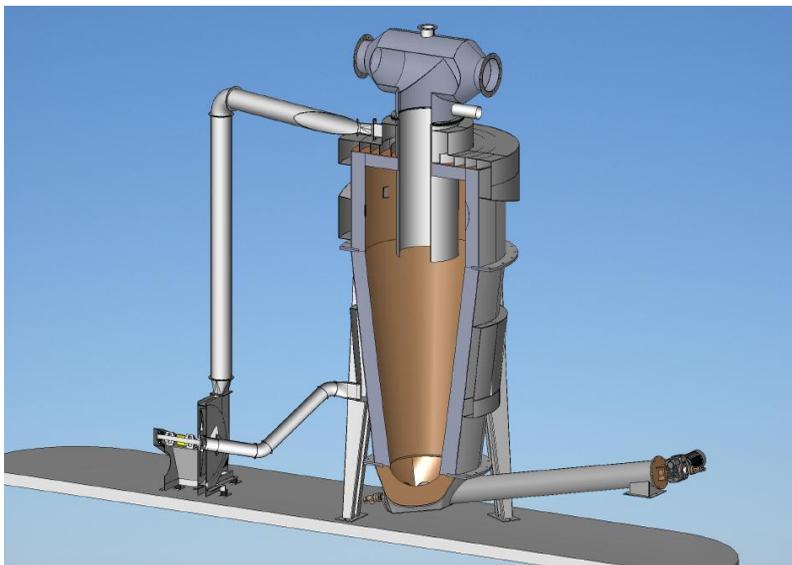


Figura 14. Ilustração do combustor ciclônico.

4.2.1 Parâmetros do Combustor

As estimativas iniciais para a operação do combustor foram feitas por relações estequiométricas com base na análise elementar de cada lodo.

O cálculo da razão ar/combustível teórica foi feita com base da estequiometria da combustão. O ar é composto em massa por aproximadamente 23 % de O_2 e 77 % de N_2 , assim, a massa de ar usada para queimar 1 kg de combustível é dada por:

$$m_{ar_{min}} = \left(\frac{100}{23}\right) \cdot (2,67 \cdot C + 8 \cdot H + 0,96 \cdot 1,143 \cdot N + 0,04 \cdot 2,286 \cdot N + S - O) \quad (4.02)$$

Considerou-se que 96 % das emissões de NO_x foram compostas de NO e 4 % sendo de NO_2 .

O ar é composto em volume por aproximadamente 21 % de O_2 e 79 % de N_2 , assim o volume mínimo de ar usado para queimar 1 kg de combustível é dado por:

$$V_{\text{ar}_{\text{min}}} = \left(\frac{100}{21} \right) \times \left(1,87.C + 5,6.H + 0,7.S + 0,96.0,8.N + \right. \\ \left. + 0,04.1,6.N - 0. \left(\frac{22,4}{32} \right) \right) \quad (4.03)$$

Os parâmetros do combustor foram ajustados diretamente na interface do *software* desenvolvido pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. A Figura 15 mostra a interface deste programa.

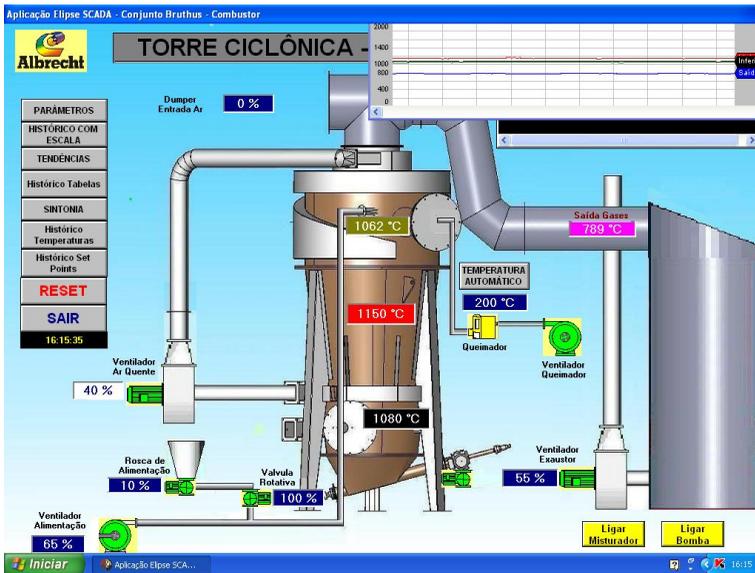


Figura 15. Interface de controle do combustor ciclônico.

O controle de alimentação dos resíduos foi feito pela regulagem da potência de uma rosca alimentadora. Para o lodo sanitário, devido às suas propriedades, houve a necessidade de calibração prévia, na qual uma operação a 10 % da potência máxima dosou cerca de $90 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de lodo no combustor.

Da mesma forma funcionou a regulagem das entradas de ar, sendo estas reguladas pela potência dos sopradores e o valor calibrado com referência à diferença de pressão causada pela variação da potência.

No final do teste com LCAE, foi ativada a recirculação dos gases para verificação do efeito causado nas emissões de NO_x .

4.2.2 Coleta e Análise dos Gases de Combustão

A amostragem dos gases de combustão foi realizada em três pontos de coleta seguindo a norma NBR 10.702 da ABNT (ABNT, 1989), utilizando-se o Analisador de Gases de Combustão e Fuligem Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l.), introduzindo a sonda, contendo um termopar acoplado, nos dutos de exaustão. O primeiro orifício aberto nos dutos foi na saída da fornalha, diretamente no ponto de geração dos gases antes do trocador de calor (ponto P1), para se avaliar a eficiência da combustão; o segundo ponto está localizado antes do lavador de gases (ponto P2) e o terceiro ponto está localizado na chaminé, na qual passam os gases após o tratamento no lavador (ponto P3), ambos para avaliação da emissão de poluentes.

A seção de análise do equipamento analisador de gases portátil baseia-se em um grupo de células eletroquímicas equipadas com membranas de difusão seletiva para análise de CO, SO₂, NO, NO₂ e O₂, e peristor para C_xH_y (calibrado como CH₄). O CO₂ é calculado com base no tipo de combustível previamente definido. A eficiência do processo de combustão é calculada em função da temperatura do ar de combustão e da temperatura dos gases de exaustão (medidas pelo equipamento) para o tipo de combustível especificado. O excesso de ar também é medido, analisando-se o teor de O₂.

A amostra, ao entrar no sistema, passa primeiramente por uma desumidificação e filtração, para remoção de particulados, sendo os resultados emitidos em base seca. O tempo de amostragem deve ser feito até a estabilização das leituras no painel do equipamento, o que conforme orientações do manual de operação, demanda cerca de 2 minutos.

4.2.3 Análise de Material Incombusto

A análise de material incombusto foi realizada em forno mufla à temperatura de 800 °C, no qual cerca de 1 grama de amostra de cinzas moídas e peneiradas (0,150 mm) foram colocadas em cápsulas de porcelana e submetidas à oxidação pelo tempo necessário à queima de todo carbono residual. O valor de massa perdida é comparado à massa inicial e o resultado expresso em % de material incombusto. Os ensaios foram realizados em duplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise elementar, imediata e poder calorífico das amostras analisadas, lodo sanitário LCAE, lodo sanitário LKAN, lodo sanitário LSC e serragem de madeira (SM) tomada como biomassa padrão para efeito de comparação entre os materiais.

Tabela 7. Resultados das análises das biomassas.

<i>Biomassa</i>	<i>LCAE</i>	<i>LKAN</i>	<i>LSC</i>	<i>SM</i> ¹	<i>Literatura</i> ⁸
<i>Análise Elementar</i> ²					
C [%, b.s. ³]	39,31	34,41	21,78	55,06	25,06
H [%, b.s.]	5,57	4,86	3,30	7,11	4,30
N [%, b.s.]	8,77	5,66	3,75	0,21	4,09
S [%, b.s.]	1,23	1,98	2,60	< 0,01	1,36
O [%, b.s. ⁴]	19,20	17,49	10,34	37,14	14,95
Cl [%, b.s. ⁵]	0,18	0,16	0,13	0,04	0,62
<i>Análise Imediata</i> ⁷					
Cinzas [%, b.s.]	25,74	35,44	58,10	0,43	49,94
Matéria volátil [%, b.s.]	65,34	58,57	39,73	79,44	44,51
Carbono fixo [%, b.s.]	8,92	5,99	2,17	20,13	5,55
Umidade [%, bruta]	9,11	6,65	6,52	19,97	4,45
<i>Poder Calorífico</i>					
PCS ⁶ [b.s., kcal.kg ⁻¹]	3.821,44	3.488,08	2.119,54	4.235,30	2560,43
PCI ⁶ [b.s., kcal.kg ⁻¹]	3.572,52	3.269,90	2.011,01	3.954,00	2335,91

¹ Fonte: JOSÉ, *et al.*, 2010; ² Analisador elementar marca Elementar modelo Vario Macro Cube; ³ Base Seca; ⁴ Obtido por diferença; ⁵ Argentometria – Método de Mohr; ⁶ Bomba Calorimétrica da marca IKA WERK modelo 0210; ⁷ Analisador termogravimétrico DTG 60 Shimadzu; ⁸ Valor médio obtido da Tabela 1 localizada na revisão bibliográfica deste trabalho.

Na Tabela 8 são apresentados os dados das mesmas análises em base seca e livre de cinzas, pois conforme notado acima, os teores variam consideravelmente de uma amostra para outra.

Tabela 8. Resultados das análises das biomassas em base seca e livre de cinzas.

<i>Biomassa</i>	<i>LCAE</i>	<i>LCAN</i>	<i>LSC</i>	<i>SM</i>	<i>Literatura</i>
<i>Análise Elementar²</i>					
C [% , l.u.c. ¹]	52,94	53,30	51,98	55,30	50,05
H [% , l.u.c.]	7,50	7,53	7,88	7,14	8,58
N [% , l.u.c.]	11,81	8,77	8,95	0,21	8,17
S [% , l.u.c.]	1,66	3,07	6,21	0,01	2,72
O [% , l.u.c. ⁴]	25,86	27,09	24,68	37,30	29,85
Cl [% , l.u.c. ⁵]	0,24	0,25	0,31	0,04	1,23
<i>Análise Imediata⁷</i>					
Matéria volátil [% , l.u.c.]	87,99	90,72	94,82	79,78	88,92
Carbono fixo [% , l.u.c.]	12,01	9,28	5,18	20,22	11,08
<i>Poder Calorífico</i>					
PCS ⁶ [l.u.c., kcal.kg ⁻¹]	5.146,03	5.402,85	5.058,57	4.253,59	5.114,71
PCI ⁶ [l.u.c., kcal.kg ⁻¹]	4.810,83	5.064,90	4.799,55	3.971,08	4.666,22

¹ Livre de umidade e cinzas.

Observando os dados calculados como livres de umidade e cinzas, se pode verificar valores semelhantes nos teores dos elementos medidos para as amostras de lodo sanitário. Uma vez que o lodo é composto basicamente por células, o teor de cinzas variou consideravelmente de uma amostra aeróbia para uma anaeróbia simplesmente por que em processos aeróbios o crescimento microbiano é superior que em processos anaeróbios.

Os lodos apresentaram teor de carbono elementar ligeiramente superior ao observado nas amostras de lodo sanitário citadas pela literatura (50 % em média [l.u.c.]), porém o teor é inferior ao da serragem de madeira. Os teores de hidrogênio medidos se mostram próximos ao valor médio encontrado na literatura, citados pela Tabela 1 (8,50 % [l.u.c.]).

Constatou-se uma elevada concentração de nitrogênio nas amostras que se deve ao teor já normalmente encontrado em células. Segundo Wang et al. (1979) *apud* Schmidell *et al.* (2001), o teor de nitrogênio normalmente encontrado em um microrganismo varia de 7 – 12 %. No caso do lodo aeróbio, ainda há um acréscimo neste teor devido ao uso de um polímero de acrilamida para o adensamento e formação da torta após o tratamento.

Como consequência disto, a combustão direta de lodo pode gerar emissões de elevadas concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x). Da mesma forma, o enxofre presente na amostra é convertido a SO_2 , resultando no aumento da emissão deste poluente pela combustão direta. A presença de cloretos exige atenção para a possibilidade de geração de PCDDs e PCDFs e corrosão dos equipamentos.

Em relação ao poder calorífico, tendo como base a serragem de madeira, verifica-se que estes resíduos mostram poderes caloríficos semelhantes causando o interesse na aplicação deste material como combustível.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram os gráficos obtidos na análise imediata das amostras:

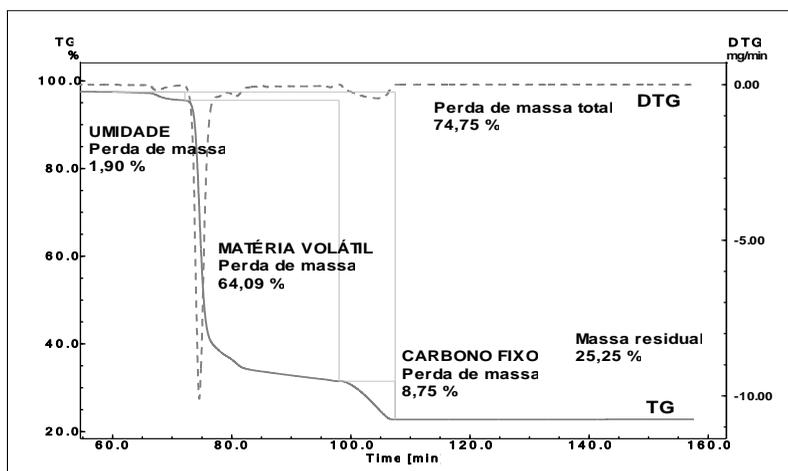


Figura 16. Análise imediata da amostra LCAE.

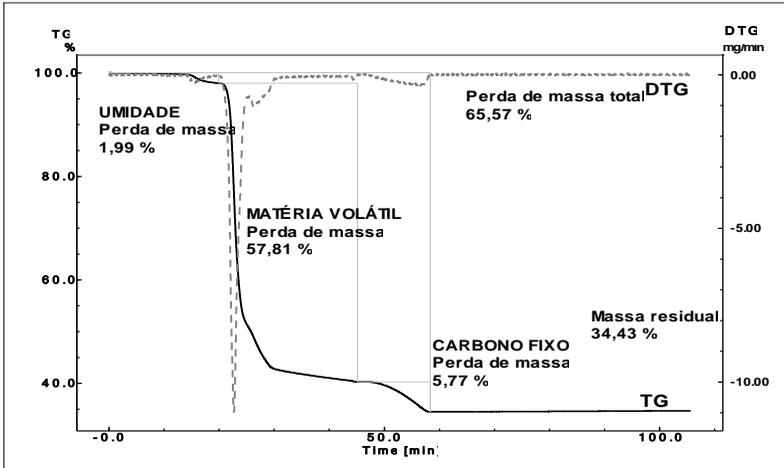


Figura 17. Análise imediata da amostra LKAN.

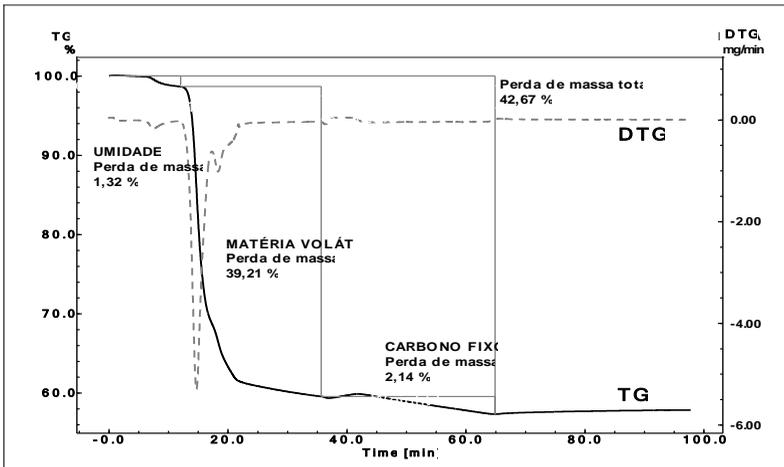


Figura 18. Análise imediata da amostra LSC.

Nos três gráficos houve a formação de patamares distintos ocorridos pela perda de massa de cada componente medido nesta análise. Inicialmente é observada a perda de umidade até na temperatura de 100 °C, a seguir ocorre a perda de massa devido à liberação da matéria volátil e por fim a perda de massa devido à oxidação do carbono fixo. A massa residual consiste nas cinzas contidas no material analisado.

A metodologia de análise imediata realizada por termogravimetria utiliza apenas pequena quantidade de amostra e permite a realização completa da análise em um único instrumento programado adequadamente para cada tipo de amostra. Como forma de se certificar que a programação usada nesta forma de realização da análise foi adequada, foi feita a mesma análise por meio do uso de forno mufla (metodologia clássica), na qual as amostras são submetidas à análise para determinação dos teores em diferentes estágios.

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos na análise imediata destas amostras segundo análise termogravimétrica e análise feita em forno mufla:

Tabela 9. Resultado da análise imediata das amostras em analisador termogravimétrico e por forno mufla.

<i>Parâmetro [%]</i>	<i>LCAE - TGA</i>	<i>LCAE - Mufla</i>	<i>LCAN - TGA</i>	<i>LCAN - Mufla</i>	<i>LSC - TGA</i>	<i>LSC - Mufla</i>
Umidade [%, bruta]	4,95	4,95	6,65 ¹	6,65	6,52	6,52
Matéria Volátil [%, b.s. ²]	65,34	64,02	58,57	57,35	39,73	40,05
Carbono Fixo [%, b.s.]	8,92	11,54	5,99	7,06	2,17	2,60
Cinzas [%, b.s.]	25,74	24,44	35,44	35,59	58,10	57,35

¹ A amostra foi seca antes da análise termogravimétrica. ² Base seca.

Pelo exposto acima se pode ver que os métodos apresentaram resultados semelhantes. Embora a diferença seja de cerca de 1 % para os teores medidos de matéria volátil, esta diferença se deve à forma com que é feita cada análise. Em analisador termogravimétrico é usada uma quantidade inferior (40 mg) à quantidade usada nos cadinhos em forno mufla (~ 1 g). Em cadinhos, o leito de partículas tem espessura

suficiente para que os voláteis liberados pelas partículas posicionadas ao fundo sofram quebra das suas cadeias e repolimerizem enquanto atravessam todo o leito de partículas resultando num teor inferior de matéria volátil em relação à análise feita por termogravimetria. Os teores de cinzas apresentaram valores semelhantes em todas as comparações.

Em forno mufla, o teor de carbono fixo é determinado pela diferença entre os teores de matéria volátil e cinzas (em base seca), já para o método termogravimétrico, o teor de carbono fixo é determinado pela oxidação do carbono fixo residual após a programação de pirólise. A perda de massa é identificada de forma evidente mostrando o quanto de carbono fixo foi oxidado. Na análise termogravimétrica, a massa residual é composta puramente por cinzas. O teor de cinzas é identificado logo após o término da oxidação do carbono fixo, pois a permanência das cinzas por demasiado tempo em altas temperaturas, pode causar a decomposição destas mascarando o teor real. Esta sensibilidade analítica não se pode ter na análise em forno mufla.

As amostras de lodo apresentaram um elevado teor de matéria volátil o que proporciona uma facilidade de ignição e um maior comprimento de chama. Se comparado ao teor de matéria volátil apresentado pela serragem de madeira, os lodos apresentam teores inferiores a esta. O carbono fixo é responsável pela manutenção e estabilidade da queima da amostra, e neste caso os lodos apresentaram teor inferior ao da serragem de madeira, porém para LCAE e LCAN os valores foram superiores ao encontrado na literatura (5,40 % [b.s.]).

Considerável diferença foi vista no teor de cinzas que foi superior ao encontrado na serragem de madeira. Este é influenciado pelo sistema de tratamento usado na estação de tratamento sendo que amostras de lodo aeróbio possuem maior teor de células, e por consequência disto menor teor de cinzas que amostras provenientes de processos anaeróbios. Em processos aeróbios, o lodo formado contém grande quantidade de matéria orgânica proveniente das bactérias usadas no processo de tratamento (CALVO *et al.*, 2004).

Outra característica observada no gráfico das análises imediatas é que no início da oxidação do carbono fixo pelo ar, ocorre um ganho de massa por um curto espaço de tempo antes de iniciar a perda desta devido à oxidação do carbono fixo. Segundo Zhao *et al.*, (2002), em sistemas de gaseificação com O₂ de *char* residual de pirólise, ocorre inicialmente a formação do complexo entre C e O₂ da seguinte forma:



Sendo que este complexo eleva a massa do material detectada pelo analisador antes de ocorrer o consumo desta pela oxidação do material.

Em relação ao poder calorífico, os lodos LCAE e LKAN apresentam valores semelhantes ao da SM. É esperado que isto ocorra devido aos altos teores de matéria volátil presentes nestas duas amostras. Comparando com o teor médio visto na literatura (Tabela 1), estes lodos apresentaram um teor 40 % superior. O lodo LSC mostra valor semelhante ao encontrado na literatura.

Os valores medidos foram comparados aos valores estimados pelas correlações teóricas. A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de poder calorífico experimental e teórico e o erro calculado entre estes:

Tabela 10. Poder calorífico das amostras de lodo sanitário.

	<i>LCAE</i>	<i>LKAN</i>	<i>LSC</i>	<i>SM</i> ³
PCS [kcal.kg ⁻¹ , b.s.] medido	3.821,44	3.488,08	2.119,54	4.235,30
PCI [kcal.kg ⁻¹ , b.s.] medido	3.572,52	3.269,90	2.011,01	3.954,00
PCS [kcal.kg ⁻¹ , b.s.] teórico ¹	4.305,34	3.756,48	2.519,76	5.308,71
PCI [kcal.kg ⁻¹ , b.s.] teórico ¹	4.014,59	3.502,79	2.347,50	4.937,56
PCS [kcal.kg ⁻¹ , b.s.] teórico ²	4.245,24	3.601,00	2.096,02	5.926,22
ER PCS ¹	11,23	7,14	15,88	20,22
ER PCS ²	9,98	3,14	-1,12	28,53
ER PCI ¹	11,01	6,65	14,33	19,92

¹ Baseado na equação de Dulong; ² Baseado na equação de Thipkhunthod *et al.*, (2005).

As correlações estudadas apresentaram um erro elevado para a estimação do poder calorífico da SM. De modo geral, os erros obtidos para a amostra LCAE foram superiores aos obtidos para LKAN. Os valores medidos de PCS apresentaram um erro menor em relação à equação de Thipkhunthod *et al.*, (2005), embora o valor não seja demasiado diferente em relação à equação de Dulong. Conforme visto anteriormente, esta correlação foi ajustada com base em diversas amostras de lodo sanitário com um teor médio de 50 % de cinzas, por tal motivo as amostras LKAN e LSC apresentaram melhores ajustes entre

os valores medidos e calculados, pois o teor de cinzas é superior à LCAE. Com isto há um indicativo de que em situações na qual a análise elementar de um lodo sanitário não esteja disponível, o PCS pode ser estimado com base na análise imediata através da correlação de Thipkhunthod *et al.*, (2005), de forma consideravelmente segura.

Para maior conhecimento do comportamento da matéria volátil e do carbono fixo na combustão de biomassa, a análise termogravimétrica em atmosfera inerte mostrará as características de desvolatilização dos lodos e a análise em atmosfera oxidante mostrará a sequência de eventos gerada na oxidação deste material, bem como as entalpias e picos de temperatura e perda de massa.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise em atmosfera inerte fornece informações sobre o processo de desvolatilização das amostras. As Figuras 19, 20 e 21 mostram a análise termogravimétrica das amostras LCAE, LCAN e LSC em atmosfera inerte direcionando a análise para a comparação entre os dados de TG e o sinal de DTA.

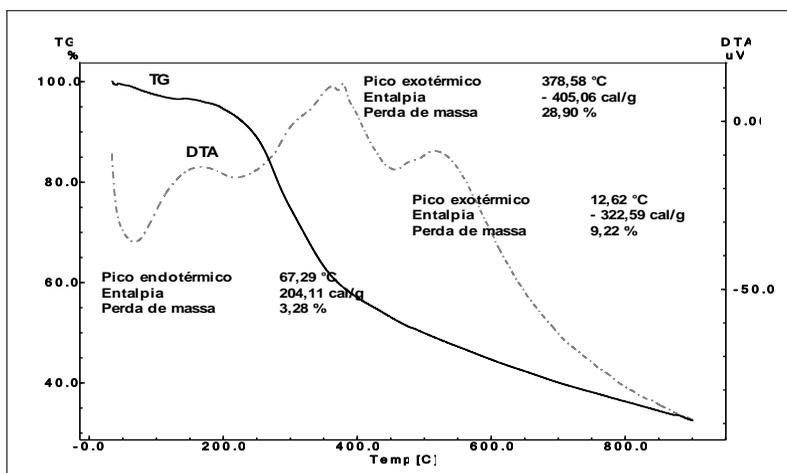


Figura 19. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

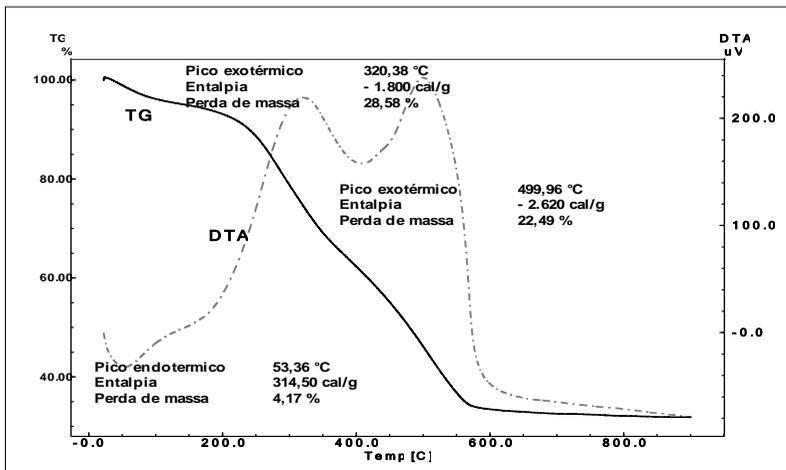


Figura 20. Análise termogravimétrica da amostra LCAN – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

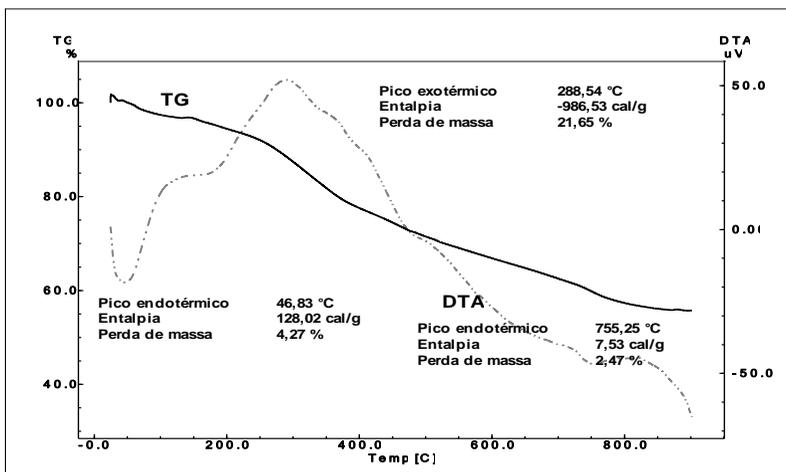


Figura 21. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

As amostras LCAE e LKAN apresentaram comportamentos semelhantes caracterizados pela presença de um pico endotérmico e dois exotérmicos. A amostra LSC apresentou dois picos endotérmicos e um exotérmico.

O primeiro pico refere-se à quantidade de energia absorvida pela umidade residual. O segundo pico refere-se à liberação da matéria orgânica. Para LCAE e LKAN, o terceiro pico é atribuído à decomposição da matéria orgânica de maior grau de polimerização. Pela alta temperatura medida, para LSC o terceiro pico refere-se à decomposição das cinzas.

A Tabela 11 mostra os picos de temperatura observados durante a análise termogravimétrica em atmosfera inerte.

Tabela 11. Picos de DTA na análise das amostras em nitrogênio.

<i>Amostra</i>	<i>1° Pico</i>			<i>2° Pico</i>			<i>3° Pico</i>		
	T_i [°C] ¹	T_p [°C] ²	T_f [°C] ³	T_i [°C]	T_p [°C]	T_f [°C]	T_i [°C]	T_p [°C]	T_f [°C]
LCAE	34	67	119	265	379	406	465	513	640
LCAN	23	53	94	211	320	387	441	500	576
LSC	26	47	102	191	289	468	722	755	762

¹ Temperatura inicial; ² Pico de temperatura; ³ Temperatura final.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram a análise termogravimétrica das amostras LCAE, LKAN e LSC em atmosfera inerte direcionando a análise para a comparação entre os dados de TG e DTG.

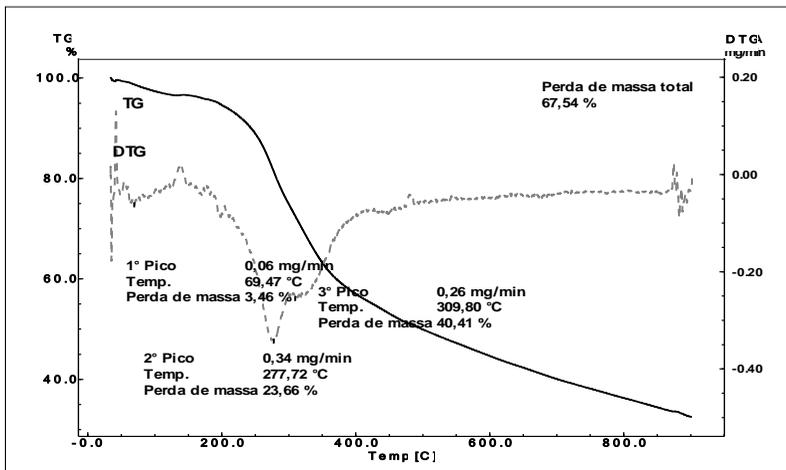


Figura 22. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

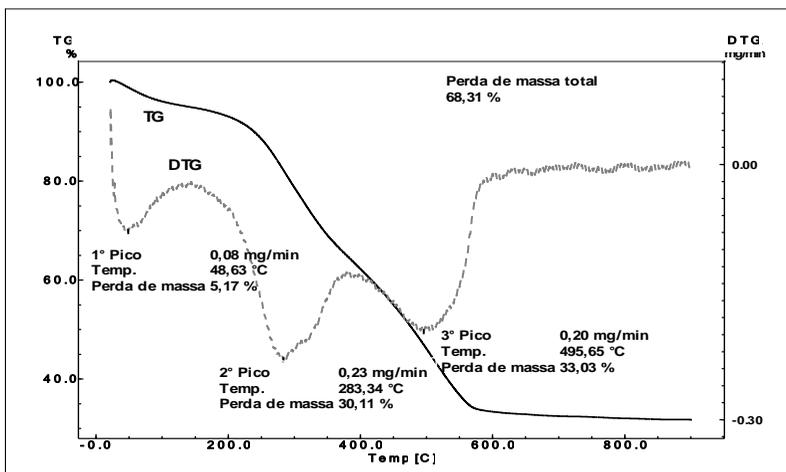


Figura 23. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

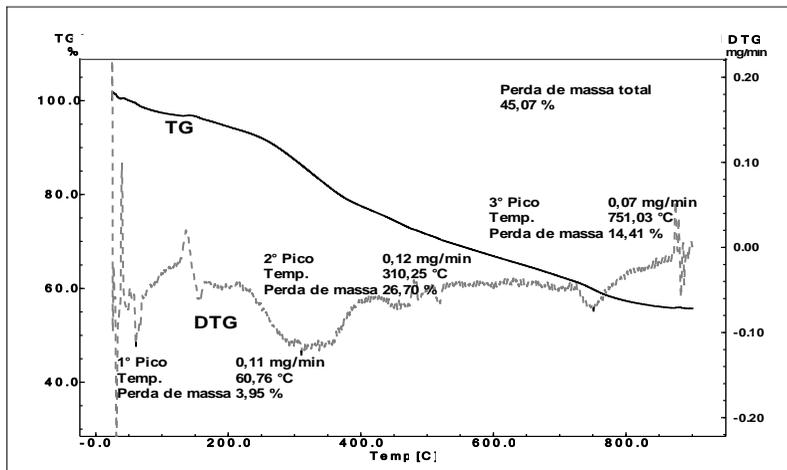


Figura 24. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: N_2 .

As amostras apresentaram comportamentos semelhantes, caracterizados pela presença de três picos de DTG.

Da mesma forma que para a análise dos picos de DTA, o primeiro pico refere-se à perda de umidade residual. O segundo pico refere-se à liberação da matéria volátil. O terceiro pico refere-se à decomposição e liberação da matéria volátil de maior massa molecular (para LCAE e LCA) e decomposição das cinzas (para LSC). É nesta faixa de temperatura que também ocorre a decomposição das proteínas presentes no lodo (GÓMEZ-RICO *et al.*, 2005).

Em temperaturas superiores à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, tem-se a influência da decomposição do polímero derivado de acrilamida usado na etapa de adensamento do lodo. Segundo Heikkinen *et al.* (2004), materiais poliméricos são degradados à temperaturas acima de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tal comportamento foi observado no trabalho de Vlad *et al.*, (2003), no qual amostras de co-polímeros de acrilamida foram analisadas em atmosfera oxidante e tiveram a maior taxa de perda de massa ocorrendo na faixa de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta decomposição foi atribuída à despolimerização das macromoléculas e quebra de cadeias moleculares dos monômeros.

A Tabela 12 mostra os picos de DTG observados.

Tabela 12. Picos de DTG na análise das amostras em nitrogênio.

Amostra	1° Pico			2° Pico			3° Pico		
	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C] ¹	Δm [%] ²	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%]	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%]
LCAE	0,06	69	3,46	0,34	278	23,66	0,26	310	40,41
LCAN	0,08	49	5,17	0,23	283	30,11	0,20	495	33,03
LSC	0,11	61	3,95	0,12	310	26,70	0,07	751	14,41

¹ Pico de temperatura; ² Perda de massa.

A análise em atmosfera oxidante fornece informações para controle da combustão, tais como temperatura inicial e final de degradação, estabilidade térmica, temperatura de ignição e os picos de temperatura e perda de massa.

As Figuras 25, 26 e 27 mostram a análise termogravimétrica das amostras LCAE, LCAN e LSC em atmosfera oxidante direcionando a análise para a comparação entre os dados de TG e o sinal de DTA.

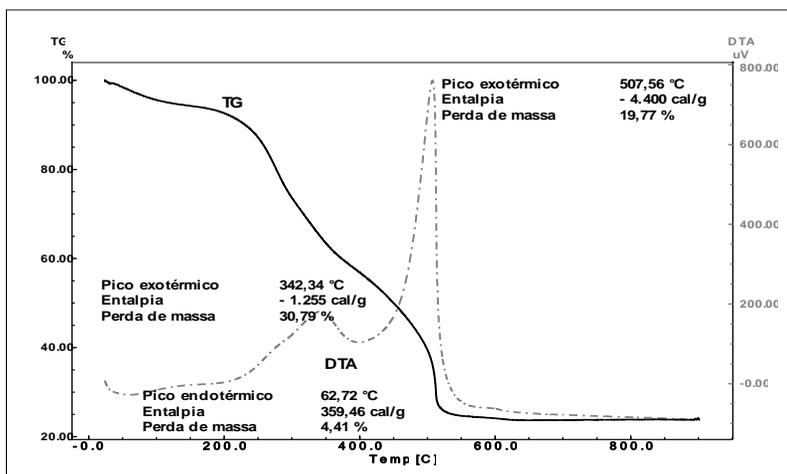


Figura 25. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.

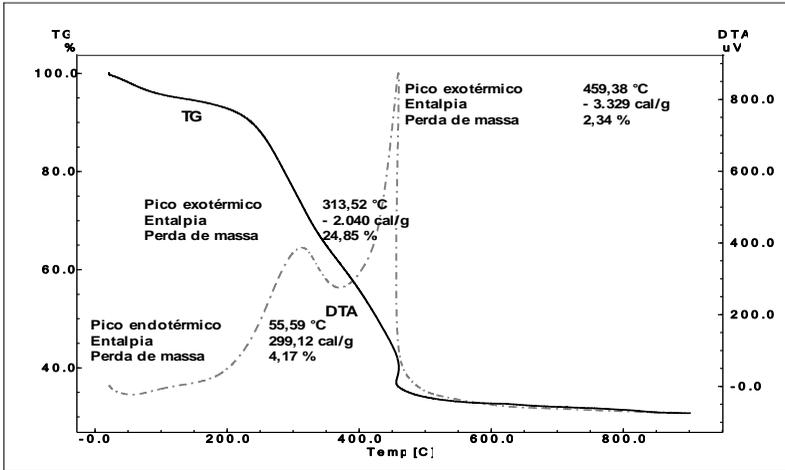


Figura 26. Análise termogravimétrica da amostra LKAN – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.

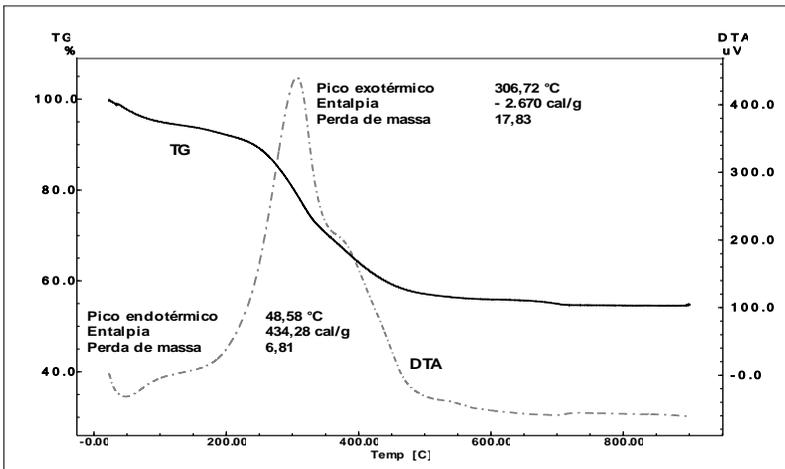


Figura 27. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTA versus T. Taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹; Temperatura final: 900 °C; Atmosfera: Ar Sintético.

Da mesma forma que para as análises em atmosfera inerte, as amostras LCAE e LCAE apresentaram comportamentos semelhantes caracterizados pela presença de um pico endotérmico e dois exotérmicos. Para LSC, desta vez não foi notado o pico de decomposição das cinzas.

O primeiro pico refere-se à quantidade de energia absorvida pela umidade residual. O segundo pico refere-se à liberação e combustão da matéria orgânica. Segundo Calvo *et al.*, (2004), esta inclinação pode ser identificada como sendo de materiais biodegradáveis, orgânicos não digeridos e bactérias mortas, junto com a emissão de compostos semivoláteis.

O terceiro pico para LCAE e LCAE é referido principalmente à combustão do carbono fixo presente na amostra, à decomposição e combustão de alguma matéria orgânica de maior grau de polimerização e da matéria nitrogenada presente (proteínas+polímeros).

A Tabela 13 mostra os picos de temperatura observados na análise termogravimétrica em atmosfera oxidante.

Tabela 13. Picos de DTA na análise das amostras em ar.

Amostra	1° Pico			2° Pico			3° Pico		
	T_i [°C] ¹	T_p [°C] ²	T_f [°C] ³	T_i [°C]	T_p [°C]	T_f [°C]	T_i [°C]	T_p [°C]	T_f [°C]
LCAE	25	63	126	230	342	380	478	508	515
LCAE	22	56	104	244	314	354	436	459	446
LSC	27	49	186	243	307	340	-	-	-

¹ Temperatura inicial; ² Pico de temperatura; ³ Temperatura final.

Observando as máximas temperaturas de cada pico, a amostra LCAE mostra uma tendência de maior estabilidade térmica tendo picos de temperatura superiores à LCAE e LSC. A maior estabilidade térmica garante a manutenção das condições de queima durante o processo de combustão por mais tempo.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram a análise termogravimétrica das amostras LCAE, LCAE e LSC em atmosfera oxidante direcionando a análise para a comparação entre os dados de TG e DTG.

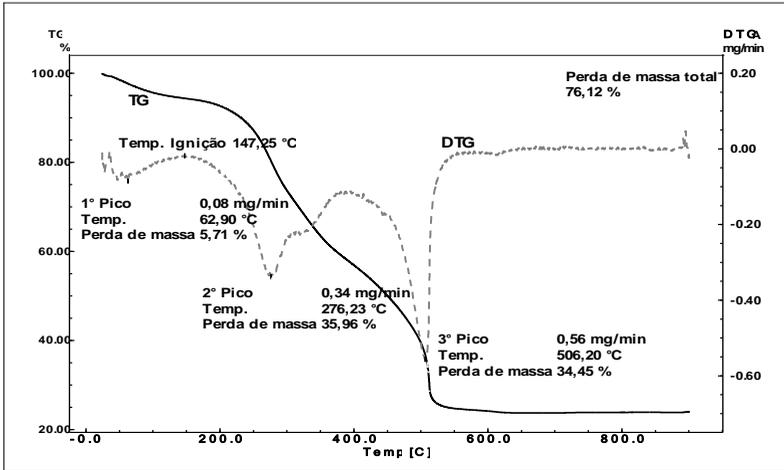


Figura 28. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: Ar Sintético.

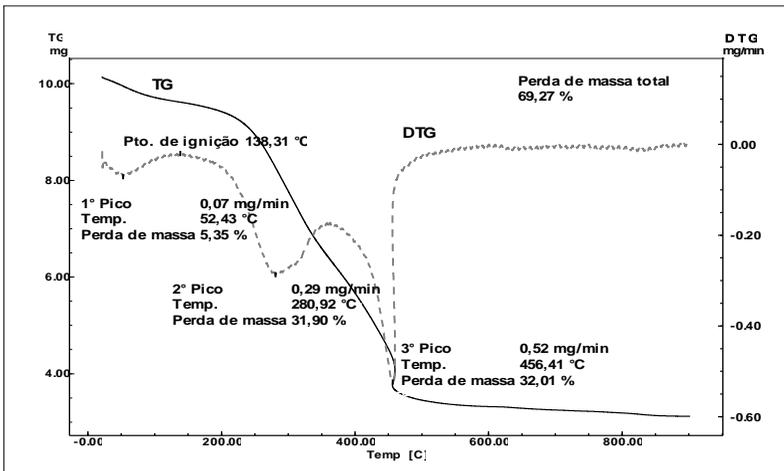


Figura 29. Análise termogravimétrica da amostra LCAE – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: Ar Sintético.

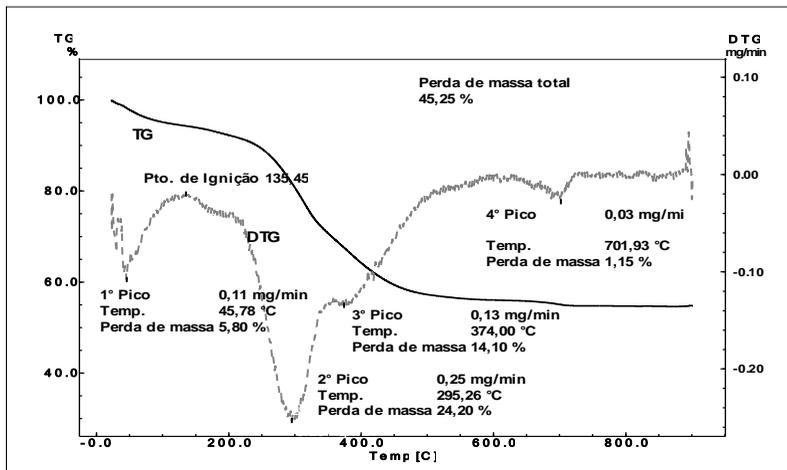


Figura 30. Análise termogravimétrica da amostra LSC – TGA e DTG versus T. Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Temperatura final: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; Atmosfera: Ar Sintético.

As amostras apresentam comportamentos semelhantes, caracterizados pela presença de três picos de DTG.

O primeiro pico refere-se à perda de umidade residual. O segundo pico refere-se à liberação e combustão da matéria volátil. O terceiro pico refere-se à combustão do carbono fixo, decomposição e queima de alguma matéria orgânica residual e da matéria nitrogenada (poliacrilamida + proteínas) presente nas amostras. O quarto pico observado para LSC refere-se à decomposição das cinzas. Este pico não pode ser notado para as outras duas amostras devido à baixa quantidade de amostra usada para a análise e o reduzido teor de cinzas destas em relação ao teor da amostras LSC, o que não gera uma variação energética de forma perceptível nos resultados.

A Tabela 14 apresenta as temperaturas de ignição e os picos de DTG observados para as amostras em atmosfera oxidante.

Tabela 14. Temperaturas de ignição e picos de DTG na análise das amostras em ar.

Amostra	T_g^1 [°C]	1° Pico			2° Pico			3° Pico			4° Pico		
		$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%] ³	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%]	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%]	$DTG_{máx.}$ [mg.min ⁻¹]	T_p [°C]	Δm [%]
LCAE	147	0,08	63	5,71	0,34	276	35,96	0,56	506	34,45	-	-	-
LCAN	138	0,07	52	5,35	0,29	281	31,91	0,52	456	32,01	-	-	-
LSC	135	0,11	46	5,80	0,25	295	24,20	0,13	374	14,10	0,03	702	1,15

¹ Temperatura de ignição; ² Pico de temperatura; ³ Perda de massa.

Quanto menor for a temperatura do maior pico de DTG, mais reativa é a amostra. Neste caso, a ordem de reatividade é LSC > LCAE > LCAE.

As temperaturas de ignição das amostras de lodo seco estão de acordo com valores encontrados por Werther *et al.* (1995) *apud* Werther e Ogada (1999) e Park e Jang (2011), no qual as amostras tiveram um ponto de ignição em torno de 150 °C.

O primeiro pico apresenta perda de massa semelhante ao teor de umidade determinado na amostra bruta na análise imediata (LCAE: 4,95 %, LCAE: 6,65 % e LSC: 6,52 %). O segundo e terceiro picos ocorrem de forma indistinguível não podendo separar claramente como cada componente presente se comporta na combustão.

Para melhor entendimento da dinâmica acerca da combustão de matéria volátil é feita a comparação entre as análises em atmosfera inerte e oxidante. Comparando-se as curvas de combustão e pirólise, pode-se entender melhor como se procede a combustão da matéria volátil e do carbono fixo, bem como prever, segundo a literatura, o comportamento da matéria nitrogenada presente nas amostras, uma vez que a concentração de N é representativa (LCAE: 8,77 % [b.s.], LCAE: 5,66 % [b.s.] e LSC: 3,75 % [b.s.]).

As curvas obtidas de pirólise e combustão (TGA e DTA) dos lodos são comparadas nas Figuras 31, 32 e 33.

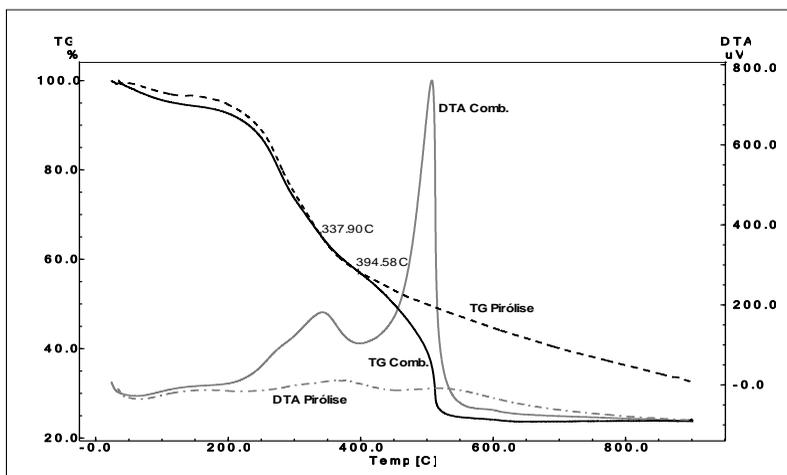


Figura 31. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LCAE.

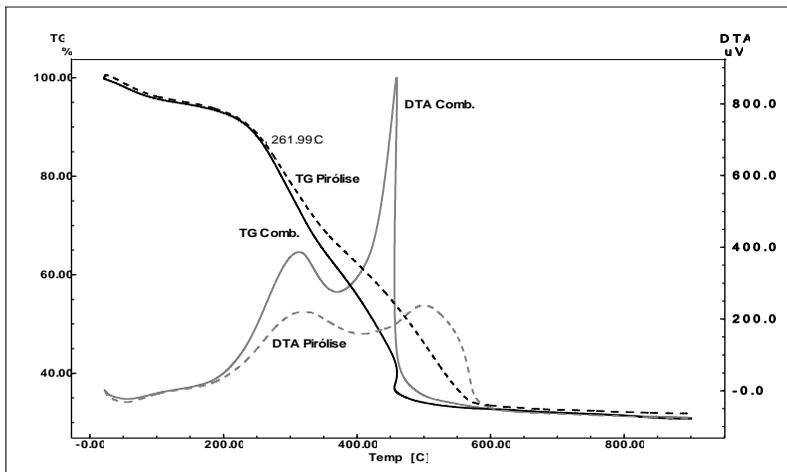


Figura 32. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LCAN.

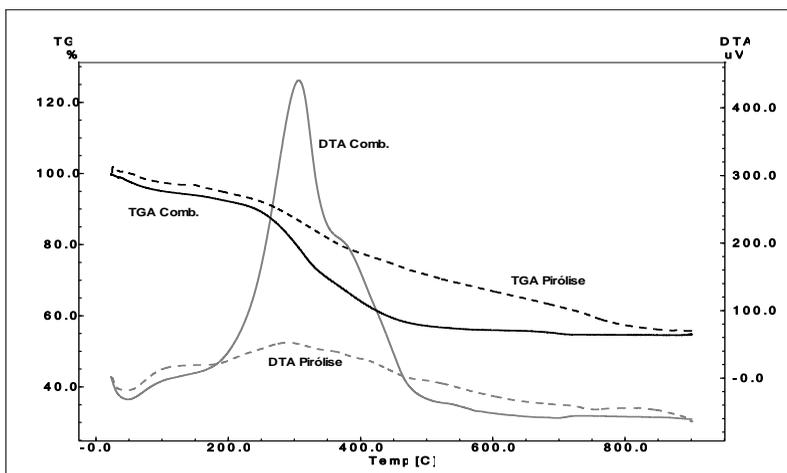


Figura 33. Gráfico comparativo de TGA/DTA da combustão versus pirólise de LSC.

Para o LCAE, as curvas de TGA seguiram próximas até cerca de 400 °C coincidindo na faixa entre 337 e 395 °C se distanciando em seguida. Para o LCAN, as curvas de TGA se distanciaram a partir de 262 °C. Para LSC, as curvas seguiram separadas desde o começo. Em termos energéticos, pode-se observar através das curvas de DTA que em ambos os casos, o pico endotérmico originado devido à absorção de energia pela umidade residual ocorreu da mesma forma tanto na pirólise quanto na combustão. Conforme esperado, a partir das respectivas temperaturas de ignição, a quantidade de energia liberada para a combustão se torna superior à da pirólise.

Gómez-Rico *et al.* (2005), em seu trabalho, relacionaram o comportamento das curvas de TGA com as curvas de DTA à presença de substâncias nitrogenadas como as proteínas. Uma substância como a proteína BSA (albumina e bovina) (17,2 % [b.s.] de N) foi submetida a uma rampa de aquecimento em ar. Os picos energéticos se localizaram em temperaturas acima de 500 °C, sendo que na faixa de temperatura entre 320 e 575 °C, a decomposição observada na pirólise foi superior à combustão, mostrando uma estabilidade na presença de oxigênio.

A estabilidade na reação com oxigênio (combustão) apresentou um aumento proporcional ao teor de nitrogênio presente, indicando temperaturas de decomposição superiores conforme o teor deste elemento se elevar. Neste trabalho as amostras se mostraram na seguinte ordem de estabilidade térmica: LCAE > LCAN > LSC, na qual segue a tendência inversa à reatividade conforme observado anteriormente.

Analisando a classificação proposta por Heikkinen *et al.* (2004), citada no item 3.2.4 da Revisão Bibliográfica deste trabalho, no caso do lodo sanitário não foi possível enquadrar estas amostras em uma das classes de materiais principais definidas pelo autor.

Devido a sua complexidade estrutural, a oxidação e a pirólise ocorrem em dois picos energéticos principais de forma combinada não podendo se verificar claramente onde cada grupo de material presente no composto se degrada (picos ligados).

As curvas obtidas para pirólise e combustão (TGA e DTG) dos lodos são comparadas nas Figuras 34, 35 e 36.

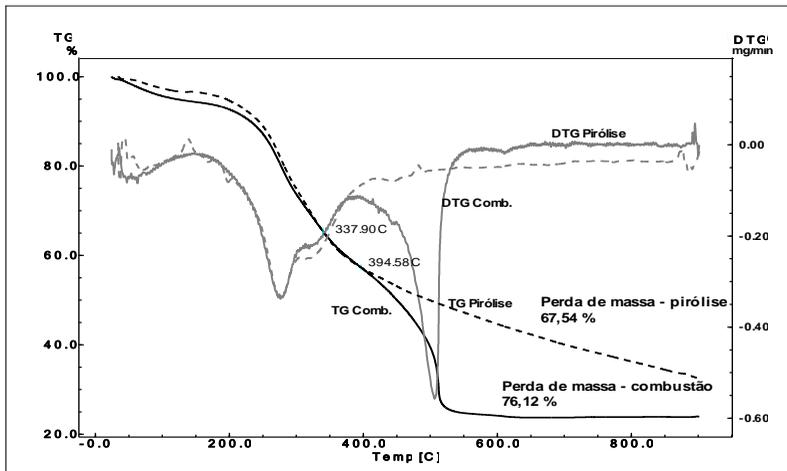


Figura 34. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LCAE.

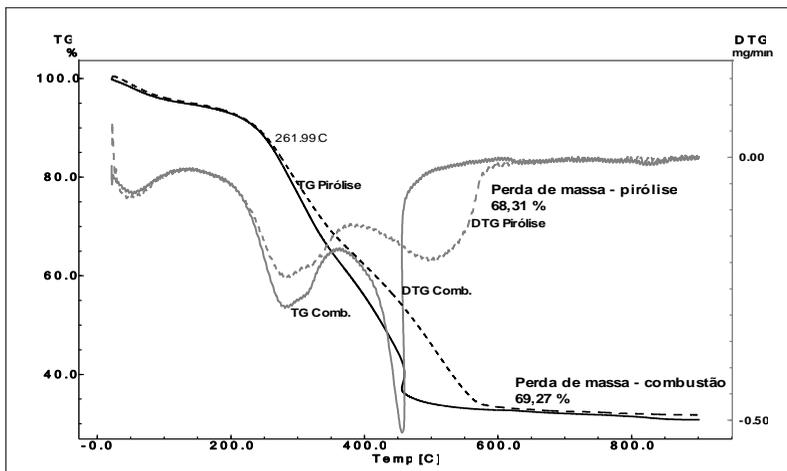


Figura 35. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LCAE.

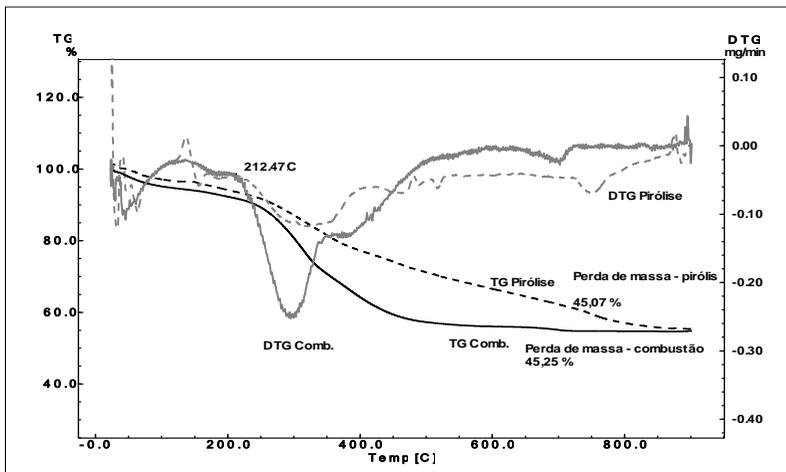


Figura 36. Gráfico comparativo de TGA/DTG da combustão versus pirólise de LSC.

Para o LCAE, as curvas de DTG de pirólise e da combustão seguiram praticamente juntas até cerca de 400 °C. Nesta instância, a combustão pode ser considerada como uma pirólise oxidativa, onde o material volátil é liberado primeiramente e em seguida oxidado restando um resíduo carbonoso que somente sofre ignição após a temperatura de 400 °C (notado pela distinta separação das curvas DTG na Figura 34). A geração de *char* e posterior ignição deste explica o pico energético intenso gerado próximo a 500 °C (Figura 31). A perda de massa total para a pirólise é de 67,54 % e para a combustão a perda total é de 76,12 %. A diferença entre as duas perdas mássicas é de 8,58 %, ou seja, próxima ao teor de carbono fixo determinado na análise imediata da amostra (8,81 %, b.s.).

Para o LKAN, a curva de combustão se distinguiu dos picos da curva de pirólise a partir de 262 °C. Novamente relacionando à estabilidade térmica da amostra com o teor de nitrogênio, pôde-se notar pelos picos tanto de DTA quanto de DTG, que na amostra LKAN o oxigênio começa a reagir com as amostras em temperaturas inferiores às observadas para LCAE. A perda de massa total para a pirólise é de 68,31 % e para a combustão a perda total é de 69,27 %. A diferença entre as duas perdas mássicas é de 0,96 %, sendo que o teor de carbono fixo determinado na análise imediata da amostra foi de 5,89 %. Diferente do observado para a amostra LCAE, em LKAN se pôde notar

um pico de DTG na pirólise na mesma região observada para a oxidação do carbono fixo. Este comportamento pode ter sido causado por reações secundárias entre a matéria volátil e o carbono fixo da amostra.

As curvas de TG de combustão e de pirólise não coincidem para o lodo LSC. Pode-se notar que as curvas de DTG coincidem até 212 °C, separando em seguida pela acentuação da curva de oxidação. Das três amostras, a LSC é a que possui o menor teor de N e a maior reatividade. A perda de massa total para a pirólise é de 45,07 % e para a combustão a perda total é de 45,25 %. O comportamento foi semelhante ao notado para LCAE, com perda de massa relacionada ao carbono fixo mesmo na pirólise, explicando um consumo total da amostra semelhante para pirólise e combustão.

5.1.3 Caracterização das Cinzas

A Tabela 15 mostra o resultando da análise das cinzas de LCAE e LCAE e LCAE:

Tabela 15. Composição das cinzas de LCAE e LCAE.

<i>Composição</i>	<i>LCAE</i>	<i>LCAE</i>
Al ₂ O ₃	17,74	15,71
CaO	6,97	5,67
Fe ₂ O ₃ ¹	14,35	19,56
K ₂ O	2,38	1,95
MgO	2,82	2,49
MnO	0,09	0,12
Na ₂ O	0,84	0,97
P ₂ O ₅	11,61	8,84
SiO ₂	40,41	42,45
TiO ₂	1,52	1,42
BaO	0,15	0,18
Co ₂ O ₃	< 0,1	< 0,1
Cr ₂ O ₃	< 0,1	0,07
PbO	< 0,1	< 0,1
SrO	< 0,1	< 0,1
ZnO	< 0,1	0,08
ZrO ₂ + HfO ₂	< 0,1	< 0,01

¹ Fe₂O₃ meramente orientativo pois está acima dos limites de quantificação (maior que 12,7 %). O somatório dos óxidos não totaliza 100 %.

O elevado teor de SiO_2 indica a presença de areia que foi arrastada para o efluente permanecendo em suas cinzas. O considerável teor de P motiva estudos para utilização deste nutriente como fertilizante. Segundo Biswas *et al.*, 2009; Güney, Weideler e Krampe, 2008; Pettersson, Åmand e Steenari, 2008, técnicas de lixiviação ácida permitem boa separação do fósforo do restante dos elementos para processamento e posterior aproveitamento deste como nutriente para o solo.

As duas amostras apresentaram composição semelhante. As amostras coletadas são provenientes de estações de tratamento que recebem principalmente efluentes residenciais, não recebendo efluentes industriais. Isto explica o fato de não terem sido encontrados metais pesados como Hg, Cd, Cu, entre outros, e a concentração de chumbo encontrada está em níveis muito baixos, porém, o teor de Ba exige atenção quanto à disposição final destas cinzas.

O índice $B/A_{(+P)}$ calculado apresentou o valor de 0,65 para LCAE e 0,66 para LCAN, reflexo de sua composição semelhante, o que conforme a correlação de Pronobis (2005) são valores que indicam temperaturas de fusão de acima de 1.200 °C. A presença de elevados teores de Al_2O_3 e SiO_2 faz com que a temperatura de fusão das cinzas também se eleve.

5.1.4 Extração Orgânica

A Figura 37 mostra o cromatograma da análise do extrato orgânico da amostra LCAE.

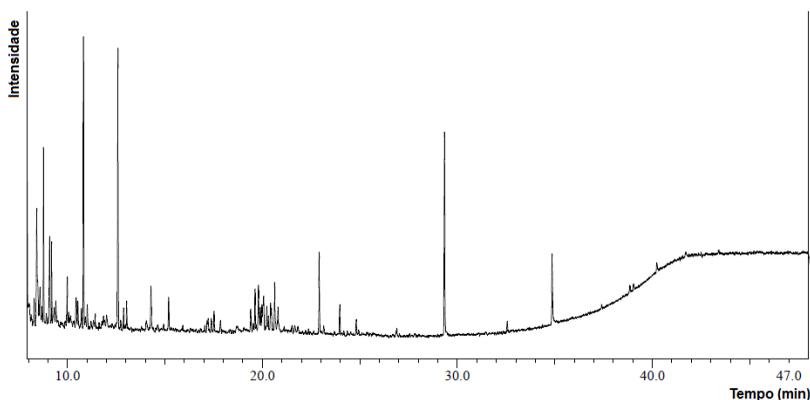


Figura 37. Cromatograma da análise do extrato orgânico de LCAE.

A Figura 38 mostra o cromatograma da análise do extrato orgânico da amostra LCAN.

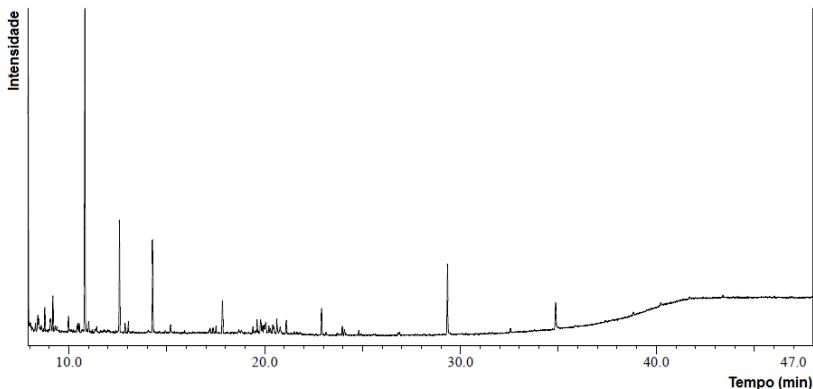


Figura 38. Cromatograma da análise do extrato orgânico de LCAN.

Os aspectos qualitativos dos cromatogramas indicam que ambos os lodos possuem composição orgânica semelhante, sendo observadas somente diferenças de intensidade dos picos.

A Tabela 16 apresenta o resultado qualitativo das análises dos extratos orgânicos obtidos de LCAE e LCAN.

Como não se dispunha dos padrões necessários para a quantificação de cada substância, os dados apresentados apenas indicam a presença destes nos extratos. A similaridade apresentada na Tabela 16 se refere à comparação do cromatograma de íons obtido pelo detector do cromatógrafo e comparados aos compostos presentes na biblioteca interna que o instrumento carrega programado em sua memória.

Substâncias orgânicas de cadeia longa e seus respectivos ésteres metílicos e etílicos são originários de excretas humanas, alimentos industrializados e óleos comestíveis (HUANG, LI e GU, 2010).

O 2-fluorobifenil e o p-terfenil d-14 identificados, foram os mesmos usados como padrões de recuperação. Derivados de tiazol são empregados na produção de medicamentos como agentes antivirais, antibacterianos e antifúngicos (BADOIL e BENANOU, 2009).

Tabela 16. Compostos orgânicos extraídos identificados – análise qualitativa.

<i>Tempo de Retenção</i>	<i>Substância</i>	<i>%</i>	
		<i>Similaridade</i>	
		<i>LCAE</i>	<i>LCAN</i>
8,42	Ácido benzóico	93	90
8,59	3-Etilfenol	72	72
9,08	4-Etilbenzaldeído	86	86
9,98	Benzotiazol	95	95
12,58	2-Fluorobifenil	91	91
13,03	4-Etildecano	93	93
17,52	3-Bromoheptano	85	84
19,62	4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)-fenol	90	89
20,63	4-(1,1-Dimetilpropil)-fenol	91	91
22,91	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico bis-2-metilpropil éster	92	92
23,97	1-Metildodecilbenzeno	93	93
24,81	Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico butil-2-etilhexil éster	89	89
29,34	p-Terfenil-D ₁₄ ¹	94	95
32,55	Ácido Hexanodióico, bis-2-etilhexil éster	85	85
34,86	Di-n-octil ftalato	94	93

¹ Padrão de recuperação.

O 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)-fenol é agudamente tóxico para organismos aquáticos e pode causar a longo prazo efeitos adversos no ambiente aquático. As maiores aplicações deste material são na produção de resinas, surfactantes não iônicos, corantes, fungicidas e bactericidas. Derivados etoxilados são usados em surfactantes e detergentes, sendo que plantas de tratamento de esgoto, este é convertido novamente em 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)-fenol não sendo posteriormente degradado (UNEP, 1994).

A presença de moléculas de alquilbenzenos lineares são resultado do uso de detergentes. Estas substância são mais resistentes à biodegradação do que seus respectivos derivados sulfonados (TAKADA e ISHIWATARI, 1987). Ésteres derivados do ácido 1,2-

Benzenodicarboxílico são responsáveis por alterações teratogênicas (AGUAYO *et al.*, 2004).

Vários órgãos regulamentadores classificam os ésteres de ácido ftálico como poluentes prioritários e como substâncias perturbadoras do sistema endócrino. Algumas destas substâncias são facilmente biodegradadas, porém o di-n-octil ftalato apresenta baixa biodegradabilidade persistindo aos métodos convencionais de tratamento de efluentes (HUANG *et al.*, 2010).

Não foram detectadas substâncias organocloradas nem HPAs nos extratos dos lodos. Ainda assim, a presença de substâncias contendo anéis benzênicos chama a atenção para a possibilidade de emissões de BTEX, e em outra instância, o favorecimento de rearranjos intermoleculares que podem ocorrer durante a combustão, dando origem a espécies poluentes mais tóxicas como os HPAs e PCDDs/Fs.

5.2 TESTE DE COMBUSTÃO

Após a caracterização, os lodos foram submetidos à testes de combustão para verificar o seu comportamento térmico e as emissões geradas.

5.2.1 Parâmetros do Combustor

A alimentação de combustível foi ajustada gradativamente para evitar o superaquecimento do sistema. Pôde-se verificar nos ensaios, que a vazão de ar primário foi pouco alterada durante a queima. O ajuste da quantidade de ar foi feita principalmente pelo controle do ar secundário.

No final do teste com LCAE, foi ativada a recirculação dos gases para verificação do efeito causado nas emissões da combustão.

Para LCAE a razão ar/combustível mássica calculada com base na estequiometria foi de $6,16 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$. Para LCAN a razão ar/combustível mássica calculada com base na estequiometria foi de $5,29 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$. As umidades registradas para os lodos no dia do teste foram de 5,45 % para LCAE e 4,49 % para LCAN.

A Tabela 17 mostra os parâmetros de operação do combustor medidos e calculados durante o teste de combustão.

Tabela 17. Condições de operação do combustor piloto aplicadas ao teste de combustão de LCAE e LCAN.

Amostra	Tempo de teste	Alim. Comb. [%]	M_{bio} [kg.h ⁻¹]	Recirc. Gases válvula A ou F*	% Vent. Ar prim.	M_{ar} Vent. Ar prim. [kg/h]	% Vent. ar secund.	M_{ar} Vent. Ar secund. [kg/h]	% Vent. Alim. [kg/h]	M_{ar} alim. total [kg/h]	M_{ar} total [kg/h]	$T_{entrada}$ combustor [°C]	T_{saida} combustor [°C]	T torre cinzas [°C]	T saída torre cinzas [°C]	A/C _{prát}
LCAE	00:00	11	100	F	50	200	75	360	70	80	640	1.010	870	535	930	6,40
	00:40	12	110	F	55	240	45	240	70	80	560	980	850	650	940	5,09
	02:11	11	100	F	55	240	45	240	70	80	560	1.230	1.125	860	1.120	5,60
	02:20	11	100	F	55	240	35	190	65	70	500	1.178	1.070	850	1.100	5,00
	03:10	10	90	F	55	240	40	220	65	70	530	1.180	1.120	810	1.070	5,89
	05:00	10	90	A	55	240	70	220	65	70	530	1.150	1.040	780	1.100	5,89
LCAN	05:25	10	90	F	55	240	40	220	65	70	530	1.125	1.015	775	1.090	5,89
	05:45	09	80	F	55	240	35	190	65	70	500	1.230	1.175	800	1.070	6,25
	07:30	09	80	F	55	240	30	160	60	60	460	1.240	1.180	850	1.115	5,75
	07:40	09	80	F	55	240	15	100	60	60	400	1.240	1.180	850	1.115	5,00
	08:00	08	70	F	55	240	10	75	60	60	375	1.230	1.170	840	1.100	5,36
	08:14	09	80	F	55	240	37	200	60	60	500	1.240	1.200	820	1.125	6,25

A Figura 39 mostra o perfil de temperatura do combustor durante o teste de combustão de LCAE e LCAN a partir dos dados de temperatura registrados.

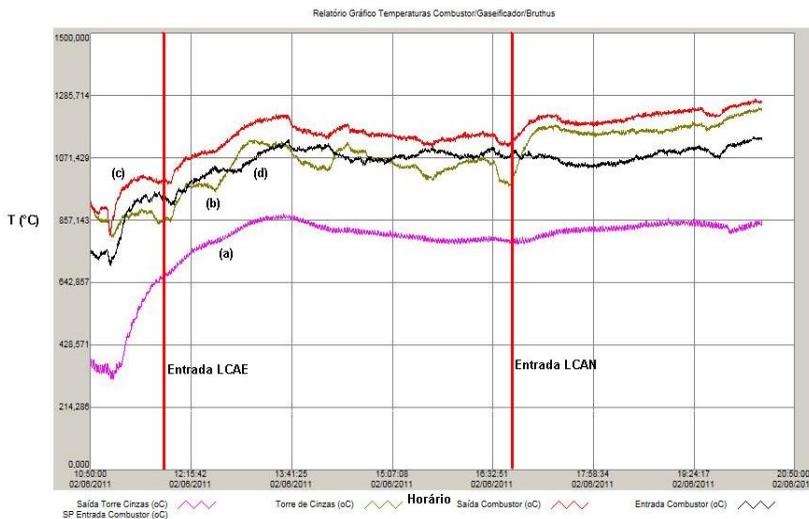


Figura 39. Relatório gráfico de temperaturas do combustor durante o teste de combustão de LCAE e LKAN. (a) temperatura na torre de cinzas; (b) temperatura de saída do combustor; (c) temperatura de entrada do combustor; (d) temperatura de saída da torre de cinzas.

A estabilização da combustão pôde ser percebida pela manutenção de pequenas variações nas temperaturas medidas no sistema. Durante a combustão de LCAE, o sistema estabilizou quanto à temperatura em menos de duas horas e a partir disto as variáveis de operação foram ajustadas com o objetivo de maximizar os valores medidos de CO_2 e minimizar os valores medidos de O_2 nos gases de exaustão. Conforme visto, a melhor condição encontrada para a queima deste combustível foi com uma alimentação de $90 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de combustível, com a razão ar/combustível de $5,89 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$, correspondendo, aproximadamente, ao ar estequiométrico ($6,16 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$). Esta condição também foi mantida enquanto o sistema operou com recirculação dos gases.

O sistema sofreu pequeno impacto na variação das temperaturas assim que foi iniciada a alimentação do lodo LKAN. Para evitar o superaquecimento, visto que as temperaturas apresentaram uma

tendência de crescimento logo após o início da queima do novo combustível, a alimentação foi reduzida para 80 kg.h^{-1} . O sistema operou com uma razão ar/combustível de $6,25 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$, sendo que a razão teórica para condições estequiométricas de queima, para este lodo, é de $5,29 \text{ kg}_{\text{ar}}/\text{kg}_{\text{comb}}$, portanto, um excesso de ar de 18 %, ainda considerado baixo para combustíveis sólidos.

A combustão de LCAE seguiu nestas condições até próximo ao final do teste, quando a rosca extratora de cinzas começou a apresentar problemas. Observando-se as portas de visualização do combustor, pôde-se notar que as cinzas fundiram e começaram a formar volumes crescentes de escória. Esta escória solidificava assim que saía do sistema, e travava a rosca extratora.

Outro problema observado próximo ao final do teste foi que, no ponto de amostragem P2, começou a sair um líquido impregnado de material particulado indicando que o resfriador de gases devido à alta temperatura de operação, rompeu, havendo escape de água para os gases. Com isso, parte do SO_2 pode ter sido absorvido pela água do resfriador. A ocorrência deste fato pode explicar a possível redução na concentração de SO_2 nos gases.

A ocorrência destes eventos afetou as emissões medidas no teste de combustão de LCAE sendo que para fins de comparação das emissões com legislações vigentes, foram considerados os pontos até pouco antes de se iniciarem os problemas com a extração das cinzas.

5.2.2 Coleta e Análise dos Gases de Combustão

5.2.2.1 Emissões medidas

A Tabelas A.1 e A.2 localizadas no Apêndice A deste trabalho apresentam todas as emissões medidas durante o teste. Os valores corrigidos para $\text{O}_{2\text{ref}} = 7 \%$ estão nas Tabelas A.3 e A.4 do Apêndice A.

Durante a realização do teste o teor de hidrocarbonetos voláteis (C_xH_y) ficou abaixo do limite de detecção do analisador de gases.

Para melhor visualização dos ajustes feitos na queima durante as tentativas de regularização das concentrações de CO_2 e O_2 nos gases de exaustão, foi feito um gráfico das concentrações destes gases medidos no ponto P2 durante o teste de queima.

A Figura 40 mostra o perfil de concentração de CO_2 e de O_2 durante a combustão de LCAE e LCAE. Os níveis de O_2 medidos foram sendo ajustados de acordo com o decorrer da queima.

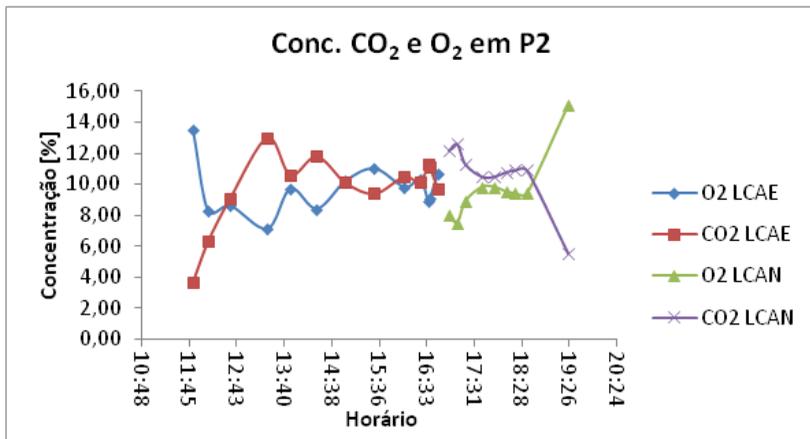


Figura 40. Concentrações de CO₂ e O₂ nos gases de combustão de LCAE e LKAN.

Os ajustes feitos nas condições de queima podem ser notados nos efeitos causados às concentrações de CO₂ e O₂. No final do teste com LCAE a concentração de ambos os gases é próxima sendo na melhor condição a concentração de CO₂ de 10,10 % e 10,30 % para O₂. Para o LKAN, as emissões estabilizaram em cerca de 10,70 % para CO₂ e 9,60 % para O₂.

A Figura 41 mostra os valores médios, máximos e mínimos das emissões de SO₂ e NO_x medidas durante os testes no ponto P2.

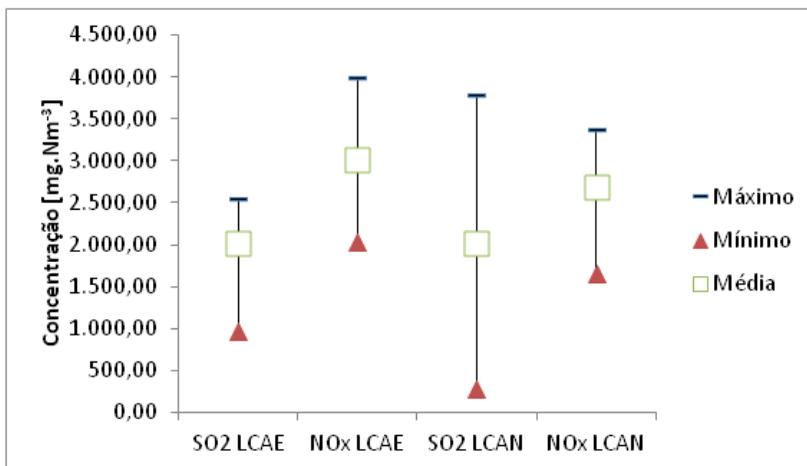


Figura 41. Gráfico das emissões de SO₂ e NO_x medidas em P2, média, valor máximo e mínimo nas condições estáveis de queima.

A maior variação foi notada no valor de SO₂ medido no teste com LCAE. Os valores máximos medidos estão em conformidade com o esperado de acordo com os dados das análises elementares dos combustíveis. Porém, os valores mínimos mostram oscilações durante a queima e amostragem causadas por variações nas condições de queima e problemas de fluidização no combustor no teste com LCAE.

A recirculação dos gases foi feita com o objetivo de reduzir a emissão de NO_x. Os valores de concentração medidos variaram de cerca de 3.000 a 1.500 mg.Nm⁻³ após cerca de 20 minutos do início desta operação, representando uma queda aproximada de 50 % nas emissões de NO_x.

A Figura 42 apresenta o valor das emissões medidas de NO_x após o resfriador de gases para a combustão de LCAE e LCAE. A região entre as linhas indica o período no qual foi ativada a recirculação dos gases na combustão de LCAE.

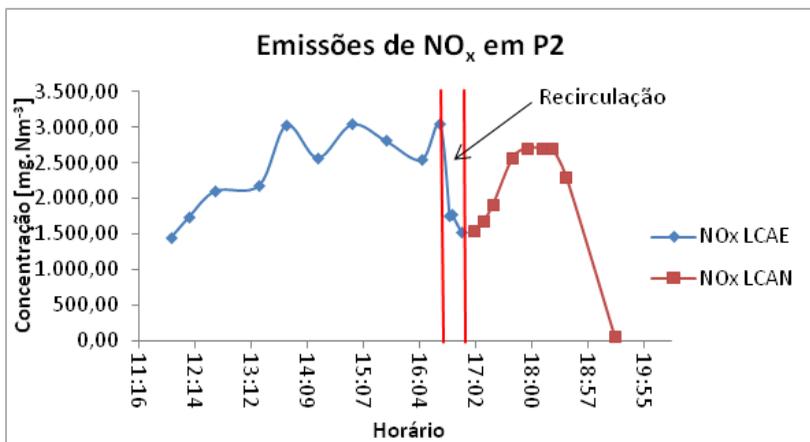


Figura 42. Concentração de NO_x nos gases de combustão de LCAE e LKAN.

Para o valor das emissões do LKAN, somente foi considerado o primeiro ponto amostrado, pois a partir dele o sistema começou a apresentar problemas para a retirada das cinzas e pela corrosão do resfriador.

As emissões de NO_x estiveram acima do permitido pelas normas ambientais referenciadas neste trabalho (CONAMA 316/02 e SEMA). Reflexo do teor de nitrogênio combustível das amostras, sendo LCAE com 8,77 % e LKAN com 5,66 % de N. As temperaturas lidas durante o teste não excederam 1.250 °C, isto indica que a geração de NO_x térmico pode ser desconsiderada, e que neste caso, o NO_x é gerado principalmente pela oxidação do N do combustível.

A melhor condição de queima é aquela em que se pode alcançar boa queima com o mínimo de excesso de ar possível, considerando alguma margem de segurança, sem a formação de fuligem densa e de CO nos gases, deixando a mínima quantidade de material incombusto nas cinzas. Em relação ao excesso de ar, verificou-se a melhor condição de queima para o LCAE em condições próximas da estequiométrica e para o LKAN em condições um pouco acima destas.

Conforme exposto acima, as condições de queima usadas fizeram com que as concentrações médias de CO geradas para o LCAE (3,74 mg.Nm⁻³) e para o LKAN (2,09 mg.Nm⁻³) permanecessem abaixo dos limites estabelecidos pelas normas.

Da mesma forma que para os hidrocarbonetos, o monóxido de carbono é um gás combustível e a sua emissão representa perdas no balanço energético total do sistema, e neste caso também não foram notadas tais perdas no sistema pela ausência da geração excessiva deste gás.

As emissões de SO_2 estiveram acima do permitido pela maioria das normas ambientais, reflexo do teor de enxofre presente na amostra que durante a queima é convertido em SO_2 .

A Figura 43 mostra uma comparação entre as emissões de SO_2 antes e depois do lavador de gases. As curvas mostram que a quantidade de SO_2 foi reduzida pela etapa de lavagem dos gases, porém não o suficiente para se adequarem aos níveis máximos de emissão permitidos pelas legislações.

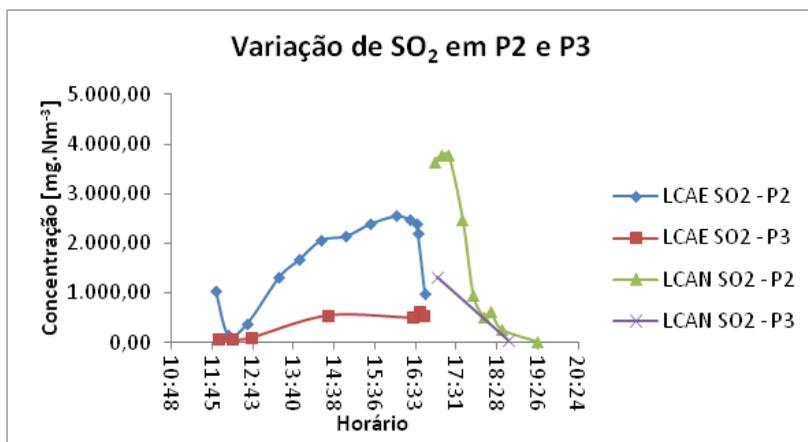


Figura 43. Emissões de SO_2 medidas em P2 e P3 a $\text{O}_{2\text{ref}} = 7\%$ – efeito da etapa de lavagem dos gases.

No teste com LCAE, para emissões de SO_2 próximas a 2.500 mg.Nm^{-3} medidas em P2, a lavagem dos gases promoveu a redução desta concentração a níveis próximos de 350 mg.Nm^{-3} conforme medido em P3, isto representa uma redução de 86 %. No teste com LCAE para emissões de SO_2 próximas a 4.000 mg.Nm^{-3} , a lavagem dos gases promoveu a redução desta concentração a níveis próximos de 1.300 mg.Nm^{-3} , isto representa uma redução de 67 %. A redução na capacidade de absorção de SO_2 notada de um teste para outro

indica uma redução da eficiência do lavador com o decorrer do tempo de uso deste, visto que não houve renovação da água de cal.

Ao final do teste, a água acumulada no resfriador dos gases estava com pH igual a 3,0, indicando que houve reação entre os gases ácidos e a água. Segundo Chang *et al.*, (2004) e Zhao *et al.*, (2002), a presença de NO, NO₂, material carbonoso e cinzas voadoras contendo Fe e Ca associados às altas temperaturas registradas favorece à oxidação do SO₂ à SO₃ (não detectável pelo analisador de gases), que dissolvido em água forma ácido sulfúrico, podendo ser o responsável pelo abaixamento da concentração de SO₂ medida no teste com LCAE e pela severa corrosão sofrida pelo resfriador de gases.

Ao retornar para o laboratório, o analisador de gases usado no teste foi testado em bancada para verificação de sua capacidade de análise. Embora os filtros estivessem com alta quantidade de material particulado impregnado, não houveram problemas no fluxo de gases nem na detecção e quantificação de SO₂ pelos sensores.

A Tabela 18 mostra as concentrações dos gases de combustão medidas durante o teste de combustão de LCAE e LCAE e corrigidas em termos de O_{2ref} = 7 % para fins de comparação com os limites de emissão.

Tabela 18. Emissões medidas no teste de combustão no ponto P3 comparada aos limites estabelecidos pelas legislações.

	<i>CO</i>	<i>CO</i> ₂	<i>C_xH_y</i>	<i>NO_x</i>	<i>SO</i> ₂
	[<i>mg.Nm</i> ⁻³]	[%]	[<i>ppm</i>]	[<i>mg.Nm</i> ⁻³]	[<i>mg.Nm</i> ⁻³]
LCAE	3,74	10,99	< L.Q. ¹	2.413,49	354,21
LCAN	2,09	13,06	< L.Q.	1.507,39	1.308,06
CONAMA 316/02	125,00	n.e. ²	n.e.	560,00	280,00
SEMA	1.400,00	n.e.	n.e.	700,00	n.e.

¹ Limite de quantificação; ² Limite não estabelecido.

As emissões de NO_x para LCAE e LCAE estiveram bem superiores aos limites impostos pelas legislações indicando a necessidade de tratamento deste poluente nos gases de exaustão. As emissões de SO₂ medidas em P3 para o teste com LCAE indicam que os valores estiveram próximos ao limite imposto pelo CONAMA, enquanto que para o teste com LCAE os valores foram bem superiores.

5.2.3 Análise de Material Incombusto

Foram amostradas cinzas a cada variação representativa na razão ar/combustível durante o teste. A Tabela 19 mostra os dados obtidos:

Tabela 19. Teor de material incombusto analisado nas amostras de cinzas coletadas

<i>Amostra</i>	<i>Tempo de Teste</i>	<i>Teor Incombusto [%]</i>
LCAE	00:20	18,56
	01:00	16,36
	04:53	10,30
LCAN	06:30	4,11
	07:30	0,03

A melhor condição de queima alcançada para o LCAE foi após decorridas cerca de cinco horas de teste, operando com relação ar/combustível de 5,9 kg/kg, com um excesso de O₂ 10,30 %. Para esta condição o teor de incombusto foi de 10,30 %.

Para LCAN, a melhor condição de queima ocorreu próxima ao final do teste, com um teor de incombusto de 0,03 % e um excesso de O₂ de 14,6 %. Entretanto, devido à alta temperatura de queima em todo o combustor, houve fusão das cinzas, as quais, ao se resfriarem ao solidificavam no fundo do combustor, causando problemas de remoção das mesmas pela rosca extratora.

É importante salientar, que a fusão das cinzas está relacionada à sua composição, à alta temperatura de queima (aproximadamente 1.200 °C) e ao tempo de residência nessa temperatura, pois o combustor não tem sistema de remoção do calor gerado – somente convecção natural do ar. Nesta condição o combustor está operando praticamente como um reator adiabático, sacrificando, com isso, os componentes do sistema.

A ocorrência destes eventos ao final do teste fez com que o sistema saísse do seu estado estacionário, iniciando um processo gradativo de abafamento do queimador e por isto não podendo mais se obter valores confiáveis das emissões como se o sistema estivesse em estado normal de operação. Porém, foram amostrados dados suficientes que mostram o comportamento térmico e comprovam as emissões estimadas a serem geradas pela combustão deste lodo.

6 CONCLUSÕES

Por meio da caracterização físico-química e da realização de testes de queima em planta piloto foi possível estudar as emissões e o comportamento térmico dos lodos sanitários em combustor ciclônico em escala piloto.

Na análise elementar, observando os dados analisados em base seca e livre de cinzas, todas as amostras apresentaram composição semelhante, sendo que a amostra de lodo aeróbio apresentou maior teor de matéria orgânica total devido ao fato de ser mais rico em células que os outros lodos.

Relacionando com uma biomassa padrão como a serragem de madeira, os lodos apresentaram teores de carbono e hidrogênio, em base seca e livre de cinzas, semelhantes ao da serragem de madeira. Os teores de nitrogênio medidos são elevados e foi detectada a presença de enxofre e cloretos em concentrações que exigem atenção em relação às emissões.

A programação usada em analisador termogravimétrico para a realização da análise imediata apresentou boa correspondência com a análise feita pelo método clássico realizado em forno mufla. Para a determinação do poder calorífico, as correlações teóricas usadas apresentaram considerável desvio em relação ao valor medido experimentalmente. A melhor aproximação foi para o cálculo do PCS de LCAE e LSC através de sua análise imediata, apresentando erro relativo de 3,14 %.

A análise termogravimétrica dos resíduos mostrou que para ambos os lodos a decomposição da matéria volátil ocorre em dois estágios combinados. O lodo LCAE apresentou maior estabilidade térmica alcançando temperaturas de degradação superiores às observadas para LCAE e LSC. Observou-se a influência da presença de N em relação à estabilidade térmica da amostra. O lodo LCAE tem o maior teor de N e maior estabilidade térmica. As temperaturas de ignição observadas foram próximas aos valores apontados na literatura para amostras de lodo seco, sendo na faixa de 150 °C.

A caracterização das cinzas dos lodos LCAE e LCAE apresentou composição semelhante. Ambas as amostras tiveram a presença majoritária de óxidos de Al, Ca, Fe, P e Si. Devido às características de formação deste lodo, somente foi detectada a presença de Pb e Ba como metais pesados, sendo somente o Ba possível de quantificar o valor

exato. A estimativa teórica feita sobre a fusibilidade das cinzas mostrou que estas cinzas apresentam baixa tendência à fusão e incrustações em combustores com temperaturas abaixo de 1.200 °C.

As análises dos extratos orgânicos das amostras não indicaram a presença de HPAs e compostos organoclorados, porém, foram identificados poluentes como o 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)-fenol, o di-n-octil ftalato e ésteres derivados do ácido 1,2-benzenodicarboxílico. Estas substâncias são de difícil biodegradabilidade e a sua permanência no ambiente oferece riscos, principalmente em ambientes aquáticos, além de diversos males relacionados à saúde humana, como alterações teratogênicas e doenças renais. Isto comprova mais uma vez que a aplicação direta deste material como fertilizante agrícola, ou sua simples deposição em aterros representa riscos que não podem ser desconsiderados.

Durante o teste de queima, a estabilidade na temperatura do combustor foi rapidamente alcançada para o teste executado com cada tipo de lodo. A queima do lodo LCAE ocorreu, na sua melhor condição de operação, com uma alimentação de combustível de 90 kg.h⁻¹, e a razão ar/combustível de 5,89 kg_{ar}/kg_{comb}, que é muito próxima à combustão em condições estequiométricas. Já a queima do lodo LCAN, na sua melhor condição de operação, ocorreu com uma alimentação de combustível de 80 kg.h⁻¹, e a razão ar/combustível de 6,25 kg_{ar}/kg_{comb}, representando um excesso de ar de 18 %. O material incombusto das cinzas foi avaliado a cada variação nos parâmetros de queima. Para o LCAE, no final do teste, as cinzas continham um teor de material incombusto de 10,30 %. Para LCAN, a amostra coletada às 19 h apresentou somente 0,03 % de material incombusto, porém neste momento as cinzas estavam fundindo devido à alta temperatura alcançada pelo combustor e formando volumes crescentes de escória. Esta escória solidificava assim que saía do sistema, e travava a rosca extratora. De fato, observando o histórico de temperaturas durante o teste com LCAN, no interior do combustor as temperaturas superaram os 1.200 °C causando estes problemas relacionados à fusão das cinzas.

A concentração medida de CO permaneceu abaixo dos limites estabelecidos pelas normas. Conforme esperado, as emissões de NO_x foram superiores aos limites especificados pelas normas, sendo isto o reflexo do alto teor de N presentes nas amostras. Observando as temperaturas lidas durante o teste, se pode concluir que as emissões de NO_x são derivadas do N presente no combustível. A recirculação dos gases no final do teste com LCAE reduziu em 50 % as emissões de NO_x.

Com base nos dados da análise elementar, emissões de SO_2 também foram esperadas. O principal objetivo do lavador de gases no final da planta piloto foi o de reduzir as emissões de gases ácidos, uma vez que o SO_2 é facilmente absorvido por uma suspensão de cal. A comparação dos dados amostrados no ponto P2 e P3 mostraram que a lavagem dos gases reduziu 86% das emissões de SO_2 para LCAE e 67 % das emissões para LCAE. Conforme a análise elementar, o teor de S é alto, isto leva à altos valores de emissão de SO_2 , não sendo a etapa de lavagem de gases operada desta forma suficiente para a adequação das emissões de SO_2 às normas.

O conhecimento das propriedades físico-químicas e a realização do teste de queima em escala piloto mostraram que o uso do lodo sanitário na geração de energia é uma alternativa viável para a eliminação dos crescentes volumes deste resíduo. A energia gerada pode servir para a manutenção do sistema de secagem deste material previamente à sua queima e a quantidade final de resíduos é bastante reduzida facilitando o seu destino final.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste trabalho, alguns temas surgiram como possibilidades de futuras pesquisas. Dentre as quais se podem citar:

- Quantificação das espécies orgânicas detectadas qualitativamente nos extratos obtidos das amostras de lodo sanitário;
- Estudos da aplicação de métodos de redução de emissão de NO_x e SO_2 ;
- Estudos de co-combustão de lodo sanitário com outras biomassas;
- Amostragem e análise de HPAs, BTEX, PCDDs/Fs e BPCs.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 8289. 4p. Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas - Método de ensaio., 1983. Versão Corrigida 1987.

ABNT. NBR 8290. 3p. Carvão mineral - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio., 1983.

ABNT. NBR 8293. 6p. Carvão mineral - Determinação de umidade - Método de ensaio., 1983.

ABNT. NBR 8299. 2p. Carvão Mineral - Determinação do carbono fixo - Método de ensaio., 1983.

ABNT. NBR 10.702. 6p. Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular - Base seca - Método de ensaio., 1989.

ABNT. NBR 10.004. 77p. Resíduos sólidos – Classificação., 2004.

AGUAYO, S.; MUÑOZ, S.; DE LA TORRE, A.; ROSSET, J.; DE LA PEÑA, E.; CARBALLO, M. Identification of organic compounds and ecotoxicological assessment of sewage treatment plants (STP) effluents. **Science of the Total Environment**, v. 328, p. 69-81, 2004.

AL SAYED, M. H.; MADANY, I. M.; BUALI, R. M. Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions, v. 9, p. 19-23, 1995.

ALLEMAN, J. E.; ASCE, M.; BERMAN, N. A. Constructive sludge management: Biobrick. **Journal of Environmental Engineering**, v. 110, p. 301-311, 1984.

ANDERSON, M. Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 352-360, 2002.

ANDERSON, M.; ELLIOTT, M.; HICKSON, C. Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 345-351, 2002.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em: 17 abr. 2011.

ARAÚJO, M. B. C. **Estudo de um método multiclasse/multirresíduo para a determinação de pesticidas em amostras aquosas**. Porto Alegre, 2004.173 f.. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ASTM. E 870. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels., 1982. Reaprovada 2006.

ASTM. E 711. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter., 1983. Reaprovada 2004.

ASTM. E 830. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel., 1987. Reaprovada 2004.

ASTM. E 897. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel., 1988. Reaprovada 2004.

ASTM. D 3176. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke., 1989. Reaprovada 2002.

ASTM. D 2015. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter., 2000.

ASTM. D 4208. 3p. Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method., 2002.

ASTM. D 5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke., 2002.

ASTM. D 1857. 4p. Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash., 2003.

ASTM. E 1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry., 2003.

BADOIL, L.; BENANOU, D. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction–GC/MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, p. 1043-1054, 2009.

BISWAS, B. K.; INOUE, K.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1753-1760, 2009.

BORRELY, S. I.; CRUZ, A. C.; DEL MASTRO, N. L.; SAMPA, M. H. O.; SOMESSARI, E. S. Radiation processing of sewage and sludge. A review. **Progress in Nuclear Energy**, v. 33, p. 3-21, 1998.

CAI, Q.-Y.; MO, C. -H.; WU, Q. -T.; ZENG, Q. -Y.; KATSOYIANNIS, A. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. **Chemosphere**, v. 68, p. 1751-1762, 2007.

CALVO, L. F.; OTERO, M.; JENKINS, B. M.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres. **Thermochemica Acta**, v. 409, p. 127-135, 2004.

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**, v. 60, p. 101-114, 1998.

CHANG, H.; LI, B.; LI, W.; CHEN, H. The influence of mineral matters in coal on NO-char reaction in the presence of SO₂. **Fuel**, v. 83, p. 679-683, 2004.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051-1063, 2002.

CONAMA. Resolução CONAMA n° 316 de 2002. Gestão de resíduos e produtos perigosos., 2002.

DA SILVA, A. G.; LEITE, V. D.; DA SILVA, M. M. P.; PRASAD, S.; FEITOSA, W. B. S. Compostagem aeróbia conjugada de lodo de tanque séptico e resíduos sólidos vegetais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 371-379, 2008.

DE CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007, 176 p.

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**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DERWENT, R. G. Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Londres: Royal Society of Chemistry, p. 1-16, 1995.

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

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

FONTES, C. M. A.; BARBOSA, M. C.; FILHO, R. D. T.; GONÇALVES, J. P. **Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete**. Use of Recycled Materials in Buildings and Structures. Barcelona: [s.n.], p. 1-11, 2004.

FULLANA, A.; CONESA, J. A.; FONT, R.; SIDHU, S. Formation and destruction of chlorinated pollutants during sewage sludge incineration. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 2953-2958, 2005.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, p. 565-573, 1996.

GÓMEZ-RICO, M. F.; FONT, R.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLON, I. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 74, p. 421-428, 2005.

GREY, N. F. **Biology of Wastewater Treatment**. Oxford: Oxford University Press. p. 828, 1989.

GÜNEY, K.; WEIDELNER, A.; KRAMPE, J. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. **Water Research**, v. 42, p. 4692-4698, 2008.

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

HOFFMANN, G.; SCHINGNITZ, D.; BILITEWSKI, B. Comparing different methods of analysing sewage sludge, dewatered sewage sludge and sewage sludge ash. **Desalination**, v. 250, p. 299-403, 2010.

HUANG, M.-H.; LI, Y.-M.; GU, G.-W. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. **Desalination**, v. 262, p. 36-42, 2010.

HUANG, M.-Z.; MA, Y. -W.; WANG, Y.; WAN, J. -Q.; ZHANG, H. -P. The fate of di-n-butyl phthalate in a laboratory-scale anaerobic/anoxic/oxic wastewater treatment process. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7767-7772, 2010.

IBGE. PNSB 2008: Abastecimento de água chega a 99,4% dos municípios, coleta de lixo a 100 %, e rede de esgoto a 55,2%. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1691&id_pagina=1>. Acesso em: 11 Março 2011.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. Londres: Longman Scientific & Technical, p. 906, 1989.

JENKIN, M. E.; CLEMITSHAW, K. C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2499-2527, 2000.

JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; CONSUEGRA, A. S. A.; STRELAU, R.; MORITZ, D.; REFFATTI, F.; DE SOUZA, M.; ELLWANGER, M. P. Projeto Biomfaener: Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia. 162p. Florianópolis, 2010.

JOSÉ, H. J.; BORK, J. A. Caracterização de resíduos. In: NOGUEIRA, M. F. M. **Minicurso Conversão de resíduos em energia**. Salvador: [s.n.], Cap. 02, p. 09-23, 2011.

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.

JUNQUEIRA, T. L.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas - SP**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas: [s.n.]. p. 1-6, 2005.

KISS, G.; VARGA-PUCHONY, Z.; HLAVAY, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. **Journal of Chromatography A.**, v. 725, p. 261-272, 1996.

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

LEE, D. H.; YAN, R.; SHAO, J.; LIANG, D. T. Combustion Characteristics of Sewage Sludge in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2-8, 2008.

LIN, K.-L.; LIN, C.-Y. Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1999-2007, 2005.

MANYÀ, J. J.; SÁNCHEZ, J. L.; ÁBREGO, J.; GONZALO, A.; ARAUZO, J. Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed. **Fuel**, v. 85, p. 2027-2033, 2006.

MME. **Balço Energético Nacional 2010: Ano Base 2009**. Ministério de Minas e Energia. [S.l.], p. 276. 2010.

MONZÓ, J.; PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; CÓRCOLES, A. Use of sewage sludge ash(SSA)-cement admixtures in mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 1389-1398, 1996.

MUN, T.-Y.; KANG, B.-S.; KIM, J.-S. Production of a Producer Gas with High Heating Values and Less Tar from Dried Sewage Sludge through Air Gasification Using a Two-Stage Gasifier and Activated Carbon. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3268-3276, 2009.

NAKAMURA, A.; IWASAKI, T.; NOTO, T.; HASHIMOTO, H.; SUGIYAMA, N.; HATTORI, M. **Application of CFB (Circulating Fluidized Bed) to Sewage Sludge Incinerator**. NKK Corporation. [S.l.], p. 06. 2002.

NOGUEIRA, M. F. M.; JOSÉ, H. J.; VIRMOND, E. Combustão de Biomassa Sólida. In: NOGUEIRA, M. F. M. **Minicurso Conversão de resíduos em energia**. [S.l.]: [s.n.], p. 24-47, 2011.

OBERNBERGER, I. Decentralized biomass combustion: State of the art and future development. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 33-56, 1998.

OBERNBERGER, I.; BIEDERMANN, F.; WIDMANN, W.; RIEDL, R. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, p. 211-224, 1997.

OECD. **Environmental Outlook to 2030**. [S.l.]: OECD Publishing, 2008. ISBN: 9789264040489.

OLESZCZUK, P.; BARAN, S. Application of solid-phase extraction to determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge extracts. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 237-245, 2004.

PARK, E.-S.; KANG, B.-S.; KIM, J.-S. Recovery of Oils With High Caloric Value and Low Contaminant Content By Pyrolysis of Digested and Dried Sewage Sludge Containing Polymer Flocculants. **Energy & Fuels**, v. 22, p 1335-1340, 2008.

PARK, S.-W.; JANG, C.-H. Effects of carbonization and solvent-extraction on change in fuel characteristics of sewage sludge. **Bioresource Technology**, 2011. doi:10.1016/j.biortech.2011.05.072.

PÉREZ, S.; GUILLAMÓN, M.; BARCELÓ, D. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 57-65, 2001.

PETTERSSON, A.; ÅMAND, L.-E.; STEENARI, B.-E. Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood — Part I: Recovery of phosphorus. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 224-235, 2008.

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344-1350, 2009.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 375-383, 2005.

REED, G. P.; PATERSON, N. P.; ZHUO, Y.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R. Trace Element Distribution in Sewage Sludge Gasification: Source and Temperature Effects. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 298-403, 2005.

RIEDL, R.; DAHL, J.; OBERNBERGER, I.; NARODOSLAWSKY, M. **Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants**. Proceedings of the China International Corrosion Control Conference'99. Beijing: China Chemical Anticorrosion Technology Association. p. 01-05, 1999.

SÄNGER, M.; WERTHER, J.; OGADA, T. NO_x and N₂O emission characteristics from fluidised bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. **Fuel**, v. 80, p. 166-177, 2001.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biociencia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. II, p. 542, 2001.

SCHMIDELL, W.; SOARES, H. M.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA, N. C.; CONTRERAS, E. M. **Tratamento Biológico de Água Residuárias**. Florianópolis: [S.n.]. p. 720, 2007.

SEMA. Resolução N° 041/02. 61p., 2002.

SKREIBERG, A.; SKREIBERG, Ø.; SANDQUIST, J.; SØRUM, L. TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures. **Fuel**, v. 90, p. 2182-2197, 2011.

SOARES, H. M. Apostila Tratamento de Efluentes. p. 108, 2007.

TAKADA, H.; ISHIWATARI, R. Linear Alkylbenzenes in Urban Riverine Environments in Tokyo: Distribution, Source, and Behavior. **Environmental Science and Technology Source, and Behavior**, v. 21, p. 875-883, 1987.

TAY, J.-H. Sludge ash as filler for Portland cement concrete. **Journal of Environmental Engineering**, v. 113, p. 345-351, 1987.

TAY, J.-H.; YIP, W.-K.; SHOW, K.-Y. Clay-blended sludge as lightweight aggregate concrete material. **Journal of Environmental Engineer**, v. 117, p. 834-844, 1991.

TBU STUBENVOLL GMBH. Lenzing - Leading Fiber Innovation - Power Stations - Lenzing, 2011. Disponível em: <<http://www.lenzing.com/en/energy/power-stations.html>>. Acesso em: 20 Julho 2011.

TEIXEIRA, F. N. **Caracterização e controle das emissões de óxido de nitrogênio e material particulado em caldeiras para bagaço**. Itajubá, 2005. 274 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 84, p. 849-857, 2005.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 64, p. 955-962, 2006.

THOMAS, V. M.; MCCREIGHT, C. M. Relation of chlorine, copper and sulphur to dioxin emission factors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 164-170, 2008.

TOXPROBE INC. **Benzo[a]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons**. Toronto Public Health. [S.l.], p. B-78-B-95. 2002.

U. S. EPA. Method 3540 C. 8p. Soxhlet Extraction., 1996.

U. S. EPA. Method 3550 B. 14p. Ultrasonic Extraction., 1996.

UNEP. OECD SIDS. 54p. Phenol, 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)-., 1994.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. Florianópolis, 2007. 137f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. Florianópolis, 2011. 265 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

VLAD, C. D.; DINU, M. V.; DRAGAN, S. Thermogravimetric analysis of some crosslinked acrylamide copolymers and ion exchangers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 153-159, 2003.

WELLS, D. E. Extraction, clean-up and recoveries of persistent trace organic contaminants from sediment and biota samples. In: BARCELÓ, D. **Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance**. Amsterdam: Elsevier, p. 79-109, 1993.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Análises térmicas. p. 47, 2002.

WENYI, D.; JIANHUA, Y.; XIAODONG, L.; FEI, W.; YONG, C.; SHENGYONG, L. Emission characteristics of dioxins, furans and polycyclic aromatic hydrocarbons during fluidized-bed combustion of sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1747-1752, 2009.

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

WHO. **WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants**. World Health Organization. [S.l.], p. 484. 2010.

ZENG, X.; SHENG, G.; XIONG, Y.; FU, J. Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS. **Chemosphere**, v. 60, p. 817-823, 2005.

ZHAO, A.; LI, W.; LI, B. Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres. **Fuel**, v. 81, p. 1559-1564, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A – TABELAS DE DADOS DE AMOSTRAGEM DE GASES

Tabela A.1. Emissões medidas durante o teste de combustão de LCAE.

Teste	Horário	Recirc.	O ₂ [%]	CO [mg.Nm ⁻³]	CO ₂ [%]	C ₂ H ₄ [ppm]	NO [mg.Nm ⁻³]	NO ₂ [mg.Nm ⁻³]	NO _x (NO*1.53+NO ₂) [mg.Nm ⁻³]	SO ₂ [mg.Nm ⁻³]	T _{gás} [°C]	T _{amb} [°C]	Efíc. λ ¹ [%]
P1	11:45	N	10,70	37,00	5,10 < L.Q. ²	1.070,00	19,00	1.656,10	1.239,00	736,00	23,00	18,90	1,94
P1	12:05	N	8,50	4,00	6,20 < L.Q.	1.218,00	96,00	1.959,54	162,00	808,00	25,00	26,80	1,61
P1	12:16	N	7,30	10,00	6,80 < L.Q.	1.325,00	125,00	2.152,25	183,00	853,00	28,00	29,60	1,48
P1	12:30	N	8,30	32,00	9,40 < L.Q.	1.404,00	143,00	2.291,12	304,00	874,00	28,00	46,90	1,64
P1	13:18	N	6,50	32,00	13,60 < L.Q.	1.508,00	15,00	2.322,24	1.629,00	963,00	37,00	58,50	1,43
Média			8,26	23,00	8,22 < L.Q.	1.305,00	1.077,93	2.076,25	703,40	846,80	28,20	36,14	1,62
P2	11:50	N	13,50	4,00	3,70 < L.Q.	947,00	5,00	1.453,91	561,00	92,00	24,00	89,30	2,62
P2	12:08	N	8,30	6,00	6,30 < L.Q.	1.081,00	84,00	1.737,93	134,00	93,00	27,00	93,90	1,58
P2	12:35	N	8,60	9,00	9,10 < L.Q.	1.309,00	104,00	2.106,77	346,00	95,00	29,00	95,80	1,69
P2	13:20	N	7,10	8,00	13,00 < L.Q.	1.426,00	6,00	2.187,78	1.309,00	96,00	37,00	97,20	1,50
P2	13:48	N	9,70	5,00	10,60 < L.Q.	1.881,00	158,00	3.035,93	1.346,00	95,00	38,00	96,70	1,83
P2	14:20	N	8,40	< L.Q.	11,80 < L.Q.	1.665,00	30,00	2.577,45	1.856,00	86,00	34,00	97,30	1,64
P2	14:55	N	10,20	2,00	10,10 < L.Q.	1.896,00	146,00	3.046,88	1.656,00	85,00	36,00	97,00	1,92
P2	15:30	N	11,00	< L.Q.	9,40 < L.Q.	1.768,00	108,00	2.813,04	1.709,00	65,00	34,00	98,00	2,06
P2	16:06	N	9,80	< L.Q.	10,50 < L.Q.	1.625,00	60,00	2.546,25	2.041,00	62,00	29,00	98,10	1,86
P2	16:25	N	10,30	< L.Q.	10,10 < L.Q.	1.899,00	141,00	3.046,47	1.897,00	60,00	27,00	98,00	1,93
P2	16:35	S	8,90	< L.Q.	11,30 < L.Q.	1.147,00	< L.Q.	1.754,91	2.082,00	52,00	27,00	98,70	1,72
P2	16:37	S	9,10	1,00	11,10 < L.Q.	1.167,00	< L.Q.	1.785,51	1.873,00	50,00	26,00	98,70	1,75
P2	16:47	S	10,70	< L.Q.	9,70 < L.Q.	986,00	17,00	1.525,58	717,00	44,00	26,00	98,90	2,01
Média			9,66	2,69	9,75 < L.Q.	1.445,92	66,08	2.278,34	1.348,23	75,00	30,31	96,74	1,85

P3	11:55	N	10,50	9,00	5,20	< L.Q.	1.108,00	73,00	1.768,24	61,00	28,00	26,00	99,80	1,91
P3	12:13	N	8,10	5,00	6,40	< L.Q.	1.087,00	75,00	1.738,11	60,00	37,00	33,00	99,60	1,57
P3	12:40	N	8,10	5,00	9,60	< L.Q.	1.329,00	134,00	2.167,37	95,00	31,00	31,00	100,00	1,62
P3	14:30	N	8,30	3,00	12,00	< L.Q.	1.577,00	125,00	2.537,81	500,00	29,00	33,00	-	1,63
P3	16:30	N	9,80	< L.Q.	10,50	< L.Q.	1.702,00	142,00	2.746,06	405,00	25,00	28,00	-	1,85
P3	16:40	S	9,30	< L.Q.	11,00	< L.Q.	1.113,00	24,00	1.726,89	518,00	25,00	27,00	-	1,77
P3	16:44	S	9,60	< L.Q.	10,70	< L.Q.	1.049,00	25,00	1.629,97	450,00	23,00	26,00	-	1,82
Média			9,10	3,14	9,34	< L.Q.	1.280,71	85,43	2.044,92	298,43	28,29	29,14	99,80	1,74

¹Excesso de ar calculado pelo analisador de gases a partir das emissões; ² Limite de quantificação.

Tabela A.2. Emissões medidas durante o teste de combustão de LKAN.

Teste	Horário	O ₂	CO	CO ₂	C _x H _y	NO	NO ₂	NO _x (NO*1.53+NO ₂)	SO ₂	T _{gás}	T _{amb}	Efic. λ^1
		Recirc. [%]	[mg.Nm ⁻³]	[%]	[ppm]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]	[°C]	[°C]	[%]
P1	18:40	N	10,80	11,00	9,60 < L.Q.	512,00	223,00	1.006,36	133,00	806,00	22,00	50,20 2,03
P1	19:00	N	14,60	<L.Q.	6,00 < L.Q.	411,00	65,00	693,83	< L.Q.	949,00	24,00	6,00 3,21
P1	19:10	N	15,10	6,00	5,50 < L.Q.	97,00	37,00	185,41	22,00	948,00	24,00	- 3,52
P1	19:20	N	13,30	11,00	7,20 < L.Q.	59,00	17,00	107,27	21,00	943,00	25,00	22,20 2,68
P1	19:35	N	17,60	14,00	3,10 < L.Q.	18,00	4,00	31,54	10,00	933,00	24,00	- 6,10
P1	19:40	N	18,70	18,00	2,10 < L.Q.	9,00	2,00	15,77	9,00	935,00	28,00	- 9,27
P1	20:00	N	20,00	14,00	0,90 < L.Q.	2,00	1,00	4,06	12,00	927,00	26,00	- -
	Média	15,73	10,57	4,91	< L.Q.	158,29	49,86	292,03	29,57	920,14	24,71	26,13 4,47
P2	17:00	N	8,00	1,00	12,20 < L.Q.	1.007,00	<L.Q.	1.540,71	3.394,00	46,00	25,00	98,90 1,60
P2	17:10	N	7,50	2,00	12,60 < L.Q.	1.098,00	<L.Q.	1.679,94	3.646,00	34,00	25,00	99,60 1,54
P2	17:20	N	8,90	1,00	11,30 < L.Q.	1.255,00	<L.Q.	1.920,15	3.277,00	39,00	25,00	99,20 1,72
P2	17:40	N	9,80	1,00	10,50 < L.Q.	1.605,00	114,00	2.569,65	1.987,00	40,00	23,00	99,00 1,85
P2	17:55	N	9,80	<L.Q.	10,50 < L.Q.	1.647,00	184,00	2.703,91	761,00	41,00	23,00	99,00 1,85
P2	18:10	N	9,50	1,00	10,80 < L.Q.	1.665,00	155,00	2.702,45	433,00	41,00	22,00	98,90 1,81
P2	18:20	N	9,40	3,00	10,90 < L.Q.	1.665,00	157,00	2.704,45	520,00	44,00	22,00	98,80 1,78
P2	18:35	N	9,40	3,00	10,90 < L.Q.	1.313,00	296,00	2.304,89	229,00	47,00	22,00	98,60 1,79
P2	19:25	N	15,10	13,00	5,50 < L.Q.	38,00	10,00	68,14	12,00	42,00	24,00	98,00 3,51
	Média	9,71	2,78	10,58	< L.Q.	1.254,78	101,78	2.021,59	1.584,33	41,56	23,44	98,89 1,94

P3	17:05	N	7,60	2,00	12,50	< L.Q.	943,00	< L.Q.	1442,79	1.252,00	23,00	25,00	-	1,56
P3	18:45	N	12,20	42,00	8,20	< L.Q.	422,00	122,00	767,66	37,00	28,00	22,00	99,60	2,35
	Média		9,90	22,00	10,35	< L.Q.	682,50	61,00	1.442,79	644,50	25,50	23,50	99,60	1,96

¹Excesso de ar calculado pelo analisador de gases a partir das emissões; ² Limite de quantificação.

Tabela A.3. Emissões medidas no teste de combustão de LCAE corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$.

Teste	Horário	Recirc.	CO	CO ₂	C _x H _y	NO _x	SO ₂
			[mg.Nm ⁻³]	[%]	[ppm]	[mg.Nm ⁻³]	[mg.Nm ⁻³]
P1	11:45	N	50,29	6,93	< L.Q. ¹	2.251,01	1684,08
P1	12:05	N	4,48	6,94	< L.Q.	2.194,68	181,44
P1	12:16	N	10,22	6,95	< L.Q.	2.199,38	187,01
P1	12:30	N	35,28	10,36	< L.Q.	2.525,64	335,12
P1	13:18	N	30,90	13,13	< L.Q.	2.242,16	1572,83
Média			26,23	8,86	< L.Q.	2.282,58	792,09
P2	11:50	N	7,47	6,91	< L.Q.	2.713,97	1047,20
P2	12:08	N	6,61	6,94	< L.Q.	1.915,83	147,72
P2	12:35	N	10,16	10,27	< L.Q.	2.378,61	390,65
P2	13:20	N	8,06	13,09	< L.Q.	2.203,52	1318,42
P2	13:48	N	6,19	13,13	< L.Q.	3.761,33	1667,61
P2	14:20	N	< L.Q.	13,11	< L.Q.	2.863,83	2062,22
P2	14:55	N	2,59	13,09	< L.Q.	3.949,66	2146,67
P2	15:30	N	< L.Q.	13,16	< L.Q.	3.938,26	2392,60
P2	16:06	N	< L.Q.	13,13	< L.Q.	3.182,81	2551,25
P2	16:25	N	< L.Q.	13,21	< L.Q.	3.986,04	2482,06
P2	16:35	S	< L.Q.	13,07	< L.Q.	2.030,47	2408,93
P2	16:37	S	1,18	13,06	< L.Q.	2.100,60	2203,53
P2	16:47	S	0,00	13,18	< L.Q.	2.073,60	974,56
Média			3,25	11,95	< L.Q.	2.853,73²	1676,42²
P3	11:55	N	12,00	6,93	< L.Q.	2.357,65	81,33
P3	12:13	N	5,43	6,95	< L.Q.	1.886,32	65,12
P3	12:40	N	5,43	10,42	< L.Q.	2.352,18	103,10
P3	14:30	N	3,31	13,23	< L.Q.	2.797,59	551,18
P3	16:30	N	< L.Q.	13,13	< L.Q.	3.432,58	506,25
P3	16:40	S	< L.Q.	13,16	< L.Q.	2.066,36	619,83
P3	16:44	S	< L.Q.	13,14	< L.Q.	2.001,72	552,63
Média			3,74	10,99	< L.Q.	2.413,49	354,21

1 Limite de quantificação. 2 Média considerada no ponto de estabilização de alimentação e temperatura do sistema.

Tabela A.4. Emissões medidas no teste de combustão de LCN corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$.

<i>Teste</i>	<i>Horário</i>	<i>Recirc.</i>	<i>CO</i> [mg.Nm ⁻³]	<i>CO₂</i> [%]	<i>C_xH_y</i> [ppm]	<i>NO_x</i> [mg.Nm ⁻³]	<i>SO₂</i> [mg.Nm ⁻³]
P1	18:40	N	15,10	13,18	< L.Q. ¹	1.381,28	182,55
P1	19:00	N	< L.Q.	13,13	< L.Q.	1.517,75	< L.Q.
P1	19:10	N	14,24	13,05	< L.Q.	439,96	52,20
P1	19:20	N	20,00	13,09	< L.Q.	195,04	38,18
P1	19:35	N	57,65	12,76	< L.Q.	129,87	41,18
P1	19:40	N	109,57	12,78	< L.Q.	95,99	54,78
P1	20:00	N	196,00	12,60	< L.Q.	56,84	168,00
Média			58,94	12,94	< L.Q.	545,25	76,70
P2	17:00	N	1,08	13,14	< L.Q.	1.659,23	3655,08
P2	17:10	N	2,07	13,07	< L.Q.	1.742,16	3781,04
P2	17:20	N	1,16	13,07	< L.Q.	2.221,66	3791,57
P2	17:40	N	1,25	13,13	< L.Q.	3.212,06	2483,75
P2	17:55	N	< L.Q.	13,13	< L.Q.	3.379,89	951,25
P2	18:10	N	1,22	13,15	< L.Q.	3.289,94	527,13
P2	18:20	N	3,62	13,16	< L.Q.	3.263,99	627,59
P2	18:35	N	3,62	13,16	< L.Q.	2.781,76	276,38
P2	19:25	N	30,85	13,05	< L.Q.	161,69	28,47
Média			4,98	13,12	< L.Q.	2.412,49²	1791,36²
P3	17:05	N	2,09	13,06	< L.Q.	1.507,39	1308,06
P3	18:45	N	66,82	13,05	< L.Q.	1.221,28	58,86
Média			34,45	13,05	< L.Q.	1.364,33	683,46

¹ Limite de quantificação. ² Média considerada no ponto de estabilização de alimentação e temperatura do sistema.