

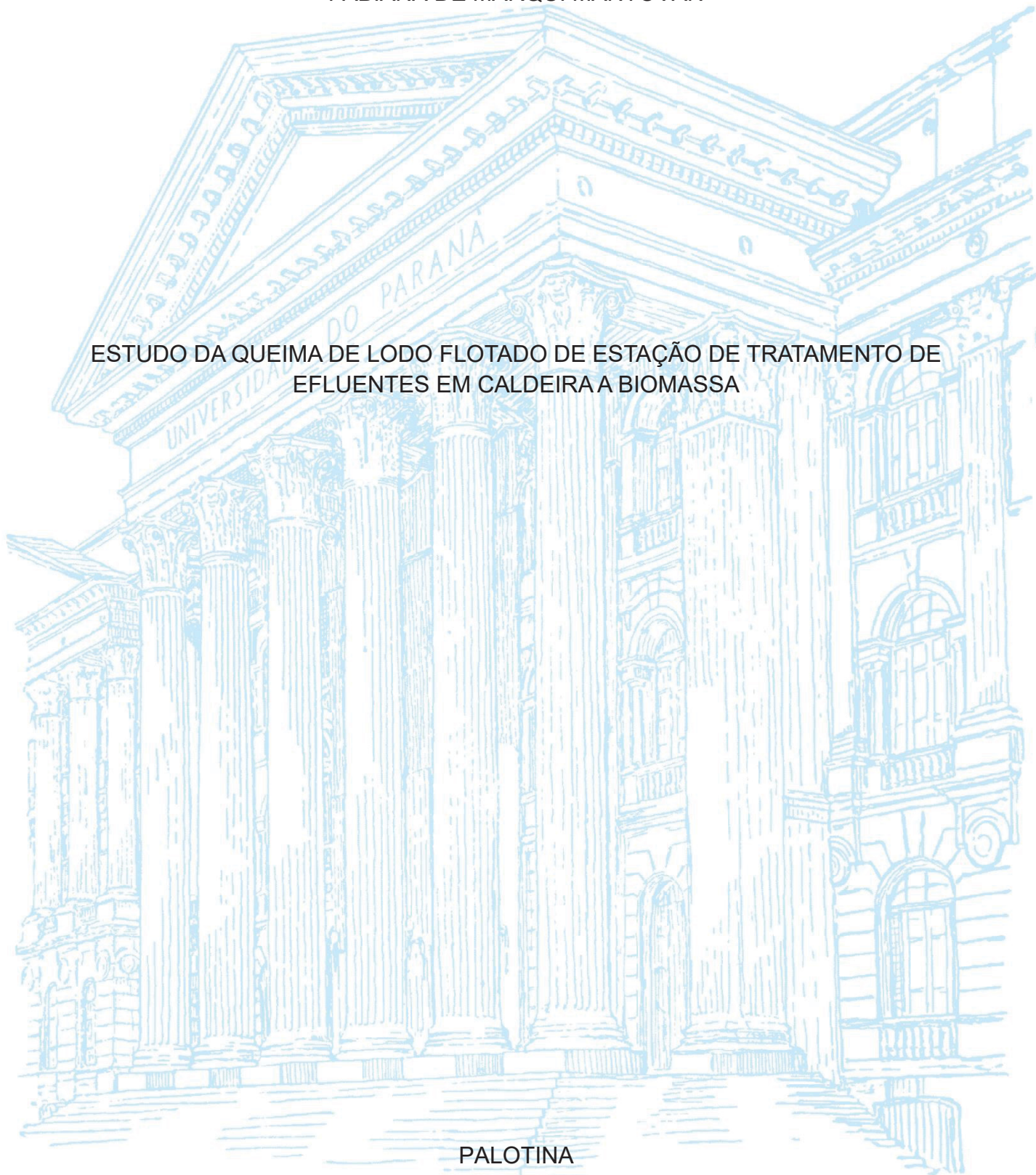
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANA DE MARQUI MANTOVAN

ESTUDO DA QUEIMA DE LODO FLOTADO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES EM CALDEIRA A BIOMASSA

PALOTINA

2022



FABIANA DE MARQUI MANTOVAN

ESTUDO DA QUEIMA DE LODO FLOTADO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
EM CALDEIRA A BIOMASSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Bioenergia, Setor de Palotina, Universidade Federal
do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Ferla de Oliveira

PALOTINA

2022

Universidade Federal do Paraná. Sistemas de Bibliotecas.
Biblioteca UFPR Palotina.

M293 Mantovan, Fabiana de Marqui
Estudo da queima de lodo flotado de estação de tratamento
de efluentes em caldeira a biomassa / Fabiana de Marqui
Mantovan.– Palotina, PR, 2022.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Ferla de Oliveira.

1. Lodo flotado. 2. Combustão. 3. Eficiência térmica.
I. Burin, Eduardo Lucas Konrad. II. Oliveira, Adriana Ferla
de. III.. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.9

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -
UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR -
40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **FABIANA DE MARQUI MANTOVAN** intitulada: **ESTUDO DA QUEIMA DE LODO FLOTADO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM CALDEIRA A BIOMASSA**, sob orientação do Prof. Dr. EDUARDO LUCAS KONRAD BURIN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 12 de Abril de 2022.

Assinatura Eletrônica

13/04/2022 17:30:18.0

EDUARDO LUCAS KONRAD BURIN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

14/04/2022 08:52:49.0

RODRIGO CORRÊA DA SILVA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ - CAMPUS LONDRINA)

Assinatura Eletrônica

18/04/2022 09:49:23.0

EDSON BAZZO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

Assinatura Eletrônica

13/04/2022 21:59:01.0

ADRIANA FERLA DE OLIVEIRA
Coordenador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico esse trabalho a minha família, meu noivo e amigos, por fazerem parte dessa conquista e sempre me apoiarem nos meus sonhos

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo o dom da vida e por me dar forças, sabedoria e discernimento para enfrentar os desafios e por me proporcionar mais essa vitória.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Dr Eduardo Burin e minha coorientadora Dr^a Adriana Ferla, pela amizade, atenção, incentivos, conselhos, ensinamentos transmitidos e a confiança depositada em mim durante a realização do trabalho.

A Francielli sempre me ajudando sem medir esforços nas atividades do mestrado. Obrigada pela dedicação, companheirismo, cumplicidade e pela amizade.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Rosa, minhas irmãs Larissa e Viviane e minha sobrinha Julia, pelo carinho, amor, conselhos e o apoio incondicional recebido ao longo da minha vida, vocês são fundamentais.

Ao meu noivo, Rafael, por ter sido o meu alicerce nos momentos difíceis e incentivador nos momentos de fraqueza. Agradeço por seu carinho, incentivo, amor, companheirismo e dedicação à nossa felicidade.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, pela disponibilidade do espaço físico e recursos financeiros para a execução do projeto.

A Cooperativa Agroindustrial pela oportunidade de acompanhar a operação da unidade geradora de vapor e pelos conhecimentos transmitidos nas inspeções e experimentos realizados. Agradeço de maneira especial os encarregados, o Cristian e a Karla, que sempre foram muito prestativos, educados e nos apoiaram na realização do projeto. Além dos operadores, que sempre nos ajudaram sem medir esforços. Vocês foram fundamentais e sempre levarei comigo o conhecimento adquirido. Muito obrigada por tudo.

Aos técnicos dos laboratórios pelo auxílio na realização das análises e pela assistência prestada durante o período da pandemia, em especial o Guilherme, Thompson, Aline e a Maiara.

Aos meus amigos, que sempre me proporcionaram palavras de apoio, cumplicidade e ajuda.

A Capes pela bolsa concedida.

Aos membros que compõem a banca pela atenção e disposição.

“Se você quer chegar onde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz”

Bill Gates

RESUMO

A geração de resíduos em frigoríficos é decorrente da transformação da matéria-prima no processo industrial. A forma, a disposição e o aspecto são quesitos importantes no momento de decidir a destinação correta. O lodo flotado é um dos resíduos gerados no sistema de tratamento de efluentes do processo agroindustrial, que pode ser aplicado na combustão juntamente com o combustível principal utilizado em caldeiras, desde que as características se encontrem dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo verificar os efeitos resultantes da utilização do lodo flotado gerado no tratamento de efluentes de frigoríficos de aves e peixes em mistura com cavaco de eucalipto em uma caldeira utilizada para geração de vapor de processo. Para isso, o primeiro passo consistiu em caracterizar o cavaco de eucalipto e o lodo flotado de acordo com a resolução normativa SEMA Nº 42 (SEMA, 2008), além de análises complementares para avaliar o potencial energético de ambos. Em seguida, realizou-se o diagnóstico energético do gerador de vapor para comparar o desempenho do equipamento frente aos dados de projeto fornecidos pelo fabricante. Por fim, foram realizados testes controlados em campo considerando-se as dosagens de 0, 5, 10, 15 e 20 % de lodo misturado ao cavaco (em base mássica), sendo monitorada a composição dos gases de combustão (O_2 , CO , NO , SO_2) e a eficiência térmica do equipamento. O cálculo da eficiência foi realizado de acordo com o método indireto da norma ASME PTC 4 (ASME, 2013), sendo empregado no software *Engineering Equation Solver* (EES). Entre os resultados encontrados, a composição e o poder calorífico do lodo flotado ficaram próximos ao encontrado na literatura. Em relação à análise elementar, o teor de enxofre e de nitrogênio do lodo foram superiores aos teores encontrados para o cavaco. A análise de metais pesados apresentou alguns elementos fora dos limites definidos pela legislação que estabelece os critérios para queima de resíduos em caldeira, tornando-se necessário identificar a origem desses elementos no processo industrial. Com o conhecimento da composição química das cinzas, determinou-se a propensão de incrustação e escórias do cavaco e dos lodos. Como resultado, foram encontrados elevados índices de ambos parâmetros para o lodo. A eficiência da unidade geradora aumentou com o incremento do teor de lodo misturado ao cavaco até o percentual de 15 %. Isso foi ocasionado principalmente pela redução das perdas de energia associadas aos gases de combustão, bem como pela redução das emissões de CO . Em contrapartida, a eficiência no percentual de 20 % teve uma discreta redução, pelo aumento das perdas de energia e a dificuldade de manter a alimentação de lodo constante na rosca de alimentação. A emissão de CO , NO e SO_2 apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pelas normas alemã e brasileiras. Com isso, é possível inferir que o lodo contribui positivamente para o aumento da eficiência na caldeira, atendendo os limites de emissões gasosas. No entanto, é necessário manter a concentração de metais pesados dentro dos critérios da queima de resíduos em caldeira.

Palavras - chaves: Lodo flotado. Combustão. Eficiência térmica. Emissões gasosas.

ABSTRAT

The generation of waste in meat processing plants is a result of the transformation of raw materials in the industrial process. The form, disposal and aspect are important issues when deciding the correct destination. The float sludge is one of the residues generated in the effluent treatment system of the agro-industrial process, which can be applied in combustion together with the main fuel used in boilers, provided that the characteristics are within the limits established by Brazilian legislation. In this sense, the present work aims to verify the effects resulting from the use of the float sludge generated in the treatment of effluents from poultry and fish slaughterhouses mixed with eucalyptus chips in a boiler used for process steam generation. For this, the first step was to characterize the eucalyptus chip and the float sludge according to the SEMA N°. 42 (SEMA, 2008) normative resolution, in addition to complementary analyses to evaluate the energy potential of both. Then, the energy diagnosis of the steam generator was performed to compare the performance of the equipment against the design data provided by the manufacturer. Finally, controlled field tests were performed considering dosages of 0, 5, 10, 15 and 20 % of sludge mixed to the chips (in mass basis), being monitored the composition of combustion gases (O_2 , CO , NO , SO_2) and the thermal efficiency of the equipment. The efficiency calculation was performed according to the indirect method of the ASME PTC 4 (ASME, 2013) standard, being employed in the Engineering Equation Solver (EES) software. Among the results found, the composition and calorific value of the float sludge were close to that found in the literature. Regarding elemental analysis, the sulfur and nitrogen contents of the sludge were higher than the contents found for the chip. The analysis of heavy metals showed some elements outside the limits defined by the legislation that establishes the criteria for burning waste in boilers, making it necessary to identify the origin of these elements in the industrial process. With the knowledge of the chemical composition of the ashes, the propensity for fouling and slagging of the chips and sludge was determined. As a result, high indices of both parameters were found for the sludge. The efficiency of the generating unit increased with the increase of the sludge content mixed to the chip, up to 15%. This was mainly due to the reduction of energy losses associated with the flue gases, as well as the reduction of CO emissions. On the other hand, the efficiency at 20% had a slight reduction, due to increased energy losses and the difficulty of maintaining the sludge feed constant in the feed screw. The emission of CO , NO and SO_2 presented values within the limits established by German and Brazilian standards. With this, it is possible to infer that the sludge contributes positively to increasing efficiency in the boiler, meeting the limits of gaseous emissions. However, it is necessary to maintain the concentration of heavy metals within the criteria for burning waste in the boiler.

Keywords: Flooded sludge. Combustion. Thermal Efficiency. Gaseous Emissions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE FRIGORÍFICOS DE AVES E PEIXES.....	22
FIGURA 2 - CONFIGURAÇÃO DO COMBUSTOR PILOTO.....	42
FIGURA 3 - ESCOPO GERAL DO TRABALHO	44
FIGURA 4 - DEPÓSITO DE CAVACO DE MADEIRA	45
FIGURA 5 - PONTO DE COLETA DAS AMOSTRAS DE LODO FLOTADO	47
FIGURA 6 - PROCESSAMENTO FÍSICO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS	48
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GERADOR DE VAPOR: 1) FORNALHA; 2) TAMBOR FLAMOTUBULAR; 3) PRÉ-AQUECEDOR DE AR; 4) ECONOMIZADOR; 5) MULTICICLONE; 6) CHAMINÉ; 7) PONTO DE AFERIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO	51
FIGURA 8 - TESTES CONTROLADOS EM CAMPO PARA DIFERENTES PROPORÇÕES DE LODO MISTURADO AO CAVACO DE EUCALIPTO	52
FIGURA 9 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DO CAVACO DE EUCALIPTO E DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA	62
FIGURA 10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DOS LODOS FLOTADOS 1, 2 E 3 E DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA	63
FIGURA 11 - FORNALHA DO GERADOR DE VAPOR.....	67
FIGURA 12 - PERDAS DE ENERGIA NO GERADOR DE VAPOR	73
FIGURA 13 - EFICIÊNCIA TÉRMICA DO GERADOR DE VAPOR.....	74
FIGURA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÃO DE CO DOS TESTES CONTROLADOS (TEORES REFERENCIAIS DE O ₂ DE 7, 8 E 11%).	77
FIGURA 15 - COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÃO DE NO _x DOS TESTES CONTROLADOS (TEORES REFERENCIAIS DE O ₂ DE 7, 8 E 11%)	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EMISSÃO DE CO, NO _x E SO ₂ DOS GASES DE COMBUSTÃO	44
TABELA 2 - METODOLOGIA DE METAIS PESADOS E ÓXIDOS	50
TABELA 3 - FAIXA DE AFERIÇÃO E PRECISÃO DO ANALISADOR DE GASES	55
TABELA 4 - CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO DE EUCALIPTO E LODO FLOTADO	56
TABELA 5 - ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORIFÍCO INFERIOR DE MATERIAIS LIGNOCELULOSICOS	57
TABELA 6 - ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORIFÍCO INFERIOR DO LODO FLOTADO.....	58
TABELA 7 - METAIS PESADOS DO LODO E DO CAVACO DE EUCALIPTO EM COMPARAÇÃO COM A SEMA N°42/08 (SEMA, 2008)	60
TABELA 8 - ÓXIDOS E AS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE FUSÃO	64
TABELA 9 - ÍNDICES EMPÍRICOS PARA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO E ESCÓRIA PARA O CAVACO DE EUCALIPTO E LODOS FLOTADOS.....	65
TABELA 10 - ÍNDICES EMPÍRICOS PARA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO E ESCÓRIA PARA DADOS DA LITERATURA.....	69
TABELA 11 - PARÂMETROS OPERACIONAIS DO GERADOR DE VAPOR REFERENTES AOS TESTES CONTROLADOS EM CAMPO	72
TABELA 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÃO DE SO _x DOS TESTES CONTROLADOS.....	80

LISTA DE SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPA	- Associação Brasileira de Proteína Animal
APHA	- <i>American Public Health Association</i>
ASME	- <i>American Society of Mechanical Engineers</i>
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
ATM	- Análise Termo Mecânica
ATS	- Análise Térmica Simultânea
BS EN	- <i>British Standard European Norm</i>
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CF	- Carbono Fixo
CNA	- Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CZ	- Cinzas
EES	- <i>Engineering Equation Solver</i>
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	- Empresa de Pesquisa Energética
FAO	- <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
IEA	- <i>International Energy Agency</i>
IEA-ETSAP	- <i>International Energy Agency - Energy Technology Systems Analysis Programme</i>
IPR	- Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
IPT	- Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IRENA	- <i>International Renewable Energy Agency</i>
LPB	- Laboratório de Produção de Biocombustíveis
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
MV	- Material Volátil
NAEI	- <i>National Atmospheric Emissions Inventory</i>
NBR	- Norma Brasileira
NREL	- <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OIEE	- Oferta Interna de Energia Elétrica
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PCS	- Poder Calorífico Superior

PEIXE BR	- Associação Brasileira da Piscicultura
PIB	- Produto Interno Bruto
SBS	- Sociedade Brasileira de Silvicultura
SEMA	- Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
TECLAB	- Tecnologia em Análises Laboratoriais
US EPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i>
WBA	- <i>World Bioenergy Association</i>
XRF	- Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.1.1	Objetivos Específicos	16
3	JUSTIFICATIVA	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1	BIOMASSA	18
4.1.1	Cavaco de madeira	19
4.1.2	Lodo flotado do sistema de tratamento de efluentes	20
4.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA	23
4.2.1	Análise imediata	23
4.2.2	Análise elementar	24
4.2.3	Poder calorífico	24
4.2.4	Metais pesados	25
4.2.5	Composição das cinzas	26
4.2.5.1	Índices de tendência incrustação e escórias	28
4.3	COMBUSTÃO DA BIOMASSA	32
4.4	EFICIÊNCIA TÉRMICA DE GERADORES DE VAPOR	33
4.5	EMIÇÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO	35
4.5.1	Monóxido de carbono (CO)	37
4.5.2	Óxidos de nitrogênio (NO _x)	39
4.5.3	Dióxido de enxofre (SO ₂)	41
4.6	COMBUSTÃO DO LODO – ESTADO DA ARTE	41
5	METODOLOGIA	44
5.1	COLETA DO CAVACO E DO LODO FLOTADO	44
5.1.1	Cavaco de eucalipto	45
5.1.2	Lodo flotado da estação de tratamento de efluentes dos frigoríficos	46
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO E DO LODO FLOTADO	47
5.2.1	Processamento das amostras e teor de umidade	47
5.2.2	Caracterização físico-química	48
5.2.2.1	Análise imediata	48
5.2.2.2	Análise elementar	49

5.2.2.3 Cloretos e fluoretos.....	49
5.2.2.4 Poder calorífico	49
5.2.2.5 Metais pesados e óxidos	50
5.3 TESTES CONTROLADOS EM CAMPO COM GERADOR DE VAPOR	50
5.3.1 Descrição da unidade geradora de vapor	50
5.3.2 Diagnóstico energético	52
5.3.3 Roteiro experimental dos testes controlados em campo	52
5.4 ANÁLISE DO DESEMPENHO DO GERADOR DE VAPOR	53
5.4.1 Eficiência térmica.....	53
5.4.2 Teor de umidade do lodo flotado e do cavaco de eucalipto	54
5.4.3 Carbono incombusto.....	54
5.4.4 Emissões gasosas e teor de oxigênio.....	55
6 RESULTADOS	56
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO E DO LODO FLOTADO.....	56
6.1.1 Análise imediata, elementar e poder calorífico	56
6.1.2 Metais pesados.....	60
6.1.3 Composição química das cinzas.....	61
6.1.4 Tendência de incrustação e escória	65
6.2 ANÁLISE DO DESEMPENHO DO GERADOR DE VAPOR	70
6.2.1 Eficiência térmica.....	70
6.2.2 Análise das emissões gasosas.....	76
7 CONCLUSÃO	80
8 TRABALHOS FUTUROS	82
9 BIBLIOGRAFIA	83
APÊNDICE 1 – DIAGNÓSTICO ENERGÉTICO.....	95
APÊNDICE 2 – FÓRMULAS DO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA... 97	
APÊNDICE 3 – DESVIOS PADRÃO DOS DADOS DA TABELA 11	99

1 INTRODUÇÃO

A agroindústria pode ser definida como o conjunto de atividades relacionadas à transformação de matérias-primas provenientes da agricultura, pecuária, aquicultura ou silvicultura (VIANA; CRUZ, 2016). Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) (2021) o agronegócio ampliou para 26,6% sua participação no Produto Interno Brasileiro (PIB) total do país em 2020, sendo superior ao do ano de 2019 que obteve 20,5%. Dos segmentos da cadeia produtiva do agronegócio brasileiro, a agroindústria teve um aumento de 8,72% no ano de 2020, indicando evolução no setor, investimentos na área e importância da participação do setor na economia brasileira.

Para que ocorra a valorização da matéria-prima proveniente do campo, as agroindústrias necessitam de insumos e serviços para a produção do produto final, como: mão de obra, água, energia, matéria-prima, sistemas de transporte, entre outros. A energia é um insumo indispensável, visto que a partir dela são realizados vários processos em uma agroindústria.

Dentre as diversas formas de energia, o vapor de processo é amplamente empregado nas industriais. Convencionalmente, o vapor é gerado a partir da queima de óleos combustíveis, carvão, gás natural, cavaco de madeira, biomassa, entre outros. Como alternativa a esses combustíveis, as agroindústrias estão recuperando seus resíduos que se mostram apropriados para aproveitamento energético, sendo os mais utilizados atualmente o bagaço da cana-de-açúcar, proveniente do setor sucroalcooleiro, e o licor negro das indústrias de papel e celulose (MORAES *et al.*, 2017).

Um resíduo oriundo das agroindústrias de processamento de carne que apresenta importante potencial energético é o lodo flotado. Essa biomassa é um dos subprodutos provenientes do sistema de tratamento de efluentes e possui em sua composição diversos materiais orgânicos do processo de abate dos animais, que associados ao processo de combustão, podem contribuir para a redução do consumo de combustíveis em geradores de vapor.

Uma opção atraente para o uso do lodo flotado é a co-combustão desse material com o combustível principal utilizado nas unidades geradoras de vapor, como por exemplo, o cavaco de eucalipto. No entanto, para o emprego do lodo por essa rota, é necessário que os requisitos estabelecidos pela legislação brasileira sejam atendidos. Essa combinação pode trazer diversos benefícios às indústrias, pois reduz custos com a compra de combustível, torna a cadeia de produção renovável e promove a destinação adequada aos

resíduos gerados, uma vez que, proporciona uma abordagem sistêmica e estratégica do processo da gestão ambiental.

Alguns trabalhos na literatura investigaram as características físico-químicas, o potencial energético e as emissões gasosas resultantes da combustão do lodo flotado de estações de tratamento de efluentes de frigoríficos (SENA *et al.*, 2008; FLORIANI *et al.*, 2010; VIRMOND *et al.*, 2011; PADILHA *et al.*, 2019; FAGNANI *et al.*, 2019). No entanto, ainda é preciso apurar os efeitos em escala industrial, visto que a aplicação desse material será destinada para produção de vapor de processo ou geração de eletricidade. Neste sentido, o presente trabalho visa caracterizar o lodo flotado da estação de tratamento de efluente de frigoríficos (aves e peixes) para compreender a aplicação na co-combustão com cavaco de eucalipto em um gerador de vapor de escala industrial, sendo avaliado a eficiência térmica do equipamento e as emissões dos gases de combustão em diferentes misturas do lodo flotado ao cavaco na geração de vapor de processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar os efeitos resultantes da queima do lodo flotado gerado no tratamento de efluentes de frigoríficos de aves e peixes em mistura com cavaco de eucalipto em caldeira utilizada para geração de vapor de processo.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades do lodo flotado proveniente da estação de tratamento de efluente de frigoríficos de aves e peixes quanto aos critérios estabelecidos para a queima de resíduos em caldeira;
- Avaliar as tendências à formação de incrustações e escória das cinzas que constituem o lodo flotado e o cavaco de eucalipto;
- Avaliar o impacto do teor de lodo flotado misturado ao cavaco de eucalipto na eficiência térmica da caldeira utilizada para geração de vapor de processo;
- Avaliar o impacto do teor de lodo flotado misturado ao cavaco de eucalipto nas emissões gasosas da caldeira utilizada para geração de vapor de processo.

3 JUSTIFICATIVA

A destinação adequada dos resíduos das indústrias de processamento de carne vem sendo um grande desafio. O descarte e a recuperação incorreta dos resíduos podem ocasionar impactos ao meio ambiente, afetando a fauna, a flora, os recursos hídricos, e como consequência, a qualidade da saúde da população que reside nas proximidades desses polos industriais. Além disso, pode promover perdas econômicas no balanço global da empresa, devido a destinação equivocada de um combustível alternativo com alto potencial energético que poderia substituir parcialmente o combustível principal utilizado para produção de vapor de processo.

O lodo flotado, objeto de estudo neste trabalho, é um resíduo gerado no sistema de tratamento de efluente dos frigoríficos de aves e peixes, e precisa de uma destinação adequada. No processamento dos frigoríficos são utilizados cerca de 23 L de água por ave abatida e 13 L por peixe, respectivamente. Com isso, é gerado cerca de 950 t/mês de lodo flotado. Esse material atualmente é encaminhado para o processo de compostagem juntamente com outros resíduos orgânicos. O emprego do lodo flotado ao cavaco em caldeiras a biomassa é uma alternativa para redução do combustível principal, no entanto, decorre alguns desafios na sua utilização, como por exemplo: a definição da dosagem ótima de lodo misturado ao cavaco, otimização dos parâmetros operacionais da unidade geradora, adequação da umidade do lodo flotado, transporte do lodo à moega de alimentação da caldeira, garantia da constância na proporção de lodo dosado ao cavaco, o impacto ocasionado na estrutura física da caldeira, controle da chama na fornalha, características na composição do material e concentração dos poluentes nos gases de combustão.

Neste sentido, o trabalho visa caracterizar o lodo do sistema de efluente dos frigoríficos, analisar a eficiência térmica do gerador de vapor e avaliar as emissões gasosas do processo de combustão, para certificar que os parâmetros se enquadram dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Espera-se, desse modo, contribuir no sentido de tornar esta rota de conversão energética atraente para atender a demanda térmica da indústria de processamento de carne, reduzindo custos e melhorando a imagem da instituição frente ao mercado em virtude da grande atenção dada mundialmente para empresas que prezam a sustentabilidade do planeta.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 BIOMASSA

Em termos gerais, a biomassa é toda matéria orgânica derivada de origem animal e vegetal (KAYGUSUZ; TÜRKER, 2002; IEA, 2007; IEA-ETSAP; IRENA, 2015). Pode ser utilizada para produção de energia e empregada como matéria-prima na fabricação de combustíveis substitutos aos produtos petroquímicos (EIA, 2015).

A composição da biomassa é diversificada, visto a gama de materiais que podem ser assim classificados, como: vegetações aquáticas ou terrestres, biomassa virgem, lixo orgânico, resíduos da agricultura, esterco de animais até resíduos industriais (EMBRAPA, 2016).

Nesse contexto, em 2020 a biomassa foi a quarta fonte de geração elétrica mais importante na Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE), sendo responsável pela geração de 55.613 GWh (9 %), ficando atrás da hidrelétrica com produção de 396.381 GWh (63,8 %), do gás natural com 53.515 GWh (8,6 %) e da energia eólica com 57.051 GWh (8,9 %) (EPE, 2021).

No cenário mundial, a biomassa foi a terceira fonte mais empregada para geração elétrica renovável, com uma produção de 768 TWh em 2019, se posicionando atrás da geração hidrelétrica e da eólica (WBA, 2021). No entanto, a situação em 2000 era diferente. Naquele momento, dentre as fontes alternativas de energia, a biomassa era a segunda mais utilizada para produção de eletricidade, depois da hidrelétrica. Essa queda de posição se deu em razão do rápido desenvolvimento da energia solar fotovoltaica e da geração eólica que ocorreu na última década (WBA, 2019).

Uma das principais formas para recuperar a energia contida na biomassa consiste na combustão direta em fornos e caldeiras para geração de calor de processo. No cenário global, dentre as fontes de energias renováveis, a biomassa representa o combustível mais utilizado como fonte de geração de energia térmica, com um percentual de 97 %, sendo a Ásia e a Europa os maiores a aderir a essa tecnologia (WBA, 2021).

A madeira e seus derivados são considerados biomassa tradicional no campo energético. Ao longo dos tempos, passaram a ser manipulados na forma sólida, líquida e gasosa, em processos para a geração de energia térmica, mecânica e elétrica (BRITO, 2007).

No entanto, buscam-se combustíveis alternativos com potencial energético atraente, como é o caso de resíduos industriais, de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de alimentos e lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (PRNOBIS, 2006).

4.1.1 Cavaco de madeira

No campo energético, a madeira, comumente denominada de lenha, sempre contribuiu para o desenvolvimento da humanidade (BRITO, 2007). O aproveitamento da madeira como fonte de energia pode ser considerado a forma mais antiga de utilização de biomassa, sendo ainda hoje empregada para cocção e calefação (EMBRAPA, 2016).

Os compostos que constituem a madeira podem ser classificados em dois grupos: compostos de alto peso molecular e de baixo peso molecular. Os compostos de alto peso molecular (ou macromoléculas) estão relacionados com a função estrutural, sendo constituídos pela holocelulose (celulose e hemiceluloses) com percentual de 65 a 75 % e a lignina de 18 a 35% da massa seca de madeira. Já os compostos de baixo peso molecular são responsáveis pelas funções fisiológicas e protetoras, sendo formados por uma ampla gama de constituintes orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas), entretanto de menor representatividade, em geral não excedendo em 10% a massa seca de madeira (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL, 2005; ACHARYA; DUTTA; MINARET, 2015; SILVA *et al.*, 2018).

Além disso, a composição química varia, juntamente com as propriedades físicas e anatômicas entre as espécies, embora dentro da mesma espécie elas também ocorram, em função principalmente da idade, fatores genéticos e ambientais. Dentro de uma mesma espécie, ocorrem variações significativas na altura do tronco e na direção da medula até a casca (TRUGILHO, LIMA, MENDES, 1996).

Os combustíveis derivados da madeira surgem de várias fontes, como: florestas, áreas arborizadas e de reflorestamento, coprodutos do processamento da madeira, madeira recuperada pós-consumo e combustíveis processados à base de madeira (FAO, 2019).

Para escala industrial deseja-se uma espécie que tenha altas taxas de crescimento, se adapte às condições climáticas e do solo, forneça uma madeira de qualidade e tenha tolerância às pragas e doenças (SBS, 2008). Um exemplo de espécie com essas características é o eucalipto.

Segundo Nascimento e Biaggioni (2010), o eucalipto é o material mais utilizado para o aquecimento na forma de toras, porém com essa configuração os equipamentos mantêm a temperatura mais instável. Uma solução para esse problema seria submeter a tora a um processamento físico até as proporções do cavaco de madeira. Com isso, facilita-se o manuseio do material e evita-se a exposição do operador. Além disso, a redução da granulometria da biomassa aumenta área superficial para queima e contribui para reduzir perdas associadas com carbono incombusto (NOGUEIRA, 2000).

Diferentes investimentos estão envolvidos na utilização de cavaco em escala industrial, que requerem estudos preliminares para aplicação, como: quantidade de eucalipto para geração do cavaco, área territorial para atender a demanda, maquinários para produção e transporte até a caldeira da agroindústria ou até o valor de compra de cavaco pronto. Em busca de novas alternativas, indústrias de processamento de carnes estão investigando o potencial energético dos seus resíduos, como forma de substituir parcialmente o cavaco nas caldeiras.

4.1.2 Lodo flotado do sistema de tratamento de efluentes

Segundo a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA) (2021) o Brasil produziu cerca de 13,845 milhões de toneladas de carne de frango em 2020. O estado do Paraná foi o maior produtor do país, responsável por cerca 35,47 % do total. Além disso, o país conquistou o segundo lugar entre os produtores mais importantes do mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos. Todos esses números, de maneira geral, retratam o grande potencial para produção de carne de frango que o país possui.

As altas taxas de produção indicam o desenvolvimento do setor no país, entretanto, no viés ambiental, é preciso observar a quantidade de resíduos gerados nos frigoríficos. Segundo Fagnani *et al.* (2019) a quantidade de efluente varia entre 20 e 40 L por ave, sendo 25 L um valor típico devido ao uso excessivo de água. De acordo com Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1998), o consumo médio de água nos abatedouros de aves gira em torno de 30 L por ave abatida, incluindo todas as etapas do processamento.

A composição do efluente de frigorífico de aves é diversificada, proveniente das áreas de lavagem dos caminhões, carcaças, vísceras e intestinos, da movimentação de subprodutos e resíduos, da limpeza e esterilização de facas e equipamentos, da higienização dos pisos, paredes, e bancadas, da geração de vapor, do resfriamento de

compressores, das operações de industrialização da carne, (CETESB, 2008) e resíduos de partes não comestíveis, como gordura, ossos, sangue e penas que possuem alto potencial poluidor e são responsáveis pela transmissão de doenças (FERREIRA *et al.*, 2018).

No setor da piscicultura, segundo a Associação Brasileira da Piscicultura (Peixe PR) (2021) a produção de peixe de cultivo avançou cerca de 5,9%, atingindo 802.930 t em 2020, aproximadamente 224.130 t a mais comparado com a produção de 2014. Dentre as espécies produzidas, a tilápia se destacou em 2020. A produção brasileira cresceu 12,5% atingindo 486.155 t (contra 432.149 t do ano anterior), representando cerca de 60,6% na produção total de peixes de cultivo. A região sul lidera a produção de tilápia no Brasil, com 44% do total (213.351 t). Entre os estados, destaque ao Paraná, com 166.000 t (135% a mais que São Paulo, o segundo colocado no ranking nacional). Nesse contexto, o Brasil consolida-se como o 4^a maior produtor de tilápia em termos globais.

O aumento da produção de peixe de cultivo no Brasil está aumentando, em virtude das tecnologias desenvolvidas no setor. Como consequência, há maior volume de efluente gerado nas agroindústrias. Segundo Guerrero *et al.* (1997) a produção de efluente está em torno de 5,4 L/kg de peixe processado. O efluente de abatedouro de peixes é proveniente da lavagem das vísceras, da carcaça do peixe, água de transporte do peixe até o frigorífico, limpeza e esterilização dos utensílios e equipamentos, higienização dos pisos, paredes e bancadas.

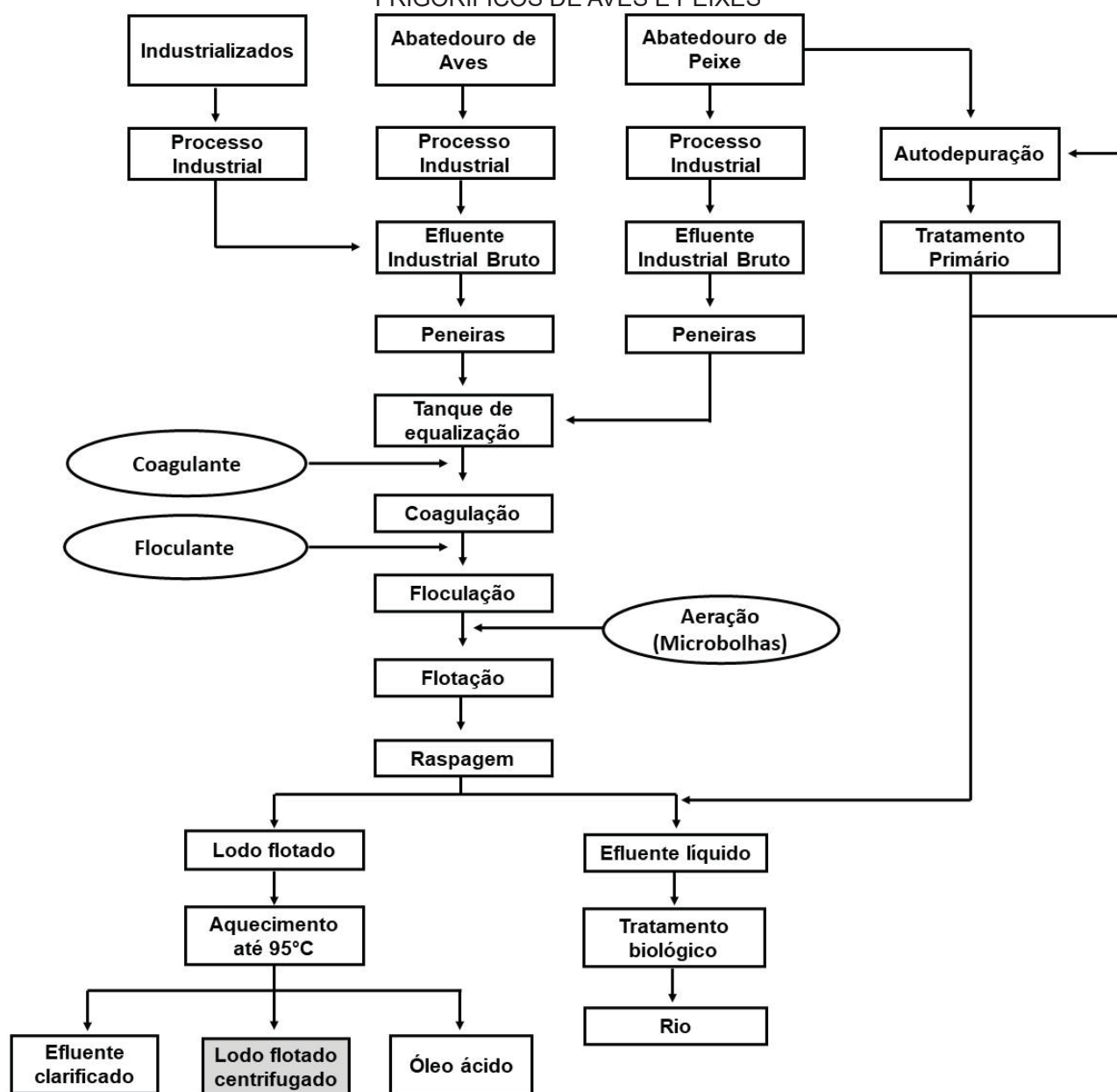
Os efluentes gerados em um frigorífico são destinados ao sistema de tratamento de efluente. Do processo de tratamento é produzido o lodo flotado centrifugado através da remoção dos sólidos em suspensão. O sistema de tratamento físico-químico inicia-se com o peneiramento do efluente para separação dos materiais grosseiros. Em seguida, o efluente é homogeneizado e o coagulante é então adicionado para desestabilizar as partículas de gordura e material orgânico suspenso (fração sólida). Posteriormente adiciona-se o floculante, com o objetivo de realizar o agrupamento da fração sólida em flocos e aumentar a eficiência do processo de separação. Em seguida, as partículas são flotadas até a superfície com a adição de microbolhas injetadas no fundo do reator. Ao chegar à superfície, pode ser removida por processos físicos convencionais, como raspagem ou sucção (CRESPILHO *et al.*, 2006; UNFRIED; YOSHI, 2012; PADILHA *et al.*, 2019).

Após a separação do lodo flotado, como é denominado o material proveniente do flotador, o mesmo é aquecido a 90 °C e enviado para equipamento de centrifugação onde ocorre a separação do lodo em três fases: o óleo, a água (ou efluente clarificado) e o lodo

flotado centrifugado (resíduo sólido objeto de estudo nesse trabalho) (UNFRIED; YOSHI, 2012). O óleo ácido é comercializado, o clarificado segue para o sistema biológico de tratamento, e o lodo flotado é recolhido e destinado para o sistema de compostagem.

Na FIGURA 1 são apresentadas as etapas do sistema de tratamento de efluentes para produção do lodo flotado centrifugado.

FIGURA 1 - PROCESSOS ENVOLVIDOS NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE FRIGORÍFICOS DE AVES E PEIXES



FONTE: Adaptado de Sena *et al.* (2008) e Fagnani *et al.* (2019).

4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA

O conhecimento das características básicas do combustível pode orientar qual rota de conversão energética é mais apropriada para a biomassa em estudo. As principais propriedades do material a ser empregado como fonte de energia são: teor de umidade, poder calorífico, proporções de carbono fixo e voláteis, conteúdo de cinzas, composição da fração inerte do combustível e razão celulose/lignina (MCKENDRY, 2002).

A identificação e caracterização da composição química de um determinado combustível sólido é a etapa inicial e mais importante durante a investigação e aplicação desse combustível (VASSILEV *et al.*, 2010).

4.2.1 Análise imediata

A análise imediata fornece o percentual do material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), indica a quantidade de material residual (cinzas). Além disso, fornece o teor de umidade, que em altos valores, influencia negativamente no poder calorífico do combustível, pois é necessário consumir parte do calor para evaporá-la (BRITO; BARRICHELO, 1978), sendo assim umas das características mais relevantes ao se utilizar materiais lignocelulósicos para geração de energia (SOUZA *et al.*, 2012).

A umidade da biomassa sólida pode variar entre concentrações baixas até superiores a 50% da massa do combustível, dependendo do processo de secagem do material. Elevadas concentrações de umidade demandam de muita energia para iniciar o processo de combustão, reduzindo a temperatura do processo, a energia disponível e a liberação de material volátil, além de dificultar a reação completa dos gases de combustão e, conseqüentemente, afetar a qualidade da combustão (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008; VIRMOND, 2007).

O teor de materiais voláteis (MV) representa a fração mássica da biomassa que volatiliza em altas temperaturas (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008), ou seja, é a fase gasosa formada a partir da degradação térmica do material (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013). Ele é naturalmente alto para muitos tipos de biomassa, o que torna a biomassa de fácil ignição (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013).

As cinzas são resíduos da combustão, compostas por óxidos que se apresentam normalmente no estado sólido à temperatura ambiente (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008). A

quantidade de cinzas é geralmente pequena para madeira, mas pode atingir até 20% em massa para alguns tipos de biomassa (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013). Além disso, as cinzas de biomassa são naturalmente alcalinas, o que tende a diminuir o seu ponto de fusão, levando a incrustações e escórias (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013).

Por fim, o carbono fixo é a fração do material proveniente que precisa ser queimada após a liberação dos materiais voláteis e umidade. É essencialmente carbono, mas contém uma quantidade menor de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre não liberados durante a volatilização (SARKAR, 2015).

4.2.2 Análise elementar

A análise de composição elementar fornece os principais elementos que constituem a fração orgânica do combustível, como carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). O oxigênio pode ser determinado quimicamente, mas geralmente é estimado por diferença (SARKAR, 2015).

Na madeira é importante apresentar concentração menor de oxigênio e elevados teores de carbono e hidrogênio, pois estes elementos apresentam relação direta com o poder calorífico da biomassa vegetal (PROTÁSIO *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2009; OBERNBERGER; BRUNNER; BARNTHALER, 2006; DEMIRBAŞ; DEMIRBAŞ, 2004).

Além disso, durante o processo de combustão parte do carbono estará na fase gasosa (material volátil) e outra fração na parte sólida (carbono fixo). Em relação ao hidrogênio, a maior parte é volatilizado constituindo os materiais voláteis. O teor de nitrogênio do combustível é uma fonte significativa de óxidos de nitrogênio (NO_x) nos gases de combustão. O enxofre leva a formação dos óxidos de enxofre (SO_x).

É de fundamental importância conhecer a composição química do combustível, pois com ela é possível quantificar a relação ar-combustível e prever a composição dos gases na saída do processo de combustão ou gaseificação (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

4.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico, por sua vez, descreve a quantidade de energia liberada quando uma quantidade unitária de combustível é completamente oxidada (KABE *et al.*, 2004; BOUMANCHAR, 2017).

O poder calorífico pode ser expresso de duas maneiras: poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI). O primeiro refere-se a energia liberada no processo de combustão, incluindo ao calor latente contido no vapor da água e, portanto, representa a quantidade máxima de energia potencialmente recuperável de uma determinada fonte de biomassa. Em termos práticos, o calor latente contido no vapor de água não pode ser usado de forma eficaz, e, portanto, o poder calorífico inferior é o valor apropriado para contabilizar a energia disponível para uso posterior, pois desconsidera o calor latente do vapor da água contido nos gases de combustão, considerando somente a energia contida no combustível (SARKAR, 2015; MCKENDRY, 2002).

A utilização de um combustível de menor poder calorífico exige uma maior taxa de alimentação do combustível para manter a mesma taxa de geração de vapor. Para tanto, a operação da caldeira precisa ser avaliada para verificar se a unidade opera com a quantidade de combustível adicional, uma vez que maior quantidade de material inerte será removido pela grelha e também será arrastado pelos gases de combustão, afetando o desempenho do multiciclone e do sistema de transporte de cinzas. Além disso, exigirá maior esforço dos ventiladores e exaustores da unidade geradora (MILLER, 2013).

4.2.4 Metais pesados

A incineração é uma opção para destruição e redução do volume dos resíduos (WU; BISWAS, 1993). Um problema sério, no entanto, pode ocorrer quando os resíduos a serem incinerados estão contaminados com metais pesados como arsênico (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e cromo (Cr). Uma fração desses compostos tóxicos são liberados na forma de gases e, posteriormente, condensados durante o resfriamento do gás de combustão na região de recuperação de calor. (HO; CHU; HOPPER, 1993). A concentração dos metais pesados nos combustíveis incinerados é uma informação importante para as questões de proteção ambiental (JAGUSTYN *et al.*, 2017) e saúde humana (LUO; SHENG; SHI, 2020).

Na medida em que ocorre o processo de combustão, os metais pesados presentes no combustível podem ser emitidos para a atmosfera na fase gasosa e na forma de partículas, ou ambas em conjunto. Os metais voláteis, como mercúrio (Hg) e selênio (Se), são emitidos principalmente na fase gasosa. O cádmio (Cd) e chumbo (Pb) podem ser emitidos de ambas as formas, com parte dos poluentes podendo se condensar nas partículas de cinza. Outros metais, como o cromo (Cr), não são volatilizados facilmente e ficam contidos nas partículas da cinza pesada do combustível (NAEI, 2016).

Embora as concentrações de metais pesados e de material inerte na composição da biomassa sejam baixas, a concentração desses compostos nas cinzas após a combustão são relativamente elevadas em base mássica (NZIHOU; STANMORE, 2013). Zajac, Bargłowicz e Szczepanik (2019) avaliaram a influência da temperatura empregada na determinação do teor de cinzas e concentração de alguns metais pesados no carvalho, pinho, casca de girassol, palha de trigo e salgueiro. As biomassas foram incineradas nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C, utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios X (XRF) para a medição do conteúdo do elemento. À medida que a temperatura de formação das cinzas aumentava, os teores de zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu) e o chumbo (Pb) diminuíram nas amostras, indicando que em temperaturas mais altas, eles passaram para a fase gasosa. O cromo (Cr), níquel (Ni) e ferro (Fe) eram termicamente estáveis e menos voláteis, assim as cinzas foram enriquecidas com eles com o aumento da temperatura. Sendo assim, é possível inferir que a emissão dos metais pesados pelos gases de combustão dependerá da concentração e temperatura de volatilização dos elementos.

Uma das tecnologias alternativas para alcançar um melhor controle de emissões de metais consiste em reduzir ou suprimir a volatilização de metais pesados e/ou seus compostos durante a combustão. Isso pode ser realizado através da modificação das operações da combustão e/ou através do pré-tratamento dos resíduos empregando aditivos químicos não tóxicos. Um produto químico aditivo, com compostos de cálcio, magnésio, e alumínio, pode reagir com metais tóxicos em altas temperaturas e criar ligação metálica entre eles. O uso desses aditivos pode reduzir a quantidade de metal pesado volatilizado, que por sua vez reduzirá a formação de partículas metálicas tóxicas e o risco de dispersão desses materiais no ambiente (HO; CHU; HOPPER, 1993).

4.2.5 Composição das cinzas

A cinza é um dos subprodutos gerados durante a queima de combustíveis sólidos. A composição das cinzas da biomassa depende de vários fatores, no entanto, está diretamente relacionada com a composição da biomassa utilizada como matéria-prima, pois os constituintes originais na biomassa são os precursores na formação das cinzas (VASSILEV *et al.*, 2013).

Uma parte dos elementos inorgânicos contidos no combustível pode ser liberada formando gases inorgânicos e material particulado (partículas leves e aerossóis), enquanto

a parte restante forma cinzas pesadas é depositada no cinzeiro do gerador de vapor (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). A liberação da matéria inorgânica atômica dispersa do combustível é influenciada tanto por sua volatilidade inerente quanto pelas reações das porções orgânicas do combustível. Os materiais voláteis liberados à temperatura de combustão incluem derivados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente sódio (Na) e potássio (K). Outros materiais não voláteis podem ser liberados por transporte convectivo durante a pirólise (BAXTER, 1993). Para a biomassa, o potássio (K) é o elemento alcalino de principal preocupação. Em contraste, o sódio (Na) é o componente alcalino mais problemático para a maioria dos sistemas a carvão (BAXTER *et al.*, 1998).

Os teores de metais alcalinos da biomassa, ou seja, sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), bem como teor de fósforo (P) são especialmente importantes para qualquer processo de conversão termoquímica. A reação dos metais alcalinos com a sílica presente nas cinzas produz uma fase líquida pegajosa e fluida, que pode levar ao bloqueio das passagens de ar para o interior da fornalha (MCKENDRY, 2002). Além disso, leva à formação de compostos de baixo ponto de fusão, que surgem em temperaturas normais na fornalha de caldeira à biomassa (800-900°C) (BAXTER *et al.*, 1998).

Outro elemento importante na composição da biomassa é o cloro (Cl). O cloro desempenha um papel fundamental nas transformações de materiais inorgânicos durante combustão, pois reage com o material alcalino para formar substâncias relativamente voláteis e estáveis (NREL, 1996). Essencialmente, todo o cloro do combustível é liberado no início do processo de combustão e combina com álcalis disponíveis para formar álcalis de cloreto. O cloreto de potássio (KCl) está entre as espécies mais estáveis em alta temperatura na fase gasosa. Em muitos casos, a quantidade de álcali vaporizado durante a combustão da biomassa é determinada mais pela quantidade de cloro disponível para formar gases estáveis do que pela quantidade de álcali no combustível. O cloro pode ser um importante facilitador na incrustação, levando à condensação de cloretos alcalinos nas superfícies de transferência de calor na caldeira e promovendo o desenvolvimento de sulfatos alcalinos (BAXTER *et al.*, 1998).

Já o enxofre, essencialmente em todas as suas formas, oxida durante a combustão. Uma fração dele pode então reagir com materiais alcalinos para formar sulfatos. Os sulfatos alcalinos são componentes instáveis em temperaturas de combustão típicas de 900°C, podendo se misturar com cinzas leves para promover a aglomeração, formando acúmulo de depósitos na superfície das paredes na fornalha (NREL, 1996).

Em um processo de conversão termoquímica, as cinzas, dependendo de sua composição, podem levar a problemas operacionais significativos. Isso é especialmente verdadeiro para processos de combustão, onde as cinzas podem reagir para formar escória, uma fase líquida formada em temperaturas elevadas, podendo comprometer a eficiência energética da planta e aumentar os custos de operação e manutenção (MCKENDRY, 2002).

Em comparação com as cinzas de fundo, os aerossóis e as partículas de cinzas leves são mais propensos a causar alguns problemas. Em primeiro lugar, possuem uma influência considerável na formação de depósitos de escória e incrustações em feixes tubulares, levando à redução da transferência de calor. Em segundo lugar, os aerossóis contribuem para o aumento do nível de poluição do ar ambiente, o que provoca efeitos adversos à saúde dos seres humanos (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

4.2.5.1 Índices de tendência incrustação e escórias

O interesse pela queima de combustíveis de biomassa para geração de energia tem aumentado nos últimos anos, principalmente devido à sua neutralidade de CO₂ e grande disponibilidade. No entanto, espécies inorgânicas na biomassa, como óxidos alcalinos e sais, podem agravar os problemas de aglomeração, deposição e corrosão nas superfícies de transferência de calor da caldeira (MASIÁ *et al.*, 2007). Alguns índices encontram-se disponíveis na literatura técnica como forma de prever as tendências a formação de incrustações e escórias nas cinzas durante o processo de combustão a partir do conhecimento da sua composição.

As escórias referem-se à deposição que ocorre nas seções da caldeira onde a transferência de calor é predominantemente radiante, sendo mais comumente encontrada nas paredes de água, refratários na fornalha e as primeiras fileiras de superaquecedores. Já as incrustações são definidas como os depósitos que aderem às superfícies onde a troca de calor é convectiva (regiões não expostas à chama) (VALERO; CORTÉS, 1996).

Winegartner (1974) apresentou uma correlação para avaliar a tendência da formação das incrustações que leva em consideração a soma dos compostos inorgânicos básicos (B) (óxido de ferro (II) (Fe₂O₂), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnético (MgO), óxido de sódio (Na₂O) e óxido de potássio (K₂O)) e ácidos (A) (óxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de titânio (TiO₂) presentes na cinza, que possuem a propriedade

de reduzir e aumentar o seu ponto de fusão, respectivamente. Na equação (1) é apresentada a correlação proposta.

$$B/A = \frac{Fe_2O_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (1)$$

A correlação é aplicada para combustíveis fósseis com baixo teor de fósforo e não deve ser considerada como um único parâmetro para julgar as propensões de deposição de cinzas, especialmente se seu valor estiver abaixo de 0,1 ou acima de 1,0 (WINEGARTNER, 1974; FRANDSEN, 1997; PRONOBIS, 2005). Munir (2010), por sua vez, relata que quando a relação B/A for menor que 0,5, a tendência de incrustação é baixa, entre 0,5 e 1 apresenta média incrustação, B/A entre 1 e 1,75 representa alta incrustação e B/A acima de 1,75 extremamente alta. Para o carvão, são frequentemente encontradas razões de B/A na ordem de 0,75 (JENKINS *et al.*, 1998).

Há uma segunda correlação que leva em consideração o pentóxido de fósforo (P_2O_5). A influência desse elemento na fusibilidade das cinzas, nas propriedades da incrustação não são bem conhecidas. No entanto, este elemento apresenta uma temperatura de fusão baixa, de aproximadamente 562°C , o que pode contribuir para redução da temperatura de fusão das cinzas no processo de combustão (PRONOBIS, 2005; LIDE; BRUNO, 2014). Portanto, é importante considerar esse elemento na propensão de incrustação das cinzas, sendo incluído no numerador da equação (2), onde encontra-se os elementos de baixo ponto de fusão (JENKINS *et al.*, 1998), como apresentado na equação (2).

$$B/A_{(+P)} = \frac{Fe_2O_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (2)$$

A correlação é aplicada para combustíveis fósseis e revela que quanto maior é o índice, maior é a propensão na formação de incrustações.

Uma terceira correlação, representada pela equação (3), é apresentada na literatura com vista à determinação da tendência de formação de escória associada com a queima de um combustível. Segundo o Winegartner (1974) o índice de escória é um parâmetro desenvolvido empiricamente para relacionar as análises de cinzas do carvão com os depósitos de escória fundida que se formam nas paredes das fornalhas e outras

superfícies expostas predominantemente pela radiação. A correlação apresentada pelo autor considera os teores de óxidos básicos e ácidos e também faz referência a porcentagem de enxofre no combustível seco.

$$R = \frac{B}{A} \cdot S \quad (3)$$

Nessa correlação, os autores indicam que se R for menor que 0,6, a tendência de escória é baixa, R entre 0,6 e 0,2 representa tendência média, R entre 2,0 e 2,6 a tendência é alta e R acima de 2,6 tendência extremamente alta. A aplicação das correlações é destinada para combustíveis fósseis, tais como o carvão.

Alguns trabalhos na literatura investigaram a aplicação das correlações desenvolvidas para carvão em biomassa (VAMVUKA; ZOGRAFOS, 2004; MASIÁ *et al.*, 2007; MARAVER *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2020a; YAO *et al.*, 2020b, CHEN *et al.*, 2021; LACHMAN *et al.*, 2021). A composição química dos constituintes das cinzas do carvão é significativamente diferente da biomassa, o que torna imprecisa a aplicação das correlações para prever o ponto de fusão de cinzas da biomassa (MARAVER *et al.*, 2017). Segundo MASIÁ *et al.* (2007) as espécies inorgânicas existentes na biomassa, como os óxidos alcalinos e sais, podem agravar os problemas de aglomeração, deposição e corrosão nas superfícies de transferência de calor de caldeiras, sendo neste sentido, crucial a caracterização do comportamento da fusão das cinzas.

Werther *et al.* (2000) discutiram várias questões relacionadas com a combustão de resíduos agrícolas e também realizaram um levantamento na literatura da co-queima desse material com carvão. Segundo a pesquisa, há impactos negativos da co-combustão dos resíduos agrícolas em usinas a carvão, em virtude do aumento de incrustações e corrosão devido à presença de compostos com baixo ponto de fusão nas cinzas. Os autores citam ainda casos de paradas não programadas de unidades geradoras para realização de limpeza, dificuldade do controle de combustão, casos com substituição de trocadores de calor, aumento da concentração de emissão de particulados, entre outros. O autor relata que as características de combustão e emissão não são afetadas negativamente durante a co-combustão. No entanto, ainda são necessários mais desenvolvimentos e pesquisas em relação ao projeto do queimador, processamento do combustível e problemas de incrustação, escória e corrosão.

Yao *et al.* (2020a) realizou uma análise de incrustação (B/A) em carvão, serragem de pinus e a mistura entre ambos na proporção de 30, 50 e 70% (m/m) de pinus ao carvão com o preparo das cinzas em 600 e 815°C. A propensão de incrustações das cinzas do carvão preparado em ambas temperaturas apresentou um valor de 0,16, considerado baixo pelo autor. Já as cinzas da serragem variaram para ambas temperaturas, com valor de 3,64 e 1,80, respectivamente. Essa diminuição na propensão das cinzas da biomassa possivelmente é em virtude da liberação dos álcalis na biomassa lignocelulósica, o que reduz a concentração de óxidos básicos quando aplicado na correlação. Para as cinzas misturadas formadas a 600°C, os valores de B/A aumentaram de 0,45 para 1,59 à medida que a razão mássica de serragem nas misturas aumentou de 30 para 70%, indicando um aumento na incrustação e propensão para escórias. Comportamento semelhante foi observado nas cinzas de 815°C, indicando aumento dos constituintes alcalinos na composição e redução da temperatura de fusão.

Masiá *et al.* (2007) realizaram análise termo mecânica (ATM) e análise térmica simultânea (ATS) para caracterizar as cinzas de várias biomassas e carvão. Além disso, realizaram uma previsão da fusão das cinzas com os índices de incrustação e escória. Nos resultados, o traço de ATM para cinzas de carvão apresentou porcentagens de penetração acima de 800°C, enquanto para cinzas de biomassa iniciou a penetração em temperaturas mais baixas, em torno de 600°C, confirmando a existência de compostos de baixa temperatura de fusão neste último. Para as correlações de incrustações ($B/A_{(+P)}$) e escória (R) os autores consideram que a cama de frango e a planta da pimenta apresentam características mais problemáticas, com valores para incrustação de 13,2 e 4,0 e para escória 1,9 e 9,7, respectivamente. Além disso, os autores analisaram o carvão encontrando índices de 0,14 e 0,09, respectivamente e lascas de pinus de 0,3 e 0,02, respectivamente.

Maraver *et al.* (2017) buscaram descrever e comparar os índices desenvolvidos com base no carvão na biomassa para prever a tendência de incrustação e escória. A análise foi realizada para biomassa lenhosa, herbácea e agrícola, resíduo de biomassa animal, humana, resíduos de biomassa contaminada, industriais e mistura de biomassa. Com a realização da análise dos resultados com base nas informações contidas na literatura, não há uma fórmula única e geral disponível até o momento que possa correlacionar inequivocamente as tendências de escória e incrustação de todos os combustíveis de biomassa, isso devido a inconsistências encontradas nos resultados obtidos. Os coeficientes tradicionalmente usados para prever os depósitos de cinzas de

carvão apresentam resultados incongruentes quando aplicados a combustíveis de biomassa. Os autores sugerem a criação de novos índices com base em dados experimentais, considerando não apenas a influência da tecnologia e condições de combustão, mas também a heterogeneidade dos combustíveis de biomassa sólida e sua caracterização físico-química.

Para correlações aplicadas para a combustão de biomassa pura, a literatura é escassa e investigações são necessárias nesta área de pesquisa (PRNOBIS, 2005). Neste sentido, aplicou-se as correlações citadas nos materiais estudados neste trabalho, com a finalidade de compreender a propensão de formação de incrustações e escórias durante o processo de combustão no gerador de vapor em escala industrial.

4.3 COMBUSTÃO DA BIOMASSA

A combustão consiste em uma reação química exotérmica e de oxidação entre duas substâncias, um combustível e um comburente. As reações ocorrem entre os elementos presentes no combustível, principalmente, carbono (C) e hidrogênio (H), com o oxigênio (O), resultando em grande quantidade de energia liberada. O oxigênio necessário para a combustão é proveniente do ar atmosférico, que contém outros elementos em sua composição, como o nitrogênio (N₂), que representa cerca de 79% em volume em base seca (NOGUEIRA; ROCHA; NOGUEIRA, 2015).

Segundo Bazzo (1995), na combustão de combustíveis sólidos e líquidos, a energia liberada é consequência de reações químicas do carbono, hidrogênio e enxofre, como podem ser observadas nas reações de (1) a (4).

Combustão completa:



Combustão incompleta:



Quando a combustão de biomassa é completa, os produtos que constituem o gás de combustão são majoritariamente vapor de água, dióxido de carbono, nitrogênio e

oxigênio em excesso. Entretanto, na prática, a combustão nunca é completa e com isto existe a liberação também de combustível residual não queimado (partículas de carbono), monóxido de carbono e outros produtos considerados poluentes, como hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (SOARES, 1995).

Segundo Rendeiro e Nogueira (2008) o processo de combustão de sólidos consiste em 4 fases distintas: aquecimento e secagem, pirólise, combustão e pós-combustão. A primeira fase consiste na remoção da umidade contida no combustível sólido através da adição de calor, que provoca a evaporação da água. Na etapa de pirólise ou volatilização, se a temperatura for elevada a níveis adequados, acontecerá a liberação dos gases inflamáveis contidos no sólido. Os gases liberados nessa fase, quando misturados com o oxigênio do ar em proporções adequadas, geram uma mistura inflamável. Na etapa de combustão ou oxidação, os gases formados no processo de pirólise reagem com o oxigênio numa reação exotérmica tendo como produtos o dióxido de carbono (CO_2), vapor d'água (H_2O) e calor (produtos hipotéticos para uma reação ideal estequiométrica). Logo após a combustão dos gases voláteis, ocorre a queima do carbono fixo. Na pós-combustão, a biomassa tornou-se uma massa sólida composta de carvão e cinza. O material particulado arrastado pelos gases deve ser devidamente filtrado, evitando sua liberação excessiva pela chaminé. Uma fração do carbono e cinzas é gaseificada formando CO , CH_4 , H_2 , entre outros gases. O restante do carvão e das cinzas é removido da câmara de combustão na forma de resíduos.

4.4 EFICIÊNCIA TÉRMICA DE GERADORES DE VAPOR

É de fundamental importância garantir um bom controle do equipamento e melhorar o aproveitamento de energia liberada através do processo de combustão (BAZZO, 1995). O balanço de energia em uma unidade de geração permite avaliar sua eficiência e a de seus componentes principais. O conhecimento do balanço térmico real e o valor das variáveis físicas (temperatura, pressão, vazão e entre outros) envolvidas, permitem que o operador da planta ajuste a qualquer momento parâmetros controlados para máxima eficiência, reduzindo assim o consumo de combustível (LAMS; VUONG; JACOBS, 2000).

Existem vários fatores que influenciam o desempenho energético das caldeiras, incluindo características do combustível, método de queima e pressão do vapor (KRARTI, 2018). Além disso, o regime de operação é outro fator importante, visto que normalmente em escala industrial ocorrem variações de carga ao longo do tempo.

Para realizar o cálculo da eficiência térmica de um gerador de vapor é necessário determinar a energia envolvida no processo de combustão, ou seja, o calor gerado no interior da fornalha, o calor transferido para a água, o calor associado aos fluxos de massa, a ocorrência de combustão parcial e o calor perdido para o meio ambiente por condução, convecção ou radiação (BAZZO, 1995).

Neste sentido, a norma ASME PTC 4 (ASME, 2013) direcionada para geradores de vapor define duas formas de cálculo de eficiência: o método direto e o método indireto.

O método direto exige medições diretas e precisas da vazão de água de alimentação, do vapor produzido e do consumo de combustível. Segundo este critério a eficiência térmica da caldeira é definida pela equação (4).

$$\eta_c = \frac{Qu_c}{m_{cb} \cdot PCI} \cdot 100\% \quad (4)$$

onde,

m_{cb} vazão de combustível consumido [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$];

PCI é o poder calorífico inferior do combustível [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$];

Qu_c calor útil gerado pela caldeira [kW], sendo calculado de acordo com a equação (5).

$$Qu_c = m_v \cdot (h_v - h_{aa}) \quad (5)$$

onde,

m_v a vazão de vapor gerada [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$];

h_v a entalpia do vapor (saturado/superaquecido) [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$];

h_{aa} a entalpia da água de alimentação [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$].

O cálculo da eficiência com base no método indireto consiste na aplicação de um balanço de energia no volume de controle que envolve a caldeira. Admitindo-se que a operação ocorre em regime permanente e dividindo-se as taxas de energia pela vazão mássica de combustível, tem-se a equação (6).

$$Q_e + Q_{cr} = Q_u + Q_p \quad (6)$$

onde,

Q_e poder calorífico inferior [kJ.kg^{-1}];

Q_{cr} a energia associada ao ar de combustão e ao calor sensível do combustível quando pré-aquecidos [kJ.kg^{-1}];

Q_u é a energia útil gerada [kJ.kg^{-1}];

Q_p a energia perdida pelos gases de combustão, cinzas, purgas, combustão incompleta e paredes da caldeira [kJ.kg^{-1}].

Assim, a equação da eficiência térmica para caldeira pode ser escrita segundo a equação (7).

$$\eta_c = \left(1 - \frac{Q_p - Q_{cr}}{Q_e}\right) \cdot 100\% \quad (7)$$

Se consideramos que o ar e o combustível são admitidos no volume de controle na temperatura ambiente, o termo Q_{cr} aproxima-se de zero, podendo ser desconsiderado. Neste sentido, a eficiência pode ser redefinida segundo a equação (8).

$$\eta_c = \left(1 - \frac{Q_p}{Q_e}\right) \cdot 100\% \quad (8)$$

A perda de calor, Q_p , é calculada de acordo com a equação (9).

$$Q_p = Q_g + Q_{cz} + Q_{pg} + Q_{cp} + Q_{pa} \quad (9)$$

Onde,

Q_g representa a energia perdida nos gases pela chaminé,

Q_{cz} a energia perdida com as cinzas;

Q_{pg} energia perdida com purgas;

Q_{cp} energia perdida por combustão parcial;

Q_{pa} perdas por radiação e convecção pelas paredes da caldeira.

4.5 EMISSÃO DE POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Os poluentes são subprodutos gerados na combustão da biomassa. A composição dos gases depende diretamente da composição química do combustível e das condições de combustão (SIMONEIT *et al.*, 2000). Além disso, fatores meteorológicos podem afetar as reações durante o processo de queima, como também, influenciam na dispersão dos poluentes na atmosfera.

As tipologias de fontes de poluição atmosférica são variadas e podem ser antropogênicas (produzidas pelo homem) ou naturais. As principais fontes antropogênicas são provenientes da queima de combustíveis fósseis (para a produção de eletricidade, transportes, indústrias, habitação, entre outros), dos processos industriais, da utilização de solventes e do manejo na agricultura (MMA, 2009).

De maneira geral, os poluentes atmosféricos podem ser classificados em duas categorias: primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles que são produzidos diretamente pelo processo de combustão e são emitidos para a atmosfera imediatamente após a combustão. Os poluentes formados na atmosfera a partir de reações envolvendo os poluentes primários são os poluentes secundários (GAFFNEY; MARLEY, 2009).

Parte dos poluentes formados durante a combustão são caracterizadas por moléculas orgânicas e estruturas carbonáceas. Algumas são moléculas relativamente simples, como formaldeído (HCHO), e outras apresentam maior grau de complexidade, como o 1,3-butadieno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e as dioxinas. Algumas fontes emitem fuligem, que são pequenas frações sólidas formadas de material orgânico ou de compostos de baixa volatilidade (IARC, 2013). Esses gases, quando presentes em elevadas concentrações no ar atmosférico podem ser inalados, prejudicando a saúde humana ou até mesmo o desenvolvimento da fauna e flora de uma região.

Emissões de ácidos inorgânicos, tais como ácido sulfúrico e clorídrico, óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) e materiais particulados inorgânicos, são geralmente derivados de contaminantes no combustível, embora os NO_x sejam formados, em parte, a partir do nitrogênio presente no ar. O enxofre, presente em muitos combustíveis fósseis, é oxidado durante a combustão, formando o dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃). Em temperaturas abaixo SO₃ condensa com água para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o cloro reage com hidrogênio durante a combustão para formar ácido clorídrico (HCl) (IARC, 2013). Esses ácidos, quando condensados durante a exaustão dos gases de combustão podem ocasionar corrosão em estruturas metálicas, comprometendo a estrutura física e reduzindo a vida útil do equipamento.

Com o intuito de mitigar a emissão de poluentes atmosféricos, diversos países vêm restringindo cada vez mais os limites máximos de emissão por meio de legislação específica. As principais normas ambientais vigentes, que serão tomadas como referência no projeto são:

- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº316/02: Procedimentos e Critérios para o Funcionamento de Sistemas de Tratamento Térmico de Resíduos, 29 Out, 2002;
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº382/06: Limites Máximos de Emissão de Poluentes Atmosféricos para Fontes Fixas – Processos de Geração de Calor a partir da Combustão de Derivados da Madeira. 26 Dez, 2006;
- SEMA - Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná, Resolução nº16/2014: Padrões de Emissão Atmosférica para Processos de Geração de Calor ou Energia Utilizando Biomassa como Combustível;
- US EPA – *United States Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 60: Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Commercial and Industrial Solid Waste Incineration Units (CISWI), Subparts CCCC and DDDD, Final Rule, Sep 22th, 2005;*
- Legislação alemã 17.BImSchV - *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes: Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen* (17a Regulamentação para o Cumprimento da Lei Federal Alemã de Proteção às Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de rejeitos e combustíveis), 14.08.2003.

4.5.1 Monóxido de carbono (CO)

O CO é um dos produtos da combustão incompleta contendo carbono (EDWARD, 1998). É um gás incolor e inodoro e que pode ser nocivo quando inalado em grandes quantidades (US EPA, 2016). Na combustão, as baixas concentrações de CO são geralmente menos sensíveis as alterações da razão ar/combustível. As misturas quase estequiométricas também podem produzir uma quantidade substancial de CO devido às elevadas temperaturas de combustão que dissociam o CO₂. Por conseguinte, as concentrações de CO podem diminuir rapidamente com a temperatura, desde que o CO tenha tempo suficiente para oxidar para formar CO₂. Se a chama é extinguida rapidamente,

devido a uma superfície fria, então o CO não oxidará completamente (TURNS, 2006; RAPP *et al.*, 2016).

De modo geral, a combustão de hidrocarbonetos pode ser caracterizada como um processo de dois passos: o primeiro envolvendo a quebra do combustível para formar compostos mais simples como o CO, e o segundo como a oxidação final do CO para CO₂. É bem conhecido que o CO se oxida lentamente, exceto se houver a presença de compostos que contenham hidrogênio. Pequenas quantidades de H₂O ou H₂ podem ter um forte efeito na taxa de oxidação do CO. Isso ocorre porque o passo de oxidação do CO envolvendo o radical OH é muito mais rápido do que aqueles envolvendo O e O₂ (CARVALHO; LACAVA, 2003). Assumindo que a água é a espécie hidrogenada primária, o mecanismo reacional que descreve a oxidação do CO pode ser representado pelas reações de (5) a (8) (GLASSMAN; YETTER, 2008).



Segundo Carvalho e Lacava (2003), a reação (5) é lenta e contribui pouco para o total de CO₂ formado, no entanto é a reação que inicia o mecanismo. A reação (6) é a responsável pela formação radical hidroxila e a (7) pela maior parte da conversão de CO em CO₂. Quando H₂ está presente em quantidade significativa, as reações (9) e (10) ainda devem ser acrescentadas ao mecanismo.



Além das reações (5) e (6), uma terceira reação (reação (11)) de oxidação pode ocorrer quando o radical HO₂ está presente.



No entanto, tal reação só apresenta algum significado em relação à reação (7) em situações de pressão elevada. Segundo a Virmond (2007) a concentração de CO é um bom

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

4.5.2 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Óxidos de nitrogênio (NO_x) é o termo geral que designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), os dois componentes de nitrogênio mais emitidos em processos de combustão. Normalmente, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO₂ (CARVALHO; LACAVA, 2003; RAPP *et al.*, 2016).

O NO emitido durante a combustão depende da composição do combustível, do modo de operação e do projeto dos queimadores e câmara de combustão (CARVALHO; LACAVA, 2003). O NO é formado através de três mecanismos: térmico (ou Zeldovich), NO imediato (também denominado Fenimore) e NO do combustível (CARVALHO; LACAVA, 2003; RAPP *et al.*, 2016).

O mecanismo térmico, ou Zeldovich, leva a formação de NO quando altas temperaturas dissociam O₂ e N₂ e formam o NO. A formação de NO térmico é favorecida termoquimicamente na alta temperatura dos produtos de combustão. O nome “térmico” é usado porque a primeira reação tem uma energia de ativação muito alta devido à forte ligação tripla na molécula de N₂ e é a etapa limitante de taxa na formação de NO (RAPP *et al.*, 2016). Uma estimativa conservadora da contribuição térmica para a formação de NO pode ser feita considerando o sistema de equilíbrio dado pela reação (12) (GLASSMAN; YETTER, 2008):



No entanto, a formação do NO não surge de um simples ataque do oxigênio molecular sobre o nitrogênio. Os átomos de oxigênio se formam a partir do conjunto de radicais H₂ – O₂, ou possivelmente da dissociação do O₂, e esses átomos de oxigênio atacam as moléculas de nitrogênio para iniciar a cadeia simples mostrada pelas reações (13) e (14) (RAPP *et al.*, 2016):





A contribuição da reação (15), em geral, é muito pequena, pelo fato de ambas as espécies serem radicais, estando, portanto, em baixas concentrações (CARVALHO; LACAVA, 2003; RAPP *et al.*, 2016).

A de NO a partir do mecanismo imediato ocorre quando os radicais de hidrocarbonetos reagem com nitrogênio molecular para formar aminas ou compostos ciano, sendo esses compostos convertidos em NO. Esta conversão ocorre em condições de baixa temperatura e alta pressão, muito antes da formação do NO térmico e normalmente à frente da frente de chama (RAPP *et al.*, 2016). Na tentativa de descobrir qual radical de hidrocarboneto é o responsável pela formação do NO imediato, um grande número de espécies foi sugerido, por exemplo: CH, CH₂, C₂, C₂H e C (MILLER; BOWMAN, 1989). Experimentos realizados por Blauwens, Smets e Peerters (1977) indicaram que os radicais CH e CH₂ são os mais importantes, sendo as principais reações apresentadas de (16) a (19):



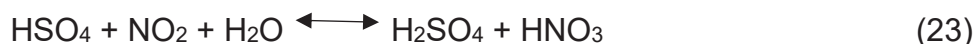
Segundo Carvalho e Lacava (2003) o HCN formado é convertido em N segundo a formação dos compostos de HCN, NCO, NH e N, e, na sequência, o N converte-se a NO através das reações (14) e (15). A formação do NO imediato aumenta consideravelmente a complexidade da química do nitrogênio na chama.

O NO do combustível é formado através da conversão do nitrogênio presente no combustível (RAPP *et al.*, 2016). Em geral, um composto nitrogenado primário é quebrado em radicais nitrogenados secundários (HCN, CN, NH₂, NH e N). Esses compostos intermediários são convertidos a NO pelas mesmas reações envolvidas no mecanismo de Fenimore. A quantidade de NO formado também dependerá do teor de espécies nitrogenadas contidas no combustível e da natureza das ligações químicas envolvendo o nitrogênio, além da temperatura e o tempo de permanência dos gases de combustão em elevadas temperaturas (CARVALHO; LACAVA, 2003).

4.5.3 Dióxido de enxofre (SO₂)

Quando o enxofre elementar ou um composto que contenha enxofre está presente em qualquer sistema de combustão, o produto predominante é o SO₂ (GLASSMAN; YETTER, 2008). O enxofre reage com o oxigênio sendo convertido em sua maioria a SO₂ (~97%) e em menor proporção em trióxido de enxofre (SO₃) que, a partir de reação com H₂O a temperaturas abaixo de 400°C, pode vir a formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). O SO₃ e o H₂SO₄ podem levar a taxas de corrosão elevadas das superfícies metálicas localizadas no interior de equipamentos de combustão, como os recuperadores de calor (RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008). A concentração resultante do gás nos produtos de combustão é uma função da porcentagem de enxofre contida no combustível e da razão ar/combustível (CARVALHO; LACAVA, 2003).

Segundo Carvalho e Lacava (2003) uma vez lançado na atmosfera, parte do SO₂ sofre oxidação por meio de uma variedade de mecanismos que envolvem interações em fase gasosa chamadas de oxidação homogênea. Um dos meios mais comuns de oxidação do SO₂ na atmosfera é pelo mecanismo que se inicia com a reação do SO₂ com o radical hidroxilo (HO), composto pelas reações (20) a (23).



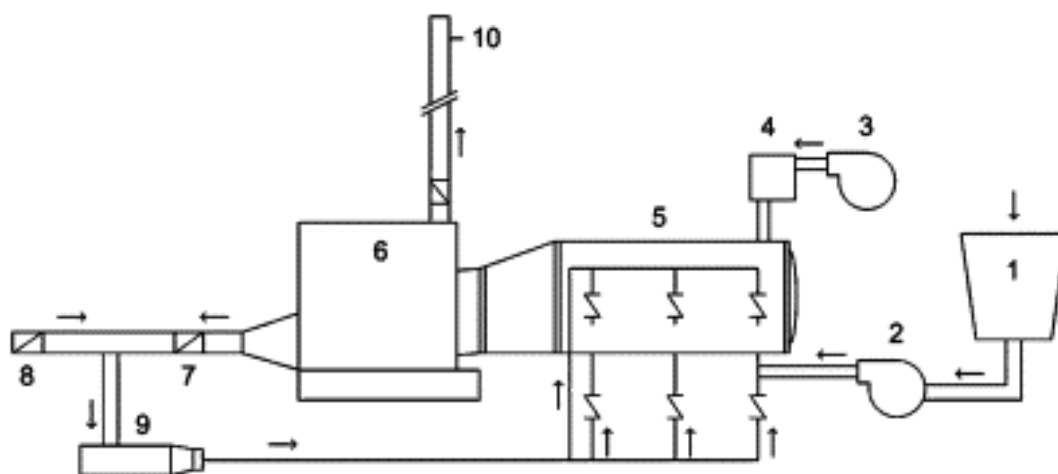
Segundo o autor esse mecanismo envolve a presença de radicais altamente reativos com um elétron livre (HO, HSO₃, HSO₅ e HSO₄). O radical livre hidroxilo (HO) é formado na atmosfera por um número de reações, normalmente envolvendo a decomposição química ocasionada pela luz (fotólise), nas quais as ligações químicas covalentes são destruídas pela absorção da radiação solar.

4.6 COMBUSTÃO DO LODO – ESTADO DA ARTE

O lodo flotado originário do tratamento de efluentes industriais está sendo alvo de vários estudos, com interesse de aplicá-lo como combustível nos processos de combustão.

No trabalho de Sena *et al.* (2008) foram verificadas as propriedades de lodos produzidos a partir do uso dos agentes coagulantes cloreto férrico e sulfato férrico (produzidos em laboratório), sulfato férrico com o floculante Flonex 9073 (produzido em escala industrial) e a serragem. Como resultados, os autores relatam que os lodos produzidos em laboratório e industrial apresentam alto poder calorífico, grandes quantidades de C, N e O e um alto teor de cinzas em comparação com a serragem. Na análise elementar da serragem e o lodo com cloreto férrico não foi constatada a presença de enxofre (S), como já esperado, devido à ausência desse componente no coagulante e na composição da biomassa vegetal. Os testes de combustão foram realizados em um combustor piloto, apresentado na FIGURA 2, utilizando a mistura do lodo produzido em escala industrial (com umidade de 15%) e serragem (4:1) para avaliar os gases de combustão. As emissões de CO e SO₂ foram de 102,67 e 119,56 mg.N⁻¹m⁻³, respectivamente. Esses valores ficaram de acordo com a resolução CONAMA N°316 (CONAMA, 2002), que estabelece os limites de 124,88 e 560 mg.N⁻¹m⁻³ para ambos poluentes, respectivamente. No entanto, o NO_x foi o único fora dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira, ficando superior ao limite de 560 mg.N⁻¹m⁻³, devido à grande quantidade de nitrogênio no biocombustível e à alta temperatura de combustão.

FIGURA 2 - CONFIGURAÇÃO DO COMBUSTOR PILOTO



FONTE: Sena *et al.* (2008).

NOTA: Esquema do combustor piloto: 1 - alimentação; 2 e 3 - ventiladores; 4 - queimador; 5 - combustor; 6 - ciclone; 7 e 8 - válvulas (controle de ar); 9 - ventilador; 10 - ponto de amostragem.

Floriani *et al.* (2010) realizaram a caracterização físico-química de vários resíduos industriais. Dentre os materiais estudados, selecionou-se a mistura do lodo da indústria de processamento de carne com serragem de pinus e eucalipto (1:9) e o lodo individualmente.

Realizando a comparação, percebe-se que a adição de lodo ao material lignocelulósico contribuiu para o aumento do teor de material volátil e a redução do teor de carbono fixo, cinzas, cloro e do enxofre. Na análise de composição das cinzas, a mistura apresenta quase oito vezes maior tendência de incrustações ($B/A_{(+P)}$) quando comparado com o carvão apresentado na literatura, o que reflete a uma temperatura de fusão estimada de aproximadamente 186°C menor em relação ao carvão. No teste de queima foi realizado a combustão da mistura (9:1) em um combustor piloto similar ao apresentado na FIGURA 2, houve alta concentração de hidrocarbonetos (C_xH_y), CO e PM nos gases de combustão. A presença desses poluentes indica combustão incompleta. Esse fato pode ter ocorrido pelo alto teor de umidade na mistura, baixa temperatura registrada durante o processo de combustão e a ausência de gás de recirculação na câmara de combustão. A emissão de CO e NO_x , apresentaram concentrações de 734,8 e 497,9 $mg.N^{-1}m^{-3}$, respectivamente. No entanto, somente a concentração do NO_x esteve dentro dos limites da CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002).

Virmond *et al.* (2011), por sua vez, realizaram uma comparação entre duas amostras diferentes do lodo da indústria de processamento de carne (lodo flotado 1 (LF₁) e lodo flotado 2 (LF₂)) e a serragem (SD). Os maiores teores de carbono e hidrogênio e os menores teores de cinzas encontrados na composição do LF₂ contribuíram para um maior poder calorífico em comparação com o LF₁. Entretanto, ambos resíduos apresentaram valores elevados de poder calorífico em comparação com a SD, isso devido à diferença encontrada na análise elementar. Com a análise de composição das cinzas e teste de fusibilidade foi possível observar que o LF₁ possui maiores teores de óxidos de ferro, fósforo e cálcio na composição, indicando forte propensão para formação de escória e incrustações quando realizada a queima em caldeiras. As emissões gasosas da combustão da SD para CO, NO_x e SO_2 foram de aproximadamente 94, 2 e 0 $mg.N^{-1}m^{-3}$, respectivamente. Esses valores ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileira e americana, mas não atendeu os padrões da norma alemã. Com relação aos testes de queima do LF₁ puro, a concentração do CO foi de 63,3 $mg.N^{-1}m^{-3}$, atendendo as diretrizes da norma brasileira, americana e alemã, entretanto, a concentração de NO_x e SO_2 foram elevadas, fato explicado pela presença de enxofre no coagulante usado no tratamento do efluente e pela elevada concentração de N da composição elementar.

Na TABELA 1 é possível verificar o perfil das emissões gasosas para os trabalhos levantados nessa seção corrigidos para o teor de oxigênio de referência (O_{ref}) de 7%.

TABELA 1 - EMISSÃO DE CO, NO_x E SO₂ DOS GASES DE COMBUSTÃO

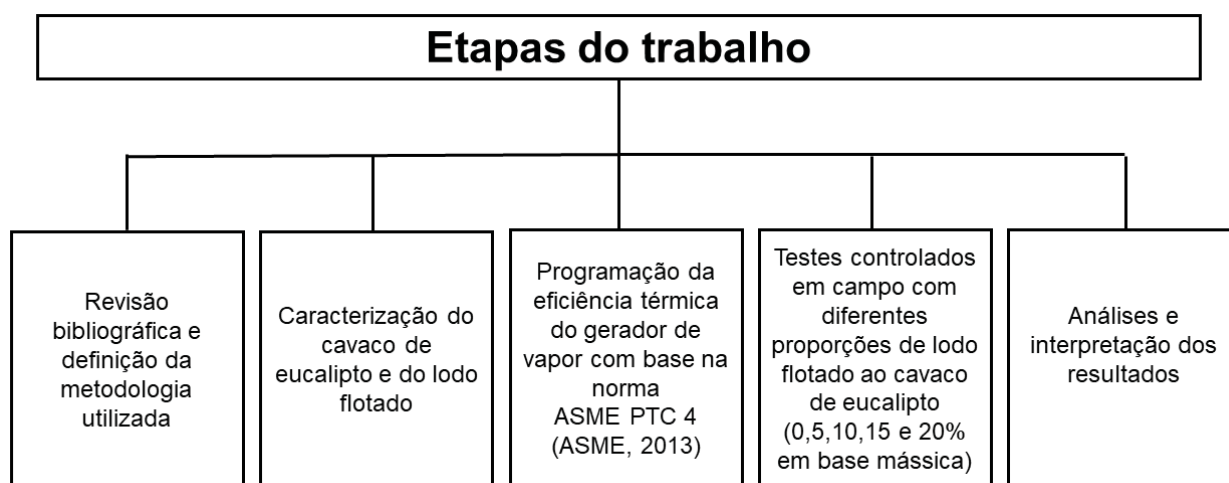
	Sena et al. (2008)	Floriani et al. (2010)	Virmond et al. (2011)	
Material	Mistura (4:1)	Mistura (9:1)	SD	LF₁
CO [mg.N ⁻¹ m ⁻³]	102,67	734,83	93,58	63,33
NO _x [mg.N ⁻¹ m ⁻³]	636,89	497,94	241,58	1727,43
SO ₂ [mg.N ⁻¹ m ⁻³]	119,56	128,69	0,00	363,54

FONTE: A autora (2022)

5 METODOLOGIA

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Química Orgânica e no Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, e tomando-se como base dados de operação coletados a campo em um gerador de vapor à biomassa instalado em um frigorífico de aves e peixes localizado no oeste do estado do Paraná, Brasil. A pesquisa é descritiva bibliográfica, envolvendo o levantamento de dados, normas, metodologias e trabalhos científicos sobre o tema na literatura e experimental, envolvendo análises de caracterização do cavaco de eucalipto e do lodo flotado, e realização de testes controlados em campo no gerador de vapor, visando avaliar a eficiência térmica e as emissões gasosas do equipamento operando considerando-se diferentes dosagens de lodo flotado ao cavaco de eucalipto. O escopo geral do trabalho é apresentado na FIGURA 3.

FIGURA 3 - ESCOPO GERAL DO TRABALHO



FONTE: A autora (2022).

5.1 COLETA DO CAVACO E DO LODO FLOTADO

As amostras analisadas neste trabalho foram obtidas em um frigorífico de aves e peixes localizados na região oeste do estado do Paraná, Brasil.

5.1.1 Cavaco de eucalipto

O cavaco de eucalipto é o principal combustível utilizado na unidade agroindustrial, sendo empregado na caldeira para atender a demanda de vapor de processo.

O combustível necessário para suprir a demanda térmica chega na unidade durante o período diurno através de caminhões dos fornecedores locais de cavaco e também das propriedades do próprio complexo industrial. O cavaco é armazenado e estocado em um depósito coberto para ser utilizado de acordo com a demanda. Na FIGURA 4 é possível observar o depósito de cavaco na unidade industrial.

FIGURA 4 - DEPÓSITO DE CAVACO DE MADEIRA



FONTE: A autora (2022).

A amostragem do cavaco de eucalipto concentrou-se durante um dia de operação. Neste dia, coletou-se uma amostra de 4 kg de cavaco de cada carga de caminhão que chegava na agroindústria, sendo as mesmas coletadas a uma profundidade igual ou superior a 30 cm da superfície. Ao final do dia, as amostras de todos caminhões foram homogeneizadas e uma alíquota com massa total de 16 kg de cavaco foi acondicionada para posterior preparo e realização das análises de caracterização.

5.1.2 Lodo flotado da estação de tratamento de efluentes dos frigoríficos

O lodo flotado gerado na agroindústria é um subproduto do sistema de tratamento de efluentes dos frigoríficos de aves e peixes. Em virtude do perfil contínuo do processo de abate em ambos frigoríficos, o lodo é produzido constantemente durante o período de funcionamento do complexo industrial.

O complexo possui três turnos de operação: dois destinados para produção e um para a higienização. Com isso, no lodo flotado do terceiro turno é observado uma variação na consistência, por possuir menor carga orgânica na sua constituição. Por esse motivo, foi realizada a caracterização do lodo flotado coletado para cada turno de operação.

O lodo flotado utilizado neste trabalho foi coletado após o processo de centrifugação (tridecânter), parte do processo onde ocorre a separação do efluente em clarificado, lodo (resíduo sólido) e o óleo ácido (FIGURA 1).

As coletas das amostras de lodo flotado centrifugado foram realizadas a partir da metade do período de cada turno até o seu término, garantindo que o lodo gerado correspondesse ao turno em questão. A cada uma hora de operação foram coletados 2 kg de amostra, no ponto de coleta da estação de tratamento de efluente dos frigoríficos (FIGURA 5), sendo repetido esse procedimento até totalizar 8 kg de amostra para cada turno.

FIGURA 5 - PONTO DE COLETA DAS AMOSTRAS DE LODO FLOTADO



FONTE: A autora (2022).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO E DO LODO FLOTADO

5.2.1 Processamento das amostras e teor de umidade

Após a coleta do cavaco de eucalipto e do lodo flotado centrifugado, foi determinado o teor de umidade dos materiais e, na sequência, realizado o pré-processamento físico das amostras para análises posteriores.

Para determinação do teor de umidade do cavaco, uma fração da amostra coletada foi submetida ao procedimento descrito na norma NBR 14929 (ABNT, 2017). O material remanescente foi submetido a trituração em uma forrageira. Em seguida, o material foi seco, de acordo com a norma ASTM E871-82 (ASTM, 1982a) e moído em moinho de facas com peneira de abertura de 1 mm.

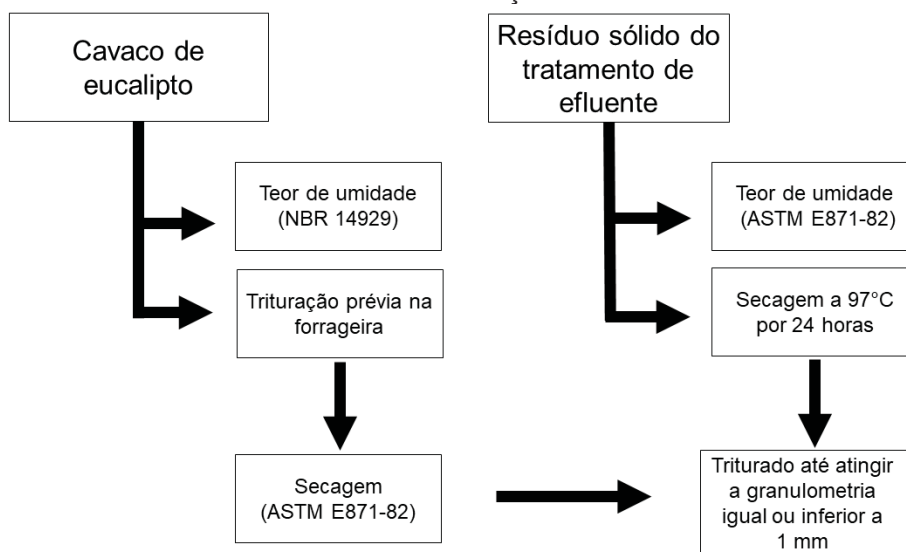
Para determinação da umidade do lodo flotado centrifugado, uma fração da amostra coletada em cada turno foi reservada e submetida ao procedimento descrito na norma ASTM E871-82 (1982a). O restante de cada amostra foi secado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 97°C, sendo esta a temperatura máxima empregada no

processo de tratamento de efluentes na indústria. Em seguida, as amostras foram moídas em moinho de facas, para redução da granulometria inferior a 1 mm.

De acordo com Undried e Yoshi (2012), a temperatura do material destinado ao tridecanter é de 90°C. No trabalho de Fagnani (2017), por sua vez, a temperatura é de 95°C. Estas temperaturas são próximas da utilizada neste trabalho.

Uma representação esquemática dessa etapa do procedimento experimental é apresentada na FIGURA 6.

FIGURA 6 - PROCESSAMENTO FÍSICO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS



FONTE: A autora (2022).

5.2.2 Caracterização físico-química

As análises que serão apresentadas a seguir foram realizadas para o cavaco de eucalipto e para o lodo flotado centrifugado proveniente da estação de tratamento de efluentes da agroindústria.

5.2.2.1 Análise imediata

Para a análise imediata dos materiais foram utilizadas normas destinadas a caracterização de combustíveis oriundos da madeira. Para análise de umidade foi utilizada a norma ASTM E871-82 (ASTM, 1982a), materiais voláteis (MV) ASTM E872-82 (ASTM, 1982b) e cinzas (CZ) ASTM D1102-84 (ASTM, 1984). Os teores foram determinados por meio da análise gravimétrica e o carbono fixo (CF) foi calculado por diferença. A análise foi

realizada na Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina no laboratório de Química Orgânica.

5.2.2.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada seguindo as normas ASTM D5373-16 (ASTM, 2016) para determinar os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), ASTM D4239-18 (ASTM, 2018) para enxofre (S) e ASTM D3176-15 (ASTM, 2015) para determinar o teor de oxigênio (O) (calculado por diferença). Todas as normas utilizadas tratam de análise elementar para carvão e coque. A análise foi realizada no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul com analisador elementar.

5.2.2.3 Cloretos e fluoretos

Para a determinação dos íons cloretos (Cl^-) e fluoretos (F^-) foi adotada a metodologia descrita nas normas BS EN 14582 (BS EN, 2016) e ASTM D4327 (ASTM, 2017), em cromatógrafo de íons, marca Dionex e modelo ICS 300. A análise foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) no Laboratório de Química e Manufaturados/Bionanomanufatura

5.2.2.4 Poder calorífico

Os resultados do poder calorífico superior (PCS) foram obtidos utilizando-se a metodologia ASTM D5865 – 10 (ASTM, 2010), empregando-se uma bomba calorimétrica automática da marca IKA, modelo C5000. A análise foi realizada na Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina no Laboratório de Nutrição Animal.

O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado utilizando a equação (10) (BAZZO, 1995).

$$PCI = PCS - 2440.(9H) \quad (10)$$

onde,

PCI é o poder calorífico inferior (kJ.kg^{-1});

PCS é o poder calorífico superior (kJ.kg^{-1});

H é o teor de hidrogênio do combustível (kg.kg^{-1});

5.2.2.5 Metais pesados e óxidos

A determinação dos metais pesados e óxidos foi realizada por meio de espectrofotometria de absorção, considerando-se os elementos e metodologias citadas na TABELA 2. A análise foi realizada pela empresa Tecnologia em Análises Laboratoriais (TECLAB).

TABELA 2 - METODOLOGIA DE METAIS PESADOS E ÓXIDOS

Metais Pesados		Composição das cinzas	
Elementos	Metodologia	Elementos	Metodologia
Arsênio	EPA 7000B (US EPA, 2007)	Fe_2O_3	EPA 7000B (US EPA, 2007)
Cádmio	EPA 7000B (US EPA, 2007)	CaO	APHA (2017)
Cobalto	EPA 7000B (US EPA, 2007)	MgO	APHA (2017)
Mercúrio	EPA 7000B (US EPA, 2007)	Na_2O	APHA (2017)
Níquel	EPA 7000B (US EPA, 2007)	K_2O	APHA (2017)
Chumbo	EPA 7000B (US EPA, 2007)	SiO_2	APHA (2017)
Selênio	APHA (2017)	Al_2O_3	EPA 7000B (US EPA, 2007)
Telúrio	APHA (2017)	TiO_2	APHA (2017)
Tálio	EPA 7000B (US EPA, 2007)	P_2O_5	APHA (2017)
Antimônio	EPA 7000B (US EPA, 2007)	MnO	EPA 7000B (US EPA, 2007)
Cromo	EPA 7000B (US EPA, 2007)	SO_4	APHA (2017)
Cobre	EPA 7000B (US EPA, 2007)		
Manganês	EPA 7000B (US EPA, 2007)		
Vanádio	EPA 7000B (US EPA, 2007)		
Estanho	EPA 7000B (US EPA, 2007)		

FONTE: A autora (2022)

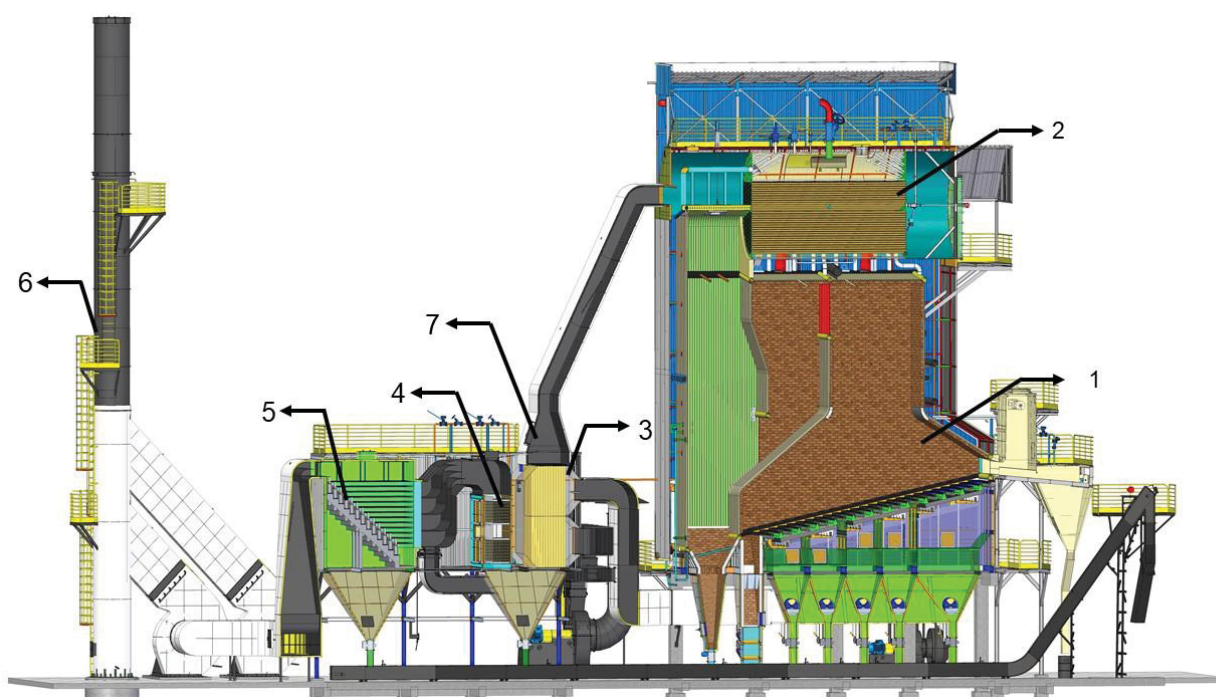
5.3 TESTES CONTROLADOS EM CAMPO COM GERADOR DE VAPOR

5.3.1 Descrição da unidade geradora de vapor

Implantada no ano de 2017, a unidade geradora de vapor possui capacidade nominal de 40 t.h^{-1} de vapor saturado a 15 bar (pressão absoluta). É do tipo flamotubular mista com grelha móvel reciprocante, possui fornalha revestida por paredes d'água de tubos aletados interconectados a um tubulão (tambor flamotubular), por onde passam os gases quentes de combustão em dois estágios. Após a troca de calor no tambor, os gases de combustão seguem para a seção de recuperação de calor, onde passam primeiro pelo

pré-aquecedor de ar, transferindo calor para o ar primário que entra na fornalha a uma temperatura superior ao do ar secundário, mantido à temperatura ambiente. Em seguida, os gases de combustão passam através do economizador, utilizado para aquecer a água de alimentação da caldeira. Depois, os gases de combustão fluem através do multiciclone, onde parte do material particulado é retido, e seguem o percurso do gás até chegarem à chaminé, onde são libertados na atmosfera. A representação esquemática do gerador de vapor está disposta na FIGURA 7.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GERADOR DE VAPOR: 1) FORNALHA; 2) TAMBOR FLAMOTUBULAR; 3) PRÉ-AQUECEDOR DE AR; 4) ECONOMIZADOR; 5) MULTICICLONE; 6) CHAMINÉ; 7) PONTO DE AFERIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO



FONTE: Cooperativa Agroindustrial (2022).

O combustível principal utilizado no gerador de vapor é o cavaco de eucalipto. O cavaco é levado até a caldeira por uma esteira, que transporta a biomassa armazenada no depósito até o silo dosador de fundo móvel, que fica próximo da estrutura física da caldeira. O silo dosador armazena certa quantidade de cavaco, permitindo que as gavetas, na base do silo, alimentem a caldeira a uma taxa controlável, de acordo com a demanda de vapor. As gavetas oscilam permitindo a entrada de cavaco sobre as grelhas móveis reciprocantes (movimento de avanço e recuo), fazendo com que o combustível seja revolvido à medida que avança sobre as mesmas. A inclinação das grelhas contribui para um escoamento uniforme, otimizando a combustão e a remoção do material inerte grosseiro. Além disso, o

ar primário aquecido entra no interior da caldeira através dos orifícios presente no grelhado e o ar secundário direto na câmara de combustão e durante o percurso dos gases de combustão no corpo principal da caldeira.

A água de alimentação do gerador de vapor é proveniente do tanque de condensado. O tanque recebe o condensado que retorna da indústria, bem como a água de reposição necessária para repor a parcela do vapor utilizado de forma direta no processo industrial. Durante a realização deste trabalho, o economizador estava desativado, sendo a água de alimentação levada diretamente ao tambor da caldeira. O vapor gerado no tambor e nas paredes de água da fornalha é então transportado à planta industrial.

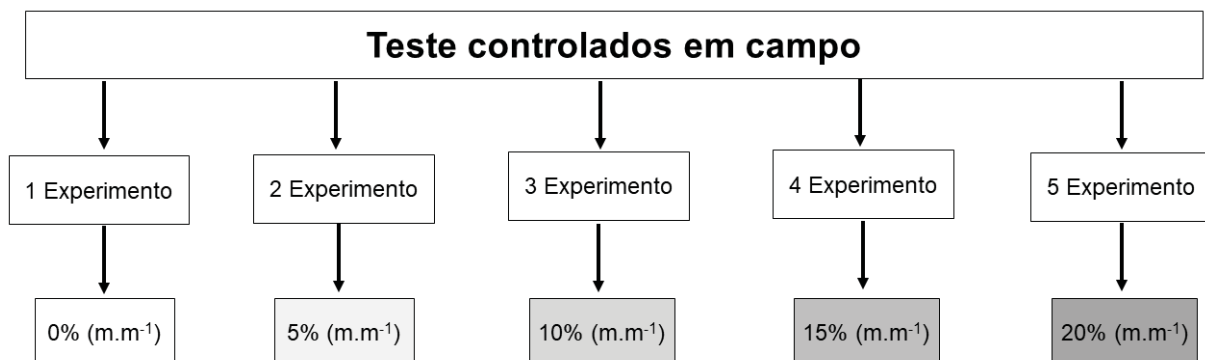
5.3.2 Diagnóstico energético

Essa etapa foi realizada antes dos testes controlados em campo, com o intuito de verificar o estado do equipamento frente aos dados de projeto fornecidos pelo fabricante. Os procedimentos e resultados associados com esta etapa do trabalho são apresentados no APÊNDICE 1 e no trabalho desenvolvido por Mantovan *et al.* (2021).

5.3.3 Roteiro experimental dos testes controlados em campo

Os testes em campo foram divididos em 5 experimentos, conforme apresentado na FIGURA 8, sendo cada experimento realizado em triplicata, ou seja, realizando-se três repetições de cada experimento em dias diferentes, totalizando ao final 15 dias.

FIGURA 8 - TESTES CONTROLADOS EM CAMPO PARA DIFERENTES PROPORÇÕES DE LODO MISTURADO AO CAVACO DE EUCALIPTO



FONTE: A autora (2022).

O limite de 20 % (m.m⁻¹) é estabelecido pela resolução SEMA N°42 (SEMA, 2008), que define os critérios da queima de resíduos em caldeiras e dá outras providências. Além disso, os testes controlados foram realizados de forma progressiva com o aumento do lodo ao cavaco.

Em virtude da variação da demanda de vapor dos frigoríficos, a vazão do gerador de vapor variou entre 24 a 29,7 t.h⁻¹ durante os testes. Visando padronizar os testes controlados e garantir maior estabilidade dos parâmetros durante a realização dos testes, como sugerido pela norma ASME PTC 4 (2013), buscou-se manter o *set point* de oxigênio na chaminé em 7 % na base volumétrica e seca, e uma distribuição estimada de ar primário e secundário de 80 e 20 % em relação a vazão total de ar, respectivamente.

Amostras de cavaco de eucalipto e de lodo flotado foram coletadas para determinação da umidade dos combustíveis, e amostras de cinzas foram coletadas para determinação do teor de carbono incombusto. Gás de combustão também era amostrado para determinação dos teores de O₂, CO, NO e SO₂. Além disso, era realizada a coleta dos dados do sistema supervisório do gerador de vapor para posterior cálculo da eficiência térmica da unidade.

5.4 ANÁLISE DO DESEMPENHO DO GERADOR DE VAPOR

5.4.1 Eficiência térmica

Com base nas informações do sistema supervisório e caracterização das amostras coletadas, foi realizado o cálculo da eficiência térmica da unidade de acordo com o método indireto (ou método das perdas de energia) apresentado na norma ASME PTC 4 (ASME, 2013). A equação base do método é representada pela equação (8).

O termo de perda de energia presente na equação (8) foi nesse trabalho dado pelas perdas apresentadas na equação (11), levando em consideração do volume de controle em volta do gerador de vapor:

$$Q_e = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 + L_5 + L_6 + L_7 \quad (11)$$

onde,

L_1 é a perda associada aos gases de combustão [kW];

L_2 é o calor relacionado às cinzas leves que saem da unidade através do multiclone [kW];

L_3 é o calor relativo às cinzas pesadas que saem da unidade através da fornalha [kW];

L_4 é a perda devido ao teor de monóxido de carbono (CO) no gás de combustão [kW];

L_5 é a perda relacionada com as purgas [kW];

L_6 é o calor por radiação e convecção nas superfícies da caldeira [kW];

L_7 , é a perda de energia devido à presença de carbono não queimado nas cinzas [kW].

As equações para quantificação das perdas L_1 , L_2 , L_3 , L_4 e L_7 são apresentadas no APÊNDICE 2.

Já para o cálculo da perda relacionada com as purgas (L_5) é necessário conhecer a vazão da purga, bem como a frequência e duração dos acionamentos das válvulas (BAZZO, 1995). Nesse trabalho, em virtude da dificuldade de aferição, foi considerado que o fluxo de purga corresponde a 3% da vazão de vapor, como relatado por Cortes-Rodriguez *et al.* (2016).

Para o cálculo das perdas por radiação e convecção (L_6) foi admitida uma perda igual a 1% da energia total disponível na fornalha em relação à condição de projeto, como citado por Bazzo (1995).

Os experimentos foram realizados sempre durante a tarde após o equipamento passar por período de estabilização, de segunda a sábado, e com duração de quatro horas, conforme recomendado pela norma ASME PTC 4 (ASME, 2013). Os cálculos foram efetuados utilizando o software *Engineering Equation Solver* (EES).

5.4.2 Teor de umidade do lodo flotado e do cavaco de eucalipto

A determinação do teor de umidade do cavaco de eucalipto e do lodo flotado utilizado nos testes controlados em campo foi realizada de acordo com as normas ABNT 14929 (ABNT, 2017) e ASTM E871-82 (ASTM, 1982a), respectivamente.

O teor de umidade de cada combustível foi determinado considerando-se a umidade média das amostras de cada material coletadas a cada uma hora de teste, totalizando quatro amostras de cavaco e quatro de lodo flotado.

5.4.3 Carbono incombusto

O teor de carbono incombusto presente nas cinzas foi determinado de acordo com a norma ASTM D1102 (ASTM, 2013), sendo as amostras acondicionadas em forno mufla por um período de 9 horas à 600°C.

O teor de carbono incombusto foi calculado com base na média das amostras coletadas no depósito de cinzas da caldeira a cada uma hora de teste, totalizando quatro amostras de cinzas.

5.4.4 Emissões gasosas e teor de oxigênio

As emissões gasosas foram quantificadas utilizando-se um analisador de gases Testo 340 devidamente calibrado. Os gases analisados foram oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de enxofre (SO₂). As faixas de aferição e a exatidão de cada célula pode ser observada na TABELA 3.

TABELA 3 - FAIXA DE AFERIÇÃO E PRECISÃO DO ANALISADOR DE GASES

Elemento	Faixa de aferição	Exatidão
O ₂	0-25% Volume	± 0,2%
CO	0-10000 ppm	± 10%
NO	0-3000 ppm	± 10%
SO ₂	0-5000 ppm	± 10%

FONTE: A autora (2022)

As medições foram realizadas a partir da introdução da sonda do equipamento no orifício aberto no ponto de amostragem presente no duto dos gases de combustão, posicionado antes do pré-aquecedor de ar, como pode ser observado na FIGURA 7. O analisador de gases opera de forma contínua dentro do período estimado na programação, com grupos de células eletroquímicas empregadas para quantificar as emissões gasosas e o excesso de ar presente nos gases de combustão, apresentando a concentração dos gases em base seca. A coleta dos dados era realizada a cada uma hora com duração de cinco minutos, totalizando seis medições a cada triplicata.

O excesso de ar foi calculado de acordo com a equação (12) Bazzo (1995):

$$e = \frac{\%O_2}{21 - \%O_2} \quad (12)$$

onde:

e é o excesso de ar;

$\%O_2$ é o teor de oxigênio aferido nos gases de combustão (%).

A aplicação desta equação é válida quando a diferença entre os volumes de ar estequiométrico e de gás de combustão seco na condição estequiométrica pode ser desconsiderada. Nesse trabalho, foi verificado que essa hipótese gerou desvios nos valores de excesso de ar de no máximo 1%.

6 RESULTADOS

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO E DO LODO FLOTADO

6.1.1 Análise imediata, elementar e poder calorífico

Na TABELA 4 estão apresentados os resultados de análise imediata, elementar e poder calorífico do cavaco de eucalipto e do lodo flotado dos três turnos dos frigoríficos.

TABELA 4 - CARACTERIZAÇÃO DO CAVACO DE EUCALIPTO E LODO FLOTADO

Parâmetros	Cavaco de eucalipto	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3
Origem		Aves e peixes		
Coagulante		Cloreto Férrico		
Análise Imediata (%)				
CZ ^a	0,6	7,03	7,86	8,31
Umidade ^b	54,08	61,70	64,70	68,66
MV ^{a, c}	84,45	92,72	92,9	92,88
CF ^{a, c}	15,55	6,77	6,54	6,53
Análise elementar (%) ^{a, c}				
C	47,01	58,56	57,18	46,36
H	7,27	9,28	9,00	8,91
N	<0,02	7,27	7,89	7,79
S	0,02	0,72	0,63	0,76
O	45,67	24,17	25,31	26,18
Cl	0,052	0,02	0,028	0,029
F	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹) ^{a, c}				
PCS	18,8	27,9	27,5	27,2
PCI	17,2	25,9	25,5	25,2

FONTE: A autora (2022)

NOTA: a = base seca; b = base bruta; c = livre de cinzas.

Comparando os teores de carbono fixo (CF), materiais voláteis (MV) e cinzas (CZ) do cavaco de eucalipto e das amostras de lodo flotado é possível perceber que o lodo contém em média 8 % de cinzas, um teor 12 vezes maior que o combustível convencional.

Como efeito, o processo de co-combustão do lodo ao cavaco de eucalipto ocasionará maior geração de material inerte, em virtude desse elevado teor de cinzas. Segundo Dayton *et al.* (1999) a biomassa lenhosa é tradicionalmente utilizada em caldeiras por possuir baixa concentração de cinzas na sua composição.

Os teores de MV e CF influenciam na dinâmica do processo de combustão. O lodo flotado contém elevado teor de MV em comparação com o cavaco, indicando a necessidade de um menor tempo de residência desse combustível na fornalha. No entanto, os elevados índices de umidade podem intervir no processo de combustão e retardar a liberação de voláteis.

Os teores de CZ, MV e CF para cavaco de eucalipto e lodo flotado foram ser comparados com dados da literatura apresentados nas TABELAS 5 e 6, respectivamente. De maneira geral, o cavaco de eucalipto não apresentou grandes desvios com os dados encontrados na literatura.

TABELA 5 - ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORIFÍCO INFERIOR DE MATERIAIS LIGNOCELULOSICOS

Autores	Auler <i>et al.</i> (2020)	Clery <i>et al.</i> (2018)	Virmond <i>et al.</i> (2011)	Virmond <i>et al.</i> (2008)	Sena <i>et al.</i> (2008)	Vissoto <i>et al.</i> (1990)
Matéria - prima	Cavaco de eucalipto	Pellets de madeira	Serragem	Pinus e eucalipto	Serragem	Eucalipto
Análise Imediata (%)						
CZ ^a	0,3	0,8	0,43	0,52	0,6	0,38
Umidade ^b		7,3	19,97	54,14	54,1	--
MV ^{a, c}	86,06	84	79,78	82,37	82,4	88,69
CF ^{a, c}	9,33	8,3	20,22	17,63	17,6	9,93
Análise elemental (%)^{a, c}						
C	54,36	52,8	55,3	49,94	49,7	47,81
H	5,72	6,9	7,14	6,32	6,3	6,44
N	nd	0,2	0,21	0,43	0,4	0,13
S	nd	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	--
O	40,2	--	37,34	43,31	43,6	--
Cl	--	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	--
F	--	--	<0,2	--	--	--
P	--	--	0,01	--	--	--
Poder calorífico Inferior (MJ.kg⁻¹)^{a, c}						
PCI			16,62	19,54	17,5	18,56

FONTE: A autora (2022)

NOTA: a = base seca; b = base bruta; c = livre de cinzas; nd = não detectado.

Os teores de MV e CF para os lodos, por sua vez, apresentaram diferenças com a literatura, em virtude da origem dos materiais destinados ao sistema de tratamento, manejo, tipo de coagulante, floculante e entre outros fatores. No entanto, não foi observado divergência nos resultados obtidos entre os três turnos analisados nesse trabalho.

Com relação à análise elementar, os altos teores de N e S para o lodo flotado podem estar relacionados com os materiais e água de limpeza destinados para o sistema de tratamento de efluente, além das características das fezes e alimentação dos animais.

O teor de Cl presente no lodo, por sua vez, foi inferior ao encontrado para o cavaco de eucalipto, apesar do uso do coagulante cloreto férrico no processo de tratamento de efluentes. O baixo teor de Cl presente no resíduo sólido pode estar relacionado ao fato deste elemento ficar solubilizado no clarificado (efluente líquido) gerado no processo de centrifugação (tridecânter). Corroborando com esta hipótese, Saltberg *et al.* (2011) promoveram a remoção de cloretos presentes na biomassa por meio da sua lavagem com água acidificada à uma temperatura de 80°C, situação semelhante à que acontece com o lodo flotado no sistema de tratamento. A lavagem da biomassa com H₂O ou um ácido demonstra ser um método eficaz para reduzir o teor de cloro, metais alcalinos e alcalino-terrosos (DAYTON *et al.*, 1999; MADANAYAKE *et al.*, 2017).

TABELA 6 - ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E PODER CALORIFÍCO INFERIOR DO LODO FLOTADO

Autores	Virmond <i>et al.</i> (2011)		Floriani <i>et al.</i> (2010)	Padilha <i>et al.</i> (2010)	Virmond <i>et al.</i> (2008)	Sena <i>et al.</i> (2008)	
Origem	Frigorífico de aves e suínos		Indústria de processamento de carne	Frigorífico de aves	Frigorífico de aves e suínos	Frigorífico de aves e suínos	
Coagulante	Sulfato Férrico	--	--	Policloreto de alumínio	--	Cloreto Férrico	Sulfato Férrico
Análise Imediata (%)							
CZ ^a	12,3	10,43	4,32	12,2	12,8	5,7	11,7
Umidade ^b	15	21	25,85	15,7	15	70	15
MV ^{a, c}	85,29	85,61	79,66	82,69	88,9	85,7	84,2
CF ^{a, c}	9,58	14,39	20,34	17,08	11,1	14,3	15,8
Análise elementar (%) ^{a, c}							
C	58,04	63,66	47,05	45,9	61,18	57,9	59,1
H	9,01	9,48	6,71	9,00	9,5	8,1	8,4
N	9,24	5,86	3,45	5,58	9,74	8,7	9,7
S	0,34	<0,1	0,5	0,46	<0,36	<0,01	0,8
O	22,68	20,36	42,19	26,87*	24,33	25,3	21,84
Cl	0,18	0,3	0,1	--	0,19	nd	0,16
F	<0,2	<0,2	--	--	--		
P	1,03	0,64	--	--	--		
Poder calorífico Inferior (MJ.kg ⁻¹) ^{a, c}							
PCI	25,77	25,89	21,24		27,18	26,6	28,2

FONTE: A autora (2022)

NOTA: a = base seca; b = base bruta; c = livre de cinzas; *valor calculado por diferença; nd = não detectado.

O Cl presente na biomassa vegetal ocorre predominantemente na forma de íon cloreto e serve para o balanceamento de carga. Além disso, a sua concentração está intimamente relacionada à composição de nutrientes dos solos (BAXTER *et al.*, 1995). As baixas concentrações de Cl no cavaco de eucalipto e no lodo flotado contribuem para

reduzir as emissões gasosas liberadas no processo de combustão, colaborando para qualidade dos gases de combustão, menor tendência de incrustação e escória, e a vida útil da estrutura metálica do gerador de vapor.

Por outro lado, o teor de S do lodo foi superior ao do cavaco, que naturalmente possui concentração muito pequena do elemento (RENDEIRO *et al.*, 2008). Altos teores de S no combustível invariavelmente causam problemas de corrosão nas superfícies do metal dentro no sistema de combustão da fornalha, reduz a espessura das estruturas dos trocadores na região de recuperação de calor, potencializa a emissão de poluentes atmosféricos e propensão de incrustação e escória (DAYTON *et al.*, 1999; OBERNBERGER *et al.*, 2006; MADANAYAKE *et al.*, 2017).

Com a realização da análise elementar dos lodos do processo industrial, foi possível constatar um maior conteúdo de C no Lodo 1 e 2. O Lodo 3 apresenta uma concentração de C inferior devido as atividades do terceiro turno serem compostas basicamente pela limpeza e higienização dos setores do complexo, reduzindo a quantidade de matéria orgânica nesse material.

Entre os resultados da literatura apresentados na TABELA 6, os valores de C, H e N foram próximos ao encontrado no presente trabalho. Os demais elementos variam pelas características de cada processo e também em função dos agentes químicos adicionados no sistema de tratamento de efluente. Sena *et al.* (2008) realizaram a caracterização de amostras de lodo geradas a partir do uso dos coagulantes sulfato férrico (produzido em escala industrial) e cloreto férrico (produzido em escala laboratorial). Dos elementos analisados neste trabalho e do Sena *et al.* (2008) para o coagulante cloreto férrico, somente o teor de S apresentou concentração diferente, evidenciando alguma diferença no sistema de tratamento de efluente entre os trabalhos.

A análise do combustível evidenciou que o cavaco possui PCI de $17,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e os lodos PCI na média de $25,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, aproximadamente, uma diferença de $8,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (resultados em base seca e livre de cinzas). Do ponto de vista energético os lodos possuem um potencial energético atraente que compreende a aplicação para o processo de combustão. No entanto, o teor de umidade em média de 65 % apresentado na análise imediata contribui para redução do poder calorífico do combustível. Uma alternativa para maior aproveitamento energético consiste na secagem desse resíduo, reduzindo a umidade para 15 – 20 %, como realizado nos trabalhos de Sena *et al.* (2008), Virmond *et al.* (2008), Padilha *et al.* (2010) e Virmond, *et al.* (2011). Os valores de poder calorífico para o cavaco

de eucalipto e para as amostras de lodo foram próximos aos encontrados na literatura, como apresentado nas TABELAS 5 e 6, respectivamente.

6.1.2 Metais pesados

Na TABELA 7 são apresentados os resultados referentes às concentrações de metais pesados presentes nas amostras de cavaco de eucalipto e de lodo flotado, bem como os limites máximos estabelecidos pela resolução SEMA N°42 (SEMA, 2008).

Analizando as concentrações dos metais pesados do cavaco de eucalipto é possível perceber que o combustível principal atende aos requisitos mínimos estabelecidos pela referida norma, visto que todos os elementos ficaram abaixo do limite estipulado, comprovando a baixa concentração de metais pesados na amostra.

No entanto, os lodos flotados do sistema de tratamento de efluente apresentaram elementos com concentração acima do limite permitido pela resolução, sendo eles o cádmio (lodo 2) e o níquel (amostras de lodo 1, 2 e 3).

TABELA 7 - METAIS PESADOS DO LODO E DO CAVACO DE EUCALIPTO EM COMPARAÇÃO COM A SEMA N°42/08 (SEMA, 2008)

Metais/ Material	Cavaco de eucalipto (mg.kg ⁻¹)	Lodo 1 (mg.kg ⁻¹)	Lodo 2 (mg.kg ⁻¹)	Lodo 3 (mg.kg ⁻¹)	SEMA N°42 (SEMA, 2008)* (mg.kg ⁻¹)
Agente químico		Cloreto Férrico			
Arsênio	<1	<1	<1	<1	1
Cádmio	<0,5	<0,5	0,7	0,5	0,5
Cobalto	<1	<1	<1	<1	1
Mercúrio	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5
Níquel	<1	4,2	3,8	8,9	1
Chumbo	<1	<1	<1	<1	1
Selênio	<1	<1	<1	<1	1
Telúrio	<1	<1	<1	<1	1
Tálio	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5

FONTE: A autora (2022)

NOTA: *SEMA N°042 (SEMA, 2008) - Estabelece critérios para a queima de resíduos em caldeiras e dá outras providências.

Segundo Yang *et al.* (1994) quando há a presença de metais pesados nos resíduos, atenção especial deve ser dada em relação ao monitoramento das emissões desses metais nos gases de combustão, devido a vaporização que eles sofrem em alta temperatura durante a incineração.

Durante a combustão, os metais pesados mais voláteis, como chumbo (Pb), zinco (Zn) e cádmio (Cd), tendem a vaporizar e posteriormente condensar em partículas finas. O mercúrio (Hg), boro (B) e selênio (Se) tendem a volatilizar principalmente na forma de poluentes e correspondem a uma pequena fração na maioria das cinzas. Os elementos menos voláteis, como o cobre (Cu), níquel (Ni) e cromo (Cr) não vaporizam e encontram-se principalmente na forma de cinzas pesadas e leves (OBERNBERGER *et al.*, 2006; NZIHO; STANMORE, 2013).

Segundo Yin *et al.* (2008) sob condições de queima em grelha, os metais mais voláteis contidos nos combustíveis de biomassa (por exemplo, Hg, Th (Tório) e Se) são completamente vaporizados e, em seguida, podem ser liberados para a atmosfera junto dos gases de combustão ou aderir as superfícies na região de recuperação de calor que contenham condensados.

Neste sentido, como a coleta das amostras foi realizada somente em um único dia, é necessário realizar um acompanhamento do perfil da concentração desses elementos no sistema de tratamento de efluente. Desta forma, será possível examinar melhor a variação da concentração deles no processo industrial, para sanar ou mitigar a concentração desses elementos no lodo flotado. Além disso, segundo a literatura pode ser implantado um sistema de limpeza na parte de exaustão da caldeira, para remover o material transportado pelos gases de combustão e assim reduzir a emissão desses elementos (CLARKE, 1993), uma vez que inalação deles pode provocar doenças através no sistema respiratório (NAEI, 2016).

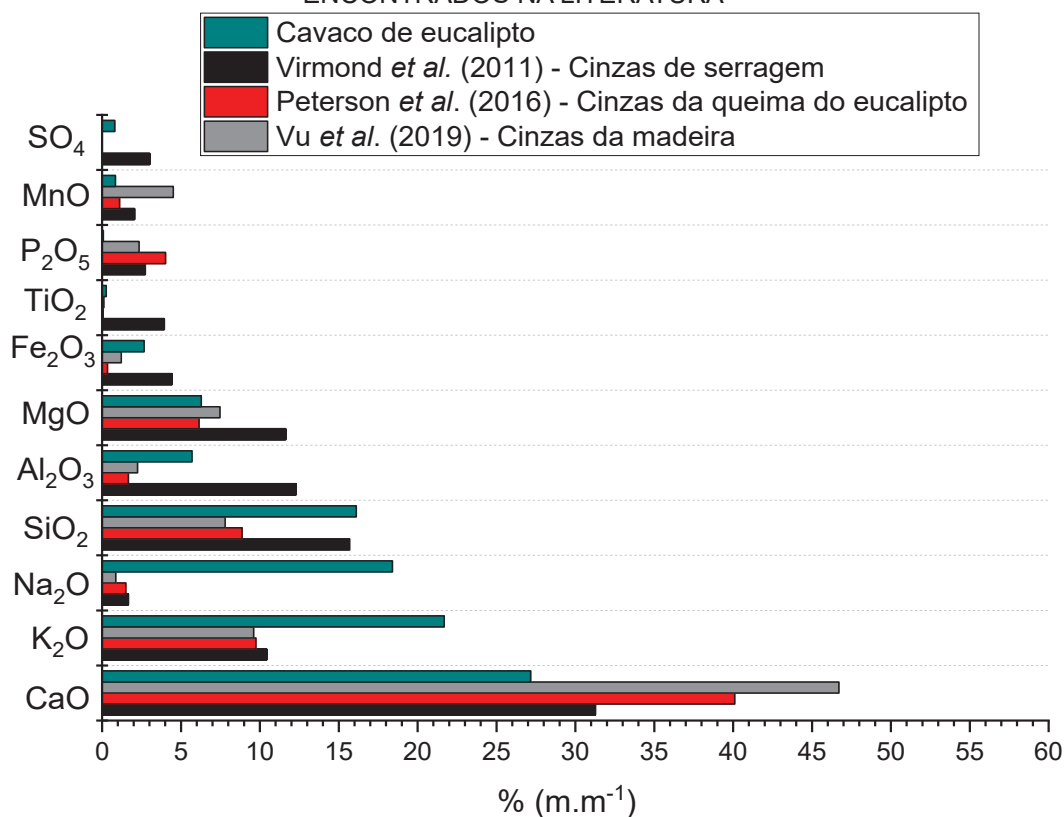
6.1.3 Composição química das cinzas

O conhecimento da composição química das cinzas é de grande importância quando um material é submetido ao processo de combustão. Deve-se levar em conta a existência de compostos fundentes, tais como os óxidos de metais alcalinos. A sílica, dependendo da temperatura da fornalha, também pode fundir e juntamente com outros compostos das cinzas pode formar compostos vítreos (FLORIANI, 2007).

Na FIGURA 9 é apresentada a composição química das cinzas do cavaco de eucalipto e dados encontrados na literatura. Os dados apresentados por Virmond *et al.* (2011), Peterson *et al.* (2016) e Vu *et al.* (2019) correspondem a cinzas de serragem, cinzas remanescentes da queima de lenha de eucalipto e cinzas de madeira, respectivamente. Segundo Mlonka-Mędrala *et al.* (2020) as cinzas da biomassa consistem principalmente de

cálcio (Ca), silício (Si), potássio (K) e fósforo (P). Geralmente, Ca e Si são os elementos predominantes, mas há quantidades significativas de outros nutrientes importantes, como magnésio (Mg), K, P e manganês (Mn) (STEENARI *et al.*, 1999). Observa-se que os elementos majoritários encontrados na literatura coincidem com os encontrados neste trabalho para o cavaco de eucalipto, visto que materiais lignocelulósicos possuem propriedades e composição química semelhantes.

FIGURA 9 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DO CAVACO DE EUCALIPTO E DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA



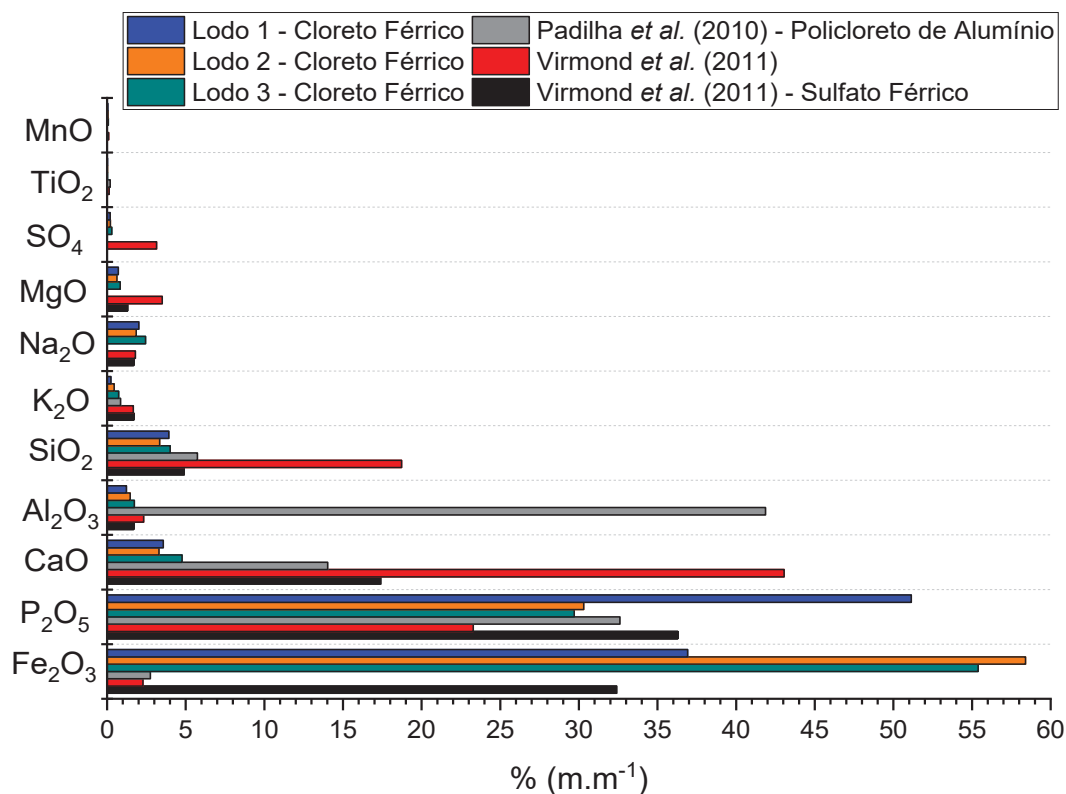
FONTE: A autora (2022).

A FIGURA 10 apresenta a composição química das amostras de lodo dos três turnos de operação dos frigoríficos e dados encontrados na literatura. Os dados da literatura são referentes aos trabalhos de Padilha *et al.* (2010), que caracterizaram o lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes de frigorífico de aves utilizando como coagulante o policloreto de alumínio, e Virmond *et al.* (2011), que trazem as propriedades de uma amostra de lodo gerada a partir do uso do coagulante sulfato férrico, e de uma segunda amostra gerada a partir de um coagulante não identificado.

De maneira geral, a composição química das cinzas foi similar para os três turnos analisados, sendo os componentes que se destacaram o óxido de ferro (III) (Fe₂O₃) e o

pentóxido de fósforo (P_2O_5). Nesse contexto, o agente coagulante aplicado ao tratamento dos efluentes impacta diretamente na composição do lodo flotado centrifugado (VIRMOND *et al.*, 2011). Nesse trabalho, a alta concentração de Fe_2O_3 está relacionada com o emprego do coagulante cloreto férrico. Cenário semelhante ocorreu com os trabalhos da literatura aqui reportados, Padilha *et al.* (2010) e Virmond *et al.* (2011), que utilizaram os coagulantes policloreto de alumínio e sulfato férrico, apresentando maiores índices nos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e Fe_2O_3 , respectivamente, em virtude da natureza dos coagulantes empregados.

FIGURA 10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DOS LODOS FLOTADOS 1, 2 E 3 E DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA



FONTE: A autora (2022).

A elevada concentração do pentóxido de fósforo, por sua vez, pode ser oriunda dos dejetos de aves, dos detergentes e outros produtos químicos utilizados nas higienizações (PADILHA *et al.*, 2010). Os óxidos de potássio (K_2O), sódio (Na_2O), magnésio (Mg), sulfato (SO_4), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de manganês (MnO) apresentaram baixas concentrações para todos os lodos gerados analisados.

Dentre os elementos que constituem a fração inorgânica dos combustíveis, alguns apresentam tendência em volatilizar durante o processo de combustão. Dentre os

elementos analisados, o silício (Si), alumínio (Al) e titânio (Ti) são considerados refratários, pois possuem pouca tendência em volatilizar e aparecem predominantemente nas cinzas residuais em caldeiras. Os materiais alcalinos (por exemplo o sódio (Na) e potássio (K)) são suscetíveis a sofrerem volatilização, enquanto, os materiais alcalinos-terrosos (por exemplo magnésio (Mg) e cálcio (Ca)) são menos propensos a volatilização (MILES *et al.*, 1996).

A combinação dos metais alcalinos K e Na com o cloro pode resultar na formação de compostos voláteis (cloretos) que causam corrosão e incrustações na caldeira. Quando a temperatura dos gases de combustão diminui, o material volatilizado tende a aderir nas partículas de cinzas leves e superfícies frias, o que contribui para a formação de depósitos (MLONKA-MęDRALA *et al.*, 2020). Nesse contexto, como a concentração de cloro nos materiais em estudo foi baixa, a expectativa é que a adição do lodo ao cavaco de eucalipto não esteja relacionada com o aumento da formação de incrustações quando considerado o mecanismo acima descrito.

Além da característica de volatilização dos constituintes que compõem as cinzas, a presença ou ausência de alguns elementos podem contribuir para aumento e redução da temperatura de fusão das cinzas. Na TABELA 8 é possível observar a temperatura de fusão de alguns óxidos.

TABELA 8 - ÓXIDOS E AS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE FUSÃO

Óxido	Fórmula química	Temperatura de fusão (°C)
Alumínio	Al ₂ O ₃	2054
Cálcio	CaO	2613
Enxofre	SO ₃	16,8
Ferro	Fe ₂ O ₃	1539
Magnésio	MgO	2825
Potássio	K ₂ O	740
Silício	SiO ₂	1722
Sódio	Na ₂ O	1134
Fósforo	P ₂ O ₅	562
Titânio	TiO ₂	1842

FONTE: Lide e Bruno (2014)

Compostos de Ca e Mg possuem altas temperaturas de fusão, podendo contribuir para o aumento da temperatura de fusão das cinzas quando presentes. Em contrapartida, o potássio possui a propensão de reduzir a temperatura de fusão (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

No trabalho de Obernberger *et al.* (2006) a composição das cinzas de palha, cereais, grama e grãos apresentaram baixas concentrações de Ca e Mg e altas concentrações de Si e K, o que explicou a ocorrência de problemas relacionados com a

sinterização e a fusão das cinzas em temperaturas significativamente mais baixas do que para outros combustíveis derivados de madeira.

Segundo Virmond *et al.* (2011) em comparação com a serragem, que é rica em óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2), o lodo proveniente do sistema de tratamento de efluente utilizando sulfato férrico tem maiores teores de ferro, fósforo e cálcio. Com isso, os autores evidenciaram uma temperatura de fusibilidade de cinzas para o lodo abaixo de 1040°C , ou seja, 360°C mais baixo da temperatura do material lignocelulósico. Comportamento semelhante ocorre com os dados do cavaco de eucalipto e os lodos flotados utilizando como coagulante o cloreto férrico neste trabalho, sendo possível inferir que as cinzas do lodo de tratamento de efluente possuem uma predisposição de temperatura de fusão menor que o cavaco de eucalipto. A fusibilidade de cinzas é um parâmetro que indica o comportamento dos componentes inorgânicos durante o aquecimento, em função das deformações específicas decorrentes da transição de fase nos corpos de prova produzidos com as cinzas (BAGATINI *et al.*, 2007).

6.1.4 Tendência de incrustação e escória

Na TABELA 9 é possível observar o resultado encontrado para os índices de incrustação (B/A e $B/A_{(+P)}$) e escória (R) para o cavaco de eucalipto e amostras de lodo flotado.

TABELA 9 - ÍNDICES EMPÍRICOS PARA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO E ESCÓRIA PARA O CAVACO DE EUCALIPTO E LODOS FLOTADOS

Material	Cavaco de eucalipto	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3
Origem		Aves e peixes		
Coagulante		Cloreto Férrico		
B/A	3,45	8,29	13,4	11,13
$B/A_{(+P)}$	3,46	18,27	19,68	16,29
R	0,07	12,24	11,41	11,40

FONTE: A autora (2022)

Segundo Pronobis (2005), quanto maior o índice de incrustação, maior será a propensão do combustível na formação de incrustações. Diante dos resultados, os lodos provenientes da estação de tratamento de efluente possuem maior tendência em formar incrustações em comparação com o cavaco de eucalipto. A relação de incrustação $B/A_{(+P)}$ apresentou uma relação ainda maior, indicando influência do pentóxido de fósforo no índice. De maneira análoga, a tendência de formação de escória para os lodos foi superior a $R >$

2,6, indicando uma propensão a formação de escória extremamente alta, diferente do cavaco de eucalipto que apresentou $R < 0,6$ (baixa tendência de escória).

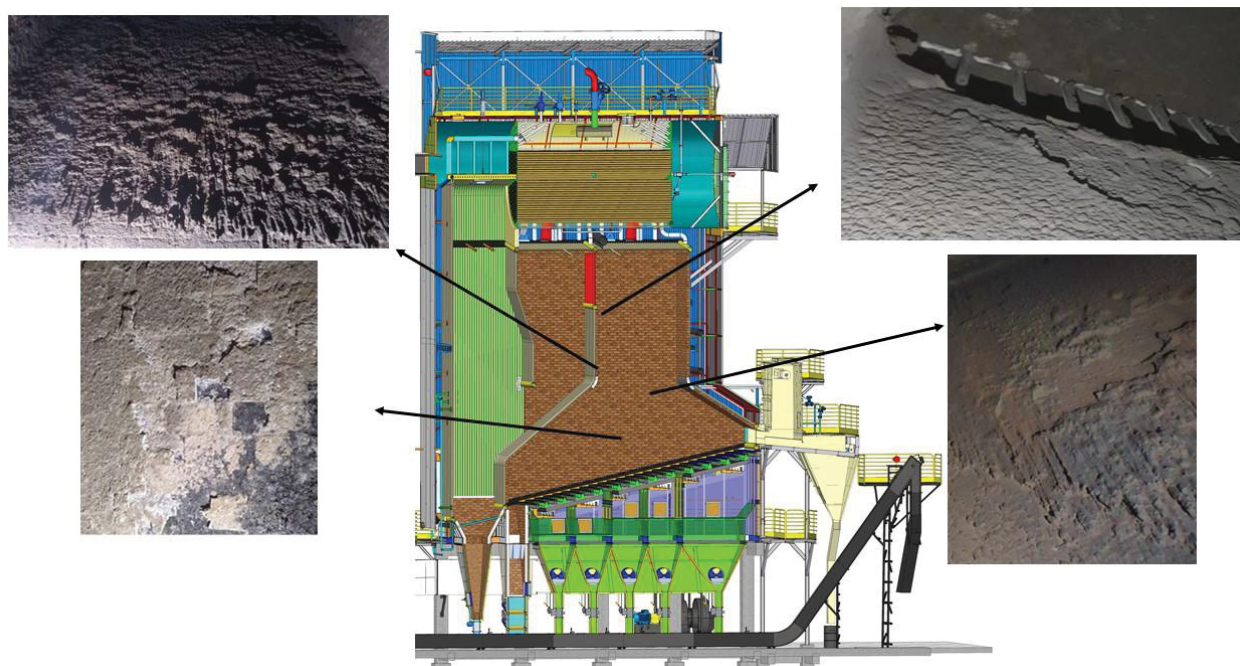
O conhecimento sobre esses parâmetros pode orientar quanto ao comportamento das cinzas quando realizada a combustão em um gerador de vapor. As escórias se formam na região da fornalha em alta temperatura, pois os metais alcalinos e alcalino-terrosos reagem com sílica ou enxofre para formar compósitos fundidos e vítreos. Elas podem se formar e acumular nas grelhas ou paredes, especialmente nas paredes refratárias e paredes de água. Além disso, pode ocorrer aglomeração de material, compostos de partículas de areia e cinzas ligadas por materiais vítreos fundidos decorrentes das reações entre os elementos dos combustíveis (BAXTER *et al.*, 1998).

A FIGURA 11 apresenta imagens do interior da fornalha com a formação de escórias e as suas respectivas localizações. É complexo mensurar o impacto ocasionado e o grau de contribuição que o lodo possui com as incrustações e escórias observadas, visto que antes de iniciar os testes a unidade já apresentava indícios iniciais de ambos. Com a realização dos testes em campo percebeu-se um aumento das incrustações e escórias nas estruturas da fornalha, o que confirma a propensão observada com os índices encontrados com base na composição química das cinzas. No entanto, é necessária uma análise com a inclusão de corpos de prova do material que é constituído o interior da fornalha para avaliar o real impacto do lodo junto com a queima do cavaco em uma caldeira de escala industrial e verificar a deposição de material na superfície.

Com interesse de investigar os índices de incrustação e escória, realizou-se a aplicação das correlações nos dados encontrados na literatura para biomassa, carvão e lodo da estação de tratamento de efluente de frigorífico, obtendo os resultados encontrados na TABELA 10.

Os autores Werther *et al.* (2000) e Liu *et al.* (2020) caracterizaram as cinzas do carvão. O índice de incrustação B/A para esse combustível apresentou valores de 0,34 e 0,37, respectivamente. A relação incluindo o pentóxido de fósforo teve um leve aumento para ambas amostras, permanecendo dentro da faixa do Winegartner (1974) entre 0,1 e 1. O índice de escória apresentou valores de $R < 0,6$, apontando baixa tendência de formação desse parâmetro.

FIGURA 11 - FORNALHA DO GERADOR DE VAPOR



FONTE: A autora (2022).

Para materiais lignocelulósicos (madeira, eucalipto, serragem e bambu) o índice de incrustação B/A variou entre 1,77 e 3,10. Já a relação $B/A_{(+P)}$ apresentou valores entre 1,89 e 3,22. É possível perceber uma influência maior do pentóxido de fósforo nesses materiais do que em relação ao carvão, visto as diferentes características e origem dos combustíveis. Comparando esses valores com os dados encontrados neste trabalho para o cavaco de eucalipto, nota-se que os valores foram próximos. A diferença encontrada retrata a diversidade da espécie e o tipo do solo de cultivo desses materiais.

Por fim, os trabalhos do Padilha *et al.* (2010) e Virmond *et al.* (2011) caracterizaram as cinzas do lodo da estação de tratamento de efluente de aves e aves e suínos, respectivamente. Analisando os índices calculados, verifica-se que houve divergência entre os resultados obtidos para os diferentes tipos de lodo. O Lodo 1 produzido a partir do coagulante sulfato férrico, citado por Virmond *et al.* (2011), apresentou alta propensão na formação de incrustação e escória. Em contrapartida, o Lodo 2 produzido com o coagulante não identificado pelos mesmos autores e o lodo gerado a partir do policloreto de alumínio caracterizado pelo Padilha *et al.* (2010), apontou baixa propensão na formação incrustação e escória.

Segundo Virmond *et al.* (2011), a utilização de sulfato férrico no tratamento físico-químico das águas residuais aumenta a relação base-ácido (B/A) devido ao aumento da concentração de Fe_2O_3 nas cinzas, favorecendo a aglomeração. Segundo os autores, a

substituição deste coagulante por sulfato de alumínio, por exemplo, reduziria o valor do B/A e minimizaria o problema de aglomeração quando o lodo é queimado puro. Resultado observado no trabalho de Padilha *et al.* (2010) que utilizou o coagulante policloreto de alumínio apresentando baixa propensão de incrustação e escória.

TABELA 10 - ÍNDICES EMPÍRICOS PARA TENDÊNCIA DE INCRUSTAÇÃO E ESCÓRIA PARA DADOS DA LITERATURA

Autores		Werther et al. (2000)		Padilha et al. (2010)	Virmond et al. (2011)		Maraver et al. (2017)		Liu et al. (2020)		
Material/ Incrustações	Lodo de esgoto	Madeira	Carvão	Lodo (aves)	Serragem	Lodo 1 (aves e suínos)	Lodo 2 (aves e suínos)	cavaco de eucalipto	Madeira	Carvão	Bambu
B/A	0,53	3,10	0,34	0,37	1,86	8,26	0,00	2,10	2,06	0,37	1,77
B/A(+P)	0,82	3,22	0,35	1,05*	1,95	13,76	1,10	2,25	2,16	0,39	1,86
R	2,73	0,21	0,30	0,42	0,02	5,33	0,01	0,09	0,13	0,38	0,04

FONTE: A autora (2022)

NOTA: *Não quantificou MgO e Na₂O (realizou o cálculo considerando zero a concentração de ambos elementos, em virtude a baixa concentração desses elementos nos outros trabalhos encontrados na literatura)

A ampla gama de valores obtidos para os índices de incrustação e escória para os trabalhos da literatura decorre da concentração dos elementos que constituem a porção inerte dos materiais em virtude do tipo de coagulante usado no tratamento de efluente e das características do processo industrial. Nesse trabalho, as elevadas concentrações de Fe_2O_3 e P_2O_5 contribuíram para uma alta propensão de incrustação e escória, o que pode ter contribuído para o aumento de depósitos na região da fornalha, juntamente com a concentração de enxofre no lodo flotado.

A validade da aplicação dos índices de incrustação e escória em materiais diferentes do carvão mineral ainda precisa ser melhor estabelecida, visto que a composição da biomassa é significativamente diferente do carvão, e tais correlações não são precisas quando aplicadas à previsão do ponto de fusão de cinzas de biomassa. Neste sentido, os resultados divergentes encontrados em trabalhos na literatura vêm demonstrar a necessidade de mais pesquisas e testes experimentais em condições reais para criar ou validar qualquer um desses índices. Esses coeficientes devem basear-se em resultados de experiências reais de combustão, considerando a influência das condições e tecnologias de combustão, a heterogeneidade dos combustíveis de biomassa sólida e sua caracterização físico-química (GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2017).

Dessa maneira, o presente trabalho visa contribuir para investigação da aplicação desses materiais nas correlações, visto o caso observado na unidade geradora em escala industrial. Além disso, a mistura do cavaco de eucalipto com o lodo da estação de tratamento de efluente pode ser uma opção viável para conferir uma destinação correta do resíduo e manter uma composição química das cinzas que apresente um alto ponto de fusão.

6.2 ANÁLISE DO DESEMPENHO DO GERADOR DE VAPOR

6.2.1 Eficiência térmica

As médias dos dados obtidos do sistema supervisor e dos resultados referentes à caracterização dos combustíveis, cinzas e gases de combustão são apresentados na TABELA 11. No APÊNDICE 3 são apresentados os desvios padrão das variáveis aferidas no experimento para cada repetição.

A temperatura dos gases de combustão na chaminé permaneceu estável e próxima a 160 °C durante a realização dos testes. O teor de carbono incombusto presente nas

cinzas variou entre 8 e 30 %. O teor de oxigênio nos gases de combustão variou entre 6,1 e 8,3 %, correspondendo há um excesso de ar de 41 e 65 %, respectivamente. De acordo com Bazzo (1995), a faixa recomendada de excesso de ar tomando como base a lenha é de 30 até 60 %, sendo próxima aos valores encontrados neste trabalho para cavaco de eucalipto. A temperatura da água de alimentação da caldeira nos testes controlados variou entre 68 e 79 °C, sendo reduzida na medida que mais água de reposição era adicionada ao tanque de condensado. Os gases analisados (CO, NO e SO₂) foram quantificados com analisador de gases nos gases e são apresentados em base seca.

Os dados apresentados na TABELA 11 são entradas para a programação da eficiência térmica do gerador de vapor, efetuada a partir do método indireto de acordo com a ASME PTC 4 (ASME, 2013) com o auxílio do *software* EES. Os dados foram obtidos com as médias dos dados coletados nos testes controlados em campo. Um dos resultados da análise térmica consiste na identificação das principais perdas de energia da unidade geradora de vapor. Na FIGURA 12 são apresentadas as perdas de energia obtidas para os testes controlados em campo realizados na proporção de até 20 % de lodo (em base mássica) misturado ao cavaco de eucalipto.

Como pode-se observar, L₁, que corresponde a perda de energia associada aos gases de combustão, representou a maior perda de energia para todos os testes controlados, variando entre 10 e 13%. Esses valores foram próximos aos reportados por Cortes-Rodriguez *et al.* (2016), que analisaram a eficiência térmica de seis caldeiras a bagaço de cana e encontraram valores de perda de energia associada aos gases de combustão variando entre 8,8 e 11,5%. Segundo Barroso *et al.* (2003), as perdas de calor por gases de exaustão podem atingir até 30 % da energia total do combustível.

Em seguida, L₆, que correspondente a fração de energia perdida para o ambiente por radiação e convecção, representou a segunda maior perda de energia, com valores entre 1 e 2 % da energia disponibilizada pela queima do combustível. Os autores Cortes-Rodriguez *et al.* (2016) encontraram valores na faixa de 0,5 a 0,6 %, sendo essa a segunda perda de energia mais importante para a maior parte dos testes realizados nesse trabalho. Essa diferença pode estar relacionada a estrutura física da unidade geradora e do seu isolamento térmico.

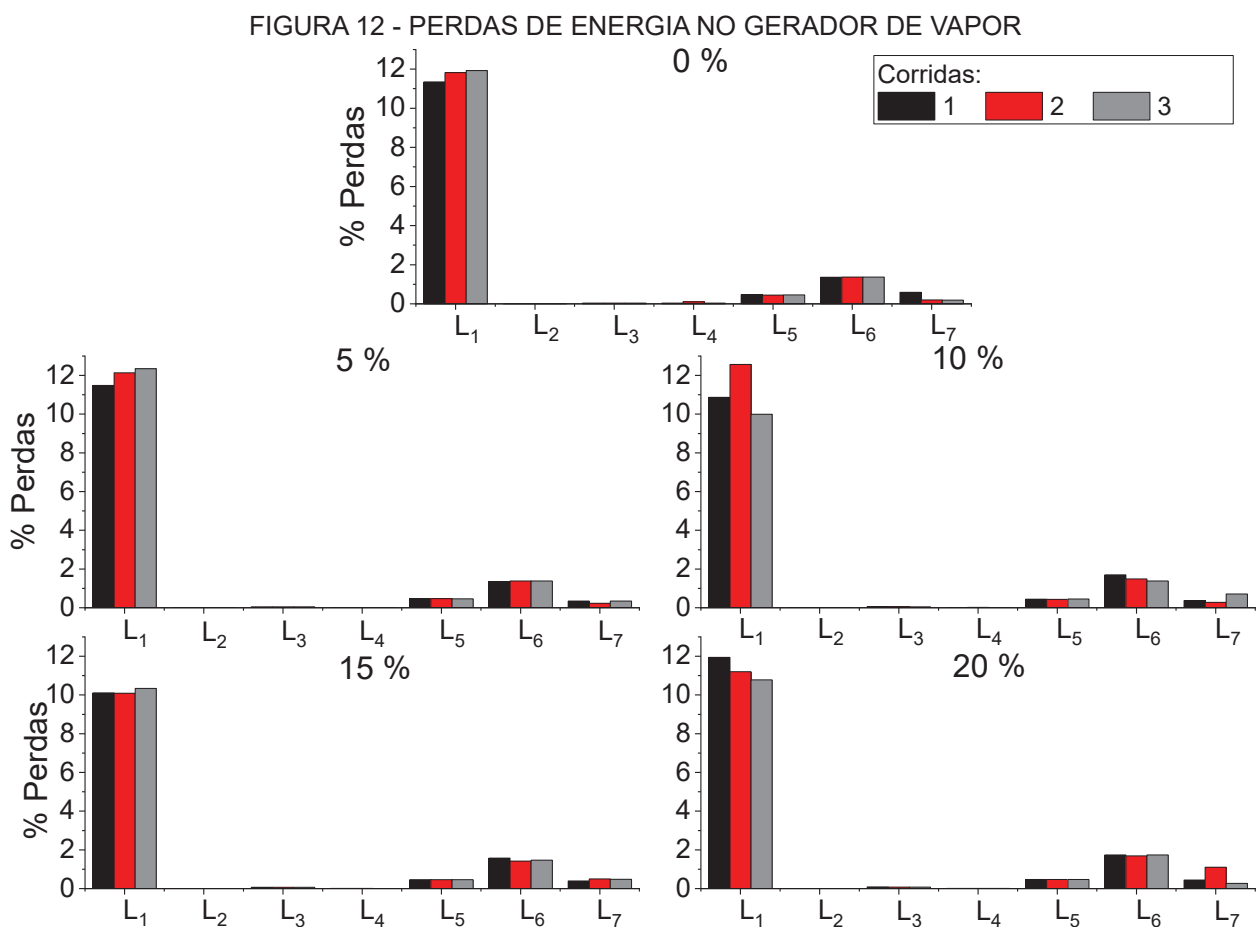
TABELA 11 - PARÂMETROS OPERACIONAIS DO GERADOR DE VAPORE REFERENTES AOS TESTES CONTROLADOS EM CAMPO

PARAMETROS/EXPERIMENTOS	UNIDADES	0%			5%			10%			15%			20%		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Corridas																
Vazão de vapor	t.h ⁻¹	29,1	29,1	28,3	29,1	28,4	28,4	24,0	26,6	29,7	25,9	28,7	27,8	23,1	23,7	23,4
Vazão de combustível*	t.h ⁻¹	10,7	11,3	12,	11,9	12,2	11,8	7,9	11,2	8,5	8,2	9,1	8,9	8,4	8,1	7,4
Pressão do vapor	bar	9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	9,0	9,0	9,0
Carbono incombusto	%	30,2	12,7	12,1	15,2	10,6	15,2	14,2	10,2	25,6	13,0	15,6	14,7	11,5	26,6	8,3
Umidade relativa	%	74,3	98,8	79,1	43,9	43,9	47,8	40,1	92,2	36,3	37,5	67,7	52,4	29,5	26,7	58,4
Temp. ** ambiente	°C	24	20	26	21	21	25	32	21	29	33	28	30	36	36	36
Temp. do ar primário	°C	135	133	137	133	133	134	132	122	124	126	126	127	134	135	133
Temp. dos gases de combustão	°C	162,2	162,5	162,4	162,6	162,5	167,3	162,1	162,2	162,3	162,5	162,9	162,7	162,5	162,5	152,6
Temp. da água de alimentação	°C	68,4	74,7	72,7	69,2	69,4	71,20	78,5	68,8	71,6	74,5	72,2	74,7	71,0	70,8	71,7
Umidade do cavaco	%	47,7	49,7	52,1	51,5	52,9	51,9	43,7	52,2	36,5	40,7	41,5	42,9	47,2	42,4	39,4
Umidade do lodo flotado	%				64,1	67,4	65,3	62,6	67,4	65,4	63,8	62,3	59,9	62,4	65,7	65,8
Umidade da mistura*	%	47,7	49,7	52,1	52,1	53,6	52,6	45,6	53,8	39,4	44,2	44,6	45,4	50,3	47,1	44,7
PCI*	kJ.kg ⁻¹	7787	7408	6937	7053	6747	6943	8456	6831	9650	10835	8789	8650	7806	8370	8855
CO***	ppm	69	175,4	62	13,7	14,3	11,9	10,2	26,7	19,4	9,5	11,2	7,3	10,2	9,2	10,0
NO***	ppm	88	79,9	99	142,5	148,0	148,8	133,6	127,2	125,6	117	142,3	146,7	135,8	135	122,8
SO ₂ ***	ppm	0	0	0	0	0	0	0,4	0	1,75	10	13,2	16,1	16,0	15	18,2
O ₂ ***	%	7,5	7,8	7,4	7,1	7,6	7,6	7,6	8,2	6,9	6,3	6,1	6,5	8,3	7,8	7,2
Excesso de ar	%	56,2	58,8	53,3	50,0	55,9	55,1	54,0	63,9	49,0	43,3	40,9	44,8	65,4	59,6	52,5

FONTE: A autora (2022)

NOTA: *Calculado em função da umidade e mistura; ** Temperatura; ***Base volumétrica e seca.

As perdas L_5 , L_7 , L_3 e L_4 representaram perdas menores no contexto geral para todos os testes realizados, com valores sempre abaixo de 1 % em relação a energia disponibilizada pela queima do combustível. A perda de energia L_2 que está relacionada com às cinzas leves que saem da unidade geradora através do multiciclone apresentou uma perda próxima de 0 % em todos os casos analisados, indicando baixa influência desse parâmetro na eficiência da caldeira.

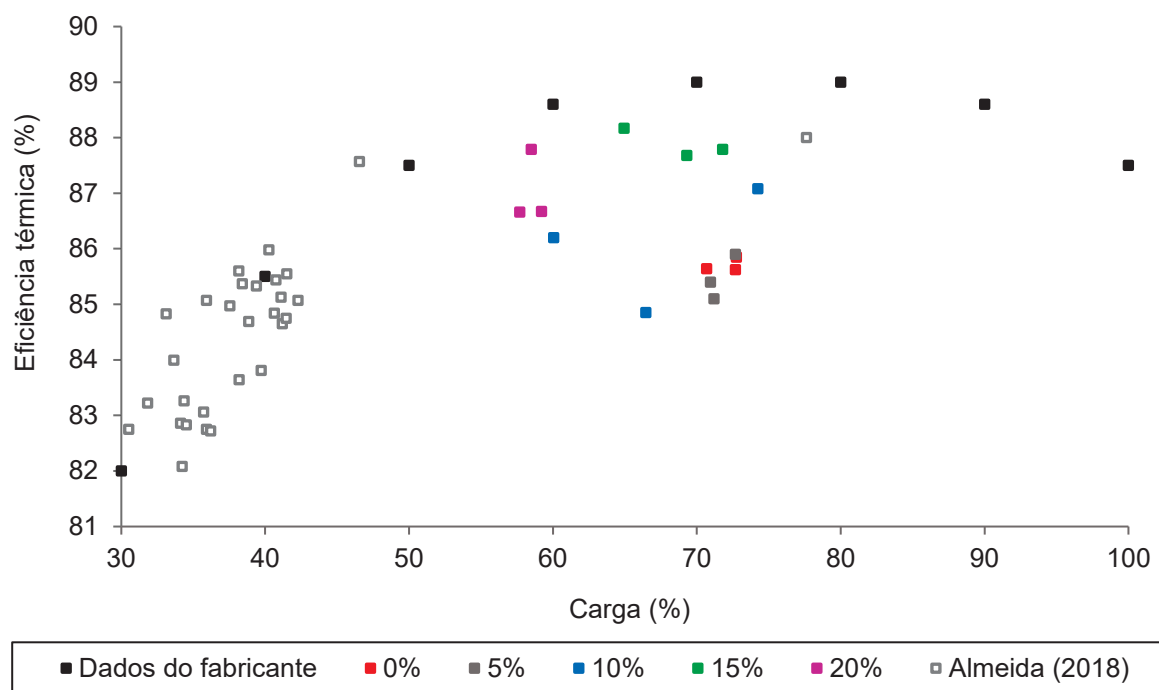


FONTE: A autora (2022).

Na FIGURA 13 é apresentada a curva de eficiência térmica *versus* carga do gerador de vapor fornecida pelo fabricante, valores de eficiência obtidos por Almeida (2018) para o mesmo equipamento quando novo, bem como os valores de eficiência calculados considerando-se teores de lodo misturado ao cavaco. Os valores de eficiência fornecidos pelo fabricante, bem como os obtidos por Almeida (2018) referem-se à operação do equipamento com cavaco puro e com o pré-aquecedor de ar e economizador ativados. Na ocasião em que foram realizados os testes em campo deste trabalho, a caldeira foi operada

com o economizador desativado em função da degradação severa desse equipamento causada pela incidência de corrosão na sua estrutura metálica.

FIGURA 13 - EFICIÊNCIA TÉRMICA DO GERADOR DE VAPOR



FONTE: A autora (2022).

Os valores de eficiência encontrados variaram de acordo com a vazão de vapor (decorrente de variações observadas na demanda de vapor pelo processo industrial) e teor de lodo misturado ao cavaco. Nesse contexto, é possível observar um aumento gradual da eficiência do gerador de vapor com o incremento do teor de lodo flotado misturado ao cavaco de eucalipto até o percentual de 15%. Para os testes com a proporção de 20 % a eficiência da unidade apresentou discreta redução. Os experimentos com 15 % e a corrida 3 do teste de 10 % apresentaram menores perdas associadas aos gases de combustão, condizendo com os menores teores de O_2 e, conseqüentemente, excesso de ar empregados. Para os demais testes, o excesso de ar mais elevado na câmara de combustão (acima da condição de projeto (50%) considerado pelo fabricante) contribuiu para o aumento do fluxo dos gases de combustão na chaminé e perdas relacionadas.

Um conjunto de fatores podem ter contribuído para o aumento da eficiência térmica do gerador de vapor, entre os experimentos de 0 e 15 %, dentre eles: a dinâmica do processo de combustão, a quantidade de combustível injetada na fornalha e os parâmetros fixos de ar primário e secundário no sistema supervisor. Com o aumento do poder

calorífico da mistura, houve como consequência, uma redução da vazão de combustível na câmara de combustão, promovendo a diminuição da espessura da camada de combustível sobre a grelha e refletindo em uma queima mais eficiente, em virtude da baixa concentração de CO encontrada nos gases de combustão. Em paralelo, o sistema de controle do gerador de vapor desempenha um conjunto de atuações em função da carga da caldeira e teor de oxigênio (O_2) nos gases de combustão. No sistema supervisório, a demanda de vapor é um parâmetro que desempenha o controle da velocidade do grelhado, das gavetas de alimentação do silo dosador, do ventilador de ar primário e exaustores dos gases de combustão. No momento que há um alto percentual de lodo misturado ao cavaco, a quantidade de energia disponível no interior da fornalha aumenta e a atuação de todos esses componentes reduz, para otimizar o aproveitamento energético disponível na fornalha. Simultaneamente, a concentração de O_2 na chaminé, que é uma variável controlada, permanece sendo monitora para garantir que a quantidade mínima de oxigênio esteja sendo insuflada na câmara de combustão para ocorrer a combustão completa. À medida que há uma redução da injeção de ar primário, devido a variação da carga, o teor de O_2 é corrigido com a injeção do ar secundário. Em virtude do aumento gradual do teor de lodo ao cavaco, a injeção de ar primário foi reduzida, sendo necessário aumentar a injeção de ar secundário como forma de manter estável o teor de O_2 na chaminé. No entanto, foi observado nesse trabalho que em determinadas situações era atingido o limite do ventilador de ar secundário, causando a redução do teor de O_2 nos gases de exaustão, refletindo na redução das perdas por gases de combustão, que é a principal perda de energia em um gerador de vapor. No entanto, esse comportamento não foi observado no percentual de 20 %. Isso deve ter ocorrido pela dificuldade de manter constante e estável a alimentação do lodo flotado na rosca de alimentação da caldeira, o que não assegura uma alimentação contínua quando comparado com os demais experimentos, refletindo em menor energia disponível na fornalha e necessitando de maior injeção de ar primário para permitir uma combustão completa.

Além disso, a umidade do eucalipto variou de forma significativa durante o período em que foram realizados os testes (6 meses), em virtude da ocorrência de períodos chuvosos e episódios em que madeira verde era destinada à combustão. Nesse contexto, os principais testes afetados por essas condições foram os de 5 %, resultando eficiências abaixo das encontradas para os testes com cavaco puro (0 %).

O poder calorífico da mistura aumentou com o incremento do teor de lodo misturado ao cavaco. Entretanto, esse parâmetro foi afetado também pela umidade do cavaco no

decorrer dos testes. Embora o lodo tenha um elevado teor de umidade, ele contribui positivamente para o poder calorífico da mistura. Segundo Patro (2016), novas alternativas de combustíveis contendo alta umidade não devem ser ignoradas como novas fontes de energia, em razão do potencial energético e por possuir um caráter renovável. Com o aumento do poder calorífico da mistura, a vazão de combustível teórica apresentou uma redução média de aproximadamente 28 % entre os testes realizados com cavaco de eucalipto (0 %) e da mistura de 20 %.

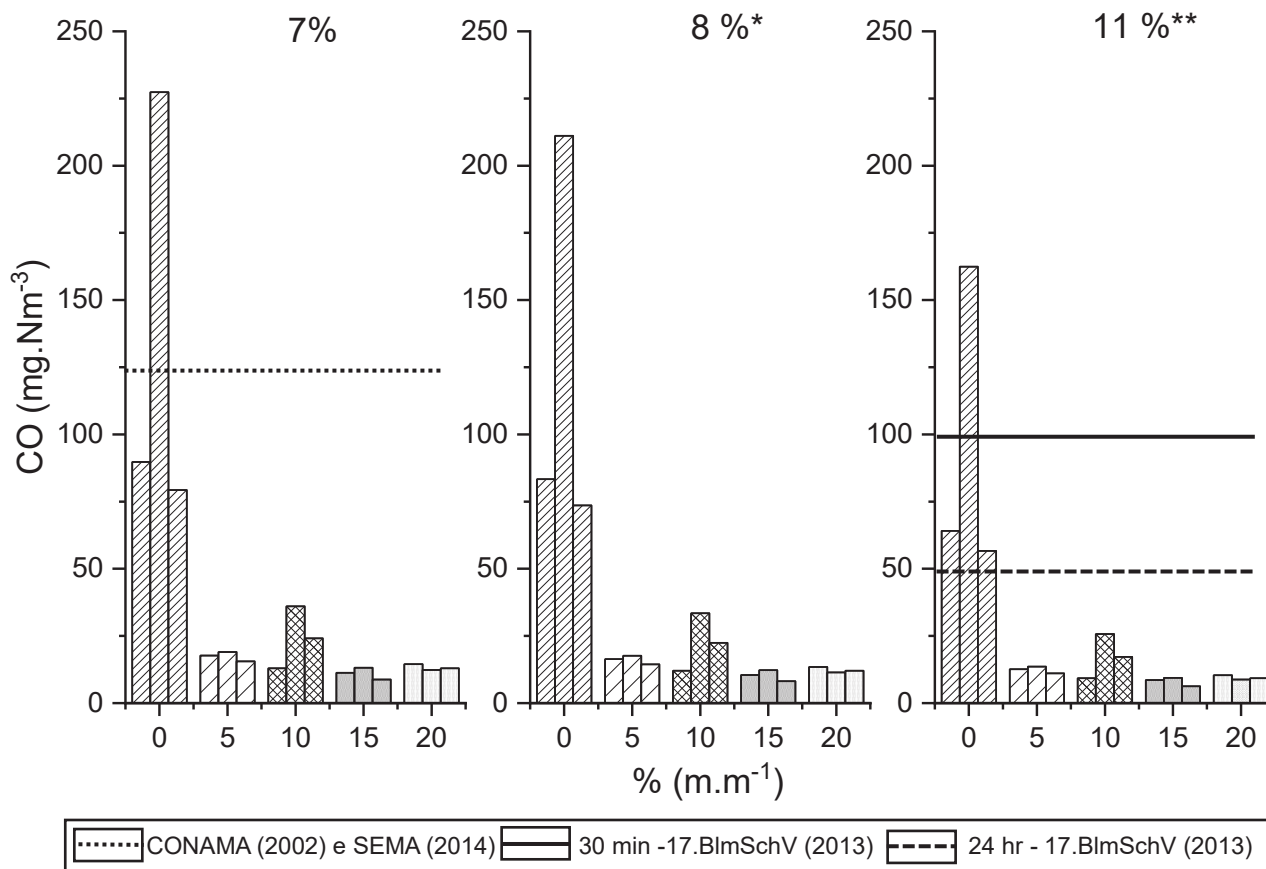
Ainda, na FIGURA 13 fica evidente que houve redução da carga da unidade na proporção de 20%, em virtude de redução da demanda de vapor no processo industrial ocasionada pela produção de água quente para higienização a partir da recuperação de calor do sistema de refrigeração. Para nível de comparação, Almeida (2018) empregou o método indireto para avaliar o desempenho do mesmo equipamento quando novo, ainda equipado com o economizador e pré-aquecedor de ar, e operado exclusivamente com cavacos de eucalipto. Em relação aos testes da autora, observa-se que houve concordância com a curva de eficiência sugerida pelo fabricante para operação em cargas parciais.

6.2.2 Análise das emissões gasosas

Com os testes realizados no gerador de vapor foi possível analisar a emissão de monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de enxofre (SO₂). Os valores medidos em campo foram comparados com os limites estabelecidos pelas resoluções SEMA N° 16 (SEMA, 2014) e CONAMA N° 382 (CONAMA, 2006), que se referem aos limites de emissão gasosa para derivados de madeira e SEMA N° 16 (SEMA, 2014) e CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002), que estabelece os limites de emissão para incineração de resíduos sólidos. Os resultados foram também comparados com os limites estabelecidos pela norma alemã 17.BImSchV (2013) que estabelece o controle de emissão da combustão e co-combustão de resíduos. As normas apresentam as concentrações das emissões em base a um referencial de oxigênio. Por esse motivo as concentrações dos poluentes medidos foram corrigidas para as condições referenciais de oxigênio (O_{ref}) específicas para cada limite de emissão e respectiva norma. Além disso, as concentrações dos poluentes apresentadas pelas normas estão em base seca (sem a presença de água). A mesma base é tomada para os resultados obtidos nesse trabalho para nível de comparação.

Na FIGURA 14 são apresentados os teores de CO para as diferentes proporções de lodo ao cavaco de eucalipto.

FIGURA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÃO DE CO DOS TESTES CONTROLADOS (TEORES REFERENCIAIS DE O₂ DE 7, 8 E 11%)



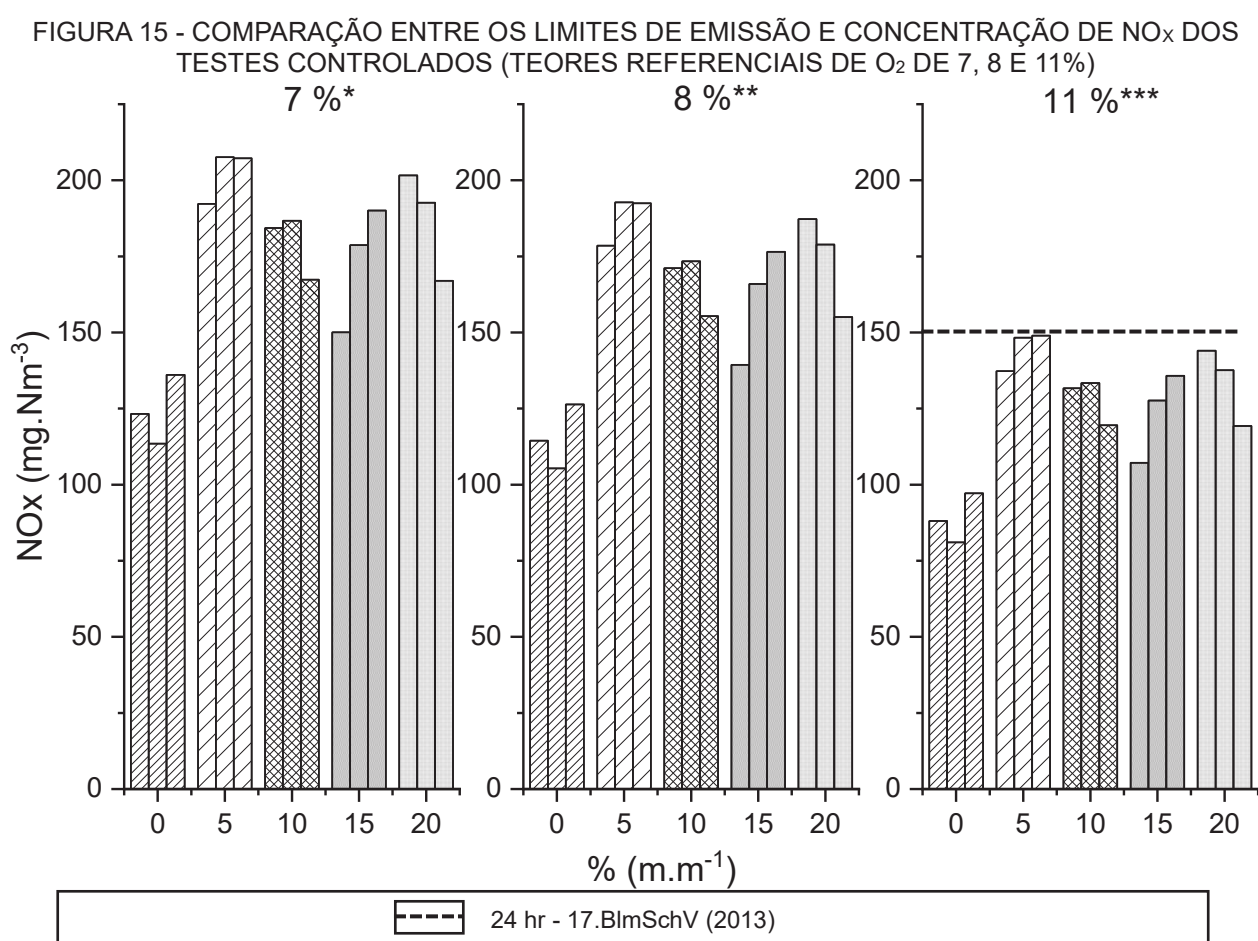
NOTA: * CONAMA N° 382 (CONAMA, 2006) emissão de CO 1300 mg.Nm^{-3} para derivados de madeira;
 **SEMA N°16 (SEMA, 2014) emissão de CO 1000 mg.Nm^{-3} para derivados de madeira.
 FONTE: A autora (2022).

Para os teores referenciais de oxigênio iguais a 8 e 11 %, a emissão de CO para o cavaco de eucalipto puro atingiu os valores máximos de 211 e 162 mg.Nm^{-3} , respectivamente. Esses valores ficaram abaixo dos limites de 1000 e 1300 mg.Nm^{-3} especificados pelas respectivas normas SEMA N°16 (SEMA, 2014) e CONAMA N° 382 (CONAMA, 2006). A emissão de CO na co-combustão do lodo flotado com o cavaco de eucalipto, manteve-se dentro dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras e alemã.

Os autores Floriani *et al.* (2010) realizaram a co-combustão de lodo de sistema de tratamento primário de indústria de processamento de carne com serragem de pinus e de eucalipto em um combustor de escala piloto (proporção de lodo de 10 % em base mássica), sendo obtida concentração de CO de 734.8 mg.Nm^{-3} (O_{ref} igual a 7 %). Esse valor encontrado por Floriani *et al.* (2010) esteve muito acima dos limites permitidos e dos dados encontrados neste trabalho, sendo necessário um ajuste na relação ar-combustível para melhorar a eficiência da combustão. Sena *et al.* (2008) também realizaram a co-combustão no percentual de 75 % de lodo em base mássica, encontrando uma concentração de CO

de 102.7 mg.Nm⁻³ (para O_{ref} de 7 %), enquadrando nos limites do CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002) e SEMA N° 16 (SEMA, 2014). Virmond *et al.* (2011) realizaram testes de combustão da serragem e do resíduo puros em um combustor em pequena escala, encontrando as concentrações de 93,6 e 63,3 mg.Nm⁻³ (O_{ref} = 7 %), respectivamente, sendo estes resultados próximos dos encontrados nesse trabalho para a queima de cavaco de eucalipto.

Na FIGURA 15 é possível observar a emissão gasosa de NO dos experimentos realizados.



NOTA: * CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002) e SEMA N° 16 (SEMA, 2014) emissão de NO_x 560 mg.Nm⁻³ para resíduo; **CONAMA N° 382 (CONAMA, 2006) emissão de NO_x 650mg.Nm⁻³ para derivado de madeira; ***SEMA N°16 (SEMA, 2014) emissão de NO_x 500mg.Nm⁻³ para derivado de madeira e 17.BlmSchV [30min] (2013) emissão de NO_x de 400 mg.Nm⁻³ para resíduo;
 FONTE: A autora (2022).

As normas fazem referência ao NO_x como o conjunto do monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). As aferições deste trabalho foram realizadas somente para o composto NO e comparados com os dados das agências ambientais nacionais e internacionais. Os óxidos de nitrogênio, NO_x, formados durante os processos de

combustão, são constituídos de aproximadamente 95 % de óxido nítrico (NO) e o restante de NO₂ (FRITZ; PITCHON, 1997; RENDEIRO; NOGUEIRA, 2008).

Como pode-se observar, as emissões de NO_x mantiveram-se dentro dos limites estabelecidos pelas normas apresentadas. Em especial para o teor de 5 %, os valores medidos ficaram próximos ao limite estabelecido pela norma 17.BImSchV (2013) ($O_{ref} = 11$ %) para emissão de NO_x. É possível perceber que a emissão de NO_x para a co-combustão foi superior em comparação com o cavaco de eucalipto. A concentração de N no lodo flotado pode ter contribuído para esse aumento, evidenciando a influência do N do combustível na emissão de NO_x (VIRMOND *et al.*, 2011).

No trabalho de Floriani *et al.* (2010) a concentração de NO_x na co-combustão de 10 % de lodo em base mássica foi de 497,9 mg.Nm⁻³ ($O_{ref} = 7$ %). Sena *et al.* (2008) encontraram concentração de NO_x de 636,8 mg.Nm⁻³ ($O_{ref} = 7$ %) para proporção de 75 % (de lodo em base mássica). Em comparação com os dados referentes a 5, 10, 15 e 20 % as emissões na literatura foram acima dos encontrados neste trabalho. Em comparação com a legislação, o trabalho Sena *et al.*, (2008) foi superior ao estabelecido de 560 mg.Nm⁻³ mencionado no CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002) e SEMA N°16 (SEMA, 2014). Virmond *et al.* (2011) encontraram uma concentração de NO_x de 241,6 e 1724,7 mg.Nm⁻³ ($O_{ref} = 7$ %) para a combustão da serragem e do lodo puro, respectivamente. A emissão para o lodo foi superior ao estabelecido por CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002) e SEMA N°16 (SEMA, 2014). Segundo os autores, uma alternativa para reduzir a concentração do poluente é realizar a mistura com a serragem que possui baixa concentração de N para atender o limite estabelecido pelas normas.

Na TABELA 12 as emissões de óxidos de enxofre (SO_x) referentes aos teores de lodo de 10, 15 e 20 % são comparadas com limites estabelecidos em legislação. Para os experimentos com cavaco puro e teor de lodo de 5 % o componente SO₂ não foi identificado nas medições, isso porque a concentração de S no cavaco de eucalipto é muito baixa comparada com a do lodo flotado.

As normas fazem referência ao SO_x como o conjunto do dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃). As aferições deste trabalho foram realizadas somente para SO₂ e comparadas com os dados das agências ambientais nacionais e internacionais.

Como esperado, a concentração de SO_x no gás de combustão aumentou com o incremento do lodo flotado ao cavaco pela concentração do enxofre no resíduo. No entanto, a concentração de emissões ficou dentro dos limites estabelecidos pelas normas.

TABELA 12 - COMPARAÇÃO ENTRE OS LIMITES DE EMISSÃO E CONCENTRAÇÃO DE SO_x DOS TESTES CONTROLADOS

O _{ref}	7 %			11 %		
Norma	CONAMA N°316 (CONAMA, 2002)	SEMA N°16 (SEMA, 2014)		17.BImSchV [30min] (2013)	17.BImSchV [24 hr] (2013)	
Limite de SO _x [mg.Nm ⁻³]	280	280		200	150	
Medições de SO _x nos testes controlados (mg.Nm ⁻³)						
Percentual (%) / Repetição	1	2	3	1	2	3
10	0,9	0	4,9	0,7	0	3,6
15	26,9	35,3	44,4	19,2	25,2	31,7
20	48,9	44,2	51,9	34,9	31,5	37,0

FONTE: A autora (2022)

No trabalho de Floriani *et al.* (2010) a concentração de SO_x na co-combustão de 10 % foi de 128,7 mg.Nm⁻³ (O_{ref} = 7 %). Sena *et al.* (2008) encontraram uma concentração de SO₂ de 119,6 mg.Nm⁻³ (O_{ref} = 7 %) para proporção de 75 % de lodo. Ambos valores encontrados na literatura ficaram dentro dos limites estabelecidos pelas normas. No entanto, no trabalho de Virmond *et al.* (2011) a emissão de SO₂ foi de 363,5 mg.Nm⁻³ (O_{ref} = 7 %), superior ao estabelecido por CONAMA N° 316 (CONAMA, 2002) e SEMA N°16 (SEMA, 2014).

De maneira geral, as emissões de CO, NO e SO₂ permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela legislação nacional e internacional, sendo um fator positivo devido a contínua emissão de poluentes lançados na atmosfera resultado do processo de combustão.

7 CONCLUSÃO

Com a caracterização do cavaco de eucalipto e os lodos flotados, verificou-se o potencial energético presente no material proveniente do sistema de tratamento de efluente. Na análise imediata o teor de materiais voláteis e cinzas dos lodos se destacaram frente cavaco de eucalipto. Na análise elementar os lodos apresentaram baixa concentração de Cl, em média 0,026 %, aproximadamente metade ao encontrado no cavaco de eucalipto. No entanto, a concentração de enxofre foi superior ao do cavaco, com média de 0,70%. O poder calorífico inferior do combustível convencional calculado apresentou um valor de 17,2 MJ.kg⁻¹ e os lodos na média de 25,5 MJ.kg⁻¹, aproximadamente, uma diferença em torno de 8,3 MJ.kg⁻¹ em base seca e livre de cinzas, compreendendo a aplicação no processo de combustão.

A concentração dos metais pesados para o cavaco de eucalipto manteve-se dentro dos limites estabelecidos pela norma SEMA N°42 (SEMA, 2018), atendendo aos critérios estabelecidos para queima de resíduos em cadeira. Os lodos, por sua vez, apresentaram elementos com concentração superior ao permitido, como o cádmio e o níquel.

A composição química das cinzas do cavaco de eucalipto foi de encontro com os dados encontrados na literatura. A composição das cinzas do lodo, por sua vez, depende das características do efluente e do tipo de coagulante empregado no processo e tratamento primário. Em virtude da natureza do coagulante e origem do efluente, os lodos flotados da estação de tratamento de efluentes apresentaram alta concentração de Fe_2O_3 e P_2O_5 . De acordo os resultados, esses elementos contribuem para reduzir a temperatura de fusão das cinzas e aumentar sua propensão para incrustações e escórias. Com as imagens apresentadas da fornalha, é possível constatar realmente a presença desses fatores na unidade geradora. No entanto, é difícil mensurar o impacto do lodo nos casos apresentados, visto que a unidade já apresentava indícios iniciais de incrustação e escória.

Com a aplicação do método indireto da norma ASME PTC 4 (ASME, 2013) observou-se que à medida que o teor de lodo flotado ao cavaco foi aumentado até o percentual de 15 %, a eficiência da unidade geradora aumentou, com valores médios de 85,7 e 87,9 % para a condição de 0 e 15 %, respectivamente. Isso ocorre, em virtude da redução da umidade do cavaco e do excesso de ar nos gases de combustão, que contribuíram para uma dinâmica de combustão mais eficiente em virtude do baixo teor de CO encontrado nos gases de combustão. No entanto, o período chuvoso e cavaco verde que chegava na agroindústria afetou os testes de 5 %, retratando uma eficiência menor que a condição do cavaco puro (0 %).

Na proporção de 20 %, constatou-se uma redução da eficiência (87 % aproximadamente) da unidade e aumento do teor de oxigênio nos gases de combustão e emissão de CO. Isso ocorreu pela dificuldade operacional de manter uma alimentação constante de lodo na rosca de alimentação da caldeira, o que refletiu em aumento da vazão de ar primário no sistema supervisório.

Com os testes controlados em campo, realizou-se a aferição do CO, NO e SO_2 nos gases de combustão, os quais foram convertidos para o teor oxigênio de referência das normas ambientais nacionais e norma alemã para níveis de comparação e mantidos em base seca. De maneira geral, a concentração dos poluentes para 0, 5, 10, 15 e 20 % ficaram dentro dos limites estabelecidos pelas normas.

Assim a adição do lodo flotado ao combustível principal empregado no gerador de vapor contribui positivamente para o incremento da eficiência térmica do equipamento, atendendo os limites de emissão de CO, NO e SO₂ das legislações vigentes. No entanto, é necessário analisar melhor o impacto do lodo adicionado ao cavaco na tendência de incrustação e escória, e avaliar as origens dos metais pesados presentes no processo industrial ou químicos utilizados na estação de tratamento de efluentes, visto que esses parâmetros são requisitos essenciais para utilização da queima de resíduos em caldeiras.

8 TRABALHOS FUTUROS

Com execução desse trabalho, são apresentados a seguir algumas sugestões de trabalhos futuros que não foram contemplados no escopo dessa dissertação:

- Verificar a influência da concentração de metais pesados na formação de incrustações e escória;
- Investigar a origem dos metais pesados que apresentaram alta concentração ao limite estabelecido pela SEMA N°42 (SEMA, 2014), para enquadrar o efluente dentro dos limites permitidos para queima de resíduo em caldeira;
- Monitorar nos testes realizados em campo a verdadeira relação de ar primário e secundário;
- Quantificar as perdas por purgas e radiação e convecção da caldeira;
- Realizar análise com a inclusão de corpos de prova do refratário que é constituído o interior da fornalha para avaliar a deposição de material com a evolução dos testes realizados em campo e avaliar as incrustações e escórias.

9 BIBLIOGRAFIA

ACHARYA, B.; DUTTA, A.; MINARET, J.. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S.L.], v. 12, p. 26-37, dez. 2015.

ALMEIDA, T. E. G.. **Energia termossolar como alternativa na geração de vapor e água quente no setor agroindustrial**. 2018. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington: American Water Works Association, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D1102 – 84**: Standard Test Method for Ash in Wood, 1984.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D1755 – 01**: Standard Test Method for Ash in Biomass, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3176-15**: Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4239-18**: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4327-17**: Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5373-16**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5865 – 19**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E871 – 82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 1982a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E872 – 82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1982b.

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS (ASME). **ASME PTC 4**: Fired Steam Generators, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA PISCICULTURA (PEIXE BR). **Anuário 2021**: Peixe BR da Piscicultura. 2022. Disponível em: <https://www.peixebr.com.br/anuario-2021/>. Acesso em: 15 jan. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14929**: Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). **Relatório anual 2020**. 2020. Disponível em: https://abpa-br.org/wp-content/uploads/2020/05/abpa_relatorio_anual_2020_portugues_web.pdf. Acesso em: 30 jul. 2020.

AULER, A. G.; SÁ, M. V. M. de; EICHLER, P.; MATTIA, J. L. de; SILVA, G.; SOUZA, G. de; SANTOS, F. A. Preliminary study for the suitability of eucalyptus chips and coal for combustion in a fluidized bed reactor. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [S.L.], v. 40, p. 1-10, 30 dez. 2020

BAGATINI, M. C.; GHIGGI, M. L. F.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; CRUZ, R.; DEFENDI, G.. Estudo da fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 52-58, 2007.

BARROSO, J.; BARRERAS, F.; AMAVEDA, H.; LOZANO, A.. On the optimization of boiler efficiency using bagasse as fuel☆. **Fuel**, [S.L.], v. 82, n. 12, p. 1451-1463, ago. 2003.

BAXTER, L. L.; MILES, T. R.; MILES, T. R.; JENKINS, B. M.; MILNE, T.; DAYTON, D.; BRYERS, R. W.; ODEN, L. L.. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 54, n. 1-3, p. 47-78, mar. 1998.

BAXTER, L. L.; MILES, T.R.; JENKINS, B. M.; DAYTON, D.C.; MILNE, T. A.; ODEN, L.L. **Alkali deposits found in biomass power plants**: The Behavior of Inorganic Material in Biomass - Fired Power Boilers - Field and Laboratory Experiences. 1. ed. United States: NREL Rep., 1995, pp. 1 – 122.

BAXTER, La. L.. Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. **Biomass And Bioenergy**, [S. L.], v. 4, n. 2, p. 85-102, 1993.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. 2.ed. rev. ampl. Florianópolis: Ed. da UFSC, 1995.

BLAUWENS, J.; SMETS, B.; PEETERS, J.. Mechanism of 'Prompt' No Formation in Hydrocarbon Flames. **Symposium (International) on Combustion**, [S. L.], v. 16, n. 1, p. 1055–64, jan.1977.

BOUMANCHAR, I.; CHHITI, Y.; ALAOUI, F. E. M'H.; OUINANI, A. El; SAHIBED-DINE, A.; BENTISS, F.; JAMA, C.; BENSITEL, M. Effect of materials mixture on the higher heating value: case of biomass, biochar and municipal solid waste. **Waste Management**, [S.L.], v. 61, p. 78-86, mar. 2017.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal – DIPOA. **Conforme Portaria Nº 210**. Brasília: [S.N.], 10 nov. 1998.

BRITISH STANDARD EUROPEAN NORM (BS EN). **BS EN 14582**: Characterization of Waste – Halogen and Sulfur Content – Oxygen Combustion in Closed System and Determination Method, 2016.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos Avançados**, [S.L.], v. 21, n. 59, p.185-193, abr. 2007.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. **IPEF**, [S.L.], n. 16, p. 63-70, 1978.

BRYERS, R. W.. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress In Energy and Combustion Science**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 29-120, jan. 1996.

CAILLAT, S.; VAKKILAINEN, E. Large-scale biomass combustion plants: an overview. In: CAILLAT, S.; VAKKILAINEN, E.. **Biomass Combustion Science, Technology and Engineering**. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013. Cap. 9. p. 189-224.

CARVALHO, J. A.; LACAVA, P. T.. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: UNESP, 2003.

CHEN, C.; BI, Y.; HUANG, Y. HUANG, H.. Review on slagging evaluation methods of biomass fuel combustion. **Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. L.], v. 155, p. 105082, maio 2021.

CLARKE, L. B.. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. **Fuel**, [S.L.], v. 72, n. 6, p. 731-736, jun. 1993.

CLERY, D. S.; MASON, P. E.; RAYNER, C. M.; JONES, J. M.. The effects of an additive on the release of potassium in biomass combustion. **Fuel**, [S.L.], v. 214, p. 647-655, fev. 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Abate de bovinos e suínos**. 2008. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wpcontent/uploads/sites/20/2013/11/abate.pdf> f. Acesso em: 30 jul. 2020.

CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL (CNA). **PIB do agronegócio tem crescimento recorde de 24,31% em 2020**. 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/noticias/pib-do-agronegocio-tem-crescimento-recorde-de-24-31-em-2020>. Acesso em: 15 jan. 2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 316, de 29 de outubro de 2002**. Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CORTES-RODRÍGUEZ, E. F.; NEBRA, S. A.; SOSA-ARNAO, J. H.. Experimental efficiency analysis of sugarcane bagasse boilers based on the first law of thermodynamics. **Journal Of The Brazilian Society Of Mechanical Sciences And Engineering**, [S.L.], v. 39, n. 3, p. 1033-1044, 4 jul. 2016.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, [S.I.], v. 27, n. 3, p. 387-392, jun. 2004.

DAYTON, D. C.; JENKINS, B. M.; TURN, S. Q.; BAKKER, R. R.; WILLIAMS, R. B.; BELLE-LOUDRY, D.; HILL, L. M.. Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 860-870, 28 abr. 1999.

DEMIRBAŞ, A.; DEMIRBAŞ, A. H. Estimating the Calorific Values of Lignocellulosic Fuels. **Energy Exploration & Exploitation**, [S.I.], v. 22, n. 2, p. 135-143, abr. 2004.

EDWARD, K.. Air pollution. In: PEIRCE, J. J.; WEINER, R. F.; VESILIND, P. A.. **Environmental pollution and control**. Woburn: Copyright, 1998. Cap. 18. p. 245-269.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Uso da Biomassa para a Geração de Energia**. 2016. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155329/1/Doc-211.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Anuário estatístico de energia elétrica 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/EPEFactSheetAnuario2021.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2022.

FAGNANI, K. C.. **Comparação do potencial energético do lodo gerado no tratamento físico-químico de efluentes provenientes do abate de aves utilizando diferentes coagulantes**. 2017. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Tecnologia em Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.

FAGNANI, K. C.; ALVES, H. J.; CASTRO, L. E. N. de; KUNH, S. S.; COLPINI, L. M. S. An alternative for the energetic exploitation of sludge generated in the physico-chemical effluent treatment from poultry slaughter and processing in Brazilian industries. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 102996, abr. 2019.

FERREIRA, A.; KUNH, S. S.; CREMONEZ, P. A.; DIETER, J.; TELEKEN, J. G.; SAMPAIO, S. C.; KUNH, P. D. Brazilian poultry activity waste: destinations and energetic potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 81, p. 3081-3089, jan. 2018.

FLORIANI, S. L.. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala piloto**. 2007. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FLORIANI, S. L.; VIRMOND, E.; LUIZ, D. B.; ALTHOFF, C. A.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. Potential of Industrial Solid Wastes as Energy Sources and Gaseous Emissions Evaluation in a Pilot Scale Burner (ES2008-54355). **Journal Of Energy Resources Technology**, [S.L.], v. 132, n. 1, p. 1-7, 1 mar. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Wood Energy**. 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/forestry/energy/en/>. Acesso em: 27 jul. 2020.

FRANDSEN, F.. **Empirical prediction of ash deposition propensities in coal-fired utilities**. [S.L.]: [S.N.], 1997.

FRITZ, A.; PITCHON, V.. The current state of research on automotive lean NOx catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 1-25, set. 1997.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. **Atmospheric Environment**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 23-36, jan. 2009.

GARCIA-MARAVAR, A.; MATA-SANCHEZ, J.; CARPIO, M.; PEREZ-JIMENEZ, J. A.. Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. **Journal Of The Energy Institute**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 214-228, abr. 2017.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A.. **Combustion**. San Diego: Copyright, 2008.

GUERRERO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M.. Protein recovery during the overall treatment of wastewaters from fish-meal factories. **Bioresource Technology**, Valparaíso, p. 221-229, set. 1997.

HO, T.C.; CHU, H. W.; HOPPER, J. R.. Metal volatilization and separation during incineration. **Waste Management**, [S. L.], v. 13, p. 455-466, 1993.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X.. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, [S.L.], v. 29, n. 6, p. 1793-1797, jun. 2009.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Air Pollution and Cancer**. Lyon: [S.N.], p. 161, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Annual Report 2015**. 2015. Disponível em: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2016/03/IEA-Bioenergy-Annual-Report-2015.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2020.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) - ENERGY TECHNOLOGY SYSTEMS ANALYSIS PROGRAMME (ETSAP); INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY

(IRENA). **Biomass for Heat and Power**. 2015. Disponível em: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/IRENAETSAP_Tech_Brief_E05_Biomass-for-Heat-and-Power.pdf. Acesso em: 22 jul. 2020.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Bioenergy project development & biomass supply**. 2007. Disponível em: <http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Good-Practice-Guideines-Bioenergy-Project-Development-and-Biomass-Supply.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2020.

JAGUSTYN, B.; KMIEĆ, M.; SMĘDOWSKI, Ł.; SAJDAK, M.. The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards. **Journal Of The Energy Institute**, [S.L.], v. 90, n. 5, p. 704-714, out. 2017.

JENKINS, B.M; BAXTER, L.L; MILES, T.R; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 54, n. 1-3, p. 17-46, mar. 1998.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; QIAN, E. W.; SUTRISNA, I. P.; KABE, Y.. **Coal and Coal-Related Compounds**: structures, reactivity and catalytic reactions. 150. ed. Tokyo: Kodansha, 2004. 300 p.

KAMAL, A.; ALI, U.; RAMAY, M. I.; YOUNIS, S.M.Z.; SUMBAL, S.; MALIK, R. N.; RASHID, A. Principle component analysis of flue gas exhaust and health risk estimates for the population around a functional incinerator in the vicinity of Rawalpindi Pakistan. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. L.], v. 10, p. S2302-S2306, maio. 2017.

KARUNANITHY, C; WANG, Y.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; PUGALENDHI, S.. Physiochemical Characterization of Briquettes Made from Different Feedstocks. **Biotechnology Research International**, Coimbatore, p. 1-12, abr. 2012.

KAYGUSUZ, K.; TÜRKER, M.F.. Biomass energy potential in Turkey. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 661-678, ago. 2002.

KRARTI, M. **Optimal Design and Retrofit of Energy Efficient Buildings, Communities, and Urban Centers**. Boulder: Copyright, 2018. p.492.

L.BAXTER, L.; MILES, T. R.; MILES, Jr. T. R.; JENKINS, M. B.; MILNE, T.; DAYTOND.; BRYERS, R. W.; ODEN, L.L.. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. **Fuel Processing Technology**, [S. L.], v. 54, n. 1-3, p. 47-78, mar. 1998.

LACHMAN, J.; BALÁS, M.; LISÝ, M.; LISÁ, H.; MILCAK, P.; EIBI, P.. An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels. **Fuel Processing Technology**, [S. L.], v. 217, p. 106804, jun. 2021.

LAMS, J.-L.; VUONG, H.; JACOBS, P. On-Line Heat Balance for Power Plants. **IFAC Proceedings Volumes**, [S.L.], v. 33, n. 5, p. 377-382, abr. 2000.

LIDE, D. R.; BRUNO, T. J.. **CRC handbook of chemistry and physics**: a ready-reference book of chemical and physical data: 2014 - 2015. 95. ed. Boca Raton: CRC Press:, 2014.

LIU, Z.; FENG, Z.; XIANG, H.; YANG, J.; ZHANG, J.. The ash fusion characteristics of bamboo and coal co-firing process. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 146, n. 1, p. 461-468, 3 jul. 2020.

LUO, J.-Z.; SHENG, B.-X.; SHI, Q.-q.. A review on the migration and transformation of heavy metals influence by alkali/alkaline earth metals during combustion. **Journal Of Fuel Chemistry And Technology**. Tianjin, p. 1318-1327. nov. 2020.

MADANAYAKE, B. N.; GAN, S.; EASTWICK, C.; NG, H. K.. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 159, p. 287-305, maio 2017.

MANTOVAN, F. M.; TELEKEN, J. G.; OLIVEIRA, A. F.; BURIN, E. L. K.; BAZZO, E.; WELTER, R.; ZAPALAI, C. G.. Effects of corrosion incidence on a biomass steam generator unit: a case study. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA (COBEM), 2021.

MARAVAR, A. G.; MATA-SANCHEZ, Jesus; CARPIO, Manuel; PEREZ-JIMENEZ, Jose A.. Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. **Journal Of The Energy Institute**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 214-228, abr. 2017.

MARAVAR, A. G.; SANCHEZ, J. M.; CAPIO, M.; JIMENEZ.. Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. **Journal Of The Energy Institute**, [S. L.], v. 90, p. 214-228, 2017.

MASIÁ, A. A. T.; BUHRE, B. J. P.; GUPTA, R. P.; WALL, T. F.. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, [S. L.], v. 88, p. 1071-1081, dez. 2007.

MCKENDRY, P.. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, [S. L.], v. 83, n. 1, p. 37-46, maio 2002.

MILES T.R.; BAXTER, L. L.; BRYERS, R. W.; JENKINS, B. M.; ODEN, L.L. **Alkali deposits found in biomass power plants** NREL Rep, (1995), pp. 1-122.

MILLER, B.. Fuel considerations and burner design for ultra-supercritical power plants. *In*: ZHANG, D.. **Ultra-Supercritical Coal Power Plants**: materials, technologies and optimisation. Sawston: Woodhead Publishing, 2013. Cap. 3. p. 57-80.

MILLER, J. A.; BOWMAN, C. T.. Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. L.], v. 15, n. 4, p. 287–338, jan. 1989.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Compromisso pela Qualidade do Ar e Saúde Ambiental**. Brasília: [S.N.], 2009.

MLONKA-MęDRALA, A.; MAGDZIARZ, A.; GAJEK, M.; NOWIŃSKA, K.; NOWAK, W.. Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour. **Fuel**, [S.L.], v. 261, p. 116421, fev. 2020.

MORAES, S.L.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARÃES, Y. B. T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT Tecnologia e Inovação**, [S.N.], v. 1, n. 4, p.58-73, abr. 2017.

MUNIR, S.. Potential slagging and fouling problems associated with biomass-coal blends in coal-fired boilers. **Journal Of The Pakistan Institute Of Chemical Engineers**. [S.L.], p. 1-11. fev. 2010.

NASCIMENTO, M.D.; BIAGGIONI, M.A.M. Avaliação energética do uso de lenha e cavaco de madeira para produção de energia em agroindústria seropédica. **Energia na Agricultura**, [S.L.], v. 25, n. 3, p.104-117, 30 set. 2010.

NATIONAL ATMOSPHERIC EMISSIONS INVENTORY (NAEI). **Overview of air pollutants**. 2016. Disponível em: <https://naei.beis.gov.uk/overview/ap-overview>. Acesso em: 20 nov. 2011.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). **Alkali deposits found in biomass power plants**: a preliminary investigation of their extent and nature. [S.L.]: Nrel, 1996.

NOGUEIRA, L. A. H.; ROCHA, C. R.; NOGUEIRA, F. J. H. **Eficiência Energética no Uso de Vapor**. Rio de Janeiro: Eletrobrás, 2005.

NOGUEIRA, L.A.H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações, Brasília: Interciência, 2000; p. 144.

NZIHOU, A.; STANMORE, B.. The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass—A brief review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 256-257, p. 56-66, jul. 2013.

OBERNBERGER, I; BRUNNER, T; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, [S.L.], v. 30, n. 11, p. 973-982, nov. 2006.

PADILHA, J.; KUREK, A. P.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Avaliação da potencialidade energética de lodos gerados no tratamento de efluentes de abatedouro e frigorífico de aves. In: CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 30, 2019, São Paulo. **Anais....** São Paulo: AESabesp, p. 1 – 17, 2019.

PATRO, B.. Efficiency studies of combination tube boilers. **Alexandria Engineering Journal**, [S.L.], v. 55, n. 1, p. 193-202, mar. 2016.

PRONOBIS, M.. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 375-383, abr. 2005.

PETERSON, M. *et al.* Estudo da incorporação de cinza proveniente da queima de lenha de eucalipto na formulação de massa de uma indústria cerâmica estrutural do sul - catarinense. **A Unifebe**, [s. /], n. 15, p. 9-14, 2016.

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

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M.. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, 2011.

RAPP, V.; KILLINGSWORTH, N.; THERKELSEN, P.; EVANS, R.. Lean- Burn Internal combustion engines. In: RANKIN, D. D.; THERKELSEN, P.. **Lean combustion: technology and control**. [S.L.]: Academic Press, Cap. 4. p. 111-146, 2016.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: [S.N.], p. 42, 2008.

ROWELL, R. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, p. 487, 2005.

SALTBERG, A.; BRELID, H.. Removal of chloride and potassium from eucalyptus through chip washing. In: 65TH Appita Annual Conference and Exhibition, 65, 2011. Rotorua. **Conference Technical Papers**. Rotorua: Appita Inc., 2011. p. 353-357.

SARKAR, D.. Fuels and Combustion. In: SARKAR, Dipak. **Thermal Power Plant: design and operation**. Jadavpur University: Elsevier, 2015. Cap. 3. p. 91-137.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, GOVERNO DO PARANÁ (SEMA). **Resolução nº 16/14**. Padrões de Emissão Atmosférica para Fontes Estacionárias, 2014.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, GOVERNO DO PARANÁ (SEMA). **Resolução nº 42/08**. Estabelece critérios para a queima de resíduos em caldeiras e dá outras providências, 2008.

SENA, R. F. de; CLAUDINO, A.; MORETTI, K.; BONFANTI, Í. C.P.; MOREIRA, R. F.P.M.; JOSÉ, H. J.. Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process—A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, [S.L.], v. 52, n. 3, p. 557-569, jan. 2008.

SIEBZEHNTE VERORDNUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES BUNDES (17°BlmSchV). **Immissionsschutzgesetzes Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen**, 2003.

SILVA, C. M. S. da; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. de F.; MAGALHÃES, M. A. de; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L.. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 82, p. 2426-2432, fev. 2018.

SIMONEIT, B.R.T; ROGGE, W.F; LANG, Q; JAFFÉ, R.. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). **Chemosphere - Global Change Science**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 107-122, jan. 2000.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 2.ed., 1993. 293p.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA (SBS). **Fatos e números florestas**. Disponível em: <http://sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

SOUZA, M. M. de; SILVA, D. A. da; ROCHADELLI, R.; SANTOS, R. C. dos. Estimativa de poder calorífico e caracterização para uso energético de resíduos da colheita e do processamento de *Pinus taeda*. **Floresta**, Curitiba, v. 42, n. 2, p. 325-334, jun. 2012.

STEENARI, B-M.; KARLSSON, L.G.; LINDQVIST, O.. Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 119-136, fev. 1999.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **DCF**, Lavras, p. 1-15, jul. 1996.

URNS, S. R.. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. McGraw-hill, 2006.

UNFRIED, L. C.; YOSHI, C. V. H.. Sustentabilidade no abate e processamento de aves. **Facesi**, [S.L.], v. 4, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Basic Information about Carbon Monoxide (CO) Outdoor Air Pollution**. 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/co-pollution/basic-information-about-carbon-monoxide-co-outdoor-air-pollution>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Method 6010D EPA: Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry**, 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Method 7000B EPA: Flame atomic absorption spectrophotometry**, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Title 40, Part 60: Code of Federal Regulation**, 2005.

VALERO, A.; CORTÉS, C.. Ash fouling in coal-fired utility boilers. Monitoring and optimization of on-load cleaning. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 189-200, jan. 1996.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D.. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. **Fuel**, [S.L.], v. 83, n. 14-15, p. 2051-2057, out. 2004.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C. G.. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, [S. L.], v. 105, p. 40-76, mar. 2013.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C. G.. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, [s. /], v. 89, n. 5, p. 913-933, maio 2010.

VIANA, L. G.; CRUZ, P.S.. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais. *In*: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 4., 2016, Cruz das Almas. **Anais...** Cruz das Almas, [S.N.], 2016.

VIRMOND E.; FLORIANI S.L.; JOSÉ H.J.; MOREIRA R.F.P.M.. Co-combustion of wood chips with the biomass obtained from the physico-chemical treatment of slaughterhouse wastewater for steam generation e a case study. *In*: THE TWENTY-THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID WASTE TECHNOLOGY AND MANAGEMENT, 23, 2008, Philadelphia. **Anais...** Philadelphia, [S.N.], 2008. p. 1177 – 1188.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R. L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; SOUZA, M. de; MOREIRA, R. F.P.M.; JOSÉ, H. J.. Organic solid waste originating from the meat processing industry as an alternative energy source. **Energy**, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 3897-3906, jun. 2011.

VISSOTO, J. P.; MAZZONETTO, A. W.; NEVES, C. R.; SÁNCHEZ, E. M.S.; SÁNCHEZ, C. G.. Caracterização de *Pinus*, *Eucaliptus*, Casca de *Eucaliptus* e Resíduos Florestais e de Destoca para fins energéticos. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 7, 2012, São Luiz. **Anais...** São Luiz, [S.N.], 2012. p. 1-10.

VU, V.A.; CLOUTIER, A.; BISSONNETTE, B.; BLANCHET, P.; DUCHESNE, J.. The Effect of Wood Ash as a Partial Cement Replacement Material for Making Wood-Cement Panels. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 17, p. 2766, 28 ago. 2019.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; OGADA, T.; SIAGI, Z.. Combustion of agricultural residues. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S. L.], v. 26, p. 1-27, fev. 2020.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z.. Combustion of agricultural residues. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 1-27, fev. 2000.

WINEGARTNER, E. C.. **Coal fouling and slagging parameters**: prepared by the asme research committee in corrosion and deposits from combustion gases. [S.L.]: [S.N.], 1974.

WORLD BIOENERGY ASSOCIATION (WBA). **Global bioenergy statistics 2019**. 2019. Disponível em: https://worldbioenergy.org/uploads/191129%20WBA%20GBS%202019_HQ.pdf. Acesso em: 25 jul. 2020.

WORLD BIOENERGY ASSOCIATION (WBA). **Global bioenergy statistics 2021**. 2021. Disponível em:

<https://www.worldbioenergy.org/uploads/211214%20WBA%20GBS%202021.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2022.

WU, Y.; BISWAS, P.. An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator. **Combustion And Flame**, [S. L.], v. 93, p. 31-40, abr. 1993.

YANG, H.-C.; SEO, Y.-C.; KIM, J.-H.; PARK, H.-H.; KANG, Y.. Vaporization characteristics of heavy metal compounds at elevated temperatures. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 232-238, out. 1994.

YAO, X. ZHAO, Z.; LI, J.; ZHANG, B.; ZHOU, H.; XU, K.. Experimental investigation of physicochemical and slagging characteristics of inorganic constituents in ash residues from gasification of different herbaceous biomass. **Energy**, [S. L.], v. 98, p. 117367, maio 2020b.

YAO, X.; ZHENG, Y.; ZHOU, H.; XU, K.; XU, Q.; LI, L.. Effects of biomass blending, ashing temperature and potassium addition on ash sintering behaviour during co-firing of pine sawdust with a Chinese anthracite. **Renewable Energy**, [S. L.], n. 03, p. 2309-2320, mar. 2020a.

YIN, C.; ROSENDAHL, L. A.; KÆR, S. K.. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress In Energy and Combustion Science**, [S.L.], v. 34, n. 6, p. 725-754, dez. 2008.

ZAJĄC, G.; BARGŁOWICZ, J. S.; SZCZEPANIK, M.. Influence of Biomass Incineration Temperature on the Content of Selected Heavy Metals in the Ash Used for Fertilizing Purposes. **Applied Sciences**, Lublin, v. 9, p. 1-16, 29 abr. 2019.

ZAJĄC, G.; BARGŁOWICZ, J. S.; GOŁEBIOWSKI, W.; SZCZEPANIK, M.. Chemical Characteristics of Biomass Ashes. **Energies**, [S. L.], v. 11, p. 1-15, 24 out. 2018.

ZAJĄC, G.rzegorz; SZYSZLAK-BARGŁOWICZ, J.oanna; SZCZEPANIK, M.ałgorzata. Influence of Biomass Incineration Temperature on the Content of Selected Heavy Metals in the Ash Used for Fertilizing Purposes. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 1790, 29 abr. 2019.

APÊNDICE 1 – DIAGNÓSTICO ENERGÉTICO

Em virtude da demanda de vapor do complexo industrial, a unidade geradora de vapor foi operada com capacidade inferior a 65 % da carga nominal nos primeiros 4 anos de funcionamento, com paradas nos finais de semana e pressão efetiva abaixo da condição de projeto. Durante esse período ocorreu a desativação do economizador na região de recuperação de calor, por conta da corrosão formada na superfície metálica no trocador de calor.

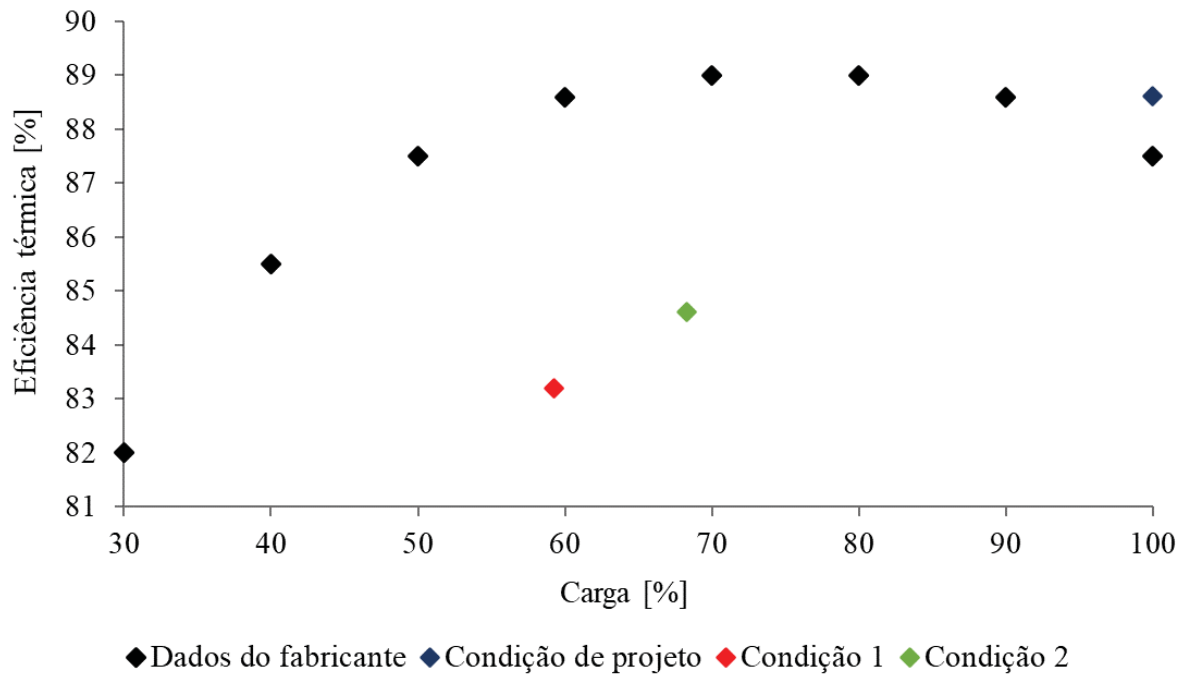
Com a execução do diagnóstico energético, foi possível identificar também uma severa corrosão no pré-aquecedor de ar que ocasionava a infiltração de ar na região de recuperação de calor. A infiltração estava contribuindo para o baixo teor de oxigênio na fornalha, uma vez que, uma parcela do ar era destinada aos gases de combustão pelo rompimento provocado pela corrosão. Além disso, a corrosão contribuiu para aumentar as perdas por gases de combustão e monóxido de carbono, como apresentado na condição de operação 1 (gerador de vapor com o economizador desativado e com infiltração de ar) na FIGURA 1.

- Condição do projeto: baseado em dados de projeto fornecidos pelo fabricante do equipamento – adotada como condição de referência.
- Condição de operação 1: equipamento operado com o economizador desativado e presença de infiltração de ar no pré-aquecedor de ar.
- Condição de operação 2: equipamento operado com economizador e pré-aquecedor de ar desativados, como forma de impedir a ocorrência de infiltração de ar até que os trocadores de calor sejam substituídos.

Na FIGURA 2 é apresentada a curva de eficiência fornecida pelo fabricante e dados da condição de operação 1 e 2 (gerador de vapor com o economizador e pré – aquecedor de ar desativados) e condição de projeto (condição de referência – 40 t.h⁻¹ e 15 bar).

Os dados apresentam uma eficiência para a condição de operação 1 e 2, de 83,52 e 84,49 %, respectivamente. A desativação do pré – aquecedor de ar e, conseqüentemente, e parada da infiltração de ar, culminou no aumento da eficiência térmica, além de redução de perdas por gases de combustão e monóxido de carbono, como mostrado na condição de operação 2 na FIGURA 1. Após a desativação do trocador de calor e estabilização dos parâmetros da caldeira, iniciou-se os testes controlados em campo.

FIGURA 2 - EFICIÊNCIA TÉRMICA DO GERADOR DE VAPOR

FONTE: Mantovan *et al.* (2021).

APÊNDICE 2 – FÓRMULAS DO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TÉRMICA

A perda de energia associada aos gases de combustão que saem da unidade (L_1) tem em conta a perda associada aos gases secos de combustão (L_{gases}) mais a perda associada à umidade presente nos gases ($L_{umidade}$), como apresentado na equação (1).

$$L_1 = L_{gases} + L_{umidade} \quad (1)$$

A perda de energia do gás seco foi calculada de acordo com equação (2) e a perda de umidade foi calculada de acordo com equação (3).

$$L_{gases} = \left(\frac{44}{12} C \Delta H_{CO_2} + \frac{64}{32} S \Delta H_{SO_2} + (0,7685 m_{ar}(1 + e) + N) \Delta H_{N_2} + e m_{ar} \Delta H_{ar} \right) m_{comb} \quad (2)$$

$$L_{umidade} = (9 H + H_2O_{\acute{a}gua} + (e + 1) m_{ar} \omega) \Delta H_{\acute{a}gua} m_{comb} \quad (3)$$

onde C é o teor de carbono no combustível [kg.kg_{comb}^{-1}], ΔH_{CO_2} entalpia do CO_2 [kJ.kg^{-1}], S é o teor de enxofre no combustível [kg.kg_{comb}^{-1}], ΔH_{SO_2} entalpia do SO_2 [kJ.kg^{-1}], m_{ar} é a massa de ar seca estequiométrica [kg.kg_{comb}^{-1}], N é o teor de nitrogênio no combustível [kg.kg_{comb}^{-1}], ΔH_{N_2} é a entalpia do N_2 [kJ.kg^{-1}], e é o excesso de ar nos gases de combustão, ΔH_{ar} é a entalpia do ar [kJ.kg^{-1}], m_{comb} é a vazão de combustível [$\text{kg}_{comb}.\text{s}^{-1}$], H é o teor de hidrogênio no combustível [kg.kg_{comb}^{-1}], $H_2O_{\acute{a}gua}$ é a umidade presente no combustível [kg.kg_{comb}^{-1}], ω é a quantidade de vapor de água presente no ar seco [$\text{kg}_{\acute{a}gua}.\text{kg}_{ar}^{-1}$] e $\Delta H_{\acute{a}gua}$ é a entalpia da água [kJ.kg^{-1}]. Todas as entalpias foram calculadas de acordo com a temperatura da chaminé e com base na mesma condição de referência [$T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1$ bar]. No caso de entalpia por umidade, o calor latente não foi considerado, uma vez que o PCI foi utilizado nos cálculos.

A perda das cinzas leves (L_2) é determinada segundo a equação (4):

$$L_2 = \Delta H_{cinzas} Fr A m_{comb} \quad (4)$$

onde ΔH_{cinzas} é a entalpia das cinzas calculada de acordo com as correlações disponíveis na norma ASME PTC 4 (ASME, 2013) [$\text{kJ.kg}_{cinzas}^{-1}$]; Fr é a proporção de cinzas de

combustível que deixam o multiciclone [$Fr = 0,3$] e A é o teor de cinzas do combustível [$\text{kg}_{\text{cinzas}}.\text{kg}_{\text{comb}}^{-1}$].

A perda de calor associada às cinzas pesadas (L_3) foi também calculada de acordo com Equação 4, utilizando $Fr = 0,7$, e assumindo a temperatura das cinzas de fundo de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, como recomendado pela norma para os casos em que a temperatura de fluxo não é aferida.

A perda L_4 relacionada ao teor de monóxido de carbono (CO) no gás de combustão foi calculada de acordo com equação (5).

$$L_4 = \frac{CO \rho V_{\text{gases}} PC_{CO} m_{\text{comb}}}{10^6} \quad (5)$$

onde CO é a concentração de monóxido de carbono no gás de combustão [ppm], ρ é a densidade de CO [$\rho = 1,25 \text{ kg.Nm}^{-3}$], V_{gases} é o volume de gás de combustão seco por unidade de massa de combustível queimado [$\text{Nm}^3.\text{kg}_{\text{comb}}^{-1}$] e PC_{CO} é o poder calorífico do CO [$PC_{CO} = 10111 \text{ kJ.kg}^{-1}$].

A perda devido à presença de carbono não queimado nas cinzas (L_7) é apresentado na equação (6).

$$L_4 = \frac{C_{\text{inc}} A}{1 - C_{\text{inc}}} PC_c m_{\text{comb}} \quad (6)$$

onde C_{inc} é o teor de carbono não queimado nas cinzas [$\text{kg}_{\text{carbono}}.\text{kg}_{\text{cinzas}}^{-1}$] e PC_c é o poder calorífico do carbono [$PC_c = 33727 \text{ kJ.kg}^{-1}$].

APÊNDICE 3 – DESVIOS PADRÃO DOS DADOS DA TABELA 11

Parâmetros/Experimentos	Unidades	0%			5%			10%			15%			20%		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Vazão de vapor	t.h ⁻¹	1,6	0,07	1,3	2,9	3,3	2,6	2,7	2,5	3,3	3,1	3,0	3,9	1,7	1,5	1,4
Pressão do vapor	bar	0,07	0,08	0,1	0,09	0,1	0,08	0,06	0,1	0,05	0,05	0,04	0,05	0,09	0,08	0,06
Carbono incombusto	%	9,3	2,1	2,3	2,8	2,6	4,9	6,7	4,6	10,3	3,4	2,2	3,2	8,1	3,4	1,4
Umidade relativa	%	10,7	1,8	13,5	16,2	16,2	18,6	11,4	5,7	22,3	20,1	3,8	16,5	9,8	3,4	14,4
Temp.* ambiente	°C	1,6	0,9	1,73	0,7	0,8	0,9	1,7	1,4	1,7	1,5	2,3	3,0	1,8	1,9	2,1
Temp. do ar primário	°C	2,4	3,2	2,5	3,2	3,7	3,5	3,6	4,2	5,1	4,2	4,3	4,1	4,8	4	3,7
Temp. dos gases de combustão	°C	40,1	27,5	31,5	30,3	28,5	32,6	22,8	22,4	27,1	27,1	37,6	34,0	46,4	46,3	41,7
Temp. da água de alimentação	°C	0,9	0,98	0,99	1,8	1,6	1,5	1,0	1,3	1,3	1,1	1,5	1,4	0,7	1,3	0,64
Umidade do cavaco	%	4,7	2,8	0,92	1,41	0,9	1,7	11,8	0,6	8,5	2,7	1,3	2,7	5,1	2,7	3,6
Umidade do lodo flotado	%				3,8	1,57	1,6	1,4	3,0	1,5	1,3	1,2	1,3	1,3	0,2	1,1
CO	ppm	56,6	110,2	64,3	11,2	11,1	4,5	4,2	18,5	12,2	3,5	7,3	2,0	5,9	3,0	4,8
NO	ppm	7,1	3,5	8,7	19,6	12,9	16,8	16,4	11,7	17,8	6,7	29,2	12,7	6,5	8,6	11,9
SO ₂	ppm	0	0	0	0	0	0	0,9	0	2,3	4,5	5,0	4,5	8,4	6,6	10,3
O ₂	%	0,6	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	1,1	0,6	0,4	0,7	0,5	1,1	0,7	0,6