

VALÉRIA ANTÔNIA JUSTINO RODRIGUES

VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE LODO BIOLÓGICO DA INDÚSTRIA DE
POLPA CELULÓSICA ATRAVÉS DA BRIQUETAGEM

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

R696v
2010

Rodrigues, Valéria Antônia Justino, 1973-
Valorização energética de lodo biológico da indústria de
polpa celulósica através da briquetagem / Valéria Antônia
Justino Rodrigues. – Viçosa, MG, 2010.
xvi, 117f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Claudio Mudado Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 103-113.

1. Briquetes (Combustível). 2. Indústria de celulose.
3. Lodo residual. 4. Resíduos industriais. 5. Combustão.
6. Madeira - Produtos. 7. Resíduos vegetais. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

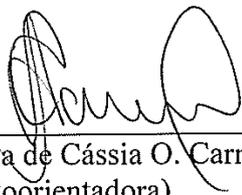
CDO adapt. CDD 634.9839813

VALÉRIA ANTÔNIA JUSTINO RODRIGUES

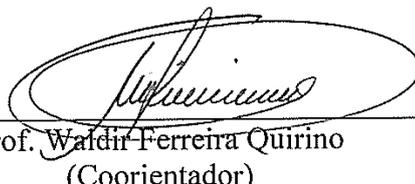
VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE LODO BIOLÓGICO DA INDÚSTRIA DE
POLPA CELULÓSICA ATRAVÉS DA BRIQUETAGEM

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de outubro de 2010.



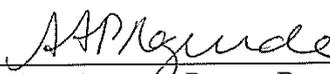
Prof.^a. Angélica de Cássia O. Carneiro
(Coorientadora)



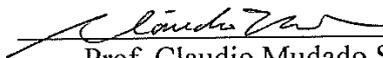
Prof. Waldir Ferreira Quirino
(Coorientador)



Prof.^a. Ann Honor Munteer



Prof.^a. Ana Augusta Passos Rezende



Prof. Claudio Mudado Silva
(Orientador)

À minha mãe,
Maria Consuelo e irmãs.
Ao meu Pai que mesmo
não estando presente,
me guiou nesta trajetória.
E a minha tia Irma pela
sua ajuda nos momentos difíceis.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado força de continuar mesmo nos dias de cansaço. À Universidade Federal de Viçosa (UFV), e ao departamento de Engenharia Florestal (DEF) pela estrutura e oportunidade de realizar o mestrado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de iniciação científica. Ao Umberto Cínque e ao Danilo da Fíbria Celulose S.A. pelo envio dos resíduos e pela concessão de bolsas de iniciação científica e de mestrado, além de recursos para o desenvolvimento do projeto e informações valiosas dos resíduos.

Em especial a professora Cassinha pelos ensinamentos e auxílio nos momentos difíceis, além de ter me concedido parte do seu tempo para a leitura, dicas e correções da dissertação mesmo com tantas viagens e obrigações de trabalho. Ao professor Cláudio Mudado por ter permitido fazer o mestrado, realizar mais esta conquista e também pelas sugestões na conclusão do trabalho. Aos professores Fernando e Sebastião pela ajuda com dados estatísticos e ensinamentos importantes para discussão dos dados. Aos professores Jorge Colodette, José Lívio e Rubens Chaves do Laboratório de Celulose e Papel pela amizade e sugestões oportunas. Aos professores Benedito e Ana Márcia pela ajuda sempre que solicitada. À professora Ana Augusta por ter disponibilizado o local para secagem dos resíduos e aos conselhos na finalização do trabalho. Aos professores Ann e Waldir Quirino por contribuir com seus conselhos em várias consultas no decorrer do trabalho e na hora da defesa.

Aos meus estagiários Leide, Gaby e Rodrigo pela competência na realização das análises laboratoriais, apoio nas decisões e pela amizade. Ao José Antônio, André e Michael pela ajuda incansável na realização das tarefas difíceis para condução do experimento. À Ritinha da pós-graduação pelo seu bom humor e competência profissional.

À minha mãe que sempre se mostrou amorosa e compreendeu às minhas ausências nos momentos de dedicação ao mestrado. Ao meu pai pela proteção mesmo não estando presente. Às minhas irmãs Xanda, Luciana e Kelly pelos momentos de descontração e apoio. Ao meu cunhado Agmar pelas caronas de

última hora para Piumhi. Ao Marcus, meu namorado, que esteve presente em vários momentos e que mesmo a distância me deu muita força e incentivo.

Aos novos amigos que tivemos a oportunidade de conhecer, em especial Adriana, Maria Tereza, Thalita, Mauro, Diego, Ismarley, Juliana, Daniela e Vanessa. Aos amigos de mestrado, doutorado e colegas de laboratório pelos momentos de desconcentração e conselhos.

Aos funcionários Sálvio (Moiado), Seu Zé, Bráulio, Aristeu, Fábio e Maninho do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira pelos ensinamentos, atenção e ajuda. Aos funcionários Cida e Fabiano do Laboratório de Propriedades Físicas da Madeira. Aos funcionários Bezerra, Machado, Márcio (Merrim), Neco, Mazinho, Gilberto e Jorge da Silvicultura e laboratório de incêndios. Aos funcionários do laboratório de Celulose e Papel: Luiz, Luciano, Jésus, Carla, Arnaldo, Cássio, Oldair, Sandra, Dora, Jú, Bittencourt, Gustavo, Maurício, Carlinhos, Cirinho, Dona Conceição e Tião pelas risadas na hora do cafezinho na cantina, pela paciência e colaboração sempre que necessário. Enfim a todos aqueles que de uma forma ou de outra fizeram parte de mais esta conquista.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1 introdução	1
2 objetivos	2
3 revisão bibliográfica	4
3.1 PROCESSO KRAFT DE POLPAÇÃO	4
3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	6
3.2.1 Resíduos de madeira.....	7
3.2.2 Lodo biológico.....	9
3.3 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	11
3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	12
3.4.1 Análise química imediata	13
3.4.2 Composição química elementar	13
3.4.3 Poder calorífico (PC).....	14
3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	15
3.4.5 Análise térmica diferencial (DTA) e Análise diferencial calorimétrica (DSC)	16
3.5 COMBUSTÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	17
3.5.1 Geração e aproveitamento das cinzas.....	18
3.5.2 Emissões atmosféricas	19
3.5.2.1 Materiais particulados e aerossóis	20
3.5.2.2 Compostos de nitrogênio	20
3.5.2.3 Compostos orgânicos voláteis	21
3.5.2.4 Compostos de enxofre	21
3.5.2.5 Compostos de carbono	22
3.5.2.6 Ozônio e oxidantes fotoquímicos	22
3.5.3 Caldeiras	23
3.6 PROCESSO DE BRIQUETAGEM.....	26
3.6.1 Mecanismo de compactação	28
3.6.1.1 Compactação por prensa de pistão	29
3.6.1.2 Compactação por extrusora de pressão cônica	30
3.6.1.3 Compactação por extrusora com molde aquecido	31
3.6.1.4 Compactação por prensa de peletização	31
3.7 FATORES QUE AFETAM A COMPACTAÇÃO	32
3.7.1 Tamanho da partícula	32
3.7.2 Teor de umidade	33
3.7.3 Densidade	34
3.7.4 Resistência à compressão	34
3.7.5 Pressão e temperatura	35
3.8 BRIQUETAGEM COM A MISTURA DE RESÍDUOS	35
3.9 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DE BRIQUETES.....	36
3.10 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E AMBIENTAL DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PARA BRIQUETAGEM	37

4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	PRIMEIRA FASE	40
4.1.1	ETAPA 1: Classificação, caracterização dos resíduos e preparo das amostras...	40
4.1.1.1	Teste de lixiviação e solubilização dos resíduos	42
4.1.1.2	Teor de umidade dos resíduos	45
4.1.1.3	Poder calorífico superior dos resíduos.....	46
4.1.1.4	Densidade básica dos resíduos	47
4.1.1.5	Composição química elementar (C, H, N, S e O) dos resíduos.....	47
4.1.1.6	Análise química imediata dos resíduos	47
4.1.1.7	Análises de halogênios orgânicos (OX) do lodo biológico	48
4.1.1.8	Composição química dos finos de madeira	48
4.1.2	ETAPA 2: Produção de briquetes.....	49
4.1.3	ETAPA 3: Determinação das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos briquetes	52
4.1.3.1	Análises visuais dos briquetes	52
4.1.3.2	Análises de perda de massa inicial no processo de briquetagem e taxa de retorno (variações das dimensões) nos briquetes	52
4.1.3.3	Umidade de equilíbrio higroscópico dos briquetes	53
4.1.3.4	Teste de resistência à compressão perpendicular dos briquetes	53
4.1.4	ETAPA 4: Avaliação do potencial energético dos briquetes	54
4.1.4.1	Análise termogravimétrica e diferencial (TGA e DTA) dos briquetes	54
4.1.4.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos briquetes.....	55
4.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	55
4.3	SEGUNDA FASE	56
4.3.1	ETAPA 5: Determinação das emissões atmosféricas.....	57
4.3.2	ETAPA 6: Quantificação e classificação das cinzas (NBR 10004/2004)	59
4.3.3	ETAPA 7: Produção dos briquetes (escala industrial) e proposta esquemática de sistema de briquetagem.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS	62
5.2	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS RESÍDUOS	63
5.3	PROPRIEDADES DOS BRIQUETES.....	66
5.3.1	Aspectos gerais e visuais dos briquetes	66
5.4	PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DOS BRIQUETES.....	71
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL.....	83
5.6	PRODUÇÃO DOS BRIQUETES EM ESCALA INDUSTRIAL.....	88
5.6.1	Propriedades químicas dos resíduos e dos briquetes	91
5.7	DETERMINAÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	93
5.8	QUANTIFICAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS CINZAS (NBR 10004/2004)	97
6	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	ANEXO 1: RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (TESTE F).....	114
	ANEXO 2: RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANÁLISE DE REGRESSÃO)	115
	ANEXO 3: RESULTADOS DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS (ECOAMB)	117

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE DIVISÃO DOS PROCESSOS PRODUTIVOS DAS INDÚSTRIAS DE POLPA CELULÓSICA.	4
FIGURA 2 – FLUXOGRAMA DE PREPARO DA MADEIRA – RECEPÇÃO DA MADEIRA - LINHA DE FIBRAS (FONTE: MOKFIENSKI, 2009).....	5
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA TÍPICO DE UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS CONVENCIONAL.	9
FIGURA 4 – RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR E ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DE UM COMBUSTÍVEL.	12
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA DIFERENTES COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS (FONTE: MARTINI, 2009).	15
FIGURA 6 – VISTA EM CORTE DE UMA CALDEIRA DE BIOMASSA À GRELHA (FONTE: BABCOCK AND WILCOX COMPANY, 2006).	24
FIGURA 7 – VELOCIDADE DE FLUIDIZAÇÃO EM CALDEIRAS À GRELHA E LEITO FLUIDIZADO (FONTE: YAMAMOTO, 2001).	26
FIGURA 8 – ETAPAS DO PROCESSO DE BRIQUETAGEM DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS.	28
FIGURA 9 – PRENSA DE PISTÃO (FONTE: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).	29
FIGURA 10 – EXTRUSORA DE PRESSÃO CÔNICA (FONTE: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).	30
FIGURA 11 – EXTRUSORA DE COM MOLDE AQUECIDO (FONTE: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).	31
FIGURA 12 – PRENSA DE PELETIZAÇÃO (FONTE: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).	32
FIGURA 13 – ESQUEMA DAS FASES DIVIDIDAS EM ETAPAS REALIZADAS NO EXPERIMENTO. .	40
FIGURA 14 – FOTOS DAS ETAPAS DE PREPARO DOS RESÍDUOS ANTES DO PROCESSO DE BRIQUETAGEM.	41
FIGURA 15 – LODO BIOLÓGICO PROVENIENTE DO SISTEMA DE LODO ATIVADO DA FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA.	42
FIGURA 16 – EXTRATOR ZHE UTILIZADO DURANTE O ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO.	43
FIGURA 17 – AGITADOR ROTATÓRIO DE FRASCOS UTILIZADO PARA ANÁLISE DE LIXIVIAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO.	44
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA DE ANÁLISES PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS (FONTE: NBR 10004/2004 ADAPTADA).....	45

FIGURA 19 – SUPORTE COM A CÁPSULA DE ANÁLISE (A) E COMPARTIMENTO DO EQUIPAMENTO PARA REALIZAÇÃO DA COMBUSTÃO DA AMOSTRA (B).	46
FIGURA 20 – ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE BRIQUETES.	50
FIGURA 21 – ALTURA DA COLUNA CILÍNDRICA DA BRIQUETADEIRA (A), DIÂMETRO DA COLUNA CILÍNDRICA DA BRIQUETADEIRA (B) E SIMULAÇÃO DA ALTURA OCUPADA PELOS RESÍDUOS (FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO) NA COLUNA CILÍNDRICA DA BRIQUETADEIRA (C).	51
FIGURA 22 – ESQUEMA DE PRODUÇÃO DOS BRIQUETES DOS RESÍDUOS UTILIZANDO UMA BRIQUETADEIRA LABORATORIAL (MASSA DE 16 GRAMAS DE RESÍDUOS → BRIQUETADEIRA LABORATORIAL → BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DOS RESÍDUOS EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE LODO).....	51
FIGURA 23 – AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA ANTES E APÓS A BRIQUETAGEM E VARIAÇÃO DE ALTURA E DIÂMETRO DOS BRIQUETES.....	53
FIGURA 24 – TESTE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PERPENDICULAR NA LATERAL DOS BRIQUETES.....	54
FIGURA 25 – DELINEAMENTO ESTATÍSTICO EM ESQUEMA FATORIAL UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA E DA PROPORÇÃO COM TRÊS REPETIÇÕES PARA CADA PARÂMETRO ANALISADO.	56
FIGURA 26 – QUEIMADOR DE BIOMASSA PARTICULADA UTILIZADO PARA COLETA DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS FORMADAS DURANTE A COMBUSTÃO DOS RESÍDUOS.....	58
FIGURA 27 – BRIQUETADEIRA INDUSTRIAL, TIPO PRENSA PISTÃO, UTILIZADA NA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.	60
FIGURA 28 – SISTEMA DE COMPRESSÃO DA BRIQUETADEIRA SEMI-INDUSTRIAL TIPO PRENSA PISTÃO UTILIZADO NA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.....	61
FIGURA 29 – FOTOS DOS BRIQUETES PRODUZIDOS APENAS COM MADEIRA NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.	66
FIGURA 30 – BRIQUETES PRODUZIDOS NA PROPORÇÃO 100 % LODO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	67
FIGURA 31 – PERDA DE MASSA NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS BRIQUETES DE FINOS DE MADEIRA MISTURADOS COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.	68
FIGURA 32 – DIÂMETRO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	69
FIGURA 33 - TEOR DE CINZAS DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	72

FIGURA 34 – PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.	73
FIGURA 35 – TEOR DE CARBONO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	74
FIGURA 36 – TEOR DE ENXOFRE DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	74
FIGURA 37 – TEOR DE HIDROGÊNIO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	75
FIGURA 38 – TEOR DE NITROGÊNIO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	75
FIGURA 39 – TEOR DE OXIGÊNIO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	76
FIGURA 40 – TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	78
FIGURA 41 – TEOR DE CARBONO FIXO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	78
FIGURA 42 – DENSIDADE APARENTE DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	79
FIGURA 43 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	80
FIGURA 44 – BRIQUETE 100 % LODO APÓS O TESTE DE COMPRESSÃO (A), BRIQUETE 100 % LODO ANTES DO TESTE DE COMPRESSÃO (B), BRIQUETE 100 % FINOS DE MADEIRA APÓS O TESTE DE COMPRESSÃO (C) E BRIQUETE 100 % FINOS DE MADEIRA ANTES DO TESTE DE COMPRESSÃO (D).....	81
FIGURA 45 – EXPANSÃO LINEAR DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.....	81
FIGURA 46 – VALORES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA E LODO BIOLÓGICO NAS TEMPERATURAS 90 E 120 °C.	82
FIGURA 47 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTA) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NA TEMPERATURA DE 90 °C.....	85
FIGURA 48 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTA) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NA TEMPERATURA DE 120 °C.....	86

FIGURA 49 – ANÁLISE DIFERENCIAL CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA (DSC) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NA TEMPERATURA DE 90 °C.....	87
FIGURA 50 – ANÁLISE DIFERENCIAL CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA (DSC) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE FINOS DE MADEIRA COM LODO BIOLÓGICO NA TEMPERATURA DE 120 °C.....	87
FIGURA 51 – SECAGEM DO LODO BIOLÓGICO (A) E A DA BIOMASSA (B) AO AR LIVRE ATÉ ATINGIR A UMIDADE RECOMENDADA PARA A BRIQUETAGEM.....	89
FIGURA 52 – RECEPÇÃO DOS FINOS DE MADEIRA EM SACOS TIPO “BIG BAG” (A) E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA APÓS A SECAGEM (AR LIVRE) PARA QUANTIFICAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CASCAS E PEDAÇOS DE MADEIRA (B).....	89
FIGURA 53 – FOTO DOS BRIQUETES NA COLUNA DE RESFRIAMENTO DA BRIQUETADEIRA E APÓS ESTA ETAPA.	90
FIGURA 54 – FOTO DOS BRIQUETES (20 % LODO) CORTADOS EM DIFERENTES TAMANHOS...	91
FIGURA 55 – PODER CALORÍFICO SUPERIOR E PERCENTUAL DE CINZAS PARA DIFERENTES RESÍDUOS E PARA OS BRIQUETES PRODUZIDOS EM ESCALA INDUSTRIAL.	92
FIGURA 56 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE DIFERENTES RESÍDUOS E DO BRIQUETE PRODUZIDO EM ESCALA INDUSTRIAL.	93
FIGURA 57 – MISTURA DOS RESÍDUOS NA PROPORÇÃO DE 80 % BIOMASSA E 20 % LODO BIOLÓGICO (A), COLETA DE GASES NO FORNO PILOTO (B) E ARMAZENAMENTO DOS GASES NAS SOLUÇÕES ESPECÍFICAS (C).	94
FIGURA 58 – RESÍDUOS COLOCADOS NA CÂMARA DE ARMAZENAMENTO DO FORNO PILOTO ANTES DA COMBUSTÃO (A) E AS CINZAS GERADAS (B).....	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS PARÂMETROS INORGÂNICOS NAS AMOSTRAS DE EXTRATO LIXIVIADO E DE EXTRATO SOLUBILIZADO DO LODO BIOLÓGICO.....	62
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS E CARACTERÍSTICAS DOS EXTRATOS E DOS RESÍDUOS DE ACORDO A NORMA NBR 10004	63
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS RESÍDUOS (VALORES MÉDIOS).....	63
TABELA 4 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE TEMPERATURA (T) DENTRO DE CADA PROPORÇÃO (P) DE LODO (0, 20, 40, 60, 80 E 100 %) PARA DIÂMETRO E COMPRIMENTO	67
TABELA 5 - RESULTADOS DE ALTURA (MÉDIA) OCUPADA PELOS RESÍDUOS NA COLUNA DE BRIQUETAGEM, ALTURA (MÉDIA) DOS BRIQUETES E A PORCENTAGEM DE COMPACTAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	71
TABELA 6 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE TEMPERATURA (T) DENTRO DE CADA PROPORÇÃO (P) DE LODO (0, 20, 40, 60, 80 E 100 %) PARA CINZAS, CARBONO, ENXOFRE, NITROGÊNIO E OXIGÊNIO.....	72
TABELA 7 – RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE TEMPERATURA (T) DENTRO DE CADA PROPORÇÃO (P) DE LODO (0, 20, 40, 60, 80 E 100 %) PARA CARBONO FIXO, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E EXPANSÃO LINEAR	77
TABELA 8 – PERDA DE MASSA (%) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS A 90 °C EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	83
TABELA 9 – PERDA DE MASSA (%) DOS BRIQUETES PRODUZIDOS A 120 °C EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	83
TABELA 10 – LIMITE MÁXIMO DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS (MG.NM ⁻³) COM REFERÊNCIA NA POTÊNCIA NOMINAL (MW) DO EQUIPAMENTO DE COMBUSTÃO E COM TIPO DE MATERIAL UTILIZADO NA COMBUSTÃO	95
TABELA 11 – EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE QUANTIFICADAS COM A COMBUSTÃO DOS RESÍDUOS NA PROPORÇÃO DE MISTURA 20 % LODO E 80 % BIOMASSA	95
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DOS PARÂMETROS INORGÂNICOS NAS AMOSTRAS DE EXTRATO LIXIVIADO, EXTRATO SOLUBILIZADO E NAS CINZAS	98
TABELA 13 – CLASSIFICAÇÃO DAS CINZAS E CARACTERÍSTICAS DOS SEUS EXTRATOS DE ACORDO COM A NORMA NBR 10004	99

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTCP: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
a.s.: Absolutamente Seco
Biodragão: Queimador de Biomassa Particulada
CETESB: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão
DEQ: Departamento de Química
DPS: Departamento de Solos
ECOAMB: Laboratório de Pesquisas Ambientais
GLP: Gás Liquefeito de Petróleo
HCl: Ácido Clorídrico
HCN: Ácido Cianídrico
KW: Kilo Watts
PVC: Cloreto de Polivilina
PSI: Libra por Polegada Quadrada
MMA: Ministério do Meio Ambiente
MM: Massa Molar
 μV : microVolts
mW: miliWatts
RPM: Revoluções por Minuto
SAEG: Sistema de Acompanhamento Estatístico Gerencial
UFLA: Universidade Federal de Lavras
UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas
UR: Umidade Relativa do Ar
USEPA: United States Environmental Protection Agency

RESUMO

RODRIGUES, Valéria Antônia Justino. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2010. **Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem.** Orientador: Claudio Mudado Silva. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Waldir Ferreira Quirino.

A indústria de polpa celulósica Kraft branqueada necessita em seus processos produtivos de alta demanda energética. Grande parte desta energia é gerada na caldeira de recuperação química e outra parte na caldeira de biomassa, com o reaproveitamento do licor negro e dos resíduos de madeira, respectivamente. No entanto, outros resíduos são gerados e descartados em aterros industriais sem o devido reaproveitamento. Dentre os resíduos, o lodo biológico tem grande potencial energético, pois é rico em material orgânico. Diante disto, o objetivo desta pesquisa foi estudar a viabilidade de reutilizar o lodo biológico juntamente com os finos de madeira como matéria prima na fabricação de briquetes para geração de energia. Os finos de madeira foram utilizados para melhorar as características do produto, pois apresentam lignina e baixo teor de cinzas, além de apresentar baixa concentração de enxofre e nitrogênio. O lodo biológico foi misturado com os finos de madeira nas proporções de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 %. Utilizou-se uma pressão de $68,9 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ para compactação dos resíduos durante cinco minutos e tempo de resfriamento de dez minutos. As temperaturas de análise (90 e 120 °C) foram determinadas de acordo com a faixa de plastificação da lignina. Os briquetes foram feitos em duas fases, sendo a primeira em uma briquetadeira em escala laboratorial e a segunda em uma briquetadeira industrial. Para entender o comportamento energético dos briquetes avaliou-se o poder calorífico superior, o teor de cinzas, a composição elementar, os materiais voláteis, o carbono fixo e as análises calorimétricas. Além destas características, estudou-se também a densidade aparente, a resistência à compressão e a umidade de equilíbrio higroscópico, que são parâmetros importantes para avaliar a estabilidade do briquete quando submetidos às condições de transporte e armazenamento. Para estudar os efeitos ambientais da combustão destes resíduos na fábrica foi avaliada a emissão de poluentes atmosféricos, assim como a periculosidade das cinzas e dos resíduos. O lodo biológico, os finos de madeira e as

cinzas foram classificados como resíduo Classe II A. O lodo biológico possui poder calorífico similar a de outros resíduos utilizados para fabricação de briquetes, entretanto alto teor de cinzas. A combinação dos finos de madeira com o lodo diminuiu o teor de cinzas, além dos teores de nitrogênio e enxofre. A combustão com 20 % lodo não apresentou emissões de poluentes em desconformidade com a legislação para as caldeiras com potência nominal acima de 70 MW. O lodo biológico melhorou a resistência à compressão, a densidade aparente e a higroscopicidade dos briquetes feitos com finos de madeira. A porcentagem de mistura ideal foi 60 % lodo para todos os parâmetros avaliados. A reutilização do lodo no processo de briquetagem mostrou-se altamente viável, pois além de reduzir os impactos ambientais decorrentes da sua disposição inadequada, apresenta uma forma de destinação com alto valor agregado ao resíduo. Após o estudo, constatou-se que o lodo biológico não deve ser considerado como um resíduo e sim como matéria prima com alto potencial para exploração no processo de combustão para geração de energia.

ABSTRACT

RODRIGUES, Valéria Antônia Justino. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, october 2010. **Energy Valuation of biological sludge the pulp industry through in the briquetting.** Adviser: Claudio Mudado Silva. Co-Advisers: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Waldir Ferreira Quirino.

The industry to bleached Kraft pulp need, in their production processes of high energy demand. Much of this energy is generated in the chemical recovery boiler and, the other part in the biomass boiler, with the reuse of black liquor and of the wood residues, respectively. However, other residues are generated and disposed of in landfills without proper reuse. Among the waste, the biological sludge has great potential energy, because it is rich in organic material. Thus, this search objective was study the feasibility of reusing the biological sludge together with fine wood as raw material in the fabrication of briquettes for energy generation. The fine wood were used to improve product features, since it has lignin and lower ash content, besides presenting low concentrations of sulfur and nitrogen. The biological sludge was mixed with fine wood in proportions of 0, 20, 40, 60, 80 and 100 %. It was used a pressure of $68.9 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ for waste compaction for five minutes and cooling time of ten minutes. The temperature analysis (90 and 120 ° C) was determined according to the range of lignin plasticization. The briquettes were made in two phases, the first, in a briquetter of the laboratory and the second phase in a industrial briquette. For to understand the energy behavior of briquettes were assessed the gross calorific value, the ash content, the elemental composition, the volatile materials, the fixed carbon and calorimetric analysis. Besides these features, were also studied apparent density, compressive strength and hygroscopic equilibrium moisture which are important parameters to evaluate the stability of the briquette when subjected to conditions of transport and storage. To study the environmental effects of combustion these wastes at the mill were evaluated the emission of air pollutants, as well as the dangerousness of the ash and of the wastes. The biological sludge, fine wood and ash were classified as residue Class II A. The biological sludge has a gross calorific value similar to other waste used for making briquettes, but high content ash. The combination of fine wood with the sludge

decreased the ash content, in addition the content nitrogen and sulfur. The combustion with sludge 20 % not presented emissions of pollutants in disconformity of the legislation for boilers with nominal power over 70 MW. The biological sludge improved the compressive strength, the apparent density and hygroscopicity of briquettes made with fine wood. The percentage of ideal mixing was with sludge 60 % for all parameters evaluated. The reuse of sludge in the briquetting process was highly feasible, because besides reducing the environmental impacts arising from their improper disposal, presents a way of disposal with high value-added to the residue. After the study, it was found that the biological sludge should not be considered as residue but as raw material with high potential for exploitation in the combustion process for power generation.

1 INTRODUÇÃO

As fábricas de polpa celulósica demandam grandes quantidades de energia em seus processos produtivos. No processo kraft, utiliza-se o licor negro proveniente da deslignificação da madeira, rico, sobretudo, em lignina, como combustível para as caldeiras de recuperação. Ademais, as cascas e os resíduos de madeira que não foram utilizados para produção da polpa celulósica servem, geralmente, como combustíveis para caldeiras de biomassa, completando a geração de vapor e energia para o processo.

A produção de polpa celulósica gera uma quantidade significativa de resíduos sólidos, principalmente o lodo primário e o lodo biológico provenientes da estação de tratamento de efluentes. O tratamento de lodos ativados é o mais comumente utilizado em fábricas de polpa celulósica em todo mundo. Neste processo a geração de lodo biológico pode atingir 20 kg de lodo por tonelada de polpa produzida (base seca). No Brasil, a maioria das fábricas utiliza este lodo para produção de composto orgânico ou, simplesmente o envia para aterros industriais. Outra alternativa para o uso dos resíduos sólidos orgânicos seria a sua utilização como fonte energética.

A produção de briquetes a partir de resíduos de madeira tem se mostrado viável em diversas indústrias florestais como forma de agregar valor a estes produtos. Através desse processo os resíduos são transformados em um produto com maior densidade energética, agregando maior valor econômico aos resíduos e minimizando os impactos ambientais gerados pela sua disposição inadequada.

A briquetagem consiste em comprimir uma massa de partículas com aplicação de pressão, o que também provoca um aumento de temperatura, com ou sem adição de ligantes, tornando-as mais densas. A qualidade dos briquetes é diretamente influenciada pelas propriedades físicas e químicas da matéria prima utilizada, como por exemplo, o poder calorífico, o tamanho das partículas e a densidade, bem como os parâmetros de produção. A escolha do resíduo para produção de briquetes é importante, pois dependendo das suas características químicas pode gerar cinzas e emissões atmosféricas, causando danos ao ambiente e à saúde humana.

Vários tipos de biomassa podem ser utilizados no processo de briquetagem, no entanto os resíduos de madeiras são os predominantes nos processos de combustão, devido a sua disponibilidade e também por apresentarem baixa densidade. Assim, o processo de briquetagem se torna estratégico dos pontos de vista energético e econômico. A compactação das partículas de madeira combinada com outros resíduos (cascas e/ou lodo biológico) é uma alternativa bastante atrativa, pois além de agregar valor aos resíduos, esses passam a produzir energia minimizando os impactos ambientais decorrentes do seu descarte em aterros.

A briquetagem dos resíduos orgânicos da indústria florestal pode contribuir para a implantação de um processo produtivo mais sustentável, pois os resíduos que antes eram dispostos em aterros industriais agora passam a ser utilizados para a geração de energia. A fabricação de briquetes apresenta como vantagem a redução do volume dos resíduos e conseqüentemente o custo de transporte e o armazenamento.

No Brasil, não é uma prática comum utilizar o lodo biológico como biomassa para queima em caldeiras de força. Os efeitos positivos e negativos da utilização do lodo para geração de energia ainda não são bem conhecidos. Na literatura também não são encontradas informações que subsidiem a adoção desta prática. No entanto, as fábricas de polpa celulósica têm buscado soluções para a destinação do lodo biológico que sejam ambiental e economicamente vantajosos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica e ambiental do uso de lodo biológico proveniente do tratamento secundário de efluentes de uma fábrica de polpa celulósica, misturado aos finos de madeira para produção de briquetes. Para tanto, foram realizadas misturas com diferentes porcentagens de lodo biológico e resíduos de madeira que serviram como matéria prima para o processo de briquetagem e avaliadas as características dos briquetes produzidos com o objetivo de obter um produto com potencial energético, valor econômico agregado e ambientalmente seguro.

Os objetivos específicos foram:

- i) Classificar os resíduos de acordo com a NBR 10004 (ABNT 2004a).
- ii) Determinar as propriedades físicas e químicas dos resíduos.
- iii) Determinar os parâmetros ideais de pressão, tempo e temperatura de briquetagem.
- iv) Produzir briquetes a partir da mistura de finos de madeira e lodo biológico em diferentes proporções em escala laboratorial.
- iv) Determinar as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos briquetes.
- v) Quantificar e qualificar as emissões atmosféricas dos principais poluentes atmosféricos formados na combustão da mistura entre a biomassa (cascas e cavacos rejeitados do processo) e o lodo biológico.
- vi) Quantificar e classificar as cinzas resultantes da combustão da mistura entre a biomassa (cascas e cavacos rejeitados do processo) e o lodo biológico de acordo com a NBR 10004 (ABNT 2004a).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo kraft de polpação

O processo kraft é o mais utilizado nas indústrias de produção de polpa celulósica e consiste na separação das fibras dos demais componentes constituintes da madeira, em particular a lignina, que atua ligando as fibras entre si dando rigidez para a madeira. Nos processos químicos Kraft, a madeira sob forma de cavacos, é tratada em vasos pressurizados, denominados digestores, com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Este processo químico visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta com alta resistência físico-mecânica (Kraft significa forte em alemão), com rendimento entre 50 a 60 % (GOMIDE, 2000).

A produção de polpa celulósica pode ser dividida em quatro partes principais: preparação de matérias-primas, deslignificação química em circuito fechado recuperando-se energia, branqueamento com circuito aberto e sistema de tratamento de águas residuárias (POLOWSKI, 2009). Estas partes se encontram em três linhas conhecidas como linha de fibras, linha de recuperação e linha de utilidades. Na Figura 1 é apresentado o esquema do processo de produção das fábricas de polpa celulósica divididas em três linhas principais.

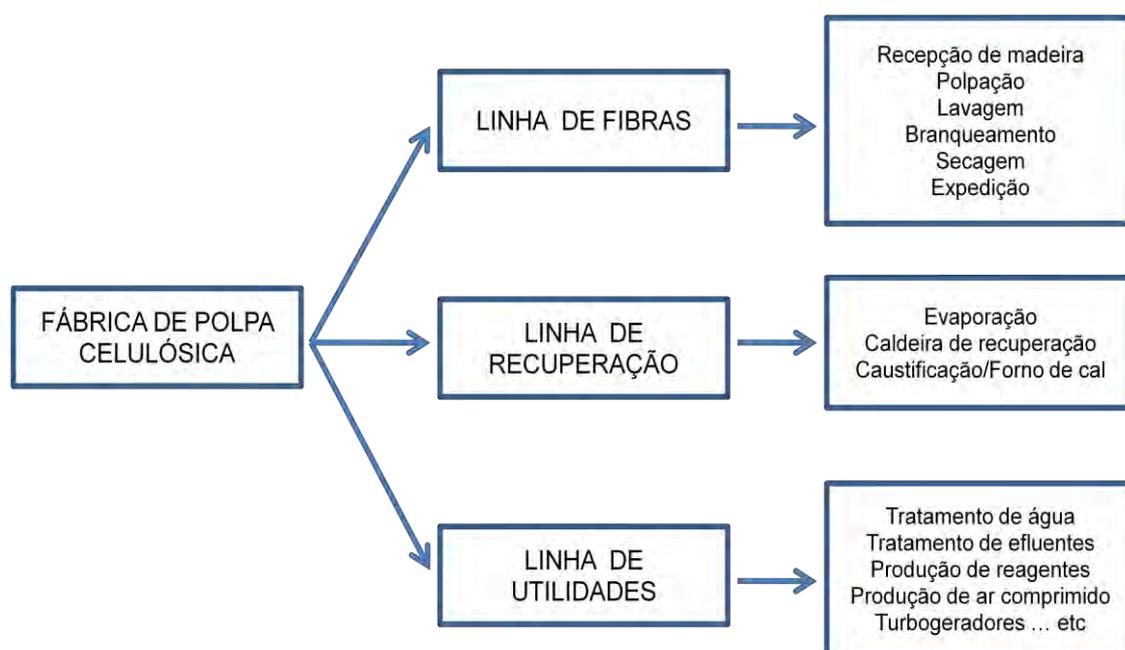


Figura 1 - Esquema de divisão dos processos produtivos das indústrias de polpa celulósica.

O objetivo das linhas de recuperação e utilidades é dar suporte à linha de fibras. A linha de recuperação fornece o licor branco para etapa de deslignificação, energia e vapor para o processo industrial através da recuperação do licor negro. A linha de utilidades fornece água tratada para o processo industrial e o tratamento dos efluentes gerados, além da queima da biomassa para geração de vapor e sua transformação em energia nos turbogeradores (POLOWSKI, 2009).

Na recepção da madeira, na linha de fibras, os cavacos produzidos são estocados em pátios na forma de pilhas e posteriormente peneirados com objetivo de separar as cascas, finos de madeira e cavacos com dimensões maiores (overs) que na maioria das vezes retornam ao picador de cavacos. Os cavacos com dimensões ideais retidos na peneira são enviados para o digestor, enquanto os cavacos não selecionados são normalmente queimados na caldeira de biomassa para produção de energia na fábrica (NETO, 2006). Na Figura 2 é apresentado o esquema de recepção, preparo da madeira, produção e separação dos cavacos, estocagem em pilhas, aceite e queima dos cavacos não selecionados na caldeira de biomassa.

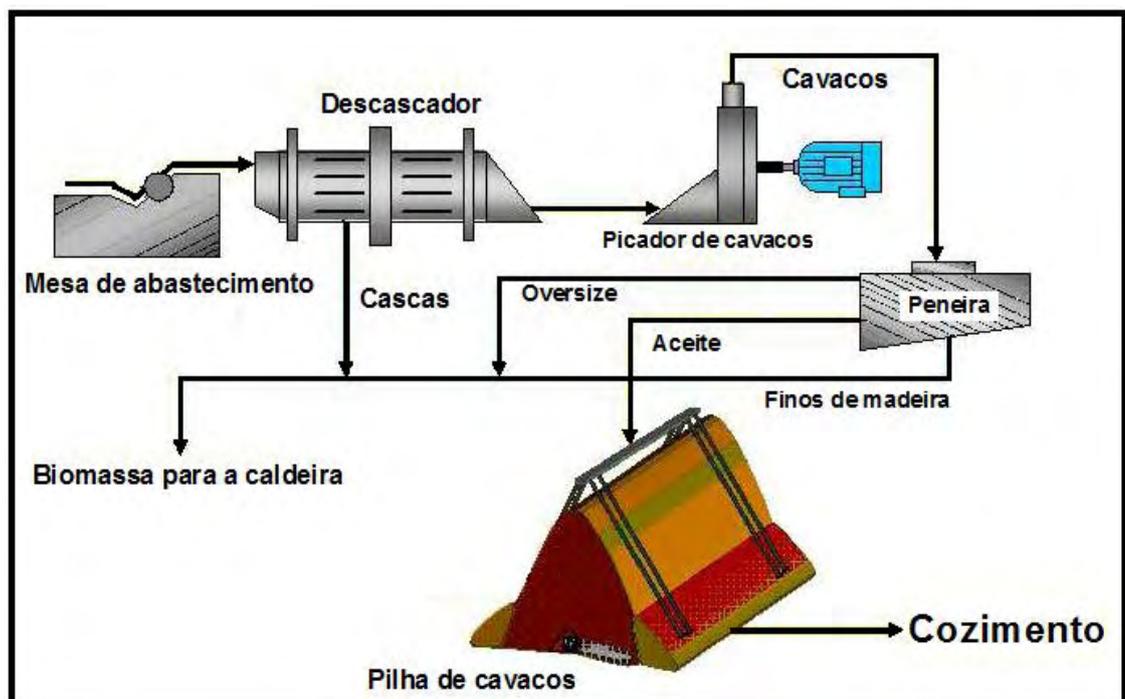


Figura 2 – Fluxograma de preparo da madeira – Recepção da madeira - Linha de fibras (Fonte: MOKFIENSKI, 2009).

Os cavacos seguem para a etapa de cozimento onde ocorre a separação das fibras e dos constituintes da madeira dentro do digestor em alta temperatura e pressão. A polpa oriunda do digestor contém fibras e licor negro impregnado com lignina, hemiceluloses e outros compostos da madeira solubilizados durante o cozimento. Após o cozimento, a polpa é peneirada para retirada de impurezas e levada para a etapa de branqueamento onde é submetida a produtos químicos e sucessivas lavagens para a retirada da lignina residual impregnada na polpa após deslignificação (POLOWSKI, 2009). O branqueamento pode ser considerado como sendo uma continuação da deslignificação iniciada no cozimento, utilizando-se para isso, o dióxido de cloro, o ozônio, o peróxido de hidrogênio e ainda, o hidróxido de sódio nos estágios de extração alcalina.

3.2 Resíduos sólidos gerados durante o processo de produção de polpa celulósica

Os resíduos gerados durante a produção de polpa celulósica Kraft são basicamente, as cascas, os cavacos rejeitados, os dregs, os grits, a lama de cal, as cinzas da caldeira de biomassa e o lodo proveniente das estações de tratamento de água e de efluentes. Muitos destes resíduos são utilizados como matéria prima de outros produtos, embora a grande quantidade gerada não seja totalmente reaproveitada, causando problemas ambientais para a fábrica em relação a seu descarte que na maioria das vezes é feita em aterros industriais. A utilização de aterros industriais muitas vezes é indesejável sob os pontos de vista ambiental, econômico e de operação. Além dos custos para a implantação, operação e monitoramento têm-se a preocupação com as possíveis contaminações ambientais ao longo do tempo, tornado-se passivos ambientais para as indústrias (GUERRA, 2007).

Amorim (2007) relata que os dregs têm o potencial de serem misturados com argilas para produção de cerâmica vermelha, através da técnica de co-processamento, melhorando as propriedades físicas e mecânicas deste produto, pois diminui a porosidade, aumenta a massa específica aparente, e conseqüente, diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica. Machado *et al.* (2003) estudaram a possibilidade de se utilizar os grits, após um tratamento térmico nas temperaturas de 200 a 600 °C como agente estabilizante do latossolo

para pavimentos de estradas florestais e obteve resultados satisfatórios. Os resíduos orgânicos podem ser reutilizados como matéria prima na compostagem e aplicados no solo como corretivo agrícola. O lodo biológico, na maioria das fábricas, tem sido descartado sem o reaproveitamento adequado. No entanto, por se tratar de material rico em matéria orgânica pode ser também utilizado para obtenção de energia.

O descascamento das toras pode ser realizado no campo ou na própria fábrica e as cascas constituem 10 a 20 % da massa da madeira. No primeiro caso a casca é importante no mecanismo de proteção e reciclagem de nutrientes para o solo e no segundo caso é utilizada na caldeira de biomassa para geração de vapor, assim como os finos de madeira e cavacos mal dimensionados. Entretanto as cascas com impurezas (areia e solo) passam a ser um problema de reutilização nas fábricas (CARDOSO, 2006).

As cinzas provenientes da queima dos resíduos orgânicos podem ser utilizadas nas florestas para repor parte dos nutrientes, desde que o teor de metais, principalmente metais pesados, seja baixo e permitam este tipo de aplicação (PIOTTO, 2003). Esse material resulta, essencialmente, da combustão da casca e dos finos de madeira na caldeira de biomassa, uma vez que as cinzas recolhidas na caldeira de recuperação e forno de cal são recirculadas no processo (MODOLO, 2006).

3.2.1 Resíduos de madeira

Os resíduos de madeira encontrados nas fábricas de polpa celulósica são as cascas, a cunha (cavacos cortados na região onde ficam os galhos), os finos de madeira, os cavacos super dimensionados que não retornaram para o picador e restos de madeira que sobraram no pátio. Com exceção das cascas, este material possui basicamente a constituição química da madeira que os originou.

A madeira é, na verdade, uma mistura complexa de polímeros naturais conhecidos como celulose, hemiceluloses, lignina e uma pequena quantidade de outras substâncias, tais como, extrativos e cinzas. Estes polímeros variam de uma espécie para outra sendo que as madeira de folhosas possuem aproximadamente 45 % de celulose, 30 % de hemiceluloses, 20 % de lignina, 3

% de extrativos e as madeira de coníferas possuem 42 % de celulose, 27 % de hemicelulose, 28 % de lignina, 3 % de extrativos (MORAIS *et al.*, 2004). O conjunto da celulose e das hemiceluloses compõem total de polissacarídeos contidos na madeira e é denominado holocelulose. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos em menores porcentagens e outras moléculas como pectinas, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas (SILVA *et al.*, 2009).

A composição das substâncias macromoleculares presentes na madeira são constituídos na maioria de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio. Suarez e Luenco (2003) mostraram em seus estudos que o valor médio da composição elementar da madeira se encontra em torno de 50,8 % de C, 6,4 % de H e 41,8 % de O para madeiras folhosas e em torno de 52,9 % de C, 6,3 % de H e 39,7 % de O para as madeiras de coníferas. A parte correspondente às cinzas é inferior a 1 % para ambas. Basicamente, as cinzas são constituídas por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo (SILVA, 2007).

A madeira também possui em sua composição moléculas de água que são responsáveis pela umidade natural, se encontram nos espaços vazios e nos lumes das células que formam os elementos anatômicos, bem como nas suas paredes, promovendo sua saturação. A água pode ser encontrada na madeira das seguintes formas: água de constituição, água de adesão e água de capilaridade. A água de constituição se encontra fixada no protoplasma das células vivas na proporção de 90 % e não é alterada pela secagem. A água de adesão ou impregnação é a que satura as paredes das células. E por último, a água de capilaridade que se encontra livre e encharca os canais lenhosos (STEIN, 2003).

A madeira quando cortada e após ser exposta ao meio ambiente começa a perder água, até atingir o ponto de saturação das fibras (30 %) que é definido como a condição na qual se eliminou toda a água livre. A partir do ponto de saturação das fibras, a evaporação ocorre com menor velocidade até alcançar a umidade de equilíbrio (UE), que é função da espécie, da temperatura e da umidade relativa do ar.

3.2.2 Lodo biológico

A maioria das fábricas de polpa celulósica utiliza processo de lodos ativados para o tratamento secundário de seus efluentes. Este processo consiste basicamente de um reator, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica e a síntese de novas células na presença de uma população diversificada de microrganismos (biomassa microbiana), a qual é formada principalmente por bactérias, protozoários e rotíferos, seguido de um decantador secundário que separa a fase líquida da fase sólida e uma linha de recirculação do lodo do decantador secundário para o reator, que tem como objetivo manter uma elevada concentração de biomassa microbiana no reator. A produção de lodo varia dependendo das condições operacionais adotadas, mas em média gira em torno 10 a 20 Kg.tsa⁻¹ (base seca). Na Figura 3 é apresentado um esquema de tratamento biológico pelo processo de lodos ativados.

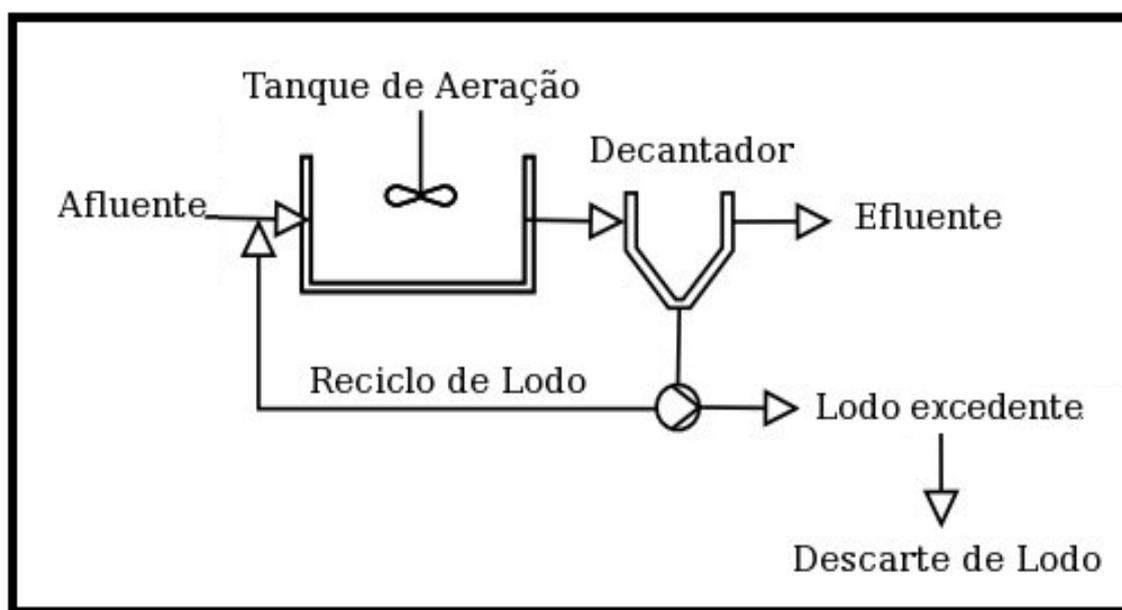


Figura 3 – Fluxograma típico de um sistema de lodos ativados convencional.

Antes de ser descartado o lodo é adensado através da centrifugação, prensas desaguadoras, filtros a vácuo ou outros tipos de equipamentos desaguadores eliminando grandes quantidades de água e alcançando uma consistência entre 20 e 35 %. Após desidratação o lodo excedente pode ser reutilizado em processos de compostagem ou ser descartado em aterros industriais (ROSSONI *et al.*, 2010).

A natureza do lodo, que consiste em células biológicas, dificulta seu adensamento e frequentemente é misturado polímeros ou até mesmo lodo

primário antes de encaminhá-lo para a etapa de desaguamento (MIELE, 2007). A composição celular (massa seca) de um microorganismo, baseada em bactérias *Escherichia coli*, constitui de 55 % de proteínas; 9,1 % de lipídios; 3,4 % lipopolisacarídeos; 2,5 % de mureína, 2,5 % de glicogênio e o restante são íons inorgânicos (1,0 %) e compostos solubilizados (2,9 %). A *Escherichia coli* é muito utilizada como referência (considerada um microorganismo modelo) devido à facilidade de cultivo e baixa exigência nutricional (MADIGAN *et al.*, 2004).

A indústria de polpa celulósica, além de gerar uma grande carga orgânica, pode conter em seus efluentes toxicidade. O uso de dióxido de cloro na etapa de branqueamento pode formar compostos organoclorados, embora a porcentagem de formação destes compostos seja bastante baixa em comparação com as fábricas que utilizavam o cloro molecular nesta etapa. Alguns organoclorados apresentam toxicidade e dependendo da sua concentração geram contaminação ambiental. Em geral, os maiores problemas estão relacionados com a ecotoxicidade, degradação natural difícil e um potencial de se bioacumular no meio ambiente (FREIRE *et al.*, 2000).

A utilização de sistemas de tratamento biológico tem como objetivo principal a remoção de matéria orgânica biodegradável, embora remova também compostos organoclorados e toxicidade dos efluentes (ROSSONI *et al.*, 2010). A remoção de AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis) no efluente ocorre basicamente por adsorção no lodo, hidrólise de moléculas grandes e biodegradação pelos microrganismos. A remoção pode ocorrer também através da volatilização e da oxidação pelo ar que independe do contato celular. O grau de eficiência para remoção destes compostos pode ficar entre 50 e 100 % dependendo da sua massa molecular. Compostos organoclorados de alto peso, que corresponde a fração de MM > 1000, apresentam maior dificuldade de degradação em comparação com compostos de baixo peso molecular com fração de MM < 1000 (BRYANT, 1992 e DAHLMAN *et al.*, 1995, *apud* GOMES, 2006).

Segundo Silva *et al.* (2008) a concentração de metais no lodo não é alta e normalmente está relacionada com as características da indústria de polpa

celulósica, visto que a madeira possui metais em sua composição. Além disto, em alguns casos restritos a presença de metais pode estar associada às corrosões localizadas em equipamentos e produtos químicos adicionados no processo, sendo estes carregados para a estação de tratamento de efluentes e retirados junto com o lodo biológico. É importante salientar que a concentração dos metais podem variar bastante de uma fábrica para outra.

3.3 Aproveitamento de resíduos lignocelulósicos

Resíduos lignocelulósicos são aqueles que apresentam a lignina e a celulose como principais constituintes (QUIRINO, 1991b). Estes resíduos geralmente apresentam baixa densidade, umidade e granulometria com tamanho e formas variadas, além de se encontrarem dispersos no ambiente dificultando o seu aproveitamento energético (SILVA, 2007).

Segundo Quirino (1991b) um resíduo lignocelulósico pode ser reciclado e reutilizado como matéria em um processo diferente daquele de origem, como, por exemplo, ser transformado em partículas para a produção de painéis. Pode ser utilizado energeticamente na produção de calor, de vapor ou de eletricidade em geradores ou termoelétricas. Outro reaproveitamento é sob a forma de combustível sólido, como o carvão vegetal que é utilizado nas indústrias siderúrgicas como termo-redutor ou como carvão ativo. O carvão pode ainda ser gaseificado, transformando-se em um combustível gasoso ou utilizado como gás de síntese.

Embora a madeira seja reconhecida pelas suas características como combustível existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como matéria prima. Virmond (2007) comenta que além dos resíduos de madeira existem outras biomassas com potencial para uso como combustível. Dentre elas citam-se resíduos agrícolas, espécies herbáceas, bagaços (fruta, cana-de-açúcar, etc.), plantas aquáticas, resíduos animais, bio-sólidos, gorduras e óleos residuais.

A madeira utilizada como biomassa combustível possui a vantagem de ser renovável, apresentar baixo teor de enxofre e cinzas, entretanto o seu poder calorífico é menor em comparação a outros combustíveis. O poder calorífico da

madeira seca encontra-se em torno de $4700 \text{ kcal.kg}^{-1}$ enquanto o óleo combustível encontra-se em torno de $9800 \text{ kcal.kg}^{-1}$ (AEAPEL, 1986).

3.4 Propriedades físicas e químicas dos resíduos lignocelulósicos

A escolha de um resíduo com potencial energético ocorre em função das propriedades químicas e térmicas relacionadas com as suas características combustíveis. Basicamente, as principais propriedades são a análise química imediata, a análise química elementar, o poder calorífico, o teor das cinzas e o comportamento térmico da biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008).

A composição química elementar constitui a base para a análise dos processos de combustão, tais como cálculo do volume de ar, gases e entalpia, além de estimar o poder calorífico do combustível. As porcentagens destes elementos apresentam relação com o conteúdo percentual de materiais voláteis, carbono fixo, cinzas e a umidade e podem ser expressos como base de trabalho. Na Figura 4 é apresentada a relação entre a composição química elementar e análise química de um combustível qualquer.

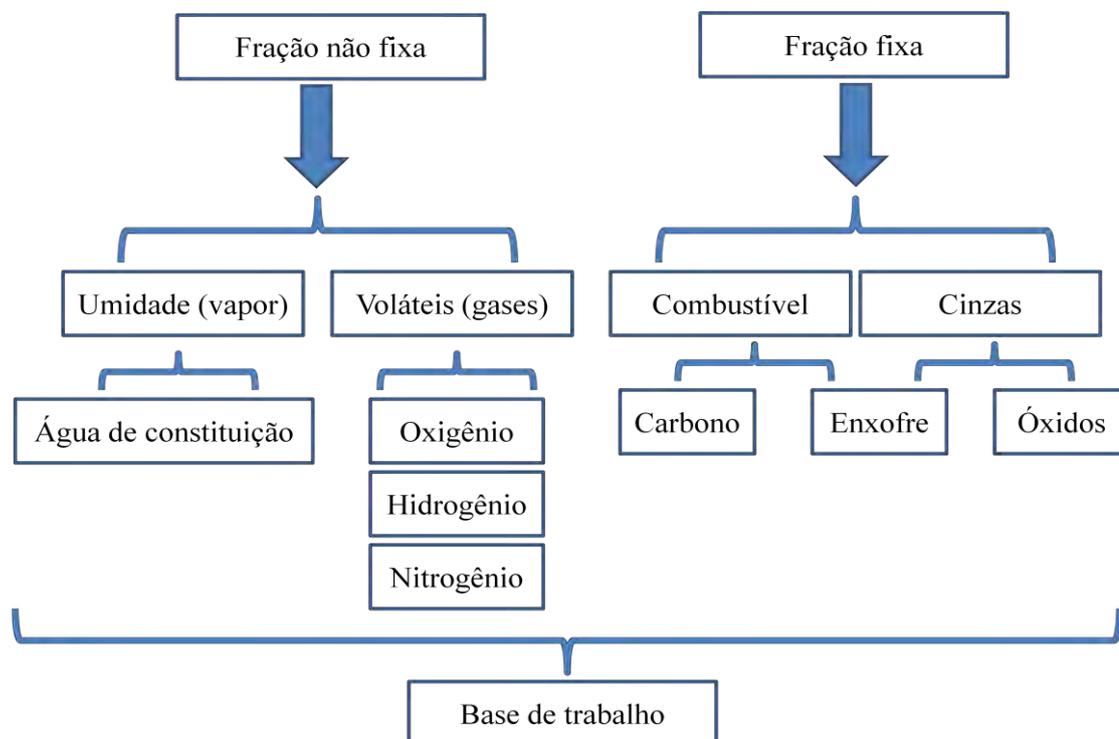


Figura 4 – Relação entre a composição química elementar e análise química imediata de um combustível.

3.4.1 Análise química imediata

A análise química imediata determina as características químicas do material como o teor de cinzas, o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo. A umidade presente no material pode resultar em ignição ruim, problemas com a liberação de materiais voláteis, além da perda de qualidade energética do combustível durante a combustão (VIRMOND, 2007).

Os materiais voláteis têm papel importante durante a ignição e as etapas de combustão da biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008). Os materiais voláteis compreendem a parte do combustível que se desprende na forma de gases quando o material é aquecido em determinadas temperaturas. Após a evaporação, os materiais voláteis agora na forma gasosa, se misturam com o oxigênio do ar ocorrendo às reações típicas da combustão. Nos combustíveis de biomassa, como a madeira, a quantidade de material volátil varia entre 76 a 86 % em base seca e são responsáveis pela maior parte da geração de calor na combustão (MORAIS *et al.*, 2004).

A madeira possui um baixo teor de carbono fixo, sendo este mais importante no processo de carbonização para fabricação de carvão. Entretanto, os materiais voláteis se queimam rapidamente e o carbono fixo se queima mais lentamente e refere-se à fração de material que se queima no estado sólido. Quirino (1991a) mostrou que o teor de carbono fixo possui um elevado índice de correlação com o poder calorífico.

As cinzas geradas na queima correspondem à porcentagem de material que não produz calor e pode afetar na contribuição energética do material. Estes materiais utilizam energia fornecida durante a queima para se manterem aquecidos (GONÇALVES *et al.*, 2009).

3.4.2 Composição química elementar

A análise da composição elementar quantifica os elementos químicos, em porcentagem, presentes nos materiais combustíveis responsáveis pelo fornecimento de energia. Dentre estes, o carbono e o hidrogênio são os principais elementos. O enxofre também libera energia durante a queima, embora seja um inconveniente devido à corrosão das caldeiras e a formação de

gases poluentes. De Sena (2005) comenta que quanto maior os teores de carbono e hidrogênio maior será a eficiência na liberação da energia durante a combustão.

Além destes elementos, também podem estar presentes o oxigênio e, dependendo da natureza do material, outros elementos como o nitrogênio. O oxigênio é encontrado na biomassa em grandes quantidades comparado a combustíveis fósseis convencionais (VIRMOND, 2007).

O nitrogênio e o oxigênio não fornecem energia e contribuem negativamente para processo de combustão. O nitrogênio compete com o carbono para formar os compostos nitrogenados oxidados diminuindo a contribuição energética do carbono (BORGES *et al.*, 2008).

3.4.3 Poder calorífico (PC)

O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível por unidade de massa que é liberada na câmara de combustão através de uma reação química. O poder calorífico (PC) é dividido em poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico superior (PCS), sendo que a diferença entre os dois consiste na quantidade de energia requerida para evaporar a água contida nos gases de exaustão (PERES, 2006). O poder calorífico inferior não considera o calor latente de condensação da água dos produtos da combustão (CORTEZ *et al.*, 2008).

O poder calorífico pode ser afetado por diversas características do material, como o teor de cinzas, a umidade, a composição elementar, a constituição química molecular entre outras.

O teor de umidade contribui negativamente para o poder calorífico. Valores de umidade acima de 65 %, limite autotérmico para a maioria das biomassas combustíveis, gera energia insuficiente durante combustão para satisfazer a evaporação da água e a produção de energia na forma de calor. A evaporação da água é fortemente endotérmica enquanto a reação de combustão é predominantemente exotérmica (VIRMOND, 2007).

A presença de carbono e hidrogênio contribui positivamente para o poder calorífico e o conteúdo de oxigênio negativamente, entretanto o conteúdo de

hidrogênio também pode influenciar negativamente os resultados devido à formação de água (OBERNBERGER *et al.*, 2006).

Na Figura 5 é mostrado o diagrama de Van Krevelen que pode ser utilizado para comparar a estrutura química em relação à influência das razões O:C e H:C sobre o poder calorífico.

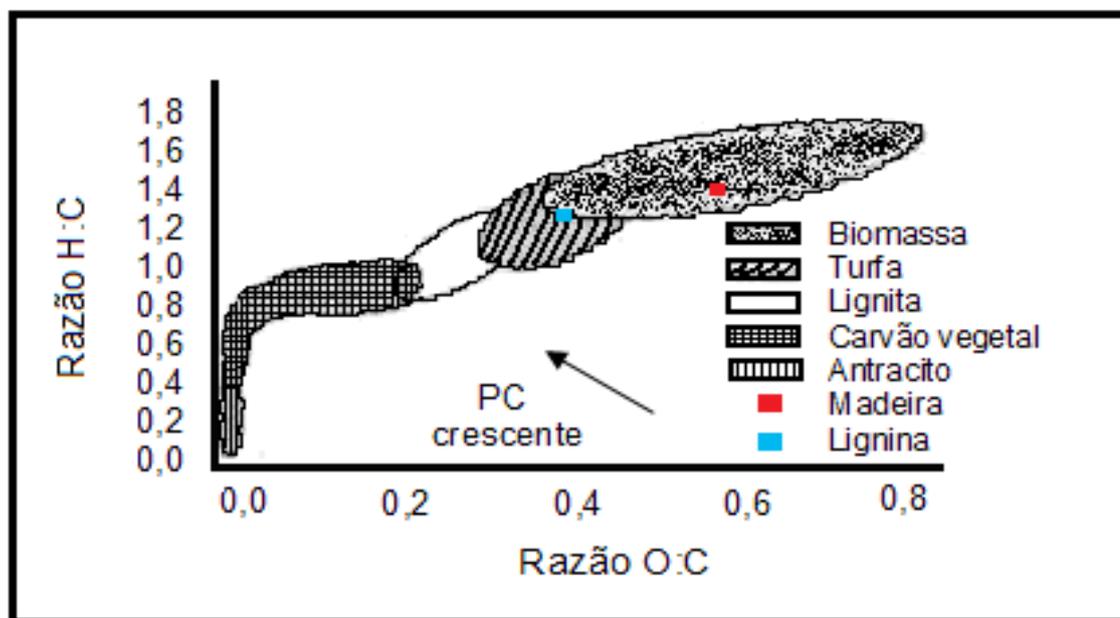


Figura 5 – Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos (Fonte: MARTINI, 2009).

O diagrama de Van Krevelen mostra no eixo das ordenadas a razão molar H:C e na abscissas a razão molar O:C. Segundo o diagrama, quanto menor a razão molar O:C, melhores são as propriedades do combustível. A comparação de biomassas com os combustíveis sólidos mostra claramente que o valor energético é devido à quantidade de energia contida nas ligações C-O e C-H em relação às ligações C-C (MCKENDRY, 2002).

3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite o registro constante da perda de massa de uma amostra submetida a uma variação de temperatura. Com base nessa técnica é possível interpretar como é o comportamento da amostra durante a sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre quais faixas de temperatura a decomposição é mais pronunciada (SANTOS, 2010).

A perda de massa do material durante a sua conversão térmica pode ser realizada na presença de ar atmosférico ou em atmosfera controlada que utiliza como comburente oxigênio ou ar (atmosfera oxidante) ou nitrogênio (atmosfera inerte). O perfil termogravimétrico contribui para desenvolver as condições ótimas de operação e o melhor entendimento do processo de conversão térmica de uma determinada amostra (FOLGUERAS *et al.*, 2003). A termogravimetria é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias.

3.4.5 Análise térmica diferencial (DTA) e Análise diferencial calorimétrica (DSC)

A análise térmica diferencial – DTA é uma técnica na qual uma amostra e uma referência são submetidas à uma variação de temperatura controlada e programada. A diferença de energia necessária para variar a temperatura da amostra em relação ao material de referência é medida através de um termopar. A referência pode ser alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia (SANTOS, 2010).

A calorimetria diferencial é uma técnica procedente do DTA, na qual é medida a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura. O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nos processos. As curvas de DSC apresentam forma semelhante às descritas para a DTA, entretanto quando ocorre um processo de absorção de calor surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à da referência). Já num processo em que ocorre liberação de calor, exotérmico, o pico é negativo, e menos energia deve ser liberada para o aquecedor da amostra em relação ao da referência. Isto torna necessário indicar o sentido dos processos no gráfico (BERNAL *et al.*, 2002). O DSC possui a finalidade de medir a variação de entalpia em diferentes regimes de reação. A entalpia é uma função de estado termodinâmica que à pressão constante, as variações de energia na forma de calor correspondem à variação de entalpia (ΔH). Quando o sistema libera energia (diminuição de entalpia) o processo é chamado exotérmico e,

quando o sistema absorve energia (aumento da entalpia) o processo é chamado endotérmico.

O termo “diferencial” é usado uma vez que a temperatura da amostra é medida em função de um material de referência termicamente estável ao fluxo de calor. Esta curva consiste em um gráfico do fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência em função da temperatura. Qualquer mudança física ou química que ocorra com a amostra e que envolva a liberação ou absorção de calor causará uma diferença de temperatura temporária da amostra em relação à referência, originando um sinal que representa um evento exotérmico ou endotérmico (PEREIRA, 2008).

3.5 Combustão de materiais lignocelulósicos

A combustão consiste em uma reação química tipicamente exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, que libera energia na forma de calor em uma determinada temperatura (ignição). A combustão completa produz vapor d'água e gás carbônico (CO_2) juntamente com calor e cinzas não combustíveis. Quando a combustão é incompleta ocorre à formação de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e outros gases.

A fonte de oxigênio utilizada nos processos de combustão é normalmente o ar atmosférico, cuja composição percentual é formada por 21 % de oxigênio e 79 % de nitrogênio, além de outros gases em concentrações menores. Durante a combustão pode ocorrer à formação de nitrogênio molecular (N_2) que aumenta a quantidade deste composto no ar atmosférico. Embora a redução da concentração deste gás tenha pouco efeito em ambientes com excesso de oxigênio. O nitrogênio molecular é também precursor de compostos de nitrogênio oxidados conhecidos como óxidos de azoto (NO_x), que causam poluição atmosférica (CARVALHO e McQUAY, 2007). O oxigênio presente no material não contribui para o processo de combustão, pois se encontra ligado ao carbono ou hidrogênio e não na sua forma molecular que é um composto oxidante.

A combustão processa em três etapas que ocorrem simultaneamente, a primeira é a evaporação da umidade, a segunda é a pirolise do material e a queima dos compostos voláteis e a terceira é a queima do carbono fixo (MACEDO, 2006). Ressalta que na primeira fase da combustão ocorre a evaporação e eliminação da água (fase endotérmica da combustão). A segunda fase se inicia quando se atinge a temperatura mínima para o desprendimento dos gases. Nesta temperatura ocorre a formação de chamas. Quando a temperatura atinge o ponto de ignição, os gases se inflamam pelo simples contato com oxigênio do ar. A terceira fase é a queima do carbono fixo na forma de brasa incandescente e finalmente com a combustão do combustível, sobra às cinzas.

As cinzas são recolhidas nos equipamentos de controle de emissões atmosféricas, tais como multiclones, filtros ou precipitadores eletrostáticos presente nas caldeiras. As fábricas mais antigas operavam com caldeiras de biomassa tipo fornalha com grelha. Além destas caldeiras, existem outras mais modernas que são as caldeiras de combustão direta com carvão pulverizado e leito fluidizado. Estas últimas podem ser de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante. Além das cinzas, o processo de combustão gera emissões atmosféricas e dependendo da natureza dos combustíveis os gases podem ser poluentes e causar danos ambientais como a chuva ácida.

3.5.1 Geração e aproveitamento das cinzas

O teor de cinzas gerado durante a combustão de materiais lignocelulósicos pode variar bastante e depende da composição química do material. A madeira geralmente apresenta menos que 1% em peso, sendo que na casca o teor é maior (ALMEIDA, *et al.*, 2010). Algumas impurezas devido à presença e contato com o solo podem aumentar também o teor de cinzas presente na madeira.

As cinzas geradas podem ser aproveitadas como corretor de acidez e nutrientes dos solos de áreas onde o cultivo intenso e contínuo acarretou um desequilíbrio na fertilidade das áreas agricultáveis.

No Brasil, a maior parte dos solos apresenta acidez e a maioria das espécies cultivadas se desenvolve melhor em solos neutros, com pH entre 6,0 e

7,0. Nesta faixa de pH a atividade dos microrganismos do solo é maior, não ocorre toxidez de alumínio e manganês para as plantas e a disponibilidade dos nutrientes minerais (principalmente fósforo) é mais equilibrada. Entretanto, a aplicação de cinzas deve ser criteriosa e dependendo da concentração dos metais presentes pode ocorrer toxicidade para as plantas e causar efeitos indesejáveis no solo (MARTINS, 2001).

3.5.2 Emissões atmosféricas

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias presentes no ar que causam efeito nocivo ao meio ambiente. A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. A medição sistemática da qualidade do ar é restrita a um número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento. Os grupos de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são: materiais particulados, óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis (COV's), óxidos de enxofre, monóxido de carbono e ozônio (QUINTANILHA, 2009). Para tanto se utiliza como referência as resoluções normativas do CONAMA que estabelece os padrões de qualidade do ar (CONAMA 03, 1990a), os limites máximos de emissão de poluentes do ar para processos de combustão externa em fontes fixas (CONAMA 08, 1990b) e os limites máximos para emissão de poluentes atmosféricos em fontes fixas (CONAMA 382, 2006).

As emissões atmosféricas produzidas durante o processo de combustão podem causar poluição dependendo da sua composição química e da concentração de certos elementos no material. Basicamente, estes elementos são os compostos de enxofre, nitrogênio, carbono e cloro. A influência destas substâncias na poluição do ar está relacionada com a sua concentração no ar ou mesmo dependendo das condições climáticas da sua dissipação, ou os mecanismos de reações que podem dar origem a novos poluentes. Além disto, a região, que pode ser uma bacia aérea, uma cidade, um bairro ou qualquer outra

região delimitada, como uma área industrial pode exercer influencia e afetar a qualidade do ar.

3.5.2.1 *Materiais particulados e aerossóis*

Material particulado são partículas finas de sólidos suspensos em um gás e são separadas em função do tamanho do diâmetro. Basicamente, são separados em partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, partículas respiráveis e fumaça. Já os aerossóis referem-se tanto as partículas como ao gás na qual estão suspensas e apresentam alta mobilidade de dispersão. Estes materiais podem ser de origem natural ou antropogênica. As principais fontes de emissão de particulado para a atmosfera são os veículos automotores, os processos industriais, a queima da biomassa e a ressuspensão de poeira do solo. Estes materiais podem também ser formados na atmosfera através das reações químicas no ar com os gases emitidos principalmente em atividades de combustão. Estes gases podem ser dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e compostos voláteis (MMA, 2009).

As emissões de material particulado são também observadas em sistemas de combustão que são operados com combustíveis poucos homogeneizados e em situações de alta carga na alimentação da câmara de combustão (KAGEYAMA e KINEHARA, 1982 *apud* SIDHU *et al.*, 2001).

3.5.2.2 *Compostos de nitrogênio*

Óxidos de nitrogênio (NO_x) é o termo que designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). A formação do NO_2 tende a ocorrer na região onde há rápido resfriamento, tais como na mistura de gases quentes de combustão com entrada de ar.

Existem três tipos de óxidos de nitrogênio formados durante o processo de combustão, que são denominados de NO_x térmico, NO_x imediato e NO_x do combustível. O primeiro é resultante da oxidação direta do nitrogênio com oxigênio contido no ar, em altas temperaturas, o segundo é resultante da combinação de radicais de hidrocarbonetos, originários do combustível, com hidrocarbonetos contendo nitrogênio (HCN), que eventualmente fornecem átomos de nitrogênio para reagir com radicais de oxigênio para formar NO e o

terceiro é resultante da oxidação do nitrogênio orgânico contido no combustível (CARVALHO e LACAVA, 2003).

O NO do combustível é formado mais rapidamente que o NO térmico devido às ligações N-H e N-C serem mais fracas que as ligações triplas presentes no nitrogênio molecular que devem ser quebradas para formação do NO térmico (HILL e SMOOT, 2000).

As emissões de NO_x aumentam com o aumento da concentração de nitrogênio (N) na biomassa combustível. Além disto, outros fatores como a quantidade de ar, a temperatura, a geometria do equipamento e a tecnologia de combustão são variáveis de grande influência na formação de óxidos de nitrogênio (VAN LOO e KOPPEJAN, 2002 *apud* OBERNBERGER *et al.*, 2006).

3.5.2.3 *Compostos orgânicos voláteis*

A formação de compostos orgânicos voláteis ocorre quando a fração orgânica combustível não foi totalmente oxidada e incluem um grande número de compostos, sendo a maioria hidrocarbonetos, sulfeto de hidrogênio, mercaptanas e compostos aromáticos. Alguns compostos, como a mercaptanas e aminas, além de causar efeitos ao meio ambiente sua presença é sinônimo de incômodo olfativo, mesmo em concentrações baixas. No Brasil, apesar dos conhecidos efeitos adversos dos COV's, não existem regulamentações para o controle de emissões (SHIRMER, 2008).

3.5.2.4 *Compostos de enxofre*

A queima de combustíveis que contém enxofre (S) pode formar gases poluentes e com potencial bastante corrosivo quando estes gases entram em contato com a umidade do ar. Estes gases são os principais responsáveis pela ocorrência de chuva ácida (VIRMOND, 2007).

Durante a queima, o enxofre (S) presente no combustível reage com o oxigênio do ar e ocorre a formação de dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃), sendo o primeiro composto formado em maior quantidade em relação ao segundo. A formação do trióxido de enxofre (SO₃) ocorre no interior da chama e nas superfícies onde existem depósitos de impurezas provenientes do

material combustível. Estas impurezas atuam como catalisadores da reação de oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3). Durante a queima podem existir regiões com temperaturas mais baixas, onde a umidade livre dos gases ou do ar atmosférico reage com estes óxidos e formam ácidos que causam a corrosão das superfícies metálicas internas dos equipamentos de combustão. Estas reações dependem da quantidade de ar na combustão, da umidade do gás e da concentração de enxofre no combustível (VIRMOND, 2007).

A madeira normalmente contém baixa quantidade de enxofre ao contrário da maioria dos carvões minerais e óleos pesados. Os problemas de emissões de óxidos de enxofre podem ser esperados para porcentagens de enxofre acima de 0,2 % em massa de combustível (base seca) (OBERNBERGER *et al.*, 2006).

3.5.2.5 *Compostos de carbono*

O dióxido de carbono (CO_2) e o monóxido de carbono (CO) são formados durante a queima de combustíveis de origem orgânica e dependem da mistura ar-combustível e do excesso de ar. O monóxido de carbono é formado quando a sua conversão a dióxido de carbono (CO_2) não se completa. Esta situação ocorre com quantidade de oxigênio (O_2) baixa ao redor das moléculas de hidrocarbonetos durante a combustão, baixa temperatura de combustão ou quando o tempo de residência é curto (VIRMOND, 2007).

A fuligem é um composto de carbono (C) que não foi totalmente queimado durante a combustão. A fuligem é formada durante a queima de combustíveis com misturas insuficientes de ar e em altas temperaturas e são percebidas pela formação de fumaças escuras. Normalmente apresentam tamanho da partícula superior a 100 μm (ARBEX, 2001).

3.5.2.6 *Ozônio e oxidantes fotoquímicos*

O ozônio encontrado na faixa de ar próxima do solo é tóxico e pode causar danos à saúde e a vegetação, mas na estratosfera este gás tem uma importante função para os seres vivos de filtrar os raios ultravioletas emitidos pelo sol. Além disso, o ozônio é um indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera, que são formados pela mistura de poluentes

secundários originados pelas reações entre óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis na presença de luz solar, sendo estes últimos liberados na queima incompleta e evaporação de combustíveis voláteis (MMA, 2009).

3.5.3 Caldeiras

Caldeiras são equipamentos que utilizam a combustão para produzir energia no processo de produção. Tipicamente utilizam carvão, óleo combustível, gás natural, GLP, gases de resíduos e de processos, madeira e resíduos de madeira (USEPA, 2001).

O método mais tradicional para usar combustíveis de madeira é a combustão em caldeiras com grelha. As primeiras caldeiras foram introduzidas na década de 20, que queimavam carvão em grelha fixa. No final da década de 40, foram instaladas as caldeiras com grelhas giratórias que queimavam madeira. As caldeiras com grelhas mais modernas derivam das caldeiras de grelha rotativa, com inovações tecnológicas. A movimentação da grelha auxilia na coleta de cinzas. A operação consiste na contínua alimentação de material através de esteiras transportadoras ou roscas alimentadoras para dentro da câmara de combustão. O combustível misturado com ar é insuflado ao longo da superfície da grelha, melhorando assim a eficiência da caldeira (JÄVINEN e ALAKANGAS, 2001).

O ar é alimentado pela parte inferior da grelha com a função de resfriá-la e definir a temperatura máxima de combustão, dependendo da umidade do material. A combustão é completada pelo uso de ar colocado acima da zona de combustão. As paredes são formadas por tubos retos, por onde a água flui internamente, trocando calor com os gases provenientes da combustão, e na parede de tubos há uma saliência com intuito de quebrar a velocidade de exaustão dos gases. A fornalha trabalha com temperaturas ao redor de 980 °C, estas condições minimizam a formação de NO_x térmico e mantém a temperatura abaixo da temperatura de fusão das cinzas (ZEVENHOVEM, 2001).

Na Figura 6 é apresentado um desenho esquemático de uma caldeira de biomassa a grelha rotativa.

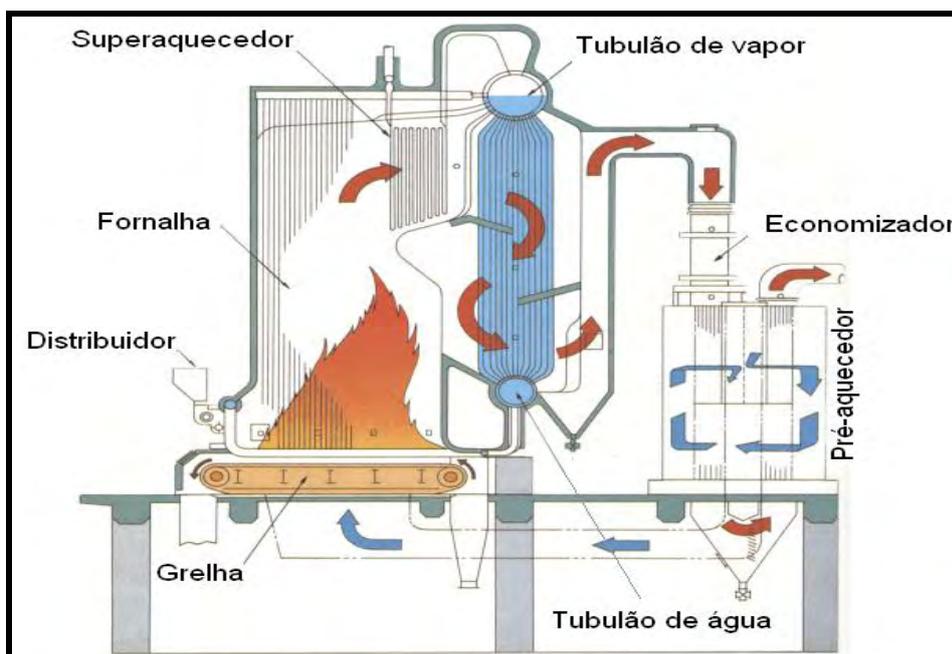


Figura 6 – Vista em corte de uma caldeira de biomassa à grelha (Fonte: BABCOCK and WILCOX COMPANY, 2006).

Atualmente, as caldeiras mais modernas são as de leito fluidizado. Esta tecnologia começou a ser utilizada no início da década de 70 e uma das razões da crescente demanda destas caldeiras, consiste na queima de diferentes tipos de combustíveis, que varia entre os combustíveis tradicionais até aqueles com baixa qualidade energética e alto teor de umidade, com alto grau de eficiência.

As caldeiras de leito fluidizado trabalham com temperaturas de combustão baixa, em torno de 800 °C, que diminui a emissão de NO_x térmico e ainda permite a injeção de calcário dentro da fornalha reduzindo a emissão de SO_x. O princípio de funcionamento da caldeira de leito fluidizado é baseado em uma camada de areia, onde o combustível é introduzido e queimado. O ar de combustão é insuflado através da camada de areia, por orifícios abertos na parte inferior da caldeira. Dependendo da velocidade do ar de combustão, a camada consegue ter diferentes comportamentos como fluido (YAMAMOTO, 2001).

As caldeiras possuem as seguintes vantagens: flexibilidade de combustíveis (queimam lodos e resíduos); alta eficiência de combustão e baixa emissões de NO_x térmico; controle de emissões de SO_x (injeção de calcário no leito junto com material) e ampla faixa de aceitação de partículas de combustíveis, não sendo necessário pulverizar o material (MACEDO, 2006).

Estas caldeiras são de dois tipos, leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante. A diferença básica entre elas é a velocidade do ar de fluidização.

- a) Caldeira de Leito Fluidizado Borbulhante:** Estas caldeiras trabalham com velocidade do ar de fluidização baixo (1 a 5 m.s^{-1}), nesta velocidade as partículas não são carregadas para cima e a combustão é gerada no leito. As dimensões do combustor (aumento da área acima do leito) diminuem a velocidade de arraste das partículas pelo gás, abaixo da velocidade de fluidização e o leito permanece em condições fluidizadas no fundo. Esta configuração mantém o balanço do leito e cria uma zona de término da combustão. O ar secundário é colocado acima da zona de queima, normalmente para completar a combustão dos voláteis. O pré-aquecimento do leito é feito usando um queimador externo de gás natural, propano ou óleo combustível. O gás na saída da chaminé é usado para ajudar na fluidização e aquecer o leito até a temperatura de ignição do combustível. Um ciclone é utilizado para retornar os finos para o leito ou remover as cinzas do sistema. As cinzas são retiradas do leito durante a queima por transportadores introduzidos no fundo.
- b) Caldeira de Leito Fluidizado Circulante:** A fluidização destas caldeiras é caracterizada por uma grande mistura entre o gás e as partículas. Isto ocorre em função da alta velocidade de arraste (5 a 7 m.s^{-1}). Maiores velocidades de arraste aumentam a mistura entre o combustível e o ar de combustão que favorece o aumento das taxas de oxidação (combustão) e as reações de eliminação do enxofre. As partículas menores de sólidos são carregadas para fora da fornalha, separadas do gás de exaustão por um ciclone instalado na caldeira e retornadas novamente para o leito, como partícula não queimada, contribuindo para a combustão completa do material. A combustão ocorre em toda a extensão da caldeira. Esta caldeira apresenta as mesmas vantagens da caldeira de leito borbulhante, entretanto é mais eficiente na combustão; apresenta baixo consumo de calcário; responde rapidamente nas mudanças de combustíveis; além de

operar numa faixa abaixo de 100 MW, enquanto a caldeira de leito fluidizado borbulhante opera numa faixa entre 100 a 500 MW (TEIR, 2002).

Na Figura 7 é apresentada a relação entre a velocidade do ar e a velocidade das partículas de caldeiras com combustão à grelha e leito fluidizado (borbulhante e circulante).

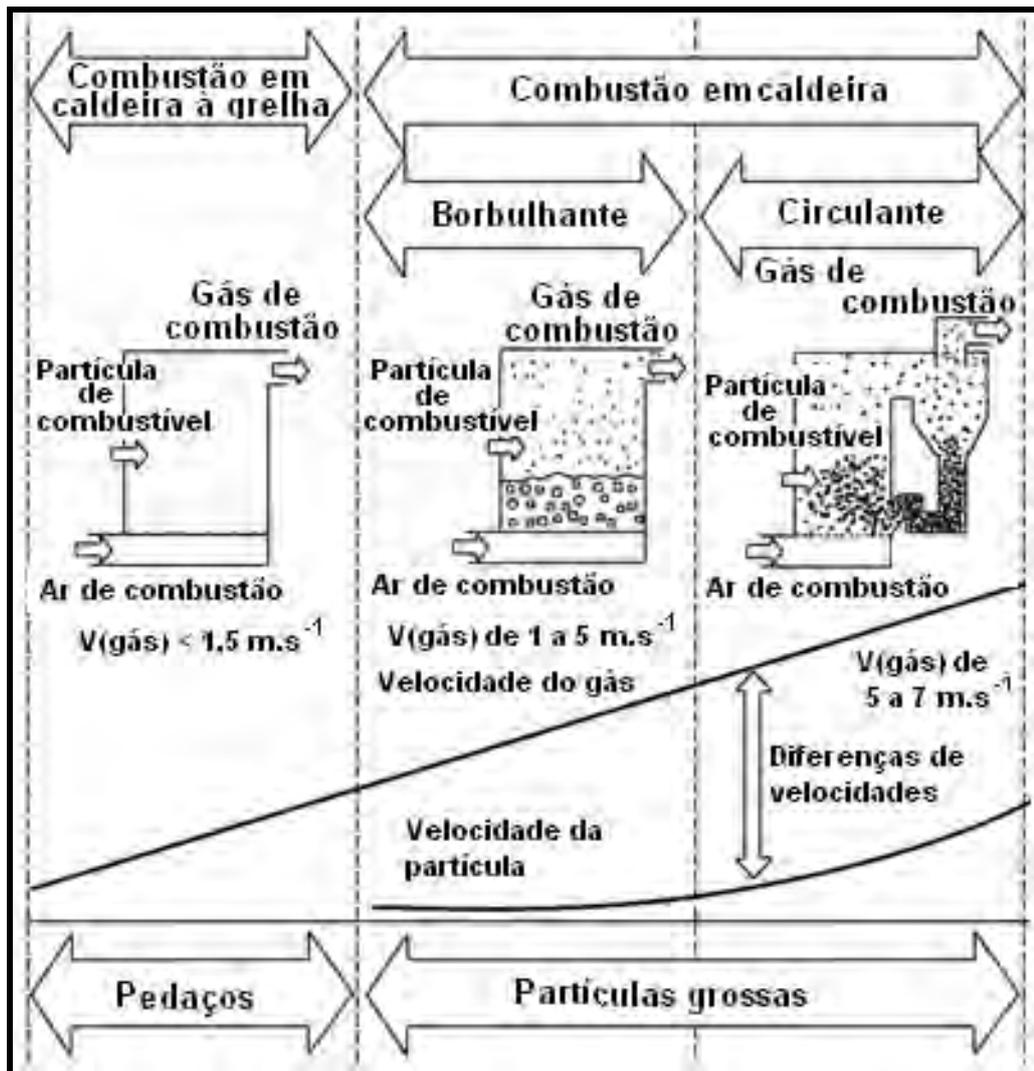


Figura 7 – Velocidade de fluidização em caldeiras à grelha e leito fluidizado (Fonte: YAMAMOTO, 2001).

3.6 Processo de briquetagem

A biomassa apresenta normalmente alta umidade, forma irregular, tamanho variado e baixa densidade. Estas características dificultam muito o seu manuseio, armazenamento e transporte, e, portanto, a sua utilização na forma original. Uma alternativa para a minimização destes problemas é a densificação da biomassa em *pellets*, briquetes ou cubos (KALIYAN e MOREY, 2009).

A briquetagem consiste na aglomeração de partículas finas por meio de pressão, com auxílio ou não de um aglutinante, permitindo a obtenção de um produto não só compactado, porém com forma, tamanho e parâmetros mecânicos adequados.

Os aglutinantes são utilizados quando o material a ser aglomerado não possui resistência à compressão e ao impacto, após a compactação. O resíduo de madeira contém lignina em sua composição o que dispensa a utilização de aglutinantes naturais ou químicos (CARVALHO e BRINCK, 2004).

A compactação dos resíduos lignocelulósicos através de prensas mecânicas resulta em um produto com densidade média de 1000 a 1200 kg.m⁻² permitindo uma redução no volume dos resíduos de cinco a seis vezes. A densificação das partículas é feita através da aplicação de pressão em 1200 kgf.cm⁻² que provoca um incremento térmico da ordem de 100 °C. Nesta temperatura ocorre a plastificação da lignina, que atua como elemento aglomerante das partículas dos resíduos. Para que haja perfeita aglomeração das partículas, elas tem que possuir tamanho entre 5 e 10 mm de espessura e dependendo do equipamento de compactação as partículas podem apresentar tamanho até 15 mm. A umidade dos resíduos deve estar entre 8 e 15 % (GONÇALVES *et al.*, 2009).

Os resíduos de madeira briquetados possuem umidade menor do que as suas partículas, isto ocorre porque a lignina impermeabiliza a superfície do briquete e devido a sua característica hidrofóbica que diminui a absorção de água. A umidade menor torna-se o briquete mais resistente ao apodrecimento ou a degradação do que os resíduos na sua condição natural, além de facilitar a estocagem e o transporte (QUIRINO, 2002).

Na Figura 8 são apresentadas as etapas do processo de briquetagem de um resíduo lignocelulósico.

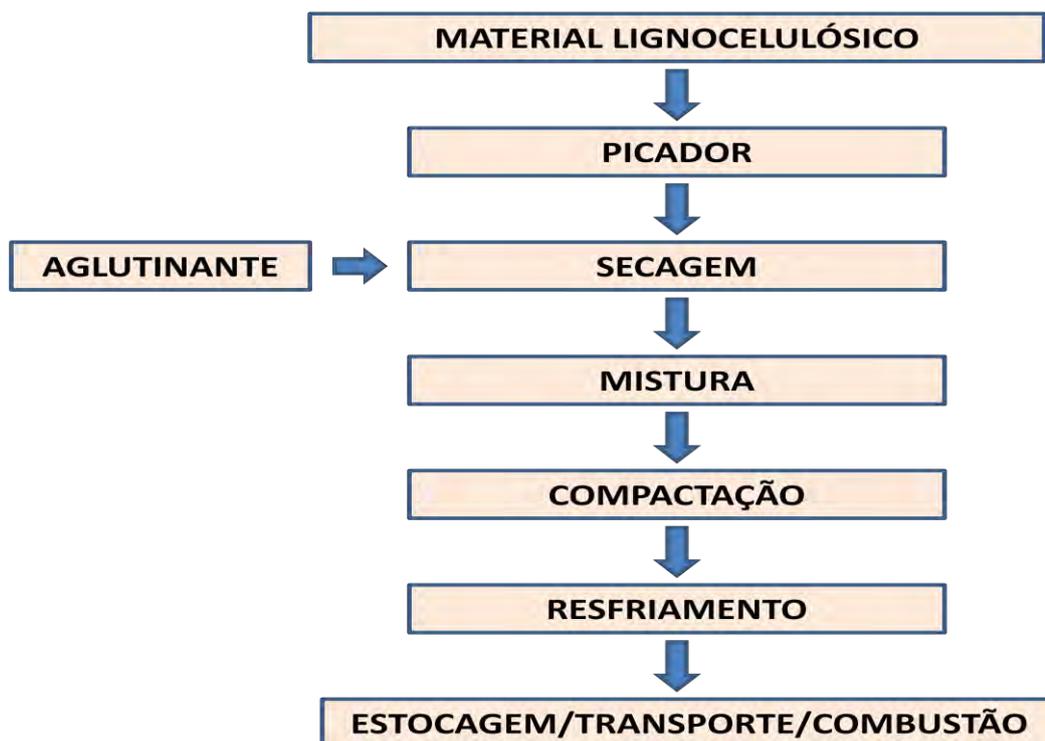


Figura 8 – Etapas do processo de briquetagem de resíduos lignocelulósicos.

3.6.1 Mecanismo de compactação

O processo de compactação da biomassa possui duas principais categorias: compactação quente em alta pressão e compactação fria em baixa pressão. A compactação quente em alta pressão é mais comum e pode processar uma grande variedade de materiais. O uso de compactação em condições de elevada pressão resulta em um produto com maior densidade e maior durabilidade, especialmente em relação ao manuseio e transporte. (FILIPPETTO, 2008). A compactação fria em baixa pressão é mais utilizada para briquetes produzidos com aglutinantes para evitar desagregação das partículas (CARVALHO e BRINCK, 2004).

Existem vários mecanismos que permitem a ligação entre as partículas da biomassa compactada, e geralmente todos eles colaboram para obter a resistência e a coesão final do briquete. Estes mecanismos podem ocorrer por ação de aglutinantes presentes ou adicionados na biomassa, através de forças de Van Der Waals, forças de valência e pelo entrelaçamento entre as partículas (GROVER e MISHRA, 1996). Os mecanismos de entrelaçamento e a ativação de forças de valência e de Van Der Waals acontecem pela forte aproximação e

deformação das partículas provocada pelas pressões de compactação (FILIPPETTO, 2008).

Basicamente a compactação pode ser feita em três tipos de equipamentos: compactação por prensa de pistão, compactação por extrusora de pressão e peletização. A extrusora de pressão pode ser de dois tipos: pressão cônica e pressão com molde aquecido (SILVA, 2007).

3.6.1.1 Compactação por prensa de pistão

A prensa de pistão consiste em empurrar o material através de uma matriz cônica, num movimento contínuo de vai-e-vem, sendo a alimentação feita por um funil. O material é empurrado pelo pistão para o molde e devido à alta pressão ocorre uma fricção, resultando em um material que atinge uma temperatura entre 100 a 200 °C durante o processo. A prensa de pistão, em geral, é provida de um longo tubo que serve para a produção de briquetes cilíndricos de alta densidade (SILVA, 2007). Na Figura 9 é apresentada a estrutura dos compartimentos da prensa de pistão.

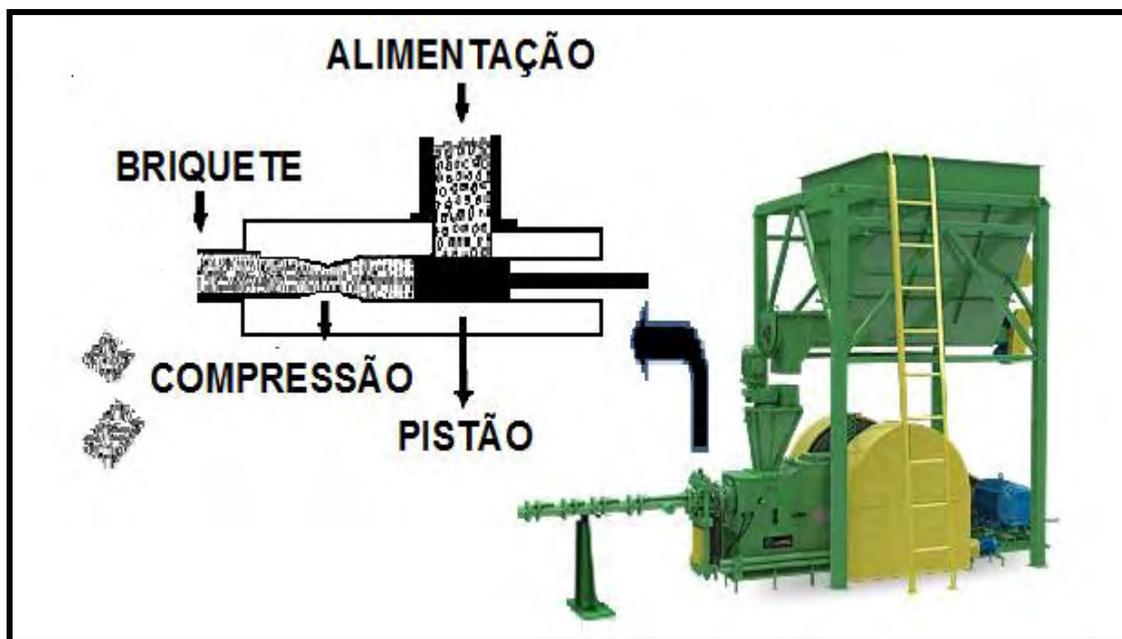


Figura 9 – Prensa de pistão (Fonte: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).

Os briquetes são quase sempre no formato cilíndrico, com diâmetros entre 5 a 10 cm (SILVA, 2007). O formato cilíndrico aumenta o contato do ar comburente e os briquetes durante a queima, além do atrito entre o pistão e a coluna de briquetagem ser menor durante o processo de briquetagem. Estas máquinas possuem uma capacidade que pode variar de 40 a 1500 kg.h⁻¹, sendo

que algumas máquinas podem chegar até 2500 kg.h^{-1} . Entretanto devido às altas pressões, ocorrem problemas de desgastes na camisa do pistão, em decorrência do constante atrito ocorrido nas peças. Bhattacharya (2010) comenta que os principais problemas de desgaste da máquina são ocorridos nos eixos de manivelas e na cruzeta responsável pela pressão. Além disto, o óleo depositado na superfície exposta é responsável pelo acúmulo de poeira, na peça principal da câmara, sendo esta transportada para o interior, interrompendo a lubrificação e causando a quebra do equipamento (SILVA, 2007).

3.6.1.2 Compactação por extrusora de pressão cônica

A briquetadeira tipo extrusora força o material a entrar comprimido na câmara e o molda através de uma matriz, produzindo briquetes de diâmetro de aproximadamente 2,5 cm; em seguida, uma faca corta o produto compactado no comprimento especificado. A extrusora de prensa cônica pode ser usada também para produzir briquetes com diâmetros de 10 cm, sendo que para isso torna-se necessário aumentar a matriz (SILVA, 2007). Este tipo de briquetadeira produz briquetes com furo central e em processo contínuo. A potência deste modelo de briquetadeira é de 40 KW e produção média de 300 a 500 kg.h^{-1} . Na Figura 10 é apresentada a estrutura dos compartimentos da extrusora de pressão cônica.

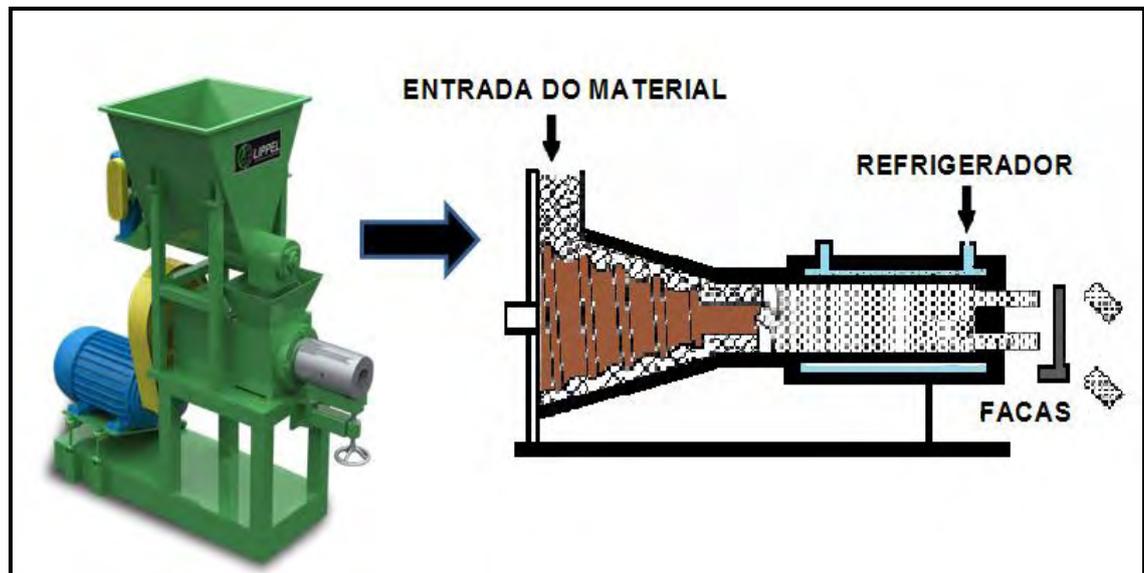


Figura 10 – Extrusora de pressão cônica (Fonte: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).

3.6.1.3 Compactação por extrusora com molde aquecido

Nesse tipo de extrusora, o material é forçado a passar direto por uma parte estreita, cônica, levemente aquecida, com um molde de saída. Normalmente seu acionamento é elétrico. O formato do molde dos briquetes pode ser circular ou quadrado, sendo este último com os cantos arredondados. O orifício central serve para aumentar a densificação do material, devido à rotação da extrusora e eliminar a fumaça devido à pirolise parcial na superfície. Os briquetes apresentam de 5 a 10 cm de diâmetro. O material aquece acima de 200 °C durante o processo, sendo a maior parte do aquecimento causada pela existência do atrito entre as partículas. As máquinas possuem capacidade de briquetagem que pode variar de 50 a 800 kg.h⁻¹. De acordo com Bhattacharya (2010) os maiores problemas de manutenção destas máquinas são o desgaste da rosca extrusora e o desgaste da matriz. Na Figura 11 é apresentada a estrutura dos compartimentos da extrusora com molde aquecido.

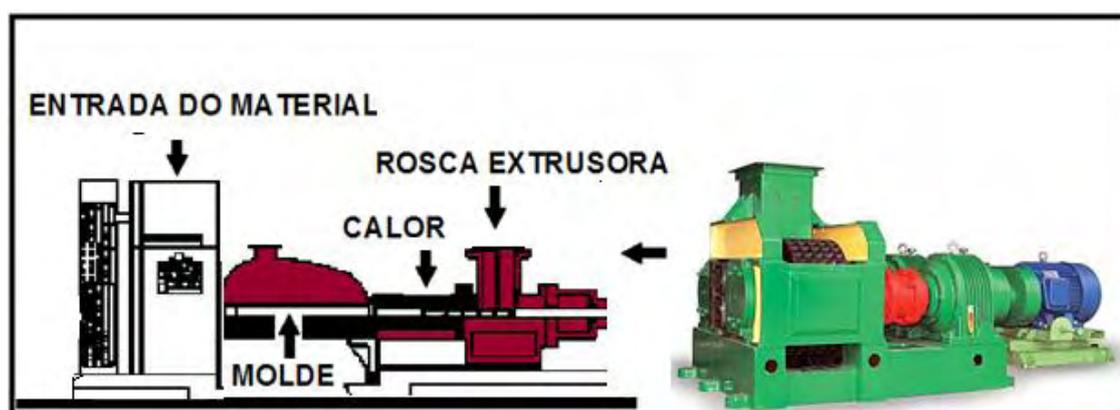


Figura 11 – Extrusora de com molde aquecido (Fonte: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).

3.6.1.4 Compactação por prensa de peletização

Esse tipo de prensa consiste de um molde que rola em contato com um cilindro. O material a ser peletizado é atritado por pressão e forçado diretamente para fora do molde com um formato uniforme e contínuo. Sendo cortado com as facas no comprimento desejado. A capacidade dessas máquinas pode variar de 1 a 30 t.h⁻¹. Outro tipo de máquina peletizadora é a prensa de perfuração. Nesse tipo de prensa, o material é perfurado através da aplicação de uma força, diretamente no orifício do molde. Existe também uma tecnologia de peletização chamada “roda dentada”, onde o material compactado é forçado a passar direto

em dois cilindros externos. O tamanho dos pellets é normalmente de 5 a 15 mm de diâmetro, com um comprimento de 30 mm. (SILVA, 2007). A figura 12 apresenta a estrutura dos compartimentos da prensa por peletização.

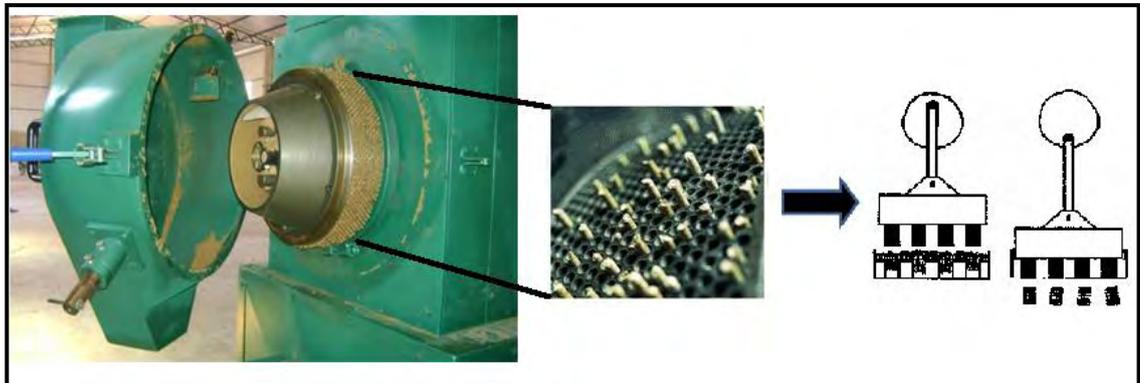


Figura 12 – Prensa de peletização (Fonte: LIPPEL, 2010; MOKFIENSKI, 2004).

3.7 Fatores que afetam a compactação

A fabricação de briquetes é uma forma bastante eficiente para concentrar a energia disponível na biomassa e a compactação das partículas pode ser afetada por uma série de variáveis (QUIRINO *et al.*, 2005). Dentre elas podemos citar também as propriedades da matéria-prima, como por exemplo, o tamanho das partículas, o teor de umidade, densidade e resistência à compressão e as variáveis de processo como a pressão e temperatura.

3.7.1 Tamanho da partícula

As máquinas de compactação podem processar materiais *in natura*, mas dentro de determinadas faixas de granulometria. Para a maioria dos equipamentos, o comprimento máximo das partículas não deve ser superior que 25 % do diâmetro do produto compactado. O processo de compactação de partículas pequenas acontece mais facilmente, pois ocorre uma maior ligação entre elas devido a maior área de superfície de contato que provoca um aumento na densidade do material compactado (SILVA, 2007).

A compactação de partículas menores de materiais que contém lignina em sua constituição exige menor força durante a compressão. Entretanto, as partículas pequenas que não contém substâncias ligantes podem requerer pressões e temperaturas muito elevadas para serem compactadas (KOULLAS e KOUKIOS, 1987, TREZEK *et al.*, 1981 *apud* SILVA, 2007).

3.7.2 Teor de umidade

A matéria prima deve estar suficientemente seca para evitar fraturas no briquete devido à expansão de gases, na maioria das vezes vapor d'água, na etapa de resfriamento. Entretanto, para que a aglomeração das partículas tenha sucesso, é necessário que a umidade esteja compreendida entre 8 e 15 %. A presença de água no material favorece a transferência de calor, promovendo o amolecimento da lignina e conseqüentemente a ligação entre as partículas durante a compactação. O teor de umidade também é importante para os processos com adição de aglutinante, pois a água ajuda na solubilização dos aglutinantes durante a mistura destas substâncias (CARVALHO e BRINCK, 2004).

Reis *et al.* (2002) comenta que os briquetes com valores de umidade acima de 15 % podem comprometer a eficiência da sua combustão devido a relação entre poder calorífico e umidade. Além disto, o resíduo muito seco e o acima da umidade indicada prejudicam o empacotamento do material ou produzem um briquete sem estabilidade, desfazendo-se quando estocado ou transportado (QUIRINO *et al.*, 2005). Por outro lado, a secagem do material dentro da faixa recomenda, melhora as condições do processo, visto que matérias-primas consomem menos energia durante a briquetagem além de desgastar menos o equipamento.

A alta umidade reduz consideravelmente o poder calorífico inferior e a eficiência dos equipamentos utilizados para a geração de energia com esses materiais. Alguns processos de compactação que requerem uma pré-secagem do insumo utilizado, ou que realizem aquecimento simultâneo à compactação, proporcionam uma redução do teor de umidade, aumentando-se assim o poder calorífico e conseqüentemente a eficiência energética de utilização desses materiais (COELHO *et al.*, 2002).

Uma forma de redução de energia no processo de briquetagem pode ser a compactação do material logo após a etapa de secagem, visto que este ainda se encontra pré-aquecido. Se a biomassa já se encontra pré-aquecida antes de ser colocada na máquina de briquetagem, a lignina estará mais amolecida reduzindo a força e o consumo de energia (SILVA, 2007).

3.7.3 Densidade

Com a densificação dos resíduos aumenta-se a quantidade de energia gerada em relação as suas condições naturais, 1 m³ de briquete é capaz de produzir cinco vezes ou mais energia que 1 m³ de resíduo que lhe deu origem, levando-se em consideração a densidade a granel e o poder calorífico dos mesmos (QUIRINO, 1991b).

O processo de briquetagem diminui consideravelmente o volume da matéria prima, esta característica é muito importante para materiais de baixa densidade. Entretanto, materiais com densidade baixa demandam maior energia no processo de compactação durante a compressão do resíduo e materiais com densidade mais alta não seriam de interesse para briquetagem devido ao pouco ganho na densificação destes materiais. Uma solução possível para equilibrar as densidades de cada material seria a fabricação de briquetes através da mistura entre estes resíduos com densidades diferentes. A proporção de mistura entre os resíduos deve levar em consideração, além das características energéticas e mecânicas do briquete, a menor geração de cinzas e a emissão de gases poluentes durante a combustão.

A densidade também é importante em relação à estocagem e ao transporte de materiais utilizados para geração de energia. A briquetagem transforma resíduos de baixa densidade em um produto densificado com alto potencial energético (QUIRINO *et al.*, 2004).

3.7.4 Resistência à compressão

Resistência à compressão é um ensaio utilizado para determinar a resistência do briquete aos esforços compressivos, durante a sua estocagem e transporte. É determinada através da aplicação de força perpendicular na lateral do corpo de teste. A região lateral do briquete é a que apresenta menor resistência aos impactos resultante da aplicação de carga (GENTIL, 2008). A força requerida durante o teste está relacionada com as forças de aderência entre as partículas do material que constituem o briquete (KALIYAN e MOREY, 2009). Este parâmetro é bastante significativo na avaliação da resistência do

briquete ao manuseio, empilhamento, condições de trabalho, entre outros (CARVALHO e BRINCK, 2004).

3.7.5 Pressão e temperatura

A pressão é o mecanismo responsável pela compactação do material e pela transferência de energia na forma de calor para as partículas. Esse aquecimento ocorre devido o atrito entre as partículas durante a compactação. A pressão necessária para a produção de briquetes depende da temperatura em que eles precisam para ser compactados. A densificação do resíduo ocorre com a aplicação de pressão na etapa de compactação, o que provoca a elevação da temperatura do processo da ordem de 100 °C, sendo que a força máxima comumente ocorre a uma temperatura em torno de 220 °C, embora algumas briquetadeiras atingissem temperaturas maiores. A lignina presente na biomassa vegetal é plastificada com o aumento da temperatura durante o processo de compactação. Em temperatura acima de 100 °C a lignina atua como uma “cola” entre as partículas durante a compactação dispensando a utilização de aglutinantes artificiais (SILVA, 2007).

A presença de água facilita a transferência de energia na forma de calor, melhorando a plastificação da lignina no interior do briquete, isto ocorre porque a água é melhor condutora de calor em comparação com ar.

Outro aspecto importante refere-se a aplicação de pressões elevadas que podem acarretar em um aumento intenso da temperatura causando o endurecimento e a solidificação destas substâncias amolecidas, que são formadas principalmente após o resfriamento e secagem de produtos densificados (KALIYAN e MOREY, 2009).

3.8 Briquetagem com a mistura de resíduos

A briquetagem com a mistura de resíduos consiste na produção de briquetes a partir de mais de um tipo de resíduo. Alguns autores chamam o processo de produção de briquete composto. O processo de produção é o mesmo dos briquetes simples, exceto pela inclusão da fase de mistura das matérias-primas. A mistura entre os resíduos pode melhorar as suas características e o processo de combustão, além de evitar danos nos equipamentos utilizados na

geração de energia ou trazer prejuízos ambientais, a médio ou longo prazo. A produção de briquetes compostos evita-se também a dependência de um único tipo de matéria prima (RODRIGUES *et. al.*, 2002).

A demanda pela utilização de resíduos e de combustíveis renováveis é crescente. Devido à sua origem orgânica, alguns combustíveis são denominados biomassas, embora não sejam constituídos estritamente por componentes naturais, a exemplo de resíduos industriais de papel, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de alimentos, lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (PRNOBIS, 2006). O uso de lodos industriais e de esgoto municipal para fins agrícolas, florestais e de recuperação de áreas degradadas tem sido bastante utilizado devido ao seu alto potencial como fertilizante e condicionador do solo e atualmente como matéria prima na geração de energia (EMBRAPA, 2007).

O resíduo de madeira utilizado em combinação com outros resíduos possui a vantagem de ser renovável, ter baixo teor de cinzas e uma quantidade baixa de enxofre (AEAPEL, 1986). Entretanto, a geração de energia a partir de resíduos provoca algum receio, principalmente quanto à sua eficiência energética, disponibilidade, mercado, transporte e danos ao meio ambiente (RODRIGUES *et al.*, 2002).

3.9 Vantagens e desvantagens do uso de briquetes

O processo de briquetagem apresenta uma série de vantagens, por exemplo: aumento do conteúdo energético do material por unidade de volume e a maior facilidade nos processos de transporte e estocagem. O processo ajuda a resolver os problemas dos resíduos em relação a sua reutilização, e por se tratar de um material com umidade baixa reduz a biodegradação e melhora do poder calorífico do produto compactado (SILVA, 2007). Além disso, o reaproveitamento de resíduos é uma nova forma de geração de emprego.

Segundo Silva (2007), as desvantagens do uso dos briquetes são: altos investimentos em equipamentos e gastos de energia no processo, tendência destes em se desmancharem quando expostos à água ou submetidos à alta umidade, dificuldade de obter resíduos sem contaminantes para a combustão,

alta carga tributária incidente na venda do produto e nos equipamentos utilizados.

3.10 Importância econômica e ambiental da utilização de resíduos para briquetagem

A viabilidade econômica de uma planta de produção de briquetes depende de uma série de aspectos, como por exemplo, o custo de produção dos briquetes, os custos para a implantação da planta de briquetagem, as características da matéria-prima, a competitividade do produto no mercado, a distância de transporte ao mercado consumidor e programas de incentivos governamentais. A complexidade da planta de briquetagem influencia significativamente nos custos de investimento e deve ser avaliada em função do volume de produção previsto. O mercado de utilização do briquete basicamente atende o aquecimento em fornos de pizzarias, padaria e restaurantes, em lareiras, para aquecimento de água em hotéis e em lavanderias, para aquecimento de piscinas (FILIPPETTO, 2008). Alguns estudos realizados pela UNICAMP mostraram que no Brasil existe uma grande variação de preço para o briquete, sendo o valor médio de R\$ 333,00 por tonelada para venda no varejo (CAIRES *et al.*, 2010). Estas diferenças dependem da cidade em que o briquete é produzido, do custo para receber as matérias primas e o transporte do mesmo até mercado consumidor.

O Brasil possui condições favoráveis para o crescimento do mercado de briquetes com aproveitamento de resíduos lignocelulósicos, principalmente devido ao grande porte de indústrias de base florestal, ao volume gerado destes resíduos e ao baixo índice de reaproveitamento dos mesmos. O setor industrial concentra-se nas regiões mais populosas do país, as quais também apresentam a maior demanda de energia e apresentam menor abastecimento de lenha. Por exemplo, na cidade de São Paulo seriam necessárias 36400 toneladas por mês de briquetes para atender o consumo dos fornos de padaria e pizzaria (QUIRINO, 2002).

A utilização de resíduos para a geração de energia pode ocorrer em função de três origens distintas: pelo aproveitamento de resíduos urbanos (lixo residencial e comercial) ou resíduos de processos industriais, como serragem, bagaço de cana e cascas de árvores; pelo aproveitamento de resíduos de colheitas

agrícolas, como folhas, ramos, cascas, etc., e pelo plantio de culturas dedicadas, de curta duração, como algumas espécies de árvores ou culturas herbáceas (OVEREND, 1980).

Vale ressaltar que com a nova Lei 12305 (2010) que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos institui a responsabilidade compartilhada entre os setores privado (gerador de resíduos) e o público. A responsabilidade no gerenciamento dos resíduos torna-se maior, e que a importância do reaproveitamento abrange também a questão legal e jurídica, além da questão sanitária, ambiental e econômica.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Celulose e Papel, Laboratório de Painéis e Energia da Madeira e Laboratório de Resíduos Sólidos da Indústria Florestal, sendo toda estrutura física do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

O experimento foi conduzido em duas fases divididas em sete etapas. A primeira fase refere-se à viabilidade de produção dos briquetes em escala laboratorial (Etapas 1 a 4) e a segunda fase refere-se a produção dos briquetes com os resíduos na proporção gerada na fábrica em escala semi-industrial (Etapas 5 a 7).

Etapa 1: classificação dos resíduos quanto a periculosidade segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004a), determinação das condições experimentais (granulometria, massa e umidade dos resíduos) e caracterização física e química dos resíduos.

Etapa 2: determinação das condições de briquetagem e produção de briquetes em diferentes proporções de finos de madeira e lodo biológico.

Etapa 3: caracterização física, química e mecânica dos briquetes visando à determinação da melhor proporção de mistura para produção dos briquetes.

Etapa 4: avaliação calorimétrica dos briquetes através das análises termogravimétrica, térmica diferencial e calorimétrica diferencial.

Etapa 5: determinação das emissões atmosféricas da combustão dos resíduos.

Etapa 6: quantificação e classificação, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004a), das cinzas provenientes da combustão dos resíduos.

Etapa 7: produção de briquetes em briquetadeira industrial.

O Esquema das etapas realizadas durante o experimento é apresentado na Figura 13.

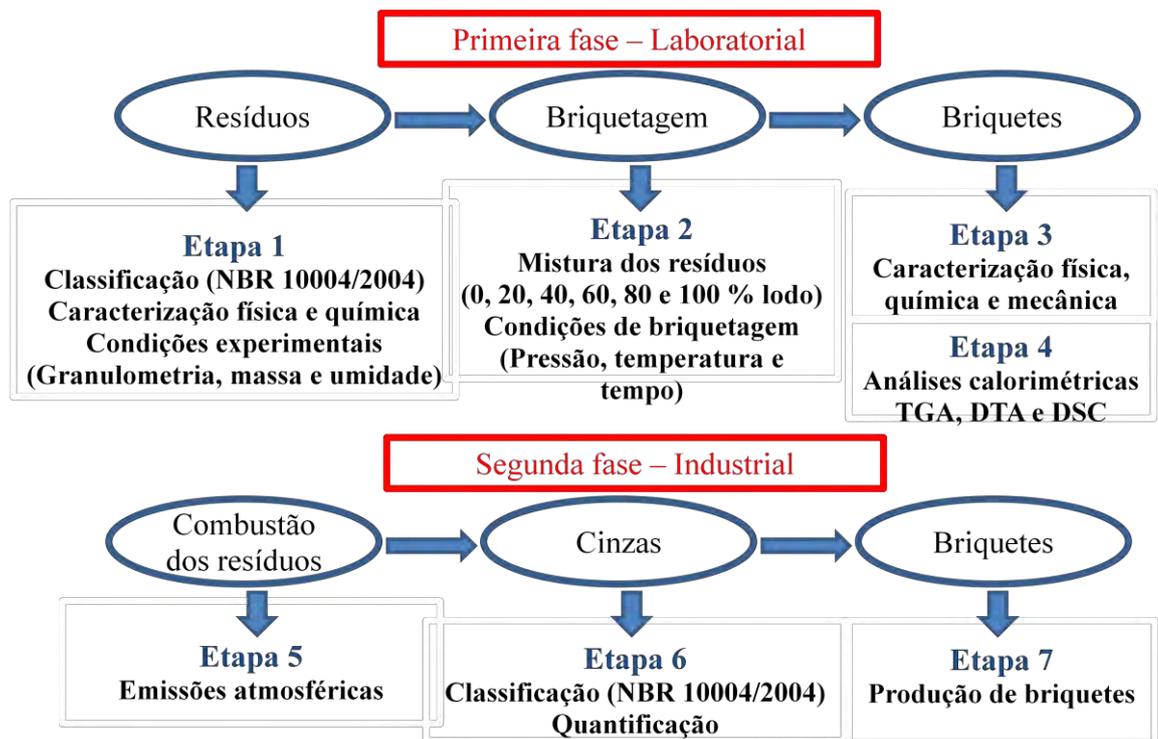


Figura 13 – Esquema das fases divididas em etapas realizadas no experimento.

4.1 PRIMEIRA FASE

4.1.1 ETAPA 1: Classificação, caracterização dos resíduos e preparo das amostras

Primeiramente foi feita a escolha dos resíduos em função da sua geração na fábrica e de acordo com a necessidade de um gerenciamento ambientalmente correto objetivando a sua utilização como matéria prima na geração de energia.

Os resíduos utilizados foram os finos de madeira e o lodo biológico. Os finos de madeira foram retirados no descarte de cavacos mal dimensionados durante a etapa de produção dos mesmos e o lodo biológico, proveniente do sistema de lodos ativados, coletado após a etapa de centrifugação. Ambos resíduos oriundos da fábrica de polpa celulósica de eucalipto.

O lodo biológico foi obtido através da decantação da biomassa advinda dos reatores biológicos. Neste tratamento o efluente passa por um sistema de tratamento primário (decantação) onde são separados os sólidos suspensos, e segue para um sistema de tratamento secundário onde o material orgânico biodegradável é oxidado pelos microrganismos na presença de oxigênio (O_2) ocorrendo a formação de dióxido de carbono (CO_2) e biomassa microbiana. A biomassa microbiana é formada por células bacterianas compostas de material orgânico e nutrientes.

Os resíduos foram transportados da fábrica até o Laboratório de Celulose e Papel da UFV em tambores de 200 litros lacrados. Em cada tambor continha 204 kg de lodo biológico e 164 kg de finos de madeira para as análises de caracterização dos resíduos e produção dos briquetes em escala laboratorial.

Após o recebimento realizaram-se as análises de lixiviação e solubilização para determinação da classe dos resíduos de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a) e determinou-se a umidade *in natura* dos resíduos.

Posteriormente os resíduos foram colocados em um pátio para secagem durante 20 dias (até alcançar uma umidade em torno de 25 %). Os resíduos foram peneirados em uma peneira de malha numero 8 (4 mm) e secos em estufa até a umidade de 15 %. Utilizou-se para fabricação dos briquetes o material que passou pela peneira (< 4 mm) em função das características da matriz da briquetadeira (coluna de 15 cm e diâmetro de 3 cm).

Na Figura 14 são mostradas as fotos das etapas experimentais de armazenamento, secagem e preparo dos resíduos utilizados na fabricação de briquetes.

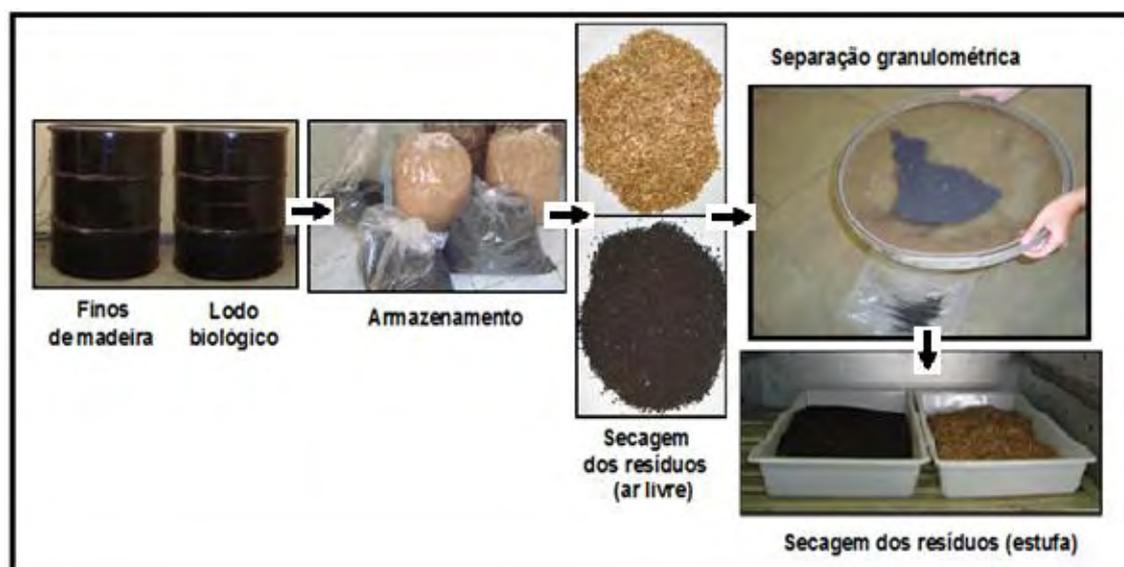


Figura 14 – Fotos das etapas de preparo dos resíduos antes do processo de briquetagem.

Após a secagem em estufa até 15 % de umidade, determinaram-se as características físicas e químicas dos resíduos. A umidade foi controlada através de análises laboratoriais do teor de umidade. Os parâmetros determinados foram: poder calorífico superior, densidade básica, análise química elementar (carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O)), análise química

imediate (carbono fixo, materiais voláteis e teor de cinzas) e teor de enxofre (S) nas cinzas, para os resíduos de madeira e lodo biológico. Foram feitas também as análises de orgânicos clorados (OX) para o lodo biológico e teor de lignina e extrativos para os finos de madeira.

4.1.1.1 *Teste de lixiviação e solubilização dos resíduos*

Para determinação da classe em que se enquadram os resíduos realizou-se os testes de lixiviação e solubilização de acordo a NBR 10004 (ABNT, 2004a). As normas NBR 10005 (ABNT, 2004b) NBR 10006 (ABNT, 2004c) e NBR 10007 (ABNT, 2004d), referem-se aos procedimentos de lixiviação, solubilização e amostragem dos resíduos, respectivamente.

Primeiramente, determinou-se o teor de sólidos do lodo biológico para cálculo da massa necessária para realização da análise de todos os parâmetros do ensaio de lixiviação. Pelas características do lodo adotou-se o procedimento de lixiviação para materiais não voláteis com mais de 0,5% de sólidos. O lodo biológico foi considerado como não volátil devido aos compostos presentes no material. Para escolha deste procedimento, volátil ou não volátil, observou-se a Tabela A.1 da norma NBR 10005 que contém os compostos considerados como voláteis. Na Figura 15 é mostrado o lodo biológico utilizado no ensaio experimental.



Figura 15 – Lodo biológico proveniente do sistema de lodo ativado da fábrica de polpa celulósica.

As amostras de lodo biológico foram centrifugadas e filtradas em um extrator ZHE (Zero Headspace Extractors) que normalmente é utilizado para obtenção de compostos voláteis, obtendo-se a fase sólida e a fase líquida. Na Figura 16 é mostrado o extrator utilizado no ensaio de lixiviação para obtenção das fases líquida e sólida.



Figura 16 – Extrator ZHE utilizado durante o ensaio de lixiviação do lodo biológico.

Mediu-se o volume e o pH do filtrado (fase líquida) e armazenou-se a 4°C. A fase sólida juntamente com a membrana filtrante, foi pesada e transferida para o frasco de lixiviação. A determinação da massa da fase sólida foi realizada para obter o volume de solução extratora nº 1. Esta solução é utilizada para lixiviação dos compostos presentes na amostra. A escolha da solução extratora foi baseada no pH da amostra ($\text{pH} \leq 5,0$), conforme procedimento descrito no item 5.1.3 da NBR 10005 (ABNT, 2004b).

Os frascos contendo a solução extratora juntamente com os resíduos sólidos mais a membrana foram colocados em um agitador rotatório. A velocidade de rotação foi de 30 RPM durante 18 horas em temperatura ambiente. Após o procedimento de agitação verificou-se que extrato lixiviado e fase líquida não eram compatíveis, pois ocorreu a formação de precipitado no filtrado, sendo então analisados separadamente.

Na Figura 17 é mostrado o equipamento utilizado para agitação das amostras da fase sólida na presença da solução extratora.



Figura 17 – Agitador rotatório de frascos utilizado para análise de lixiviação do lodo biológico.

A NBR 10005 fixa os requisitos exigíveis para a obtenção do extrato lixiviado, para posterior classificação da amostra segundo a NBR 10004 em classe I – perigoso e classe II – não perigoso. Caso o resíduo pertença a Classe II é necessário classificá-lo como inerte ou não inerte. Para isto foi necessário proceder ao ensaio de solubilização conforme a norma NBR 10006. Segundo a NBR 10004, os resíduos não inertes podem apresentar características como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água.

Para obtenção do extrato solubilizado determinou-se o teor de umidade da amostra. Pesou-se 250 g (a.s.) em duplicata e colocou-se juntamente com 1000 mL de água deionizada em recipiente coberto com filme de PVC durante sete dias. Após este período filtrou-se a amostra e obteve o extrato solubilizado.

Os compostos inorgânicos determinados nos extratos da fase líquida, lixiviado e solubilizado foram determinados no Laboratório de Absorção Atômica (DPS) e no Laboratório de Química (DEQ) da Universidade Federal de Viçosa. Os parâmetros inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, chumbo, selênio, cromo total, prata e mercúrio) foram determinados em um espectrofotômetro de

esterização e secagem com controle de temperatura de acordo a norma NBR 7993 (ABNT, 1983).

4.1.1.3 Poder calorífico superior dos resíduos

Utilizou-se o método da Bomba Calorimétrica Adiabática de acordo com a norma ASTM D2015 (ASTM, 1982).

Para determinação do poder calorífico pesou-se 0,5 gramas (a.s.) de resíduo triturado em um moinho de facas, Thomas Wiley - modelo 4. As amostras foram passadas em peneiras sobrepostas com abertura de 0,42 mm (40 mesh) e com abertura de 0,25 mm (60 mesh).

A amostra foi colocada em uma cápsula de aço no interior da bomba calorimétrica. Colocou-se a bomba calorimétrica com a amostra em um recipiente do equipamento contendo água destilada, mediu-se a temperatura da água antes e após a combustão do material. Através da diferença de temperatura da água determinou-se a energia fornecida na forma de calor durante a combustão do material.

O procedimento consiste na combustão da massa de resíduo em uma cápsula de aço dentro de um recipiente fechado a vácuo (bomba calorimétrica) com uma pressão de 25 atm de O₂. Na Figura 19 são mostradas as fotos da cápsula de aço onde é colocada a amostra dentro da bomba calorimétrica e do compartimento do equipamento para realização da análise de poder calorífico.

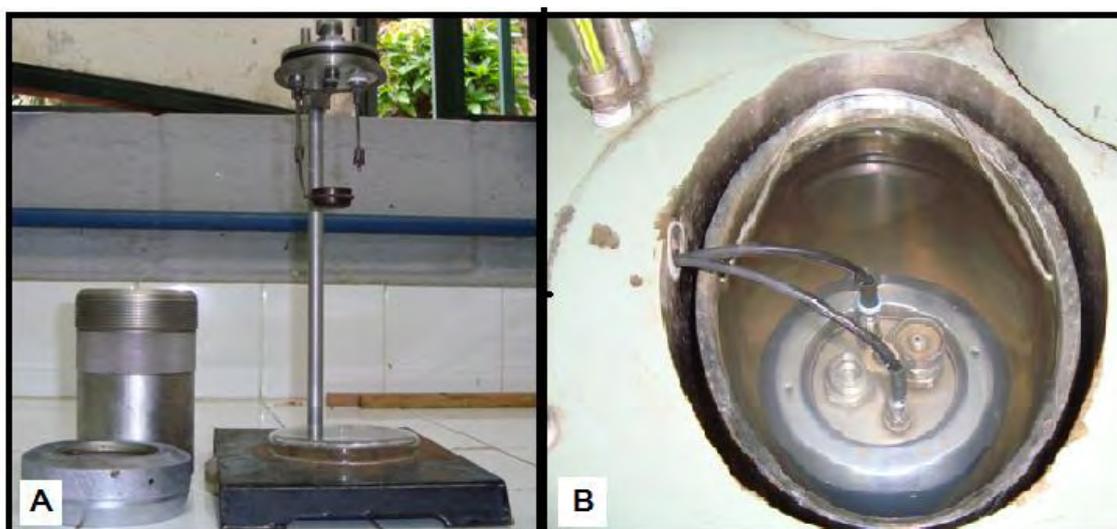


Figura 19 – Suporte com a cápsula de análise (A) e compartimento do equipamento para realização da combustão da amostra (B).

4.1.1.4 *Densidade básica dos resíduos*

A densidade básica dos finos de madeira foi determinada pelo método de imersão em mercúrio (Hg) de acordo com a NBR 11941 (ABNT, 2003). A densidade básica do lodo foi determinada pelo método de deslocamento de volume de água em uma proveta devido às características da sua estrutura física que desmancharam quando colocadas no suporte de imersão no mercúrio.

4.1.1.5 *Composição química elementar (C, H, N, S e O) dos resíduos*

A metodologia utilizada para determinação da composição elementar dos resíduos (CHN) foi de acordo com o método do equipamento Analisador Elementar, modelo Perkin-Elmer 2400, série 2. A amostra foi preparada em moinho de bolas para evitar fragmentação de partículas e peneirada em peneira de 0,15 mm (100 mesh). A análise consiste em promover a combustão de uma massa conhecida da amostra à 925 °C em cápsula de estanho e os gases formados são arrastados para uma coluna de redução onde são separados e determinados por cromatografia gasosa.

Para determinação do teor de enxofre (S) utilizou-se o extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_5)_2$ (TABATABAI e BREMNEM, 1970). Após a digestão nitro-perclórica do extrato, a determinação foi realizada por turbidimetria com o auxílio de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 440 nm.

O percentual de oxigênio foi determinado por diferença entre a soma percentual dos elementos da composição elementar (CHNS), incluindo o teor de cinzas e 100, conforme sugerido no cálculo expresso como base seca por Cortez *et al.* (2008).

4.1.1.6 *Análise química imediata dos resíduos*

A composição química imediata dos resíduos foi realizada em amostras trituradas no moinho de facas. As amostras foram passadas em peneira de 0,42 mm (40 mesh) e retidas em peneira de 0,25 mm (60 mesh). As percentagens de materiais voláteis, de cinzas, de carbono fixo e de umidade foram determinados de acordo a norma NBR 8112 (ABNT, 1986). Primeiramente, foi determinada a umidade da amostra (105 ± 5 °C, durante 1 hora e meia).

A metodologia da análise química imediata consiste em colocar 1,0 g (a.s.) da amostra em cápsula de porcelana com tampa, durante 10 minutos, em mufla a 950 ± 10 °C. O material restante na cápsula, após a determinação do percentual de materiais voláteis, foi utilizado para determinar o percentual de cinzas a uma temperatura de 700 ± 10 °C durante 12 horas. O percentual de carbono fixo foi determinado por diferença entre a soma do percentual de materiais voláteis, cinzas e 100.

4.1.1.7 *Análises de halogênios orgânicos (OX) do lodo biológico*

O uso de um parâmetro global para quantificar o material organoclorado elimina a necessidade de se medir individualmente as concentrações dos compostos. Este parâmetro global, que mede o teor total de material organoclorado em polpas branqueadas e em lodos (amostras sólidas) são os halogênios orgânicos (GUERRA, 2007). O método consiste na determinação de compostos halogenados (cloro, bromo e Iodo) que estejam ligados na matéria orgânica e adsorvidos no lodo.

Nesta análise, as amostras de lodo (30 mg) foram agitadas em solução de nitrato e carvão ativado durante 1 hora. As amostras foram filtradas e lavadas com a solução de nitrato para remoção de íons inorgânicos, principalmente íons de cloreto, e a parte sólida (carvão + amostra) retida. A amostra retida no filtro foi queimada na presença de O₂, à uma temperatura de 1000 °C no forno do equipamento Euroglas ECS 1600 utilizado para determinação de halogênios orgânicos. O HCl foi quantificado através de uma célula potenciométrica e os outros produtos da combustão, que poderiam agir como interferentes foram capturados em um lavador de gases com solução de ácido sulfúrico.

A análise foi realizada conforme a norma interna do Laboratório de Celulose e Papel MAB-001 para determinação de OX na polpa e AOX em efluente com referência nas metodologias descritas no Procedimento B da norma SCAN – CM 52 e SCAN – CM 69 (SCAN, 1994).

4.1.1.8 *Composição química dos finos de madeira*

Os finos de madeira foram triturados em um moinho de facas, passados em peneira de 0,42 mm (40 mesh) e retido em peneira de 0,25 mm (60 mesh) e

após este procedimento foram acondicionados em sala aclimatada (25 °C e 50 % UR) durante três dias. A umidade foi determinada de acordo com a norma ABTCP M2 (ABTCP, 1971). A amostra com massa de 2,0 g (a.s.) foi transferida para um equipamento de extração tipo Soxhlet. Utilizou-se como solução extratora acetona em uma temperatura de 40 °C durante 2 horas para retirada dos extrativos. O percentual de extrativos foi determinado após pesagem do balão antes e após a etapa de extração. A amostra livre de extrativos foi armazenada em recipiente hermeticamente fechado com umidade determinada. Pesou-se 0,3 g (a.s.) de amostra livre de extrativos e adicionou-se 3 mL de H₂SO₄ 72 %. A solução (amostra + ácido) foi colocada em um banho-maria por 1 hora a 30 °C e, posteriormente, foi adicionado na amostra 82 mL de água destilada em um frasco hermeticamente fechado e colocado em autoclave por 1 hora a 118 °C.

Para determinar o teor de lignina insolúvel pesou-se um cadinho-filtro com Al₂O₃ antes e depois da filtragem da amostra. Para a determinação da lignina solúvel completou-se o volume da amostra que passou pelo filtro para 1000 mL em balão volumétrico e determinou-se a porcentagem de lignina através de Espectrofotômetro Varian Cary 50 Probe, nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm.

A metodologia foi realizada de acordo com as normas TAPPI pm-99 (TAPPI, 1992) e Lignina Klason nas formas insolúvel (GOMIDE e DEMUNER, 1986) e solúvel (GOLDSCHMID, 1971). O percentual de holocelulose foi obtido por diferença entre soma do percentual de lignina total, extrativos e 100.

4.1.2 ETAPA 2: Produção de briquetes

As condições de briquetagem foram determinadas experimentalmente através de testes preliminares de aplicação de pressão e determinação do tempo para prensagem e resfriamento. A pressão escolhida foi em função da melhor compactação e da presença de rachaduras nos briquetes devido a saída de gases a medida que a pressão é aliviada. A escolha das temperaturas foi determinada em função do ponto de transição vítrea da lignina que se inicia em torno de 70 °C. Sendo assim, optou-se pelas temperaturas de 90 e 120 °C para que se possa obter no interior do briquete temperaturas em torno de 70 °C.

A lignina é o composto responsável pela ligação entre as partículas de materiais durante a aplicação de pressão (FILIPPETTO, 2008). As condições de briquetagem foram: pressão de $68,9 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ (1000 PSI), temperaturas de 90 e 120 °C, tempo de aquecimento de 5 minutos e tempo de resfriamento de 10 minutos.

A umidade de trabalho foi de 15 %, embora a faixa seja entre 8 e 15 % e que a umidade ideal para processo de briquetagem seja de 12 % (KALIYAN e MOREY, 2009). As condições de briquetagem foram feitas de acordo com as etapas apresentadas na Figura 20.

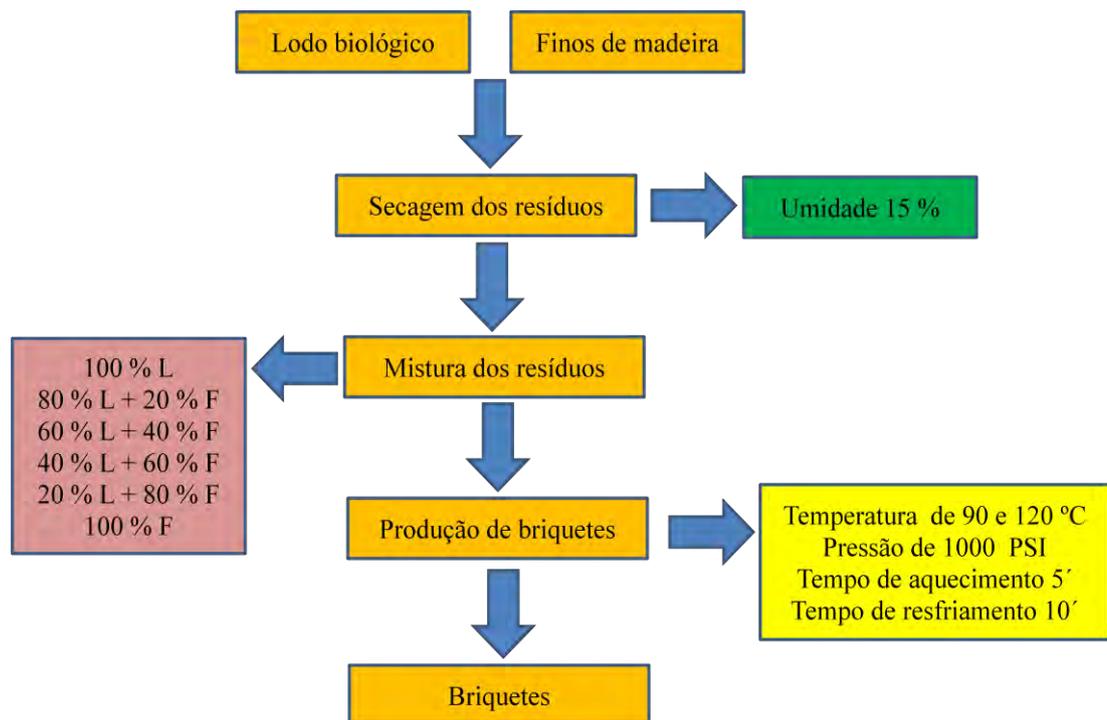


Figura 20 – Esquema experimental para produção de briquetes.

A massa utilizada foi determinada em função da matriz da briquetadeira e do resíduo de menor densidade. A coluna ocupada pelo resíduo foi de 10 cm de altura e diâmetro de 3 cm. A massa de 16 gramas de finos de madeira ocupou praticamente todo o volume da coluna de briquetagem (coluna cilíndrica). Na Figura 21 são mostradas as fotos das dimensões da coluna cilíndrica de briquetagem e uma figura da altura média na coluna ocupada pelos resíduos.

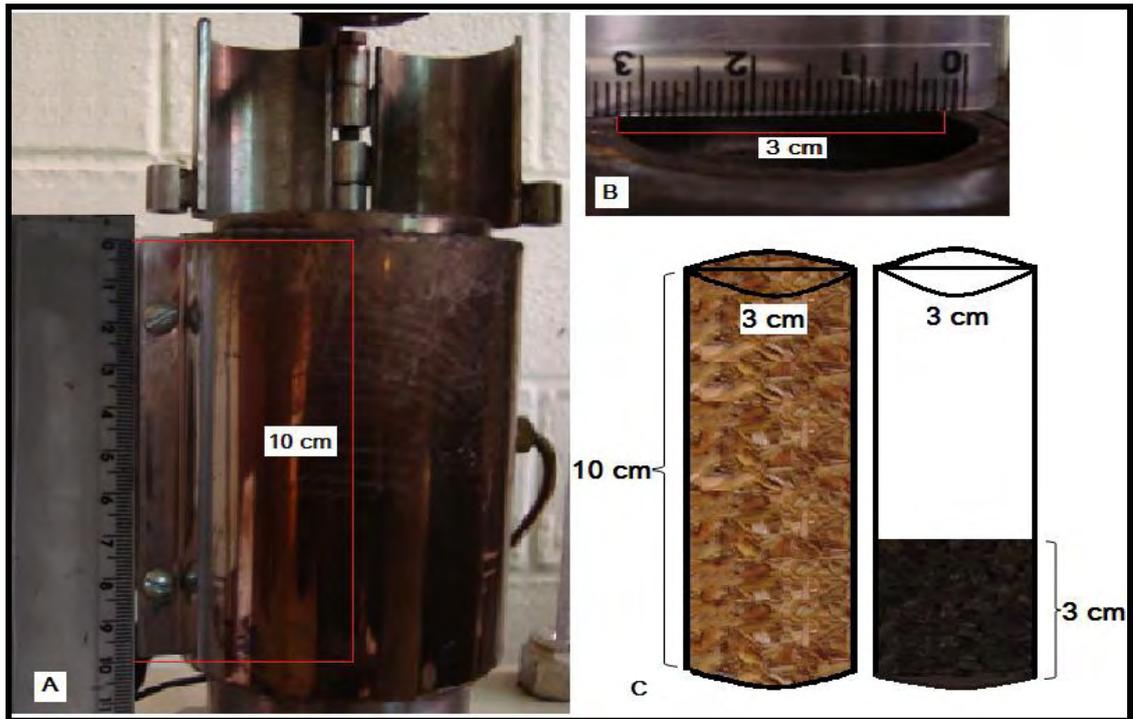


Figura 21 – Altura da coluna cilíndrica da briquetadeira (A), diâmetro da coluna cilíndrica da briquetadeira (B) e simulação da altura ocupada pelos resíduos (finos de madeira e lodo biológico) na coluna cilíndrica da briquetadeira (C).

A proporção de lodo biológico misturado com os finos de madeira foi de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 %, totalizando uma massa de 16 g de resíduo. Os briquetes foram produzidos em uma briquetadeira laboratorial com prensa pistão, marca O&C do Brasil e modelo BL 32 conforme Figura 22.

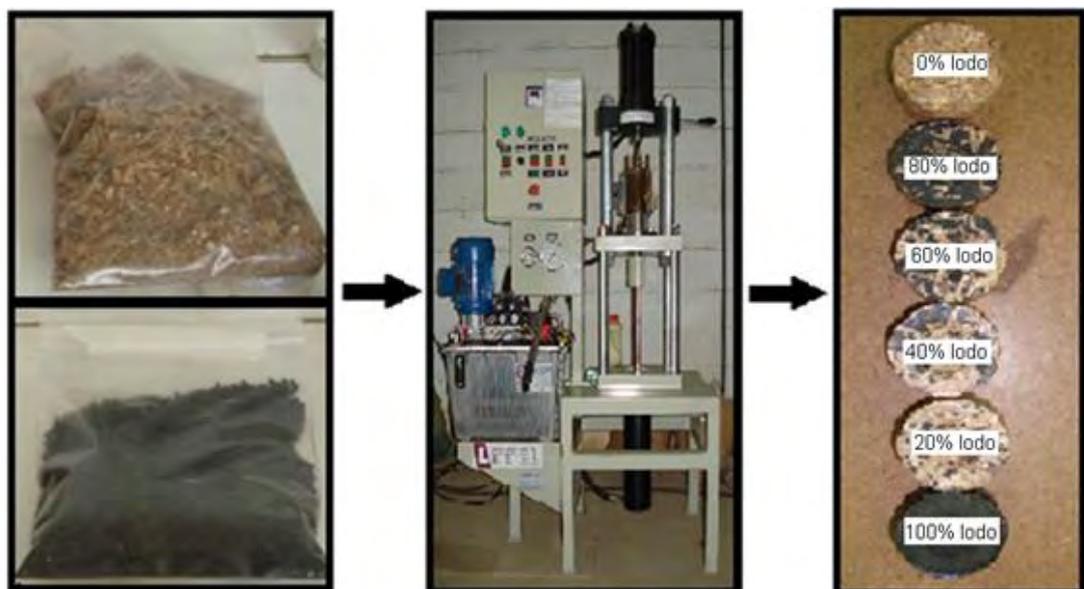


Figura 22 – Esquema de produção dos briquetes dos resíduos utilizando uma briquetadeira laboratorial (massa de 16 gramas de resíduos → briquetadeira laboratorial → briquetes produzidos com a mistura dos resíduos em diferentes porcentagens de lodo).

4.1.3 ETAPA 3: Determinação das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos briquetes

Para avaliar a qualidade dos briquetes e do processo de briquetagem, primeiramente, realizaram-se análises visuais para observar a presença de rachaduras e deformações em suas laterais, além de análises de taxa de retorno (variações de altura e diâmetro) e perda de massa inicial no processo de briquetagem.

Os parâmetros físicos, químicos e mecânicos avaliados nos briquetes foram a densidade aparente, o poder calorífico superior, a composição química elementar (C, H, N, S e O), a análise química imediata (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas), a expansão linear e a absorção de água em função da umidade de equilíbrio higroscópico e a resistência à compressão perpendicular. As metodologias utilizadas nas análises de poder calorífico superior, de composição química elementar (C, H, N, S e O) e da análise química imediata (umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas) foram as mesmas utilizadas para as análises dos resíduos. Para os briquetes foi feita a análise de densidade aparente de acordo com a metodologia ASTM D167 (ASTM, 1973).

4.1.3.1 Análises visuais dos briquetes

As observações visuais foram feitas após o tempo de resfriamento durante as medições de altura e diâmetro dos briquetes. Foi observado a presença de rachaduras ou fissuras e deformações nas laterais dos briquetes nas duas temperaturas de fabricação de briquetes (90 e 120 °C).

4.1.3.2 Análises de perda de massa inicial no processo de briquetagem e taxa de retorno (variações das dimensões) nos briquetes

Para avaliação da perda de massa ocorrida durante a fabricação dos briquetes pesou-se aproximadamente 16 g de resíduos (nas diferentes porcentagens de lodo) em balança de precisão e após o tempo de resfriamento pesou-se também a massa do briquete. A diferença foi considerada como perda da massa inicial. Foi medido também a taxa de retorno referente as variações das dimensões (altura e diâmetro) dos briquetes com auxílio de um paquímetro

digital. Na Figura 23 é mostrado o procedimento de avaliação da perda de massa inicial e das variações de altura e diâmetro feitas nos briquetes.



Figura 23 – Avaliação da perda de massa antes e após a briquetagem e variação de altura e diâmetro dos briquetes.

Os briquetes foram acondicionados em sala aclimatizada, 25 °C e 50 % UR, até atingirem peso constante (~10 dias). Após a estabilização da massa mediu-se novamente as dimensões (altura e diâmetro) dos briquetes com auxílio de um paquímetro digital.

4.1.3.3 *Umidade de equilíbrio higroscópico dos briquetes*

O teste consistiu em determinar a expansão linear e a massa referente à absorção de água dos briquetes antes e após os mesmos atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico em uma câmara climatizada com as condições pré-estabelecidas de temperatura e umidade relativa do ar. Para a análise utilizou-se uma câmara climática, marca Marconi e modelo MA 835/UR com temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar de 65 %.

4.1.3.4 *Teste de resistência à compressão perpendicular dos briquetes*

Para determinação da resistência máxima durante a aplicação de força de compressão utilizou-se uma máquina de testes universal modelo LOSENHAUSEN. Na Figura 24 é mostrado o teste de resistência à compressão planar feito na lateral dos briquetes.

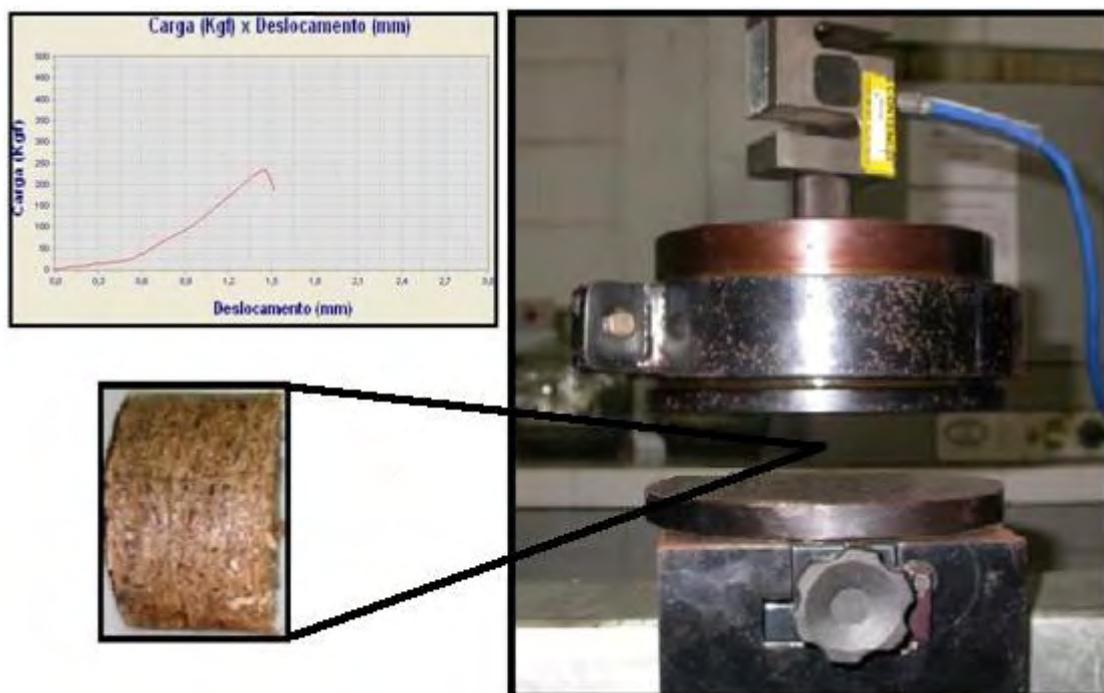


Figura 24 – Teste de resistência à compressão perpendicular na lateral dos briquetes.

O valor de resistência à compressão foi calculado em função da área e da força de resistência do briquete até a ruptura da carga de tensão. O equipamento aplica uma força perpendicular na lateral do briquete através de pistão com velocidade de ensaio pré-estabelecida ($3,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). O resultado de resistência à compressão foi determinado por um software acoplado ao equipamento. O procedimento de análise foi de acordo com a metodologia NBR 7190 – Anexo B (ABNT, 1997), uma vez que não se tem normas específicas para testes em briquetes.

4.1.4 ETAPA 4: Avaliação do potencial energético dos briquetes

Para entender melhor o comportamento térmico e o potencial energético dos briquetes foram feitos estudos de termogravimetria (TGA e DTA) e calorimetria (DSC). As análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

4.1.4.1 Análise termogravimétrica e diferencial (TGA e DTA) dos briquetes

Os briquetes foram previamente moídos em moinho de bolas, foi passada em peneiras sobrepostas com abertura de 0,42 mm (40 mesh) e com abertura de 0,42 mm (60 mesh). Uma massa conhecida da amostra retida na última peneira

foi colocada em um cadinho de platina e submetidas a um processo de combustão em atmosfera de ar sintético com fluxo de 30 mL.min⁻¹. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura de 25 °C até temperatura máxima de 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Utilizou-se como referência um cadinho de alumina vazio. As curvas de perda de massa foram registradas pelo programa do equipamento durante a análise. Utilizou-se o equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG - 60AH.

4.1.4.2 *Calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos briquetes*

Os briquetes foram previamente moídos em moinho de bolas, foi passada em peneiras sobrepostas com abertura de 0,42 mm (40 mesh) e com abertura de 0,42 mm (60 mesh). Uma massa conhecida da amostra retida na última peneira foi colocada em um cadinho de alumina hermeticamente fechado em atmosfera de ar sintético com fluxo de 30 mL.min⁻¹. A variação de entalpia foi obtida a partir da temperatura de 25 °C até temperatura máxima de 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O sentido referente ao registro da energia liberada ou absorvida pela referência encontra-se invertida no equipamento utilizado para análise. As medidas termoanalíticas foram obtidas com um equipamento SHIMADZU, modelo DSC - 60A.

4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi montado segundo um delineamento inteiramente casualizado com três repetições em esquema fatorial, em que foram analisados os efeitos de seis proporções de misturas entre os resíduos em duas temperaturas diferentes sobre a qualidade dos briquetes produzidos na pressão de 68,9 x 10⁵ N.m⁻² (1000 PSI).

Os parâmetros analisados estatisticamente foram: perda de massa no processo de briquetagem, variações das dimensões (diâmetro e comprimento), poder calorífico superior, teor de cinzas, composição química elementar (C, H, N, S e O), análise química imediata (materiais voláteis e carbono fixo), densidade aparente, resistência à compressão e umidade de equilíbrio higroscópico (expansão linear e absorção de água).

Na Figura 25 é apresentado o desenho esquemático do delineamento estatístico utilizado para avaliação dos efeitos da temperatura e da proporção sobre os parâmetros avaliados.

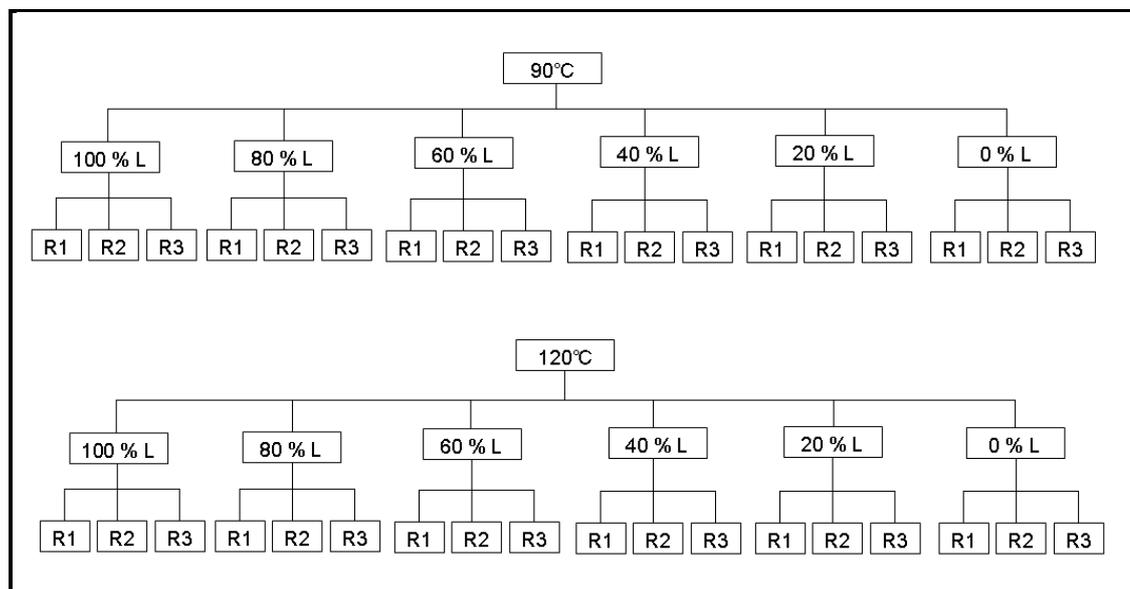


Figura 25 – Delineamento estatístico em esquema fatorial utilizado para avaliação dos efeitos da temperatura e da proporção com três repetições para cada parâmetro analisado.

O efeito da porcentagem de lodo biológico em cada temperatura foi estudado pelo teste F (Anexo 1). Para os casos em que houve efeito de interação entre a temperatura e a proporção de lodo fez-se o desdobramento de proporção dentro de temperatura [P/T] e temperatura dentro de proporção [T/P]. Os testes estatísticos foram à análise de regressão para ajuste dos modelos linear, quadrático e cúbico para P/T (Anexo 2) e teste F para T/P. Ambos os testes estatísticos foram analisados ao nível de 5 % de significância. Utilizou-se o programa SAEG para efetuar a análise estatística dos dados

4.3 SEGUNDA FASE

Em função dos resultados experimentais obtidos pelo lodo realizou-se em uma segunda etapa a mistura do lodo biológico com a biomassa oriunda do pátio de madeira da fábrica de polpa celulósica em estudo. A biomassa era composta de cavacos mal dimensionados (finos de madeira e oversizes) e cascas.

Nesta etapa foram enviados 2042 kg de lodo biológico e 1729 kg de biomassa da fábrica de polpa celulósica até o Laboratório de Celulose e Papel/UFV para realização das análises atmosféricas, quantificação das cinzas e

para produção de briquetes em uma briquetadeira semi-industrial. A combustão foi feita com resíduos na porcentagem de mistura que melhor representava a geração de lodo biológico e biomassa na fábrica de polpa celulósica de eucalipto que forneceu os resíduos. A proporção de mistura entre os resíduos foi de 20 % lodo biológico e 80 % biomassa (base seca).

4.3.1 ETAPA 5: Determinação das emissões atmosféricas

A análise das emissões atmosféricas foi feita com os resíduos secos ao ar livre até atingirem a umidade de 15 % e na proporção de resíduos

A coleta de gases foi realizada pela ECOAMB Pesquisas Ambientais Ltda. As emissões atmosféricas foram coletadas em um queimador de biomassa particulada (fonte estacionária) que apresentou características em conformidade com a especificação técnica da norma NBR 10701 (ABNT, 1989). A norma determina que as larguras mínimas das chaminés e dutos cilíndricos devem ter no mínimo diâmetro interno, igual ou maior a 0,30 m. A localização dos furos de coleta deve estar a 0,60 m a montante do local de fluxo laminar e 0,15 m a jusante do furo a montante. Os furos para coleta dos gases devem estar desobstruídos e conter diâmetro mínimo de 9,0 cm (3,5 polegadas). As metodologias para o planejamento de amostragem, determinação de pontos, calibração dos equipamentos de amostragem, determinação da velocidade e vazão, massa molecular (base seca) e umidade estão de acordo com as normas NBR 10700 (ABNT, 1989), NBR 10701 (ABNT, 1989), NBR 12020 (ABNT, 1992), NBR 11966 (ABNT, 1989), NBR 10702 (ABNT, 1989) e NBR 11967 (ABNT, 1990); respectivamente.

O queimador de biomassa particulada possui um compartimento de armazenagem, provido de um sistema de rosca sem fim responsável pela condução do material até a câmara de combustão em intervalos intermitentes, controlados manualmente. A câmara de combustão é composta por um sistema de injeção de ar contínuo. Na chaminé do queimador de biomassa particulada foi instalado um coletor isocinético de poluentes atmosféricos – CIPA 0112, do tipo diafragma e um tubo Pitot em “S”.

Na Figura 26 é mostrada a foto do equipamento, com suas dimensões e um dos pontos de amostragem utilizado para combustão dos resíduos e coleta dos gases.

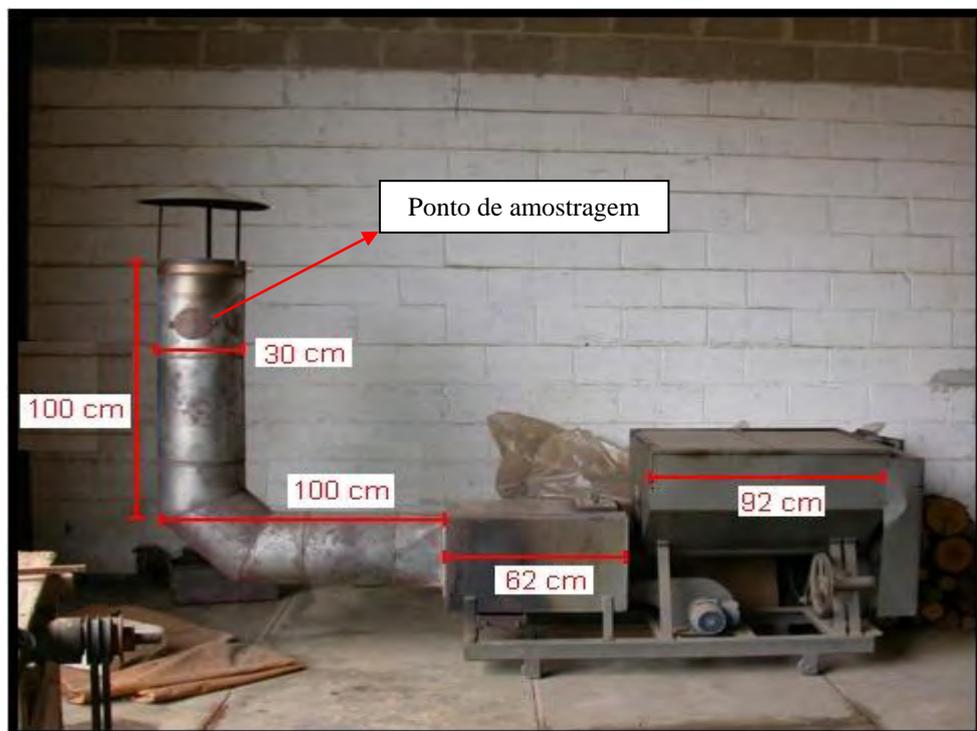


Figura 26 – Queimador de biomassa particulada utilizado para coleta das emissões atmosféricas formadas durante a combustão dos resíduos.

A massa de resíduos foi colocada na câmara de combustão em parcelas de acordo com a alimentação do biodragão para não causar queima incompleta do material. Foram queimados 21,5 kg de resíduos dos 25 kg colocados na câmara de combustão. A massa da amostra foi determinada em balança antes e após a combustão da mesma.

As emissões atmosféricas determinadas durante a combustão foram: material particulado (MP), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), nitrogênio (N_2), metano (CH_4), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3), amônia (NH_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2) conforme quadro no Anexo 3 fornecido pela ECOAMB. Foram realizadas amostragens compostas e os gases armazenados em frascos contendo soluções específicas para não ocorrer o desprendimento dos gases. As metodologias utilizadas para a análise e coleta dos gases foram, respectivamente, NBR 12019 (ABNT, 1990) para MP; METHOD 3C (EPA, 1996) para CO, CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 ; CETESB L9.228

(CETESB, 1992a), CETESB L9.230 (CETESB, 1993) e CETESB L9.229 (CETESB, 1992b) para SO₂, SO₃, NH₃ e NO₂.

Os valores de emissão dos gases foram expressos em mg.Nm⁻³, em base seca, e corrigidos para 8 % de oxigênio conforme descrito na Resolução 382 do CONAMA (2006) para padronização dos resultados, isto é com referência às condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

4.3.2 ETAPA 6: Quantificação e classificação das cinzas (NBR 10004/2004)

As cinzas provenientes da combustão dos resíduos no queimador de biomassa particulada foram pesadas e classificadas de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a) conforme descrito anteriormente na metodologia de lixiviação e solubilização dos resíduos. Entretanto, para os testes de lixiviação e solubilização das cinzas, utilizou-se o procedimento para resíduos com teor de sólidos igual a 100 % e não volátil por não apresentar fase líquida. Utilizou-se a solução extratora n° 2 (pH > 5) para lixiviação dos inorgânicos. Os compostos inorgânicos quantificados foram: arsênio, bário, cádmio, chumbo, selênio, cromo total, prata, mercúrio e fluoreto para os extratos lixiviado e solubilizado, além de alumínio, cloreto, cobre, ferro, manganês, sódio e zinco somente para o solubilizado. O procedimento de análise para quantificação dos parâmetros inorgânicos foi o mesmo utilizado nos extratos do lodo biológico.

4.3.3 ETAPA 7: Produção dos briquetes (escala industrial) e proposta esquemática de sistema de briquetagem

Devido à necessidade de disposição adequada do lodo biológico na fábrica de polpa celulósica realizou-se um teste em escala industrial. O lodo biológico foi coletado após a etapa de desaguamento em centrífuga e a biomassa (cascas e cavacos descartados do processo) foi coletada no pátio de madeira. A porcentagem de resíduos de madeira e casca presente na biomassa foi determinada através da separação granulométrica manual de uma massa de 160 Kg de biomassa previamente homogeneizada.

Os briquetes foram produzidos na proporção de mistura 20 % lodo biológico e 80% biomassa de acordo com a porcentagem de geração destes resíduos na fábrica. A biomassa foi separada manualmente, com a retirada dos

resíduos de madeira com tamanhos acima de 10 mm. Para que as partículas de biomassa ficassem abaixo de 10 mm utilizou um picador. Ressalta-se que, o sucesso do processo de compactação depende da dimensão das partículas, sendo ideal granulometria entre 5 e 10 mm (GONÇALVES *et al.*, 2009).

Utilizou-se para realização dos testes uma briquetadeira industrial BIOMAX, modelo B-55/120, tipo prensa pistão (Figura 27).



Figura 27 – Briquetadeira industrial, tipo prensa pistão, utilizada na segunda fase do experimento.

A densificação dos resíduos foi feito através da aplicação de pressão em torno de 1200 Kgf.cm^{-1} que provocou a elevação da temperatura do processo na ordem de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O adensamento das partículas de resíduos foi feito através de um pistão de aço horizontal pulsante com movimentos alternados ligado a um virabrequim que fica acoplado a um volante com diâmetro de um metro e peso de duas toneladas acionado por motor elétrico esquematicamente mostrado na Figura 28.

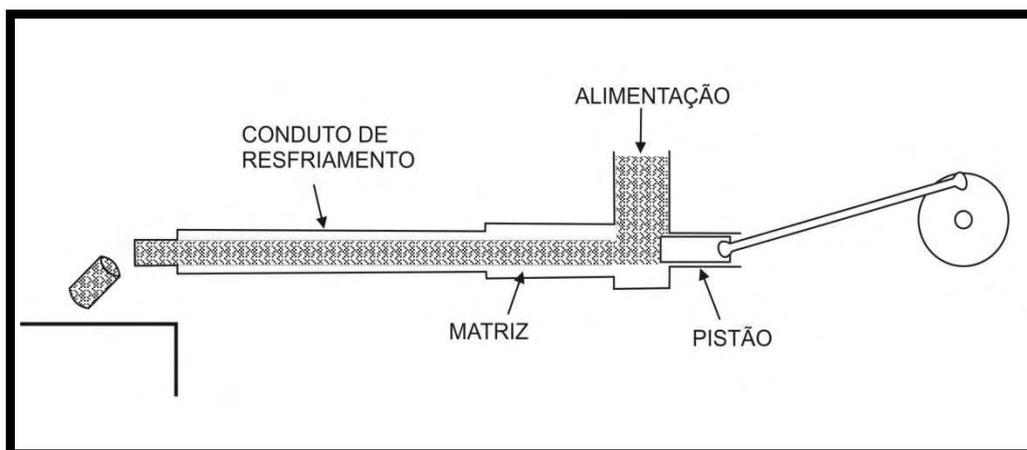


Figura 28 – Sistema de compressão da briquetadeira semi-industrial tipo prensa pistão utilizado na segunda fase do experimento.

O funcionamento da briquetadeira foi feito através de um quadro elétrico que comanda o acionamento seqüencial dos seguintes motores: bomba de óleo, motor principal, hélice vertical e dosador de silo. Estes motores são protegidos por fusíveis e relés térmicos e só podem ser acionados na seqüência descrita anteriormente. O acionamento simultâneo do motor principal e da bomba de óleo pode causar danos irreparáveis aos mancais de bronze. Na briquetadeira somente a unidade hidráulica e o agitador possuem acionamento independente.

Primeiramente ligou o óleo, aguardou em torno de 5 minutos e a partir deste momento acionou a partida do motor principal. Quando o motor principal atingiu a velocidade de regime, acionou-se o motor da hélice vertical através do botão de alimentação. O botão de extração também pode ser utilizado quando ocorrer entupimento do funil de alimentação. A rosca inferior do silo foi acionada por um inversor de frequência que permite variar a sua rotação e ocorrer a dosagem adequada de resíduos para o funil da briquetadeira. Durante a briquetagem deve-se verificar a amperagem do motor principal que não deve exceder 50 ou 60 % da potencia nominal que fica registrado no relógio do painel de controle da briquetadeira. É importante comentar, que se ocorrer aquecimento da matriz, deve-se acionar com cuidado a unidade hidráulica da briquetadeira.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Classificação dos resíduos

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações médias dos parâmetros inorgânicos encontrados nos extratos do lodo biológico.

Tabela 1 - Concentração média dos parâmetros inorgânicos nas amostras de extrato lixiviado e de extrato solubilizado do lodo biológico

Parâmetros analisados	Lixiviado (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Referência* (mg.L ⁻¹)	Solubilizado (mg.L ⁻¹)	Desvio padrão	Referência** (mg.L ⁻¹)
Arsênio	ND	-	1,0	ND	-	0,01
Bário	1,67	± 0,008	70	0,9	± 0,047	0,7
Cádmio	0,03	± 0,005	0,5	0,01	± 0,005	0,005
Chumbo	ND	-	1,0	ND	-	0,01
Selênio	0,04	± 0,012	1,0	0,01	± 0,005	0,01
Cromo total	0,5	± 0,094	5,0	0,07	± 0,002	0,05
Prata	ND	-	5,0	ND	-	0,05
Mercurio	0,03	± 0,008	0,1	0,02	± 0,004	0,001
Fluoreto	ND	-	150	ND	-	1,5

*Anexo F - Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação (NBR 10004/2004a)

**Anexo G - Padrões para o ensaio de solubilização (NBR 10004/2004a)

ND = Não detectável

Os parâmetros inorgânicos da amostra de extrato lixiviado estão abaixo dos limites estabelecidos pela NBR 10004, sendo assim o lodo biológico foi classificado como resíduo Classe II (não perigoso). Observa-se também que os constituintes inorgânicos do extrato solubilizado apresentaram valores maiores que os limites estabelecidos no Anexo G da norma NBR 10004 que caracteriza o lodo biológico como resíduo não inerte. O lodo biológico também apresentou características de biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água.

Os finos de madeira são classificados como resíduo Classe II. Estes materiais se enquadram como resíduos não perigosos de acordo com Anexo H da NBR 10004, cujo código de identificação é A009. Os finos de madeira foram também classificados como resíduo não inerte por apresentarem propriedades de combustibilidade e de biodegradabilidade.

Na Tabela 2 são apresentadas as características dos extratos do lodo biológico conforme exigência da norma NBR 10005 (item 6) e da NBR 10006 (item 5) e a classificação do lodo biológico e dos finos de madeira conforme estabelecido pela norma NBR 10004/2004a.

Tabela 2 – Classificação dos resíduos e características dos extratos e dos resíduos de acordo a norma NBR 10004

Parâmetros analisados	Lodo biológico	Finos de madeira
pH inicial do resíduo	7,1	-
Teor de sólidos secos do resíduo (%)	18	-
pH extrato lixiviado	5,0	-
Tempo de lixiviação (horas)	18	-
Volume dos líquidos (mL)	683,5	-
pH extrato lixiviado (fase líquida)	6,8	-
Umidade do resíduo (%)	82	-
pH extrato solubilizado	5,6	-
Classificação do resíduo	Classe II A	Classe II A

5.2 Análises físicas e químicas dos resíduos

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das propriedades físicas e químicas dos resíduos utilizados para a produção dos briquetes.

Tabela 3 – Características físicas e químicas dos resíduos (valores médios)

Parâmetros analisados	Amostra			
	Lodo Biológico	Desvio padrão	Finos de madeira	Desvio padrão
Umidade <i>in natura</i> (%)	85	± 0,850	45	± 1,062
Poder calorífico superior (Kcal.Kg ⁻¹)	3991	± 5,354	4630	± 1,040
Densidade básica (g.cm ⁻³)	1,13	± 0,017	0,67	± 0,005
Material volátil (%)	61,7	± 0,694	86,8	± 0,323
Teor de carbono fixo (%)	7,9	± 0,082	12	± 0,816
Teor de cinzas (%)	28,5	± 0,419	0,77	± 0,017
Carbono (%)	32,7	± 0,249	46,9	± 6,632
Hidrogênio (%)	5,6	± 0,170	6,6	± 0,008
Nitrogênio (%)	6,6	± 0,125	0,37	± 0,125
Enxofre (%)	1,6	± 0,170	0,016	± 0,170
Oxigênio (%)	25	± 0,943	45,3	± 0,943
Teor de enxofre nas cinzas (%)	0,004	± 0,001	ND	± 0,000
Teor de lignina total (%)	NA	-	31,2	± 0,125
Teor de extrativos (%)	NA	-	0,93	± 0,017
Teor de holocelulose (%)	NA	-	67,8	± 0,262
Halogeno orgânico (mg.Kg ⁻¹)	550	± 3,300	NA	-

NA = Não analisado ND = Não detectável

O poder calorífico superior do lodo biológico foi menor em relação ao obtido para os finos de madeira, que é um material muito utilizado nos processos de combustão para geração de energia. Embora o valor calorífico do lodo tenha sido menor do que o dos finos de madeira salienta-se que, ainda assim, é um valor relativamente alto quando comparado com outros resíduos usados para fabricação de briquetes, como por exemplo, casca de arroz e bagaço de cana. O poder calorífico superior da casca de arroz e do bagaço de cana é de 3730

kcal.kg⁻¹ e de 3700 kcal.kg⁻¹, respectivamente (QUIRINO *et al.* 2005). Portanto, o lodo biológico é viável de ser encaminhado para a combustão em função do seu conteúdo energético. O poder calorífico foi menor devido ao alto teor de cinzas no lodo, que constitui um material inerte, e não produz energia durante a queima.

A diferença entre poder calorífico superior do lodo e dos finos de madeira pode ser explicada também pela suas distintas composições química elementares. O enxofre encontrado no lodo biológico foi 100 vezes maior do que o encontrado nos finos de madeira. O maior percentual de nitrogênio presente no lodo diminui a sua eficiência energética no processo de combustão, pois o nitrogênio compete com o carbono durante as reações de oxidação (BORGES *et al.*, 2008). Para o teor de hidrogênio não se observou uma considerável diferença entre os resíduos, embora a porcentagem de carbono nos finos de madeira tenha sido maior. Maiores teores de carbono e hidrogênio aumentam a eficiência na liberação da energia durante a combustão (DE SENA, 2005).

Os teores de carbono e nitrogênio encontrados no lodo estão, possivelmente, relacionados com a composição celular e com algum material não degradado durante o tratamento dos efluentes. O enxofre presente no lodo origina-se principalmente dos produtos químicos do licor branco usado durante o cozimento dos cavacos. O carbono, o hidrogênio e o enxofre são elementos que contribuem positivamente para liberação de energia durante o processo de combustão, enquanto que o oxigênio contribui negativamente.

Observa-se, também, na Tabela 3 que o teor de materiais voláteis na madeira foi maior do que o encontrado para o lodo. Os materiais voláteis são os principais responsáveis pelo fornecimento de energia durante a combustão, sendo que, no entanto, a queima destes materiais ocorre de forma rápida. A redução da área superficial destes resíduos através da densificação pode melhorar esta característica, produzindo uma queima mais lenta, porém de difícil ignição.

A densidade do lodo foi aproximadamente duas vezes superior ao valor obtido para os finos de madeira. A maior densidade do lodo favorece a produção de briquetes misturados aos resíduos de menor densidade como, por exemplo, os

finos de madeira, pois materiais com baixa densidade implicam em maiores custos no processo de compactação devido ao maior gasto de energia no processo de briquetagem.

O teor de carbono fixo encontrado também foi maior para os finos de madeira em comparação com lodo biológico. Combustíveis com teores mais elevados de carbono fixo são preferíveis por queimarem-se mais lentamente. Entretanto esta característica é mais importante na produção de carvão e está relacionada com a estrutura química da lignina segundo Pereira *et al.* (1988).

O teor de lignina presente nos finos de madeira foi de 31,2 %. Este resultado é alto em comparação com valores encontrados em literatura para madeira de eucalipto. Embora, Gomide *et al.* (2005) estudaram a composição química de 13 clones comerciais de espécies do gênero *Eucalyptus*, provenientes de empresas florestais brasileiras, e obtiveram resultados variando entre 27,5 e 31,7 % para teor de lignina total. Outra possível explicação pode estar associada ao processo de produção de cavacos, visto que os finos de madeira são pedaços que se localizam nas partes próximas a parede celular da madeira.

O teor de lignina é importante, pois atua como material ligante para o processo de briquetagem, tornando desnecessária a adição de aglutinantes para a produção dos briquetes a partir da mistura de lodo biológico e finos de madeira.

Os valores de halogênos orgânicos encontrados nas amostras de lodo biológico (OX) foram pouco acima do limite estabelecido na Comunidade Européia para aplicação no solo, que é 500 mg.kg⁻¹ (USEPA, 1997 *apud* GUERRA, 2007). Nos processos de combustão a preocupação está mais relacionada com a possível formação de dioxinas e furanos, que são subprodutos de processos industriais. A formação de dioxinas e furanos requerem necessariamente uma fonte de cloro, uma fonte de matéria orgânica e um ambiente térmico ou quimicamente reativo (CABRITA, 2003).

5.3 Propriedades dos briquetes

5.3.1 Aspectos gerais e visuais dos briquetes

Foram produzidos 200 briquetes sendo a metade na temperatura de 90 °C e a outra metade a 120 °C. As condições de briquetagem foram: pressão de 1000 PSI, tempo de compressão de 5 minutos e tempo de resfriamento de 10 minutos.

Os briquetes com maiores proporções de finos apresentaram algumas rachaduras laterais quando produzidos na temperatura de 90 °C, principalmente, os briquetes feitos apenas com finos de madeira. Nesta temperatura a lignina ainda não se encontra totalmente “amolecida”, visto que o ponto de transição vítrea não foi atingido e, portanto, a sua plastificação foi menor (FILIPPETTO, 2008). Por outro lado, o processo de briquetagem na temperatura de 120 °C melhorou o aspecto dos briquetes que continham apenas finos de madeira na sua formulação, pois não formou rachaduras em sua lateral. Provavelmente, nesta temperatura ocorreu uma melhor plastificação da lignina. Na figura 29 mostra os briquetes produzidos somente com finos de madeiras nas temperaturas de 90 e 120 °C.

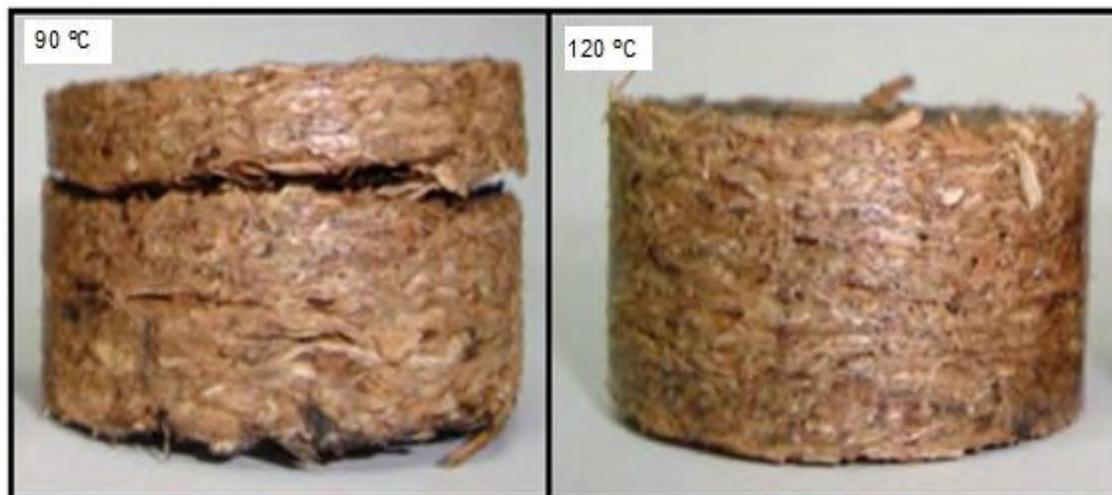


Figura 29 – Fotos dos briquetes produzidos apenas com madeira nas temperaturas 90 e 120 °C.

Para os briquetes produzidos à temperatura de 120 °C e com maiores proporções de lodo biológico observou-se a presença de fissuras transversais e uma deformação nas suas laterais, as quais ocorreram principalmente nos briquetes com 100 % lodo biológico como mostrado na Figura 30. Nesta temperatura ocorre a vaporização da água (acima de 100 °C), o que pode ter

acarretado o aparecimento destas pequenas rachaduras (fissuras) devido à saída rápida destes gases quando a pressão é aliviada (detalhe da Figura 24 à 120 °C).

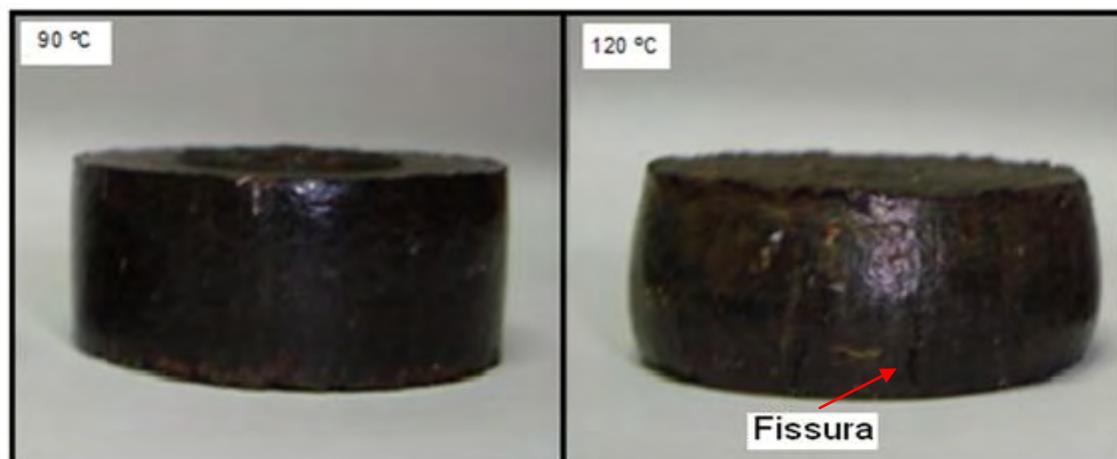


Figura 30 – Briquetes produzidos na proporção 100 % lodo nas temperaturas 90 e 120 °C.

Na tabela 4 é apresentado o resumo da análise de variância para o estudo do comportamento de cada proporção quando submetidos às temperaturas de 90 e 120 °C sobre os parâmetros diâmetro e comprimento.

Tabela 4 – Resumo da análise de variância de temperatura (T) dentro de cada proporção (P) de lodo (0, 20, 40, 60, 80 e 100 %) para diâmetro e comprimento

FV	GL	Quadrados médios	
		Diâmetro	Comprimento
T/P ₀ %	1	2,2541ns	5,6192*
T/P ₂₀ %	1	3,3525ns	5,0234*
T/P ₄₀ %	1	4,0868ns	4,8502*
T/P ₆₀ %	1	4,8511*	4,1810ns
T/P ₈₀ %	1	5,2105*	3,2415ns
T/P ₁₀₀ %	1	5,8097*	2,1587ns
Resíduo	24	3,4917	0,0139

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade

* = Significativo ns = Não significativo $\alpha = 5\%$

Durante o processo de briquetagem foi feita a avaliação de perda de massa nas temperaturas de 90 e 120 °C em função do percentual de lodo presente nos briquetes. Estes dados são apresentados na Figura 31.

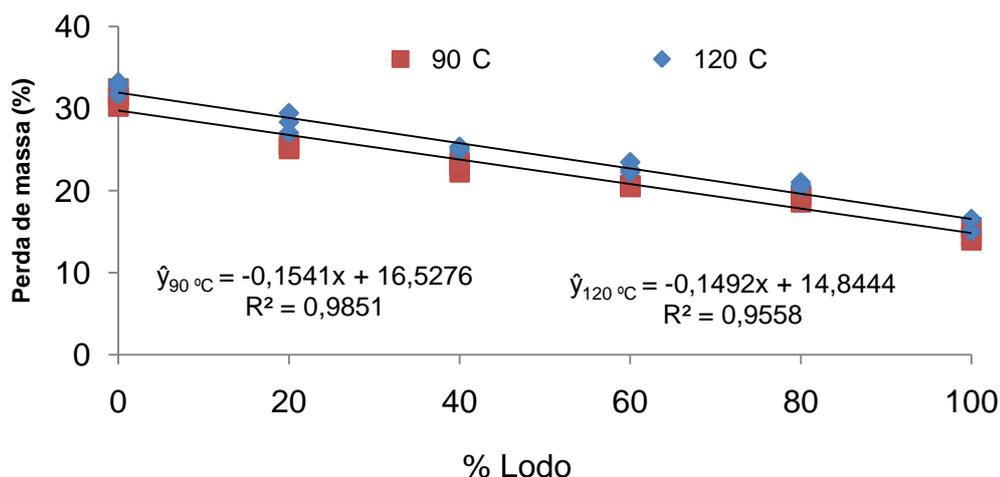


Figura 31 – Perda de massa no processo de produção dos briquetes de finos de madeira misturados com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que a perda de massa durante a fabricação dos briquetes aumentou à medida que a percentual de lodo diminuiu. Este efeito está relacionado com a umidade presente nas partículas de resíduos antes do processo de briquetagem e com a maior higroscopicidade da madeira. A perda de massa ocorreu principalmente pela evaporação de água e/ou pela degradação térmica quando os briquetes são submetidos nas temperaturas de 90 e 120 °C. Foi observado também que o aumento da temperatura de prensagem exerceu efeito significativo sobre a perda de massa. Este efeito foi maior em todas as porcentagens estudadas na temperatura de 120 °C e para os briquetes com maior percentual de finos de madeira na mistura.

A menor perda de massa nos briquetes com maior percentual de lodo pode ser, possivelmente, devido à existência de ligações mais fortes entre a água e as suas moléculas. Entretanto, torna-se relevante salientar que não se conhece a estrutura macromolecular deste material que pode explicar o comportamento térmico e os processos ocorridos em cada faixa de temperatura durante a combustão.

Na Figura 32 são apresentados os resultados de diâmetro nas temperaturas de 90 e 120 °C em função do percentual de lodo presente nos briquetes.

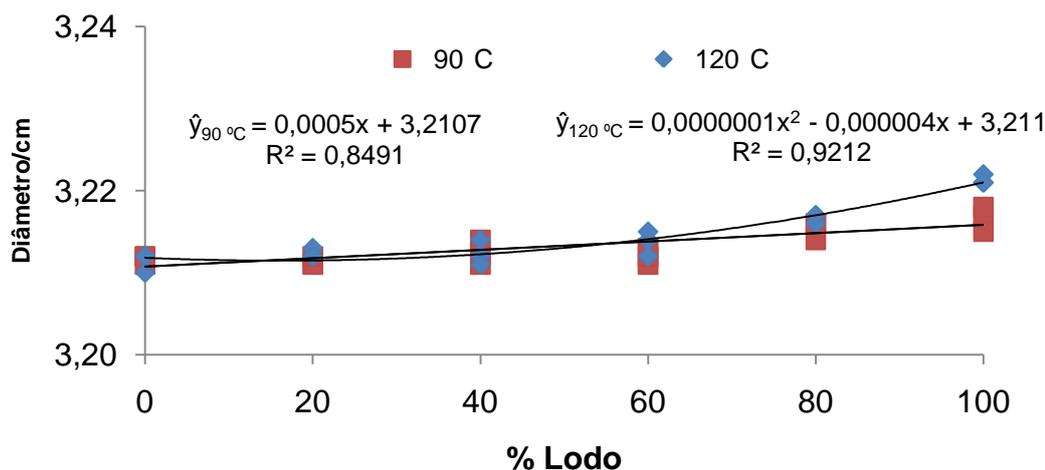


Figura 32 – Diâmetro dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se um aumento do diâmetro nos briquetes com maior percentual de lodo. O diâmetro foi maior, principalmente, nos briquetes produzidos à temperatura de 120 °C e com 100 % lodo. Estes briquetes apresentaram um arredondamento, devido, provavelmente ao comportamento do lodo a temperaturas mais elevadas. Nos briquetes, que continham madeira na mistura, a estrutura física e química apresentou-se mais resistente evitando a deformação com o aumento da temperatura. Esta constatação está relacionada com a presença de lignina no briquete. Observou-se também que o efeito da temperatura sobre o percentual de lodo ocorreu a partir da mistura com 60 % lodo nos briquetes (Tabela 4).

Na Figura 32 são apresentados os valores de comprimento dos briquetes em função do aumento percentual de lodo e submetidos às temperaturas 90 e 120 °C.

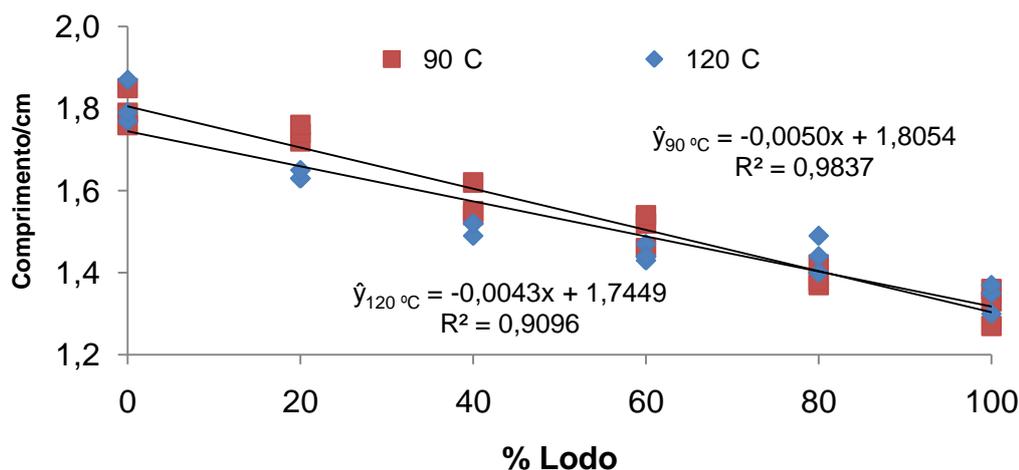


Figura 32 – Comprimento dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que o comprimento dos briquetes diminuiu à medida que o percentual de lodo aumentou. O efeito da temperatura sobre o percentual do lodo é menor nos briquetes produzidos com percentual de 60, 80 e 100 % lodo (Tabela 4). A expansão foi menor nos briquetes produzidos a 120 °C e com maiores proporções de finos de madeira devido à perda de água através da secagem. Durante a evaporação da água ocorreu à aproximação dos grupos hidroxilas presentes na estrutura química da madeira que evitou a absorção de umidade do ambiente.

Após a compressão, o briquete foi mantido na briquetadeira por um tempo de 10 minutos para evitar a expansão. Nesta etapa o briquete ficou protegido da expansão de comprimento pelo pistão superior e inferior e também de choques térmicos pelo tubo camisa. Mesmo com esta configuração ainda foi observado um aumento do comprimento dos briquetes, durante a etapa de resfriamento.

Uma forma de avaliar o processo de briquetagem é a razão de compactação das partículas. Os briquetes com maior percentual de lodo apresentaram menor comprimento final nas duas temperaturas de tratamento. Entretanto, esta constatação difere da razão de compactação encontrada para os briquetes (Tabela 7). A razão de compactação representa o percentual entre a densidade aparente do briquete e a densidade à granel dos resíduos. Como as

massas dos resíduos e a dos briquetes são praticamente a mesma e área não varia, a razão de compactação final foi obtida entre o comprimento final do briquete e o comprimento ocupado pelos resíduos na coluna de briquetagem. Maiores valores da razão de compactação indicam uma maior redução do seu volume o que provavelmente levará ao ganho de densidade.

Tabela 5 - Resultados de altura (média) ocupada pelos resíduos na coluna de briquetagem, altura (média) dos briquetes e a porcentagem de compactação dos resíduos

Temperatura	Briquetes	Resíduos (cm)*	Briquetes (cm)**	Razão de compactação
90 °C	100% Lodo	3,2	1,32	2,66
	80% Lodo	5,4	1,44	3,75
	60% Lodo	6,5	1,51	4,30
	40% Lodo	7,3	1,57	4,65
	20% Lodo	8,2	1,74	4,73
	0% Lodo	9,5	1,80	5,28
120 °C	100% Lodo	3,1	1,34	2,31
	80% Lodo	5,6	1,39	4,03
	60% Lodo	6,7	1,45	4,62
	40% Lodo	7,2	1,51	4,77
	20% Lodo	8,3	1,64	5,06
	0% Lodo	9,4	1,81	5,22

*Altura média da coluna da briquetadeira ocupada pelos resíduos

**Comprimento médio dos briquetes

Observou-se também que a presença do lodo biológico nos briquetes diminuiu a razão de compactação. O menor valor na razão de compactação foi observado nos briquetes produzidos somente com lodo biológico. Este resultado mostrou que os finos de madeira, após a compactação, obtiveram uma maior redução de volume, embora a energia gasta na briquetagem seja um parâmetro a ser considerado. Neste sentido, a incorporação do lodo nos briquetes pode contribuir para uma densidade mais adequada sem que seja necessário maior gasto de energia na compactação de resíduos de baixa densidade.

5.4 Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos briquetes

Na tabela 6 é apresentado o resumo da análise de variância para o estudo do comportamento de cada proporção quando submetidos às temperaturas de 90 e 120 °C sobre os parâmetros cinzas, carbono, enxofre, nitrogênio e oxigênio.

Tabela 6 – Resumo da análise de variância de temperatura (T) dentro de cada proporção (P) de lodo (0, 20, 40, 60, 80 e 100 %) para cinzas, carbono, enxofre, nitrogênio e oxigênio

FV	GL	Quadrados médios				
		Cinzas	Carbono	Enxofre	Nitrogênio	Oxigênio
T/P ₀ %	1	2,0608ns	8,3901*	1,8816ns	2,3840ns	3,2248ns
T/P ₂₀ %	1	2,4890ns	7,6388*	2,1320ns	5,0035*	1,2176ns
T/P ₄₀ %	1	3,3006ns	7,4602*	2,0046ns	5,3402*	1,6754ns
T/P ₆₀ %	1	4,8099*	4,4860*	4,2916*	4,9040*	4,9334*
T/P ₈₀ %	1	5,1590*	1,0280ns	4,3321*	4,7704*	7,2726*
T/P ₁₀₀ %	1	7.4741*	2,2243ns	4,4421*	4,3082*	8,2458*
Resíduo	24	1,1653	1,7106	0,0016	0,0271	3,2437

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade

* = Significativo ns = Não significativo $\alpha = 5\%$

Na Figura 33 são apresentados os teores de cinzas, em função da percentagem de lodo.

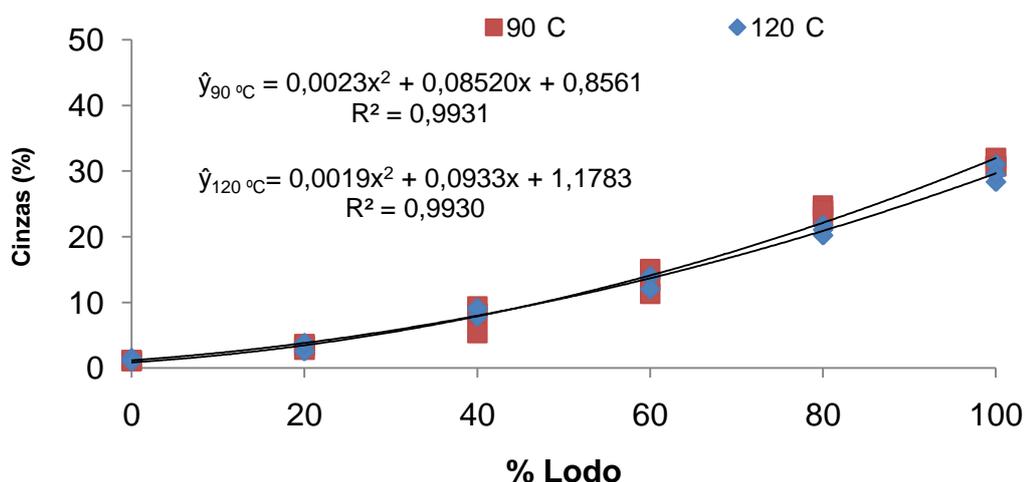


Figura 33 - Teor de cinzas dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que o percentual de cinzas aumentou com maiores proporções de lodo no briquete. Este resultado já era esperado, visto que este resíduo apresentou alto teor de cinzas em comparação com os finos de madeira. No entanto não foi observado efeito da temperatura sobre percentual de lodo abaixo de 60 % (Tabela 6). O aumento da porcentagem de inorgânicos nos briquetes diminuiu a contribuição energética que pode ser observado nos resultados de poder calorífico superior (Figura 34).

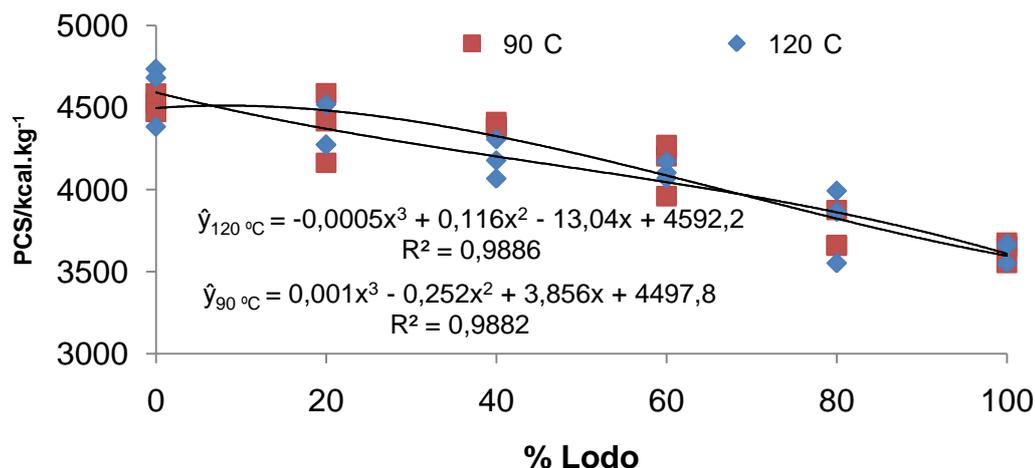


Figura 34 – Poder calorífico superior (PCS) dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que o poder calorífico superior dos briquetes diminuiu com o aumento de lodo. O poder calorífico é uma característica do material combustível, e como o lodo biológico apresenta valor menor em relação aos finos de madeira, era esperado que PCS dos briquetes fosse também menor em maiores porcentagens de lodo na mistura. Não obstante, vale salientar que a mistura com até 60 % lodo, o PCS médio foi de 4491 Kcal.Kg⁻¹. Este valor se encontra entre os resultados encontrados nos briquetes feitos com resíduos lignocelulósicos. Silva e Morais (2008) e Seye *et al.* (2008) em seus estudos de compactação encontraram valores de PCS de 4630 Kcal.Kg⁻¹ e de 4234 Kcal.Kg⁻¹ para os briquetes produzidos com bagaço de cana e casca de arroz, respectivamente.

A energia liberada por grama do material está relacionada principalmente com a porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio, isto é o poder calorífico de cada material varia com a composição química elementar dos materiais e com o tipo de ligação química estabelecida entre eles.

À medida que o lodo biológico foi incorporado na mistura foi observado que o teor de carbono diminuiu, enquanto o teor de enxofre aumentou como mostrado nas Figuras 35 e 36. Já o hidrogênio, não foi afetado pela adição de lodo e apresentou resultados semelhantes ao percentual encontrado nos resíduos ficando em torno de 5,5 % (Figura 37)

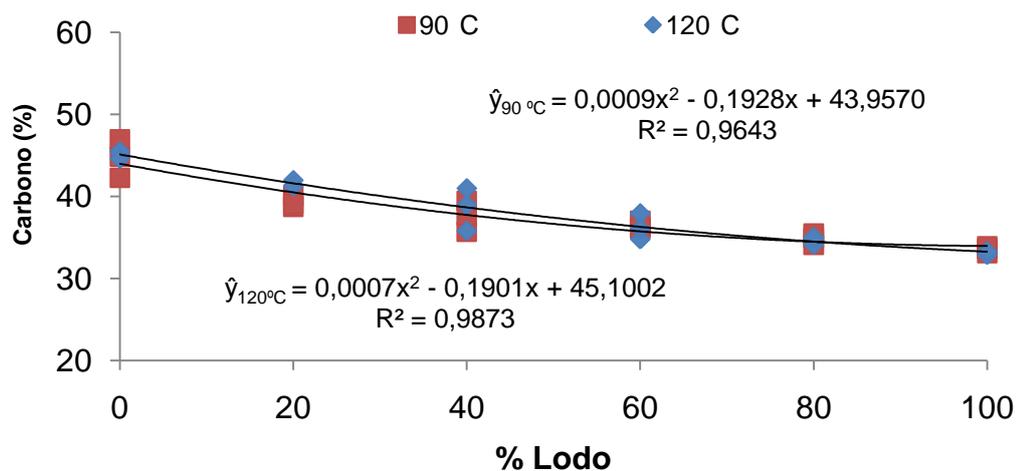


Figura 35 – Teor de carbono dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

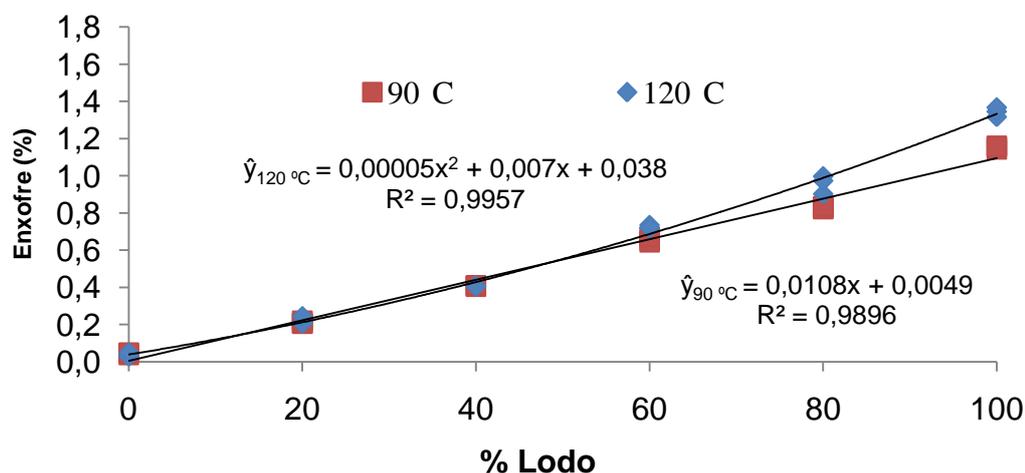


Figura 36 – Teor de enxofre dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Foi observado efeito da temperatura sobre a proporção de lodo para os percentuais de carbono e enxofre para os briquetes, entretanto este efeito foi abaixo de 60 % para o carbono e acima de 60 % para o enxofre (Tabela 6).

O carbono e o enxofre, além do hidrogênio fornecem energia nos processos de combustão, embora altas porcentagens de enxofre possam inviabilizar a utilização de materiais combustíveis por questões ambientais. Estudos relatam que porcentagens de enxofre acima de 0,2 % em massa seca de combustível podem causar emissões atmosféricas de gases poluentes de enxofre (OBERNBERGER *et al.*, 2006). Os elementos químicos que são responsáveis pela diferença entre o poder calorífico dos briquetes foram o carbono e o

enxofre, visto que o percentual de hidrogênio não apresentou nenhum efeito em relação ao aumento percentual de lodo em ambas as temperaturas.

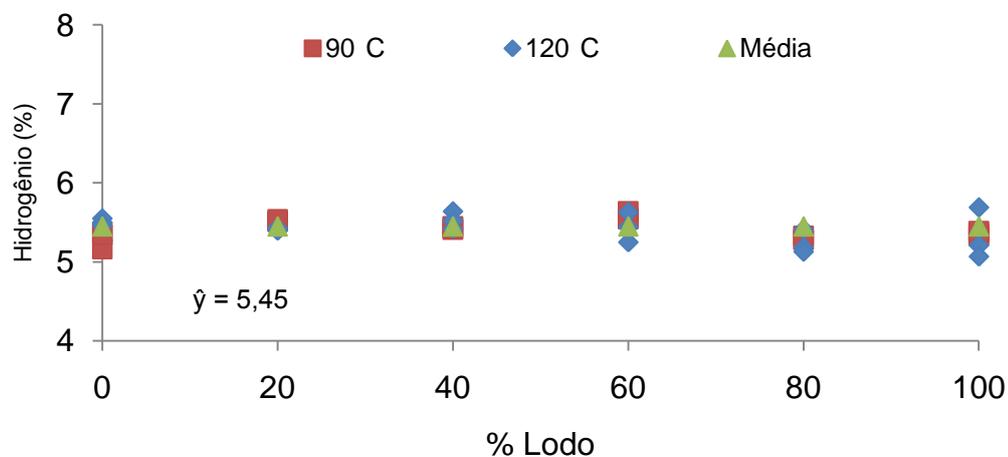


Figura 37 – Teor de hidrogênio dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Na Figura 38 são apresentados os resultados percentuais de nitrogênio nos briquetes em função do aumento de lodo e submetidos às temperaturas 90 e 120 °C.

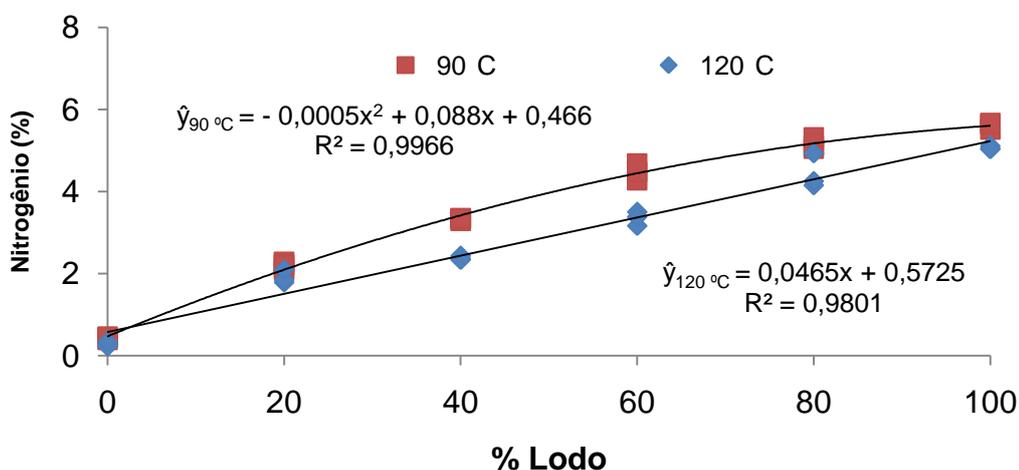


Figura 38 – Teor de nitrogênio dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se efeito da temperatura sobre a proporção de lodo para o percentual de nitrogênio nos briquetes que continham lodo (Tabela 6). A adição de lodo aos finos de madeira para produção dos briquetes ocasionou um aumento no percentual de nitrogênio. Observou-se que o teor de nitrogênio foi maior para

os briquetes produzidos na temperatura de 90 °C. Este efeito pode ser devido à presença de grupos aminas presentes nos aminoácidos que constituem as proteínas dos microrganismos presente no lodo e que se degradam em temperatura em torno de 120 °C, embora conforme mencionado anteriormente não se conhece a estrutura molecular do lodo biológico.

Na Figura 39 são apresentados os resultados percentuais de oxigênio nos briquetes em função do aumento de lodo e submetidos às temperaturas 90 e 120 °C.

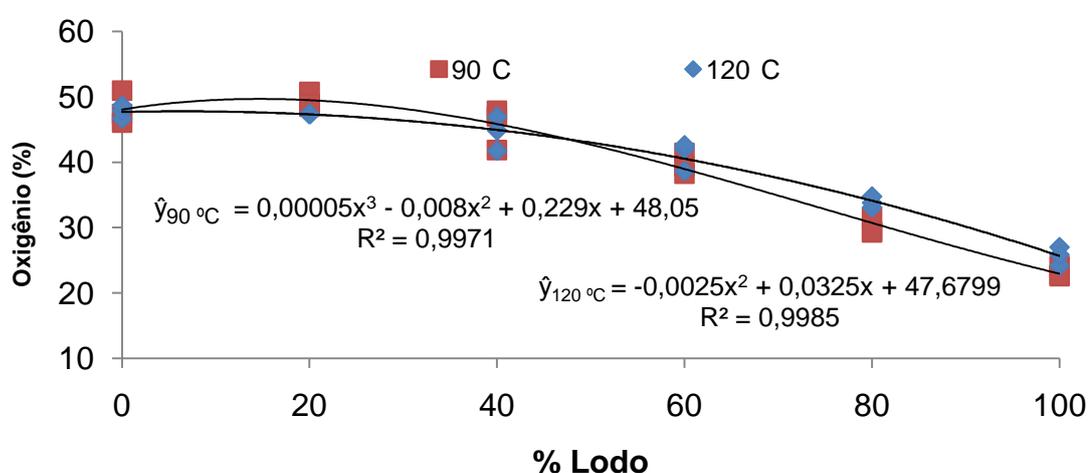


Figura 39 – Teor de oxigênio dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que o oxigênio diminui à medida que percentual de lodo aumentou nos briquetes. O lodo biológico apresentou alto teor de cinzas, conseqüentemente o teor de oxigênio foi menor, o que contribui para a redução de oxigênio nos briquetes. Observou-se também que ocorreu efeito da temperatura sobre a proporção de lodo para o percentual de oxigênio nos briquetes a partir de 60 % lodo na mistura (Tabela 6).

A composição de nitrogênio e oxigênio nos briquetes pode influenciar negativamente no conteúdo energético durante a combustão. Os resíduos de madeira normalmente apresentam baixo percentual de nitrogênio, em torno de 0,1 % (cavacos). Entretanto, o lodo biológico das indústrias de polpa celulósica apresenta valores variando de 1,2 a 4,4 %. Já o oxigênio é encontrado em

porcentagens maiores ficando em torno de 45 % para os cavacos e variando entre 25 a 35 % para o lodo biológico (CANMET, 2005).

Além da composição química elementar dos materiais combustíveis, a análise química imediata permite o conhecimento das formas disponíveis de energia no material. O conteúdo energético pode estar na forma de materiais voláteis e/ou carbono fixo. Em outras palavras, esta análise fornece a percentagem do material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), bem como dá uma indicação do material residual (cinzas).

Na tabela 7 é apresentado o resumo da análise de variância para o estudo do comportamento de cada proporção quando submetidos às temperaturas de 90 e 120 °C sobre os parâmetros carbono fixo, resistência à compressão e expansão linear.

Tabela 7 – Resumo da análise de variância de temperatura (T) dentro de cada proporção (P) de lodo (0, 20, 40, 60, 80 e 100 %) para carbono fixo, resistência à compressão e expansão linear

FV	GL	Quadrados médios		
		Carbono fixo	Resist. à compressão	Expansão linear
T/P ₀ %	1	2,3183ns	13,6192*	13,5001*
T/P ₂₀ %	1	1,3216ns	11,0235*	9,2267*
T/P ₄₀ %	1	3,7389ns	15,6614*	7,3167*
T/P ₆₀ %	1	3,0932ns	8,3562*	6,7067*
T/P ₈₀ %	1	5,9468*	4,6936*	5,5350*
T/P ₁₀₀ %	1	6,1707*	1,5478ns	3,2451ns
Resíduo	24	2,6839	4,4362	2,7820

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade

* = Significativo ns = Não significativo $\alpha = 5\%$

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os resultados de materiais voláteis e carbono fixo dos briquetes.

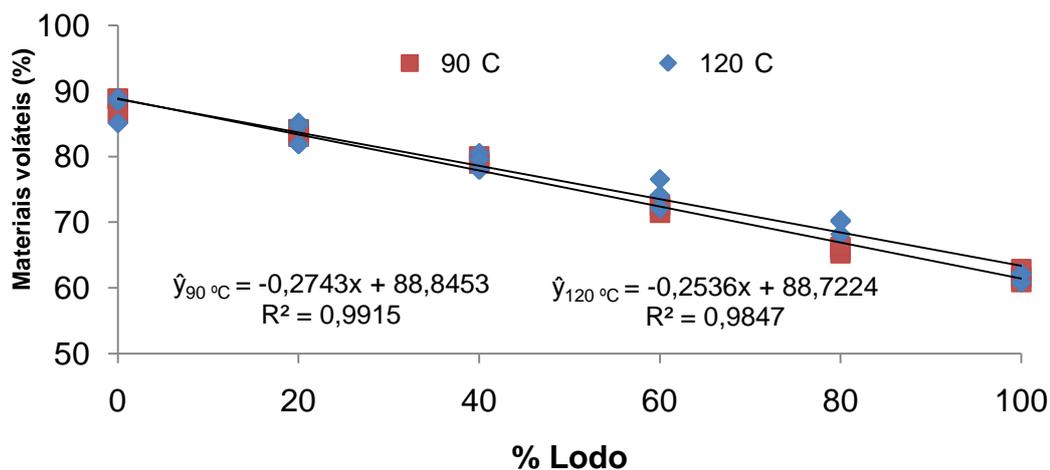


Figura 40 – Teor de materiais voláteis dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

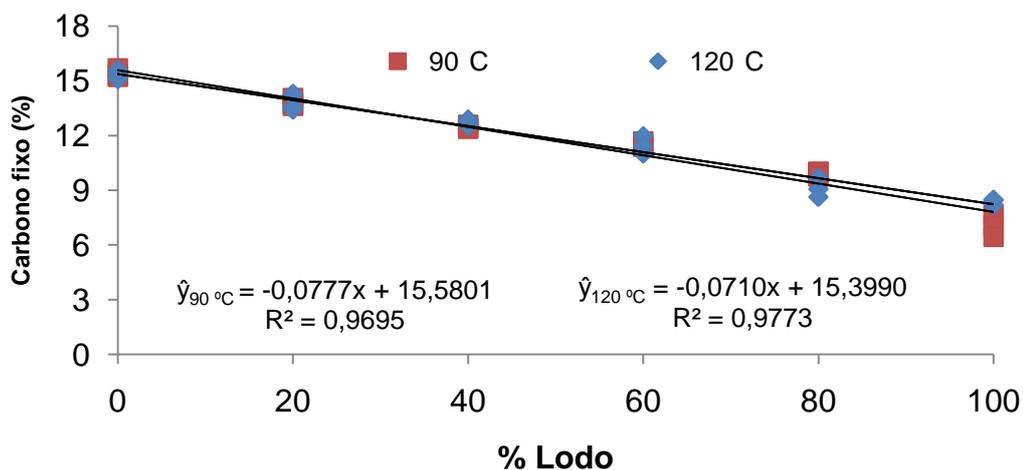


Figura 41 – Teor de carbono fixo dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se que o aumento da porcentagem de lodo diminuiu os teores de materiais voláteis e de carbono fixo nos briquetes. Isto se deve, possivelmente, ao teor de cinzas presente no lodo biológico. Vale ressaltar que a madeira apresenta maiores teores de carbono do que o lodo. O carbono constitui as frações de material volátil e carbono fixo. Apesar do menor teor de carbono, o lodo biológico apresenta em sua constituição maior percentual de enxofre. Segundo Cortez *et al.* (2008) o enxofre se encontra na fração combustível fixa e não combustível (cinzas) do resíduo do material. Observou-se que ocorreu efeito da temperatura no percentual de materiais voláteis para os briquetes com porcentagem de lodo a partir de 40 % lodo. Observou-se também o efeito da

temperatura sobre o percentual de carbono fixo nos briquetes com proporção de lodo acima de 80 % lodo (Tabela 7).

Para estudar a viabilidade de estocagem e transporte dos briquetes, os seguintes parâmetros: densidade aparente, resistência à compressão e higroscopicidade devem ser avaliados. Materiais com densidades maiores facilitam o armazenamento. Já a resistência à compressão e a higroscopicidade dos briquetes são importantes para avaliar a estrutura física destes materiais em relação aos impactos sofridos durante o armazenamento e o transporte. Na figura 42 são apresentados os resultados de densidade aparente para os briquetes em função do aumento percentual do lodo.

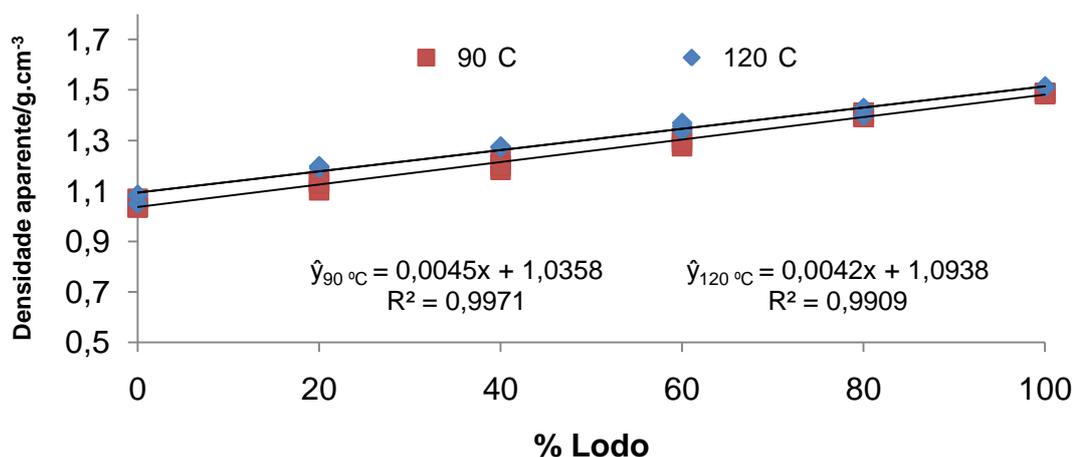


Figura 42 – Densidade aparente dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observa-se que a densidade aparente aumentou nos briquetes com maiores proporções de lodo na mistura. Este aumento se deve a maior densidade do lodo. Embora a taxa de compactação fosse maior para os briquetes com maior percentual de finos de madeira. O aumento da temperatura de prensagem apresentou efeito significativo sobre processo de densificação. Este efeito, provavelmente, se deve à maior plastificação da lignina que exerce um papel importante na aglutinação das partículas evitando a expansão do comprimento após a etapa de resfriamento. Além disto, reduz a higroscopicidade das partículas de madeira.

Na Figura 43 são apresentados os resultados de resistência à compressão para os briquetes em função do aumento percentual do lodo.

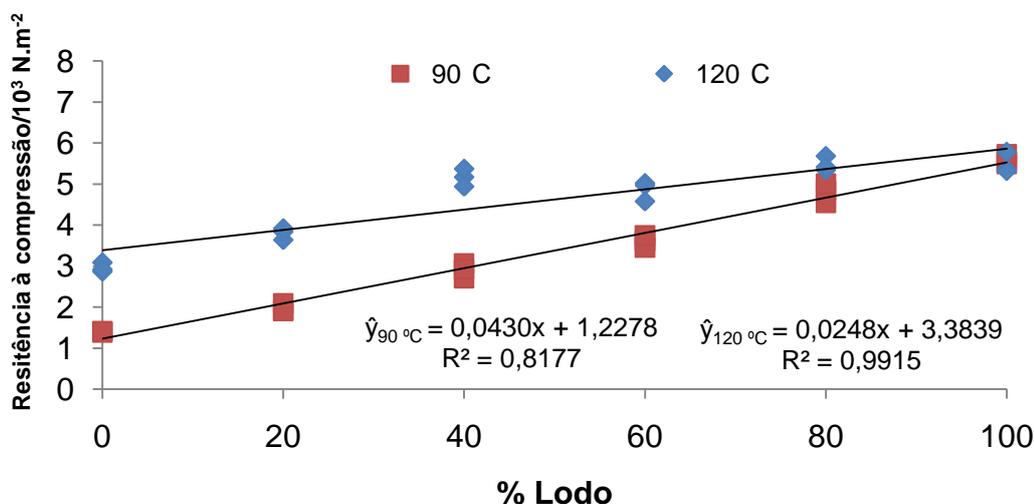


Figura 43 – Resistência à compressão dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Observou-se na Figura 43 que à medida que o percentual de lodo aumentou ocorreu também um aumento da resistência à compressão nos briquetes, sendo os maiores valores observados para a temperatura de 120 °C, exceto para os briquetes produzidos com 100 % lodo na composição, onde não se observou diferença significativa nas temperaturas de 90 e 120 °C. Observou-se também um efeito da temperatura sobre o percentual de lodo nos briquetes que continham finos de madeira na sua constituição (Tabela 7).

A força necessária para ocasionar a ruptura dos briquetes produzidos somente com lodo foi maior que nas demais misturas. Durante o ensaio de compressão foi observado que os briquetes produzidos com maior percentual de lodo fragmentaram, enquanto que os produzidos com maior percentual de finos de madeira permaneceram com sua estrutura inicial mais intacta, ocorrendo eventuais rupturas apenas em pontos específicos, principalmente, em locais que já apresentavam pequenas rachaduras na lateral do briquete (Figura 44).



Figura 44 – Briquete 100 % lodo após o teste de compressão (A), briquete 100 % lodo antes do teste de compressão (B), briquete 100 % finos de madeira após o teste de compressão (C) e briquete 100 % finos de madeira antes do teste de compressão (D).

A estabilidade dimensional dos briquetes, de modo geral, está diretamente relacionada à higroscopicidade da matéria prima utilizada, além da pressão e da temperatura exercida no processo de briquetagem. O inchamento e a retração se manifestam em níveis inferiores ao ponto de saturação das fibras que em torno de 30 %, como já apresentado no item 3.2.1 páginas 7 e 8.

As Figuras 45 e 46 apresentam a porcentagem de expansão linear e absorção de água dos briquetes ao serem submetidos em condições controladas de umidade e temperatura (65 % UR e 20 °C).

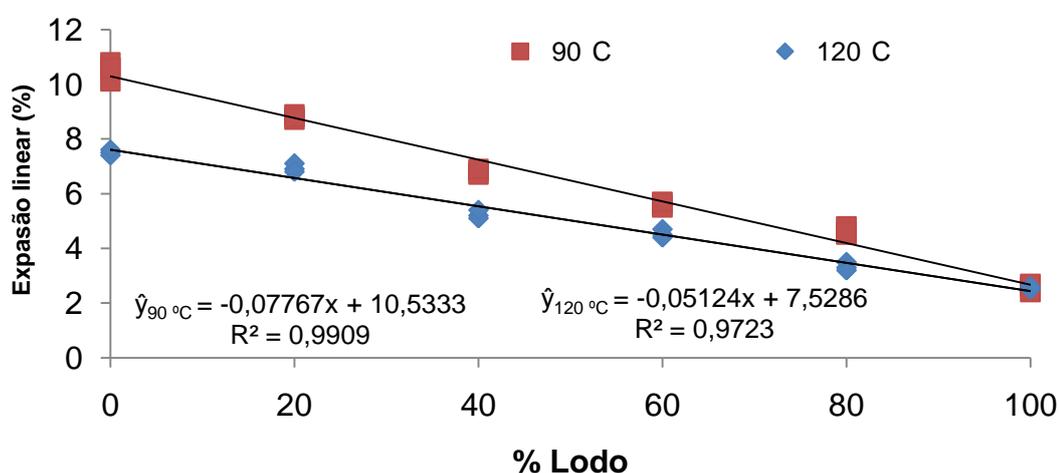


Figura 45 – Expansão linear dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

De acordo com a Figura 45, observou-se que os briquetes produzidos na temperatura de prensagem de 120 °C expandiram-se menos do que os produzidos a 90 °C. Nessa temperatura (120 °C) ocorre aproximação das cadeias devido à secagem (evaporação da água) que leva a uma maior rigidez e conseqüentemente

menor expansão. O aumento percentual de lodo nos briquetes também produziu uma diminuição na expansão linear. Observou-se o efeito significativo da temperatura sobre o aumento percentual de lodo para a expansão linear dos briquetes em todas as proporções de misturas que continham finos de madeira (Tabela 7). Isso se deve à maior plastificação da lignina a 120 °C presente nos briquetes com alto teor de madeira.

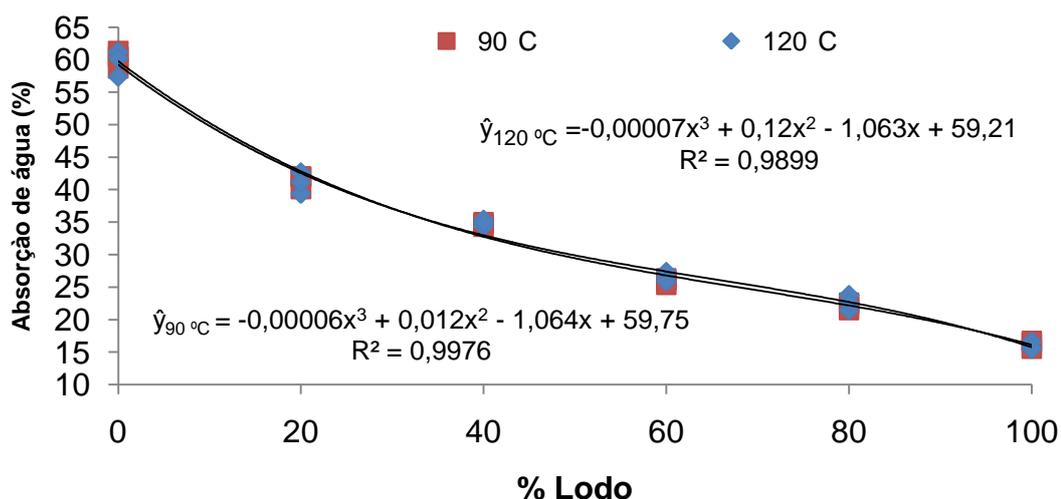


Figura 46 – Valores de absorção de água dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira e lodo biológico nas temperaturas 90 e 120 °C.

Os briquetes com maiores teores de lodo apresentaram um menor percentual de absorção de água, devido à higroscopicidade deste material ser baixa. De fato, o aumento do teor de água de impregnação provoca o afastamento das cadeias de celulose e microfibrilas, gerando as variações de inchamento. Isto é a madeira é um material altamente higroscópico que sofre inchamento e retração de acordo com a umidade ambiente devido à presença dos grupos hidroxilas livres (SILVA e OLIVEIRA, 2003). Obviamente, o conhecimento da afinidade do material com água é importante, pois contribui para o entendimento da estabilidade e resistência dos briquetes em função da exposição dos mesmos a diferentes condições climáticas durante seu transporte e armazenamento. Neste aspecto, também se evidencia as vantagens da mistura do lodo biológico com a madeira para a composição dos briquetes, conferindo-lhes uma menor absorção de água e conseqüentemente uma maior resistência física.

5.5 Análise termogravimétrica e calorimétrica diferencial

As Tabelas 8 e 9 apresentam as perdas de massa (TGA) dos briquetes produzidos nas proporções de 0 a 100 % de lodo biológico nas temperaturas de 90 e 120 °C, respectivamente.

Tabela 8 – Perda de massa (%) dos briquetes produzidos a 90 °C em função da temperatura

Briquetes 90 °C	Perda de massa (%)									Cinzas (%)
	25-100 °C	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C	600-700 °C	700-800 °C	800-900 °C	
100% Lodo	5,29	4,43	13,86	24,00	15,71	14,57	1,14	0,57	0,14	20,29
80% Lodo	5,57	4,29	14,43	25,57	15,86	14,43	0,57	0,14	0,14	18,97
60% Lodo	7,43	1,43	15,29	27,86	16,00	15,43	0,71	0,29	0,14	15,42
40% Lodo	8,57	0,43	18,00	39,71	18,43	1,29	0,29	0,14	0,00	13,14
20% Lodo	7,14	0,71	17,29	42,57	18,00	1,71	0,43	0,14	0,00	12,01
0% Lodo	9,71	0,29	16,71	52,43	19,14	0,29	0,14	0,00	0,00	1,29

Tabela 9 – Perda de massa (%) dos briquetes produzidos a 120 °C em função da temperatura

Briquetes 120 °C	Perda de massa (%)									Cinzas (%)
	25-100 °C	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C	600-700 °C	700-800 °C	800-900 °C	
100% Lodo	4,57	4,00	12,57	26,14	12,86	15,86	0,86	0,29	0,14	22,71
80% Lodo	4,79	3,43	12,14	27,43	15,29	15,71	0,57	0,29	0,14	20,35
60% Lodo	7,14	1,14	17,57	25,86	16,00	12,29	0,43	0,14	0,14	19,43
40% Lodo	6,43	0,57	16,86	39,57	18,29	2,00	0,29	0,14	0,00	15,86
20% Lodo	7,00	0,29	17,57	43,29	18,14	1,00	0,57	0,14	0,00	12,00
0% Lodo	9,43	0,43	16,29	50,57	21,29	0,29	0,14	0,00	0,00	1,56

Pelos dados apresentados nas Tabelas 8 e 9 observa-se que os briquetes com maiores porcentagens de lodo apresentaram menores perdas de massa total em relação aos produzidos apenas com finos de madeira, e essa menor perda se deve, possivelmente, ao maior percentual de cinzas dos briquetes com maior proporção de lodo. A perda de massa dos briquetes com maiores porcentagens de madeira ocorreu em três faixas de temperatura e a perda de massa com maiores porcentagens do lodo biológico ocorreu em quatro faixas de temperatura.

Na faixa de 25 a 100 °C que compreende a fase de secagem, fase tipicamente endotérmica, a perda de massa foi maior para os briquetes contendo menores porcentagens de lodo. Esta diferença está relacionada com a afinidade da madeira em absorver água. Observa-se, também nesta mesma faixa que os briquetes produzidos a 120 °C obtiveram menor perda de massa em relação aos produzidos a 90 °C. Essa diferença pode ser devido ao menor teor de umidade

inicial dos briquetes produzidos a 120 °C, em função da redução da sua umidade de equilíbrio higroscópico. Essa redução da umidade de equilíbrio higroscópico destes briquetes se deve ao efeito da temperatura de exposição durante o processo de briquetagem.

Na faixa de 100 a 200 °C inicia-se o desprendimento de água de constituição dos materiais lignocelulósicos e o processo de decomposição dos componentes dos briquetes é mais estável. No entanto verifica-se que a maior degradação foi observada nos briquetes com maiores proporções de lodo. Vale ressaltar que esta faixa contempla uma das temperaturas mais utilizadas para a produção de briquetes de materiais lignocelulósicos, que em média são produzidos a 120 °C. Nesta temperatura, a lignina se encontra mais plastificada e conseqüentemente aumenta a resistência dos briquetes.

Na faixa de 200 a 300 °C a porcentagem de degradação dos constituintes dos briquetes não diferiram entre si nas duas temperaturas (90 e 120 °C). Nesta faixa de temperatura a madeira começa perder massa rapidamente, devido à degradação das hemiceluloses e celulose (FIGUEROA e MORAES, 2009).

Verificou-se que uma maior degradação térmica ocorreu na faixa de temperatura entre 300 a 400 °C, durante a qual foram observadas, por exemplo, perdas superiores a 50 % da massa inicial nos briquetes confeccionados exclusivamente com finos de madeira, ou seja, sem a presença de lodo biológico. Nesta faixa ocorre principalmente a fase de degradação da celulose afetando, portanto, os briquetes com maior proporção de finos de madeira. Na faixa de 400 a 500 °C a perda de massa também foi maior para os briquetes com maiores proporção de finos de madeira. A lignina é o constituinte que começa a degradar e a se decompor primeiro, porém a sua maior degradação ocorre em temperaturas compreendidas entre 350 a 500 °C.

Campos (2008) realizou estudos de degradação térmica da madeira e dos seus componentes isoladamente (celulose, hemicelulose e lignina) e mostrou que a maior degradação da madeira se encontra entre 250 a 400 °C. Esta faixa de temperatura foi similar para os briquetes produzidos com maior percentual de finos de madeira. Para os briquetes que continham maior percentual de lodo na mistura a perda de massa ocorreu nas faixas de temperatura entre 200 a 600 °C

de forma gradual. Essa degradação em temperaturas mais altas pode estar relacionada com a sua estrutura química e com o tipo de ligação entre as moléculas de polissacarídeos que formam as células do lodo. Nestas temperaturas pode ocorrer, também, a dissociação de alguns inorgânicos presentes no lodo.

Nas faixas entre 600 a 900 °C a perda de massa diminuiu para todos os briquetes. Observa-se que a maior percentual de massa residual foi encontrada para os briquetes com maiores teores de lodo devido ao seu alto teor de cinzas conforme pode ser observado na Figura 33.

Nas Figuras 47 e 48 são mostradas as curvas de DTA obtida por diferenciação das curvas de perda de massa dos briquetes produzidos nas proporções de 0 a 100 % de lodo biológico nas temperaturas de 90 e 120 °C.

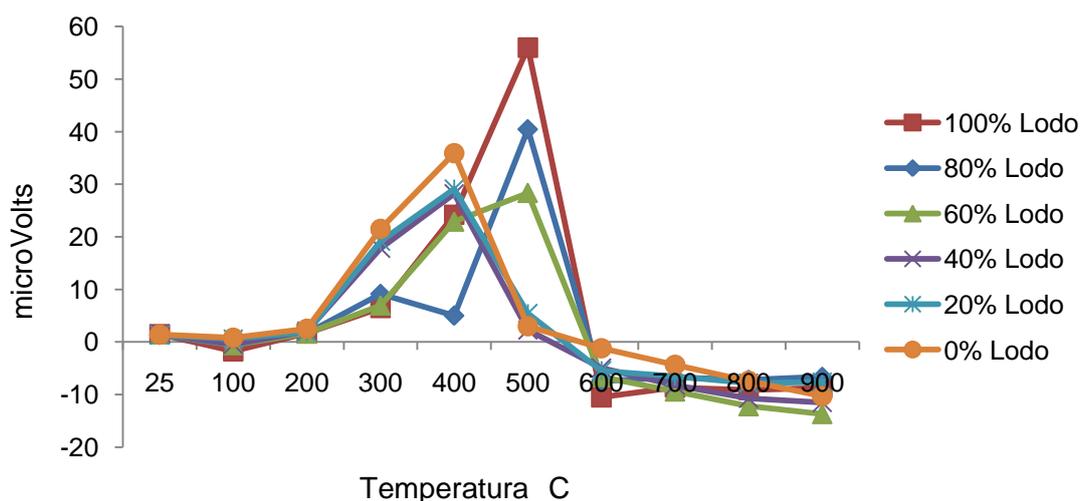


Figura 47 – Análise termogravimétrica diferencial (DTA) dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico na temperatura de 90 °C.

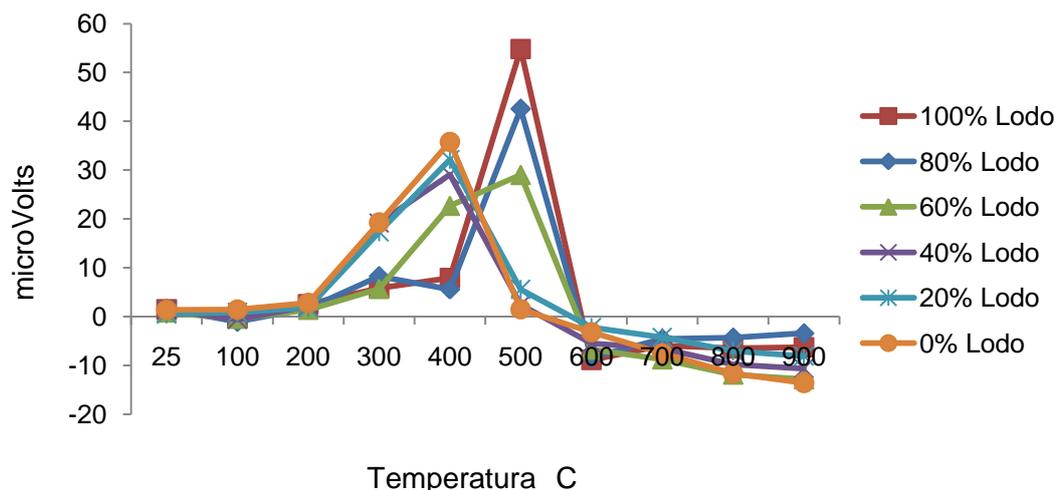


Figura 48 – Análise termogravimétrica diferencial (DTA) dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico na temperatura de 120 °C.

Pelos dados apresentados nas curvas de DTA observa-se que o maior pico de perda de massa foi de 55,97 μV e 54,80 μV para os briquetes com 100 % lodo produzidos a 90 e a 120 °C, respectivamente. No início do processo da combustão observou-se picos endotérmicos que corresponde à perda de água na fase inicial. Os briquetes com menores porcentagens de lodo obtiveram maiores temperaturas de picos nas faixas de 300 a 400 °C. À medida que a porcentagem de lodo aumentou, os picos se deslocaram para a faixa de temperatura de 400 a 500 °C.

Nos briquetes com menores proporções de lodo pode-se inferir que os picos de reação de combustão são devido às decomposições térmicas das hemiceluloses e celulosas que apresentam menor estabilidade térmica em comparação com a lignina, que diferentemente dos carboidratos apresenta velocidade de degradação térmica praticamente constante em uma faixa maior de temperatura (SANTOS, 2010).

Já nos briquetes com 80 e 100 % lodo observou-se a existência de picos mais definidos em temperaturas mais altas, porém em faixas mais estreitas, isto se deve a estrutura celular do lodo que provavelmente é formada por componentes moleculares com maior resistência a degradação térmica, tendo principalmente ligações do tipo C-C.

As Figuras 49 e 50 apresentam as curvas de DSC obtidas para os briquetes produzidos nas proporções de 0 a 100 % de lodo biológico nas temperaturas de 90 e 120 °C.

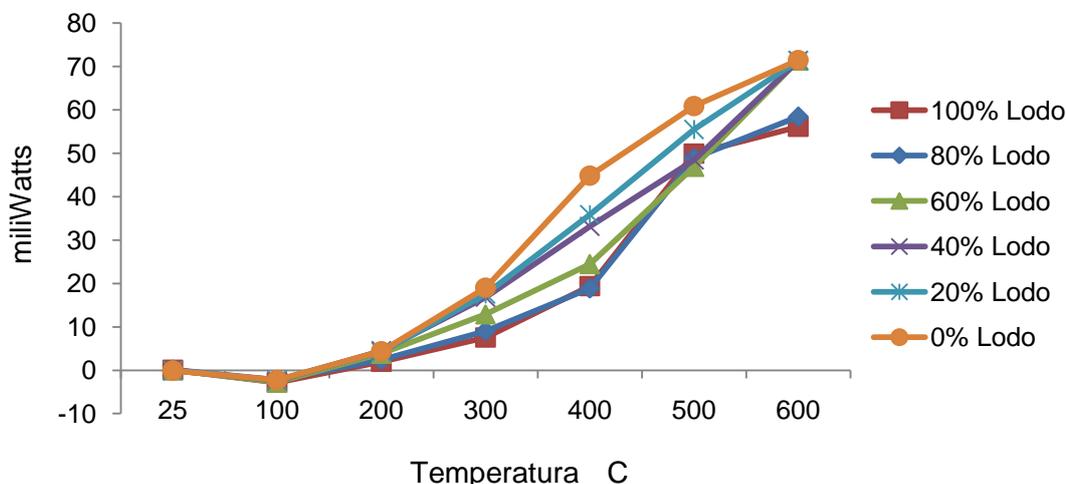


Figura 49 – Análise diferencial calorimétrica exploratória (DSC) dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico na temperatura de 90 °C.

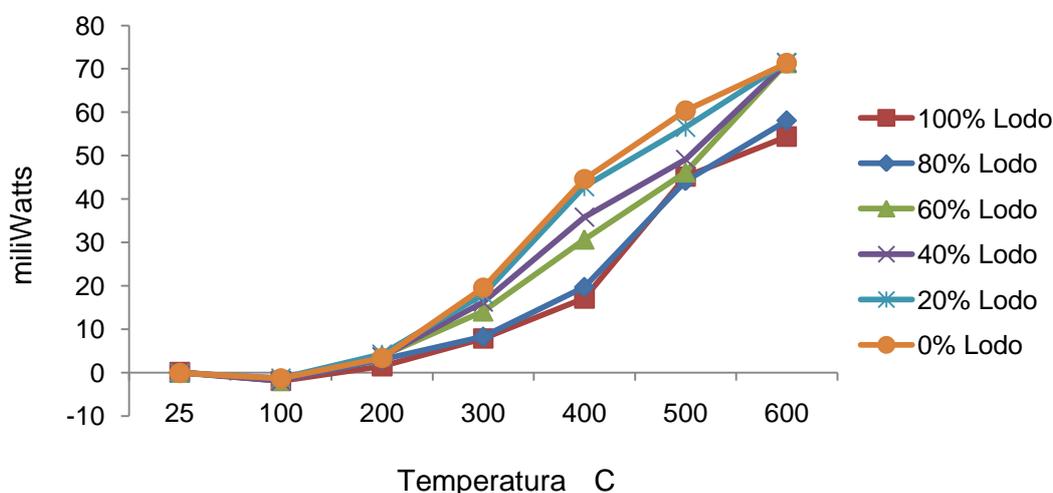


Figura 50 – Análise diferencial calorimétrica exploratória (DSC) dos briquetes produzidos com a mistura de finos de madeira com lodo biológico na temperatura de 120 °C.

Observa-se pelos resultados de DSC que abaixo de 100 °C ocorre uma transição endotérmica (etapa de secagem) e a inclinação da curva é levemente menos acentuada nos briquetes produzidos a 120 °C. Para os briquetes produzidos a 120 °C uma parte da umidade presente já se encontra no estado de

vapor devido à mudança de fase (estado líquido para gasoso). Na faixa entre 100 e 200 °C observou-se uma alteração da linha base e uma transição predominantemente exotérmica. Esta alteração pode ser devido à combustão (exotérmica), à decomposição (exotérmica e endotérmica) ou refere-se à transição vítrea do material (WENDHAUSEN *et al.*, s.d.). Como os briquetes produzidos com maiores porcentagens de lodo apresentaram perdas de massa nesta faixa pode ter ocorrido a degradação, visto que não foi observado saldo energético no gráfico de DTA.

Para os briquetes com maiores teores de finos de madeira observou-se que houve perdas de massas muito baixas, que caracterizam um efeito físico de transição, ou seja, ocorre apenas à mudança de estado físico, fenômeno típico de materiais que sofrem transição vítrea. Nas outras faixas de temperatura ocorrem transições de eventos predominantemente exotérmicos que podem estar relacionados com as reações de combustão e liberação de energia. Visto que os briquetes com maiores porcentagens de madeira liberam maiores energias, principalmente nas faixas de 250 a 400 °C, em que ocorre a maior degradação dos constituintes da madeira. Nos briquetes com maiores porcentagens de lodo, observou que a partir de 500 °C ocorreu uma queda de energia evidenciando a ocorrência de eventos predominantemente endotérmicos. Este comportamento pode estar associado com a presença de cinzas que absorvem uma parte da energia para se fundirem, dependendo da temperatura de fusão dos constituintes das cinzas, ou para se manterem aquecidas durante o processo.

5.6 Produção dos briquetes em escala industrial

A fábrica de polpa celulósica que forneceu o material deste estudo gera aproximadamente uma quantidade de $10000 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$ de resíduos de madeiras (biomassa) e $3500 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$ de lodo biológico.

O teor de umidade média dos resíduos recebidos no laboratório foi de 59,4 % ($\pm 0,436$) para o lodo biológico e 84,6 % ($\pm 0,404$) para a biomassa. Os resíduos foram secos ao ar livre até atingirem umidade média de 5,4 % ($\pm 0,115$) para o lodo biológico e de 17,4 % ($\pm 0,737$) para a biomassa (Figura 51).

Posteriormente preparou-se uma composição de resíduos, contendo 20 % lodo e 80 % biomassa com umidade média após a mistura de 15 % ($\pm 0,208$).



Figura 51 – Secagem do lodo biológico (A) e a da biomassa (B) ao ar livre até atingir a umidade recomendada para a briquetagem.

Os resíduos com granulometria acima do ideal foram separadas manualmente e passadas em um picador para padronização do tamanho das partículas. A biomassa apresentou uma composição média de 75 % ($\pm 0,208$) de cascas e 15 % ($\pm 0,305$) de partículas de madeira com granulometria variada (Figura 52).



Figura 52 – Recepção dos finos de madeira em sacos tipo “big bag” (A) e separação granulométrica após a secagem (ar livre) para quantificação da porcentagem de cascas e pedaços de madeira (B).

A etapa de alimentação manual dos resíduos no silo da briquetadeira foi feita de forma criteriosa evitando a perda de massa. Os resíduos com baixa densidade apresentou maior dificuldade de alimentação durante a dosagem do resíduo no silo. A utilização de esteiras para direcionamento dos resíduos até o silo tornaria o processo mais produtivo evitando a perda de material e

aumentando a velocidade de alimentação. A alimentação da briquetadeira é definida de acordo com a amperagem do motor principal e esta não deve exceder a 50 % da amperagem nominal.

Foram feitos testes preliminares para estabelecer a pressão necessária para briquetagem dos resíduos na proporção de mistura definida anteriormente. A pressão foi regulada com uma chave de rosca que abre ou fecha o parafuso da válvula de alívio. Com o movimento de abrir ou fechar ocorreram alívio e aumento da pressão, respectivamente (Figura 53). A temperatura foi variada em função do atrito entre as partículas durante a compressão e normalmente fica em torno de 100 °C. É importante ressaltar que a briquetadeira utilizada não apresenta no painel de operação dispositivo para controle de temperatura e pressão, sendo assim não foi possível determinar precisamente a pressão e nem a temperatura de operação.

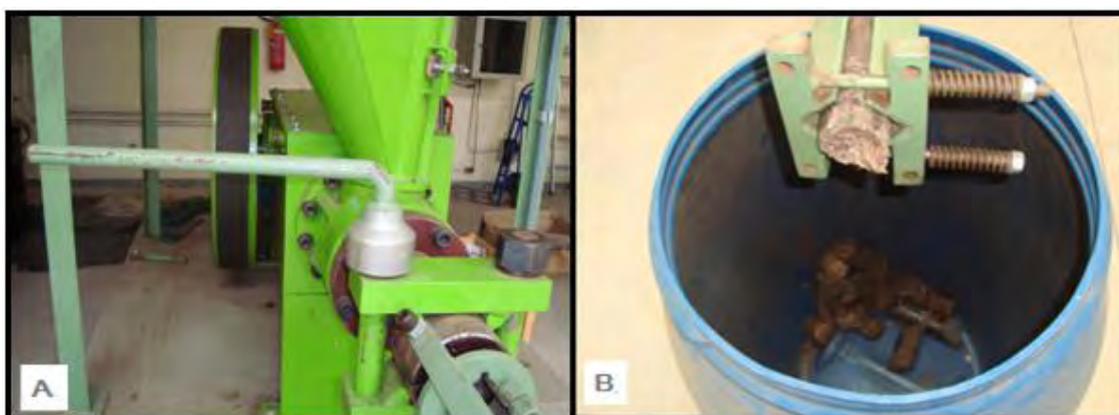


Figura 53 – Foto dos briquetes na coluna de resfriamento da briquetadeira e após esta etapa.

Verificou-se que o processo de briquetagem em pressões menores o briquete apresentou pouca compactação. Isto possivelmente ocorreu devido ao atrito entre as partículas em pressões menores não causar aumento da temperatura para que ocorresse plastificação suficiente da lignina para aglutinas s partículas, entretanto maiores pressões acarretaram o endurecimento do briquete que dificulta a sua ignição.



Figura 54 – Foto dos briquetes (20 % lodo) cortados em diferentes tamanhos.

O diâmetro dos briquetes foi de 54 mm e o tamanho do briquete foi variado em diferentes pedaços de 10, 30, 32, 40 e 70 cm (Figura 54). O comprimento varia de acordo com a sua utilização. Segundo Deves e Francio (2010) o diâmetro ideal para combustão em caldeiras, fornos e lareiras é de 7 a 10 cm e o comprimento varia de acordo com o tipo de caldeira (2 a 40 cm).

Os briquetes produzidos apresentaram uma estrutura compacta e com algumas ranhuras na lateral. Estas ranhuras favorecem a etapa de ignição, melhorando a combustão dos briquetes. Vale salientar que essas rachaduras que as rachaduras quando em excesso causam perda de resistência e estabilidade do briquete.

5.6.1 Propriedades químicas dos resíduos e dos briquetes

Os problemas de se utilizar matérias primas alternativas para geração de energia estão relacionados com a poluição causada após a combustão, embora seja exigência dos órgãos ambientais o aproveitamento dos resíduos gerados nos processos produtivos da indústria. Conforme exposto anteriormente os problemas ambientais estão ligados a geração de cinzas e a emissão de poluentes atmosféricos. A mistura entre resíduos diferentes é uma forma de minimizar tais problemas. Além disto, a fabricação de briquetes a partir de resíduos como

matéria prima tem diversas vantagens. Dentre elas pode-se citar: a destinação correta dos resíduos, a diminuição do uso de aterros, a agregação de valor econômico para os resíduos e a melhoria em relação ao transporte e armazenamento dos resíduos utilizados como matéria prima na geração de energia.

Na Figura 55 são apresentados os valores médios do poder calorífico e do teor de cinzas de diferentes resíduos e do briquete produzido na briquetadeira industrial.

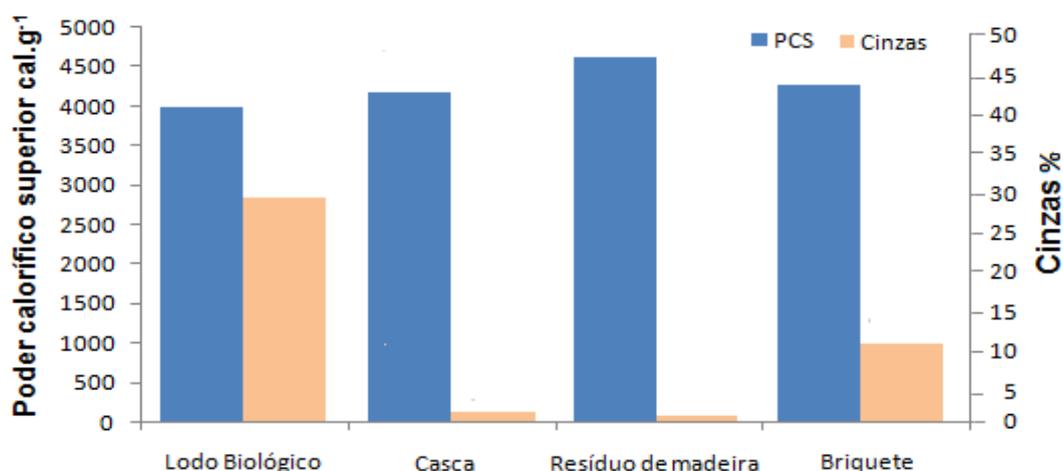
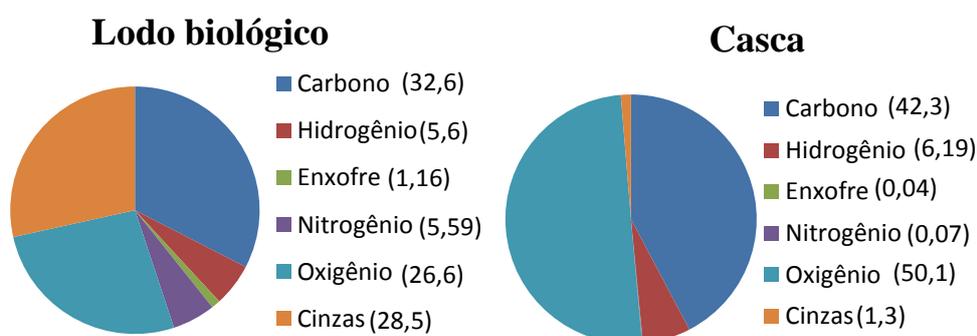


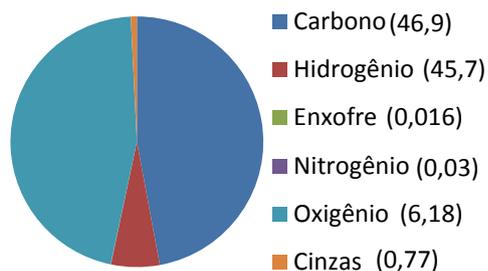
Figura 55 – Poder calorífico superior e percentual de cinzas para diferentes resíduos e para os briquetes produzidos em escala industrial.

Observa-se que ocorreu um aumento do poder calorífico superior dos briquetes em relação valores obtidos para o lodo biológico, além da redução no teor de cinzas.

Na Figura 56 são apresentados os valores médios da composição química elementar de diferentes resíduos e do briquete produzido na briquetadeira industrial.



Resíduos de madeira



Briquete

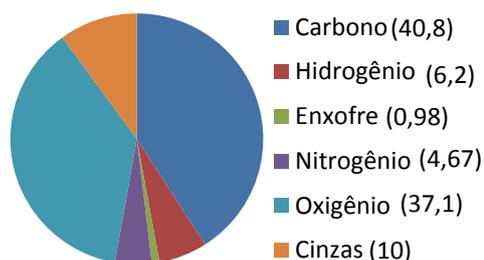


Figura 56 – Composição química elementar de diferentes resíduos e do briquete produzido em escala industrial.

O percentual de carbono aumentou de 32,6 % para 40,8 % quando se mistura os resíduos de madeira ao lodo. Observa-se também uma redução nos percentuais de nitrogênio e enxofre que pode acarretar uma melhora na qualidade do ar, visto que estes elementos são potenciais formadores de NO_x e SO_x nos processos de combustão.

5.7 Determinação das emissões atmosféricas

A porcentagem de mistura entre os resíduos para a determinação dos gases foi à mesma utilizada para a fabricação de briquetes em escala industrial. A temperatura média na saída da chaminé foi de 350 °C durante a coleta dos gases. A Figura 57 mostra a mistura dos resíduos, a coleta de gases no queimador de biomassa particulada (forno piloto) e o armazenamento dos gases em soluções específicas para posterior quantificação.

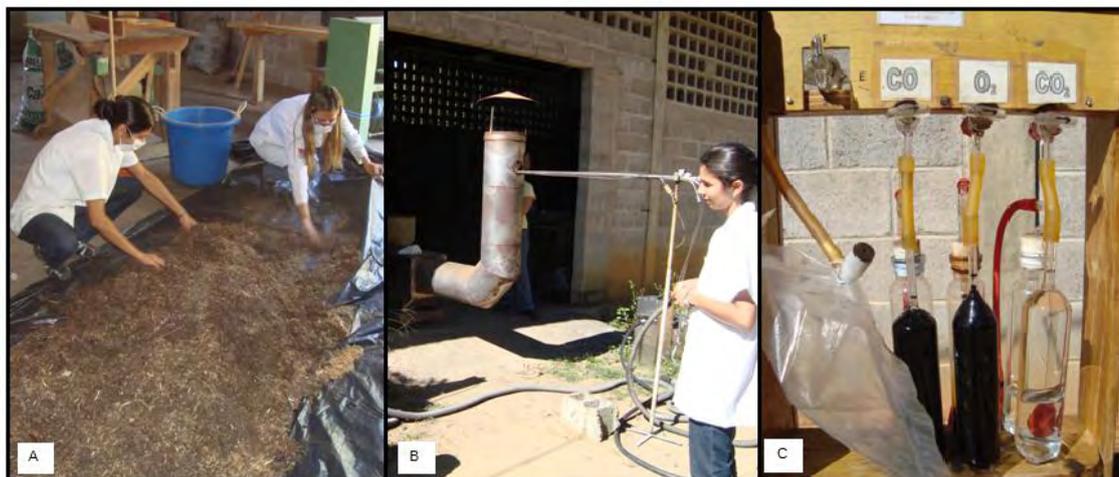


Figura 57 – Mistura dos resíduos na proporção de 80 % biomassa e 20 % lodo biológico (A), coleta de gases no forno piloto (B) e armazenamento dos gases nas soluções específicas (C).

A Resolução nº 382 (CONAMA, 2006) estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas de acordo com cada tipologia industrial. Para as indústrias de polpa celulósica, os limites se encontram no Anexo VII. Este anexo trata do limite de emissão de material particulado, óxido de nitrogênio e óxido de enxofre para a caldeira de recuperação química, o tanque de dissolução e o forno de cal dos processos de fabricação de celulose. Já os limites de poluentes atmosféricos estabelecidos para os processos de geração de calor a partir da combustão de derivados da madeira encontram-se no Anexo IV.

O Anexo IV estabelece os limites máximos de emissão de materiais particulados, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono. Entretanto, não há limite de óxidos de enxofre para caldeira de biomassa, sendo assim utilizou-se como referência o limite estabelecido para as caldeiras que utilizam óleo combustível (Anexo I). Visto que a indústria de polpa celulósica também utiliza óleo combustível, juntamente com a biomassa e gás natural, nas caldeiras de força. Os valores dos limites estabelecidos nos anexos I e IV da norma do Conama são fixados em função da potência térmica nominal do equipamento.

Na Tabela 10 são apresentados os limites máximos de emissões para poluentes atmosféricos durante a combustão de derivados de madeira e de óleo combustível de acordo com a Resolução nº 382 (CONAMA, 2006).

Tabela 10 – Limite máximo de emissão de poluentes atmosféricos (mg.Nm^{-3}) com referência na potência nominal (MW) do equipamento de combustão e com tipo de material utilizado na combustão

Potência ¹	MP	NO ₂	Potência ²	SO ₂	Potência ³	CO
<10	730	ND	<10	2700	Até 0,05	6500
Entre 10 e 30	520	650	Entre 10 e 70	2700	Entre 0,05 e 0,15	3250
Entre 30 e 70	260	650	>70	1800	Entre 0,15 e 1,0	1700
>70	130	650	-	-	>1,0	1300

ND = Não detectável

¹Limite de emissão a partir da combustão de derivados da madeira para equipamentos com potência térmica nominal com valores < 10, entre 10 e 30, entre 30 e 70 e > 70 para as emissões de materiais particulados (730, 520, 260 e 130) e dióxido de nitrogênio (ND, 650, 650 e 650), respectivamente

²Limite de emissão a partir da combustão de óleo combustível para equipamentos com potência térmica nominal com valores < 10, entre 10 e 70 e > 70 para as emissões de óxidos de enxofre (2700, 2700 e 1800), respectivamente

³Limite de emissão a partir da combustão de derivados da madeira para equipamentos com potência térmica nominal com valores até 0,05, entre 0,05 e 0,15, entre 0,15 e 1,0 e entre 1 e 10 para as emissões de monóxido de carbono (6500, 3250, 1700 e 1300), respectivamente

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das emissões atmosféricas de material particulado (MP) e dos gases de dióxido de nitrogênio (NO₂), amônia (NH₃), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) durante a combustão dos resíduos na proporção de 80 % biomassa e 20 % lodo biológico. O quadro referente aos resultados de emissões atmosféricas enviado pela ECOAMB se encontra no Anexo 3 no final.

Tabela 11 – Emissões atmosféricas de quantificadas com a combustão dos resíduos na proporção de mistura 20 % lodo e 80 % biomassa

Emissões atmosféricas						
MP	SO ₂ *	SO ₃	NH ₃	NO ₂ *	CO	CO ₂
-----mg.Nm ⁻³ -----						
461	125	< 0,1	< 0,02	6,14	< 0,002	12,4

*A norma do Conama 382/2006 representa a quantificação de SO_x e NO_x como SO₂ e NO₂, respectivamente

Alguns gases, como amônia e dióxido de carbono, não apresentam limites de emissão estabelecidos pela legislação brasileira, entretanto podem causar efeitos nocivos para os seres vivos. Os padrões de qualidade do ar para estes gases são baseados em estudos científicos e são fixados em níveis que asseguram uma margem de segurança adequada em relação aos seus efeitos (MMA, 2009).

Os poluentes atmosféricos emitidos durante a combustão se encontram abaixo do limite estabelecido pela norma Conama 382 (2006) exceto para materiais particulados que se encontram acima dos valores estabelecidos para as potências térmicas nominais de 260 e 130. A maior concentração de materiais particulados já era esperada, uma vez que queimador de biomassa particulada (forno piloto) utilizado não possui qualquer sistema para retenção destas partículas.

O resultado encontrado para a emissão de amônia foi baixo, entretanto o resultado de dióxido de carbono foi de 12,4 mg.Nm⁻³. É importante comentar que o aproveitamento do lodo nos processos de geração de energia é mais interessante que a disposição deste resíduo em aterros. O lodo é rico em biomassa microbiana e quando disposto em aterros é um potencial produtor de CH₄ devido às condições anaeróbicas. Este gás tem um efeito poluidor vinte vezes mais poluentes que o CO₂ (IGARI *et al.*, 2009).

A indústria que emite estes gases deve realizar um inventário de emissões atmosféricas e informar aos órgãos ambientais. O CO₂ é conhecido como gás de efeito estufa e causa problema ambiental relacionado ao aquecimento global. Os limites de emissão deste gás nos países membros foram determinados de acordo com o Protocolo de Kyoto, que representa, na prática, a necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa em pelo menos 5 % em relação aos níveis de 1990, durante o período 2008 a 2012.

Atualmente grande parte das indústrias que emitem poluentes atmosféricos utiliza medidas para evitar a emissão de poluentes atmosféricos com a instalação de equipamentos fim de tubo (medidas corretivas). Além destas medidas têm-se as preventivas que evitam a formação dos poluentes através de controle no processo. Dentre as medidas preventivas pode citar utilização de produtos menos poluentes e a compra de equipamentos mais modernos. As medidas preventivas são melhores que as corretivas, sendo a primeira relacionada diretamente com a eficiência energética.

5.8 Quantificação e classificação das cinzas (NBR 10004/2004)

Observou-se durante o processo de combustão que os resíduos de madeira queimaram mais rápido que as partículas de lodo. Esse fato se deve a necessidade de uma temperatura mais elevada para que ocorra degradação total dos constituintes do lodo, conforme observado nas Figuras 47 e 48, além da sua densidade ser maior que a densidade encontrada nos resíduos de madeira.

Na Figura 58 é mostrada a massa de resíduo no compartimento do queimador de biomassa particulada (forno piloto) e as cinzas após a combustão.

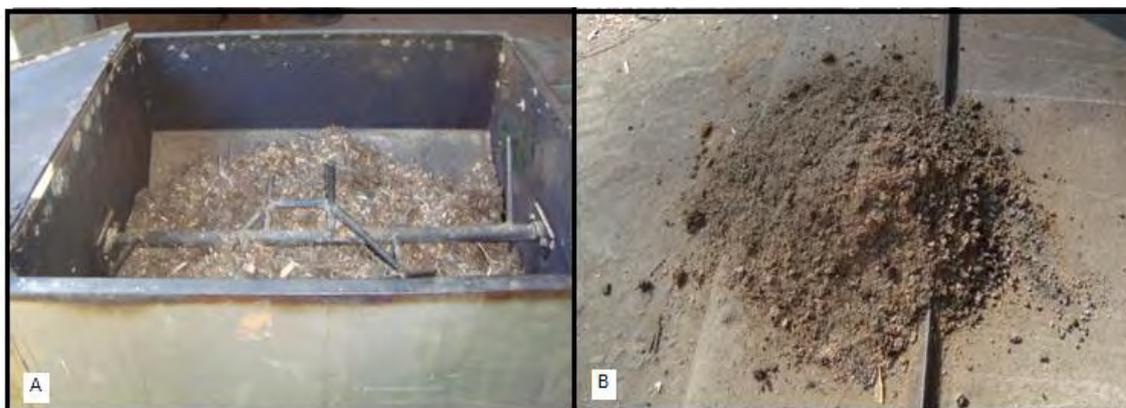


Figura 58 – Resíduos colocados na câmara de armazenamento do forno piloto antes da combustão (A) e as cinzas geradas (B).

O percentual das cinzas gerado a partir da combustão dos resíduos foi de 10 %. As cinzas podem ser utilizadas como corretor de nutrientes e pH do solo, embora seja necessário avaliar a periculosidade dos compostos inorgânicos presentes neste material.

Na Tabela 12 são apresentadas as concentrações dos parâmetros inorgânicos encontrados nos extratos (lixiviado e solubilizado) e a concentração total destes parâmetros nas cinzas.

Tabela 12 - Concentração dos parâmetros inorgânicos nas amostras de extrato lixiviado, extrato solubilizado e nas cinzas

Parâmetros analisados	Lixiviado (mg.L ⁻¹)	Referência* (mg.L ⁻¹)	Solubilizado (mg.L ⁻¹)	Referência** (mg.L ⁻¹)	Cinzas (mg.L ⁻¹)
Arsênio	ND	1,0	ND	0,01	ND
Bário	0,22	70	0,23	0,7	1,2
Cádmio	0,01	0,5	0,001	0,005	0,01
Chumbo	ND	1,0	ND	0,01	ND
Selênio	0,03	1,0	0,04	0,01	0,07
Cromo total	0,02	5,0	0,006	0,05	0,04
Prata	ND	5,0	ND	0,05	ND
Mercúrio	ND	0,1	ND	0,001	ND
Fluoreto	ND	150	ND	1,5	ND
Alumínio	-	-	0,13	0,2	6,3
Cobre	-	-	ND	2,0	0,05
Ferro	-	-	0,109	0,3	6,15
Manganês	-	-	0,041	0,1	1,04
Sódio	-	-	10,2	200	10,18
Zinco	-	-	0,033	5,0	0,15

*Anexo F - Limite máximo no extrato de solubilização (NBR 10004/2004a)

**Anexo G - Padrões para o ensaio (NBR 10004/2004a)

ND = Não detectável

As concentrações dos parâmetros inorgânicos na amostra de cinzas foram maiores para alguns elementos (Ba, Se, Cr, Al, Cu, Fe, Mn e Zn) em comparação com os valores encontrados nos extratos lixiviado e solubilizado da cinzas (valores mostrados em vermelho). Este resultado pode ocorrer, visto que o objetivo proposto pela norma NBR 10004 é simular a lixiviação ou a solubilização destes elementos no meio ambiente, ao contrário da análise de metais que quantificam a concentração total dos parâmetros inorgânicos através de reagentes químicos que promovem um processo de digestão dos constituintes orgânicos da amostra (se houver) e posteriormente colocam os íons destes elementos em solução e não somente os íons que são lixiviados ou solubilizados no meio ambiente.

Observou-se, também, que os resultados encontrados para os parâmetros inorgânicos presentes no extrato lixiviado das cinzas foram abaixo do limite estabelecido pela norma NBR 10004. Entretanto, no extrato solubilizado, a concentração de selênio ficou acima do limite estabelecido (valor mostrado em azul) e os demais elementos encontrados foram abaixo do valor referência. Sendo assim, as cinzas foram classificadas como resíduo não perigoso e não inerte.

Na Tabela 13 são apresentadas as características das cinzas conforme exigência da norma NBR 10005 (item 6) e da NBR 10006 (item 5).

Tabela 13 – Classificação das cinzas e características dos seus extratos de acordo com a norma NBR 10004

Parâmetros	Cinzas
pH inicial do resíduo	11,2
Teor de sólidos secos do resíduo (%)	97,9
pH extrato lixiviado	6,5
Tempo de lixiviação (horas)	18
Volume dos líquidos (mL)	1000
pH extrato lixiviado (fase líquida)	-
Umidade do resíduo (%)	2,1
pH extrato solubilizado	8,02
Classificação do resíduo	Classe II A

O problema da aplicação da cinza no solo pode estar relacionado com selênio que pode ser solubilizado e combinar com materiais orgânicos presentes no solo e na água. Nestas condições o selênio torna tóxico e cancerígeno. A toxicidade deste elemento está relacionada com a sua habilidade de causar estresse oxidativo que provoca morte celular por necrose (RIZZO *et al.*, 2007).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível concluir que:

- Tanto o lodo biológico como os finos de madeira e as cinzas foram classificados como resíduo não perigoso e não inerte. A preocupação maior é em relação às cinzas geradas com maiores quantidades de lodo na mistura, entretanto espera-se que as cinzas geradas da combustão do lodo em qualquer proporção também sejam classificadas como resíduo Classe II A, pois sua classificação não apresentou periculosidade. Além disto, a disposição final das cinzas deve ser considerada devido à presença de metais não inertes que podem ser bioacumulativo.
- As características físicas e químicas demonstraram a grande viabilidade de utilização dos resíduos para produção de briquetes, com destaque para o lodo biológico que não era utilizado anteriormente nesta tecnologia de reaproveitamento. Vale ressaltar que o poder calorífico superior do lodo é similar ao de outros resíduos utilizados na briquetagem, entretanto possui uma maior geração de cinzas. Outro inconveniente encontrado no lodo é a concentração de OX um pouco acima de 500 mg.L^{-1} que pode formar dioxinas e furanos durante a combustão. Este problema poderá ser minimizado se a combustão for controlada em relação à eficiência do processo, temperatura de operação e quantidade de ar comburente. Os controles destas variáveis evitam situações que favorecem a formação ou a recombinação destes compostos.
- A temperatura ideal para se trabalhar com resíduos lignocelulósicos é acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ devido a plastificação da lignina ser maior e também para garantir que a temperatura no interior do briquete fique em torno de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (início do processo de transição vítrea). Apesar da temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ser melhor para o processo, o briquete do lodo biológico sem nenhuma mistura de finos de madeira apresentou-se uma estrutura menos vitrificada na temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. A pressão de 1000 PSI mostrou-se ideal para o processo em escala laboratorial. O tempo de compressão e resfriamento deve ser de acordo com material e com temperatura de processo, para os resíduos estudados a compressão de 5 min e

resfriamento de 10 min foram ideais, agora para os briquetes feitos somente com madeira à 90 °C é necessário um tempo de resfriamento maior do briquete na coluna da briquetadeira para evitar o aparecimento de rachaduras.

- A mistura do lodo biológico com os finos de madeira melhorou as características dos briquetes em relação à resistência à compressão, expansão linear, absorção de água e densidade aparente. A adição dos finos de madeira diminuiu o percentual de cinzas e proporcionou um aumento na composição elementar de carbono e, conseqüentemente um ganho no poder calorífico superior. A mistura dos finos de madeira também acarretou menores teores de nitrogênio e enxofre, que além de melhorar as propriedades do material como combustível devido ao menor teor de nitrogênio diminui também os problemas ambientais devido à emissão de poluentes atmosféricos (SO_x e NO_x). A presença da lignina melhorou a resistência dos briquetes aos impactos ocasionados pelo armazenamento e/ou transporte, principalmente dos briquetes produzidos na temperatura de 120 °C. A melhor proporção de mistura entre os dois resíduos foi de 60 % lodo para todos os parâmetros avaliados. Entretanto, para as fábricas que irão fazer o reaproveitamento dos seus resíduos deve-se levar em consideração a geração dos mesmos na fábrica para não criar dependência externa no processo. Cabe ressaltar que nas fábricas de polpa celulósica a proporção de resíduos de madeira é muito maior que a de lodo biológico.

- As análises calorimétricas dos briquetes mostraram que o lodo biológico se degrada em temperaturas acima de 400 °C, maior que na madeira. Esta degradação ocorre em quatro faixas distintas de temperatura, porém ocorre de forma mais rápida que na madeira que se degrada em temperaturas acima de 200 °C em três faixas distintas, porém de forma mais lenta que o lodo. Os pontos de transição da capacidade calorífica do lodo ocorrem em pontos mais baixos que os observados na madeira. As análises de DSC e TGA permitiram verificar que a transição vítrea é maior nas temperaturas acima de 100 °C e que abaixo desta temperatura ocorre preferencialmente a secagem do resíduo. Este fato explica os melhores resultados em relação à estabilidade do briquete na temperatura de 120°C.

Neste estudo foi demonstrado que o lodo biológico pode ser utilizado como material combustível nos processos de combustão. O estudo possibilitou a criação de mais uma forma de reaproveitamento do lodo. A fabricação de briquetes com lodo e o seu uso como combustível apresenta uma medida ambientalmente adequada de disposição deste resíduo nas fábricas aumentando seu ciclo de vida, além de agregar valor econômico ao resíduo.

Sugere-se que em trabalhos futuros seja feito:

- Um estudo da composição macromolecular do lodo e quais tipos de ligações predominam entre estas substâncias para que se tenha um melhor entendimento do comportamento energético deste material.
- Um estudo mais abrangente dos poluentes atmosféricos, devido a possibilidade de emissões de outros gases que não se encontram em legislação e avaliação da formação de dioxinas e furanos durante a combustão.

Devido a dificuldade de encontrar procedimentos e normas técnicas para desenvolver a pesquisa e executar os testes experimentais espera-se que futuramente tenha mais normas específicas disponíveis para determinação dos parâmetros físicos e químicos para outros tipos de materiais (resíduos) e normas para testes físicos, químicos e mecânicos de briquetes produzidos a partir de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEAPEL – ASSOCIAÇÃO DOS ENGENHEIROS AGRÔNOMOS DE PELOTAS. **Perspectivas e alternativas da agropecuária e agroindústria do município de Pelotas**. Pelotas: Companhia Rio-Grandense de Artes Gráficas – CORAG, 1986. 573 p.

ALMEIDA, N. F. de, CAMARGO, D. T., ARRIEL, D. A. A., MORI, F. A. Avaliação das propriedades dos resíduos de *pinus pátula* em diferentes períodos de armazenamento visando a cogeração de energia. **Floresta**, v. 40, n. 2, p. 269-274, abr./jun., 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM D167 – Determination of true density, apparent relative density and porosity**. Philadelphia, USA, 1973.

_____ **ASTM D2015 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter**. Philadelphia, USA, 1982.

AMORIM, F. R. de. Co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha. 2007. 108 p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) – Departamento de Engenharia Sanitária e ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação da cana de açúcar sobre a morbidade respiratória na população de ARARAQUARA – SP**. 2001. 188 p. Tese (Doutorado em Patologia) – Faculdade de medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABTCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **ABTCP M 2 – Normas de ensaio: Umidade da serragem**. São Paulo, 1971.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7993 – Determinação da umidade da madeira por secagem em estufa quando reduzida à serragem**. Rio de Janeiro, 1983.

_____ **NBR 8112 – Análise química imediata do carvão vegetal**. Rio de Janeiro, 1986.

_____ **NBR 10701 – Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias**. Rio de Janeiro, 1989.

_____ **NBR 10702 – Efluentes em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da massa molecular base seca**. Rio de Janeiro, 1989.

_____ **NBR 11966 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da velocidade e vazão.** Rio de Janeiro, 1989.

_____ **NBR 11967 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da umidade.** Rio de Janeiro, 1989.

_____ **NBR 10700 – Planejamento de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias.** Rio de Janeiro, 1989.

_____ **NBR 12019: Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de material particulado.** Rio de Janeiro, 1990.

_____ **NBR 12020 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – calibração dos equipamentos utilizados na amostragem – método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1992.

_____ **NBR 7190 – Anexo B – Métodos de ensaio para determinação das propriedades das madeiras para projetos de estrutura – resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 1997.

_____ **NBR 11941 – Determinação da densidade básica da madeira.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004 – Resíduos sólidos – classificação.** Rio de Janeiro, 2004a.

_____ **NBR 10005 – Lixiviação de resíduos – procedimento.** Rio de Janeiro, 2004b.

_____ **NBR 10006 – Solubilização de resíduos – procedimento.** Rio de Janeiro, 2004c.

_____ **NBR 10007 – Amostragem de resíduos – procedimento.** Rio de Janeiro, 2004d.

BABCOCK AND WILCOX COMPANY. Disponível em: [http://www.babcockpower.com/index.php?option=products&task=viewproduct &coid=21 &proid=12](http://www.babcockpower.com/index.php?option=products&task=viewproduct&coid=21 &proid=12). Acesso em: 20 de março. 2010.

BERNAL, C., COUTO, A. B., BREVIGLIERI, S. T., CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, set/out, 2002.

BHATTACHARYA, S. C. Fuel for Thought. Renewable Energy World (REW). Disponível em: <http://www.earthscan.co.uk/news/article/mps/UAN/228/v/3/sp/>. Acesso em: 25 de abril. 2010.

BORGES, F., SELLIN, N., MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência & Engenharia**, v. 17, n.1/2, p. 27-32, jan/dez, 2008.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília, DF, n. 147, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 1677-7042.

CABRITA, I., GULYURTLU, I., PINTO, F., BOAVIDA, D., COSTA, P., RACHA, L. Formação e destruição de dioxinas em processos de combustão e co-combustão. **Revista de Medicina de Lisboa – 1º Encontro nacional de dioxinas e compostos similares**, série III, v. 8, n. 4, p. 225-235, jul/ago, 2003.

CAIRES, R. R., CORTEZ, JORDAN R. **Briquetagem de resíduos – Biomassa**. Faculdade de Engenharia Agrícola - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, jul, 2010.

CAMPOS, A. C. M. Carvão de Eucalyptus: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CANMET Energy Technology Centre. **Pulp and paper sludge to energy – preliminary assessment of technologies**. Canada, Best Managed Companies, 31 de março, 2005, 214 p.

CARDOSO, G. da S. **Fabricação de celulose**. v. 1. ed. SENAI, Serviço de Aprendizagem Industrial, Curitiba , 2006, 350 p.

CARVALHO, E. A., BRINCK, V. Briquetagem, capítulo 15. Comunicação técnica elaborada para a 4ª edição do livro. In: LUZ, A. B. da, SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M. de. (CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia). **Tratamentos de minérios**. Rio de Janeiro, 2004. p. 603-636.

CARVALHO JR, J. A., McQUAY, M. Q. **Princípios de Combustão Aplicada**. Editora da UFSC, Florianópolis, 2007, 175 p.

CARVALHO, J. A., LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora da Unesp, São Paulo, 2003, 135 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **L9.228. Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Amostragem e determinação da emissão de dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e névoa de ácido sulfúrico**. São Paulo, 1992a.

L9.229. Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Amostragem e determinação da emissão de dióxido de nitrogênio. São Paulo, 1992b.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **L9.230. Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Amostragem e determinação da emissão de amônia.** São Paulo, 1993.

COELHO, S. T., SILVA, O. C., COSÍGLIO, M., PISETTA, M., MONTEIRO, M. B. C. A. **Panorama do Potencial de Biomassa no Brasil.** ANEEL - Agência nacional de energia elétrica, Projeto BRA/00/029 – capacitação do setor elétrico brasileiro em relação à mudança global do clima, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. 49 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO Nº 03.** Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar previsto no PRONAR. Brasil, p. 342-346, 22 de agosto, 1990a.

RESOLUÇÃO Nº 08. Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Brasil, p. 347-348, 28 de dezembro, 1990b.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO Nº 382.** Dispõe sobre os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos fontes fixas. Brasil, p. 1-37, 26 de dezembro, 2006.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. E. S., GÓMEZ, E. O. Caracterização da biomassa. In: GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia.** Campinas, Editora da Unicamp, p. 31-62, 2008.

DE SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DEVES, R.; FRANCO, N. A importância do aproveitamento dos resíduos de madeira como alternativa de energia renovável da empresa Briquetes Alto da Glória. Disponível em: <http://projetos.unemat-net.br/ciclodopalestrasemcsa/historico/1/02.pdf>. Acesso em: 25 de agosto. 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Uso de lodo de esgoto em plantações florestais e na recuperação de áreas degradadas.** Disponível em: http://www.finep.gov.br/Prosab/4_lodo_embropa.htm#resumo. Acesso em: 20 de abril. 2007.

EPA. Environmental Protection Agency. **Method 03C. Flue gases in ducts and chimneys from stationary sources - Sampling and determination of emission of carbon dioxide, methane, oxygen, hydrogen and nitrogen.** U.S., 1996.

FIGUEROA, M. J. M., MORAES, P. D. de. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157–174, nov. 2009.

FILIPPETTO, D. Briquetagem de resíduos vegetais: viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado. 2008. 61 p. Dissertação (Mestrado em Planejamentos de sistemas energéticos), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, jan., 2000.

FOLGUERAS, M. B., DIAZ, R. M., XIBERTA, J., PRIETO, I. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. **Fuel**, v. 82, Issues 15-17, p. 2051–2055, October-December 2003.

GENTIL, L. V. B. Tecnologia e economia do briquete de madeira. 2008. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal de Brasília, Brasília.

GOMES, C. M. Tratabilidade dos efluentes de polpa Kraft de eucalipto com tecnologia de hidrólise ácida/dióxido de cloro à quente. 2006. 154 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K. V. e Ludwig, C. H. (Ed.) **Lignins**. New York: Wiley-Interscience, p. 241-266, 1971.

GONÇALVES, J. E., SARTORI, M. M. P., LEÃO, A. L. Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *eucalyptus grandis*. **Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 5, p. 657–661, Campina Grande, jan., 2009.

GOMIDE, J. L. e DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOMIDE, J. L. Fundamentos Siviculturais e Matérias Primas Fibrosas. **Curso de Especialização em Papel**. v. I, Turma VII, ABTCP/UFV, 10 a 14 de abril de 2000.

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GROVER, P. D., MISHRA, S. K. Biomass briquetting: technology and practices. FAO – **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Regional Wood Energy Development Programme in Asia, Bangkok, Thailand, 1996.

GUERRA, A. de S. L. Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose. 2007. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

HILL, S. C., SMOOT, D. L. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 26, p. 417-458, USA, 2000.

IGARI, A., PELA, S., MANTOVANI, M., FERREIRA, Z. Mudanças climáticas e o setor de papel e celulose no Brasil. In: MARCOVITCH, J., **Mitigação de gases de efeito estufa: a experiência setorial e regional**, São Paulo, Universidade Estadual de São Paulo, 2009, p. 52-65, cap. 3.

JÄRVINEN, T., ALAKANGAS, E. Evaluation of fuel procurement and handling in selected existing plants and exchange of information. **Cofiring of biomass**. VTT Energy. Finland, p. 13–35, January 2001.

KALIYAN, K., MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy**. v. 33, n. 3, p. 337–359, USA, 2009.

LIPPEL Briquetadeiras. Disponível em: <http://www.lippel.com.br/>. Acesso em 20 Julho de 2010.

MACEDO, J. C. F. Análise térmica e ambiental da queima do Lodo primário da fabricação de papel e celulose em caldeira de biomassa à grelha. 2006. 196 p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá.

MACHADO, C. C., PEREIRA, R. S., PIRES, J. M. M. Influência do tratamento térmico do resíduo sólido industrial (Grits) na resistência mecânica de um latossolo para pavimentos de estradas florestais. **Revista Árvore**. v. 27, n. 4, p. 543-550, jul./ago., 2003.

MADIGAN, M. T., MARTIKON, J. M., PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10ª edição. Editora Pearson Prentice Hall, 2004. 608 p.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. 2009. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria.

MARTINS, J. L. Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura. 2001. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARTINS, F. M. Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná. 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2) conversion technologies, review paper. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47-54, 2002.

MIELE, J. C. de A. Sistema de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel. 2007. 99 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. O universo das emissões atmosféricas e a atuação do setor industrial. **Revista meio ambiente industrial**. Gráfica e Editora Ipiranga, Brasília, v. 35, p. 26–40, 2009.

MODOLO, R. C. E. **Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil**. Universidade de Aveiro, Portugal, 2006. 119 p.

MORAIS, S. A. L. de, NASCIMENTO, E. A. do, MELO D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v. 29, n. 3, p. 461-470, 2004.

MOKFIENSKI, A., ENF 580 - **Ciclo de recuperação química do processo kraft**. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. UFV. Viçosa, outubro, 2009.

SILVA, C. M., GUERRA, M. A. de S. L., REZENDE, A. A. P., ROSSONI, H. A., MORAIS, I. L. H. Evaluation of the use of organic compost produced from pulp mill residues in regards to chlorinated organic compounds and metals. In: XXXI Congresso Interamericano Aidis. 2008, Santiago. **Anais...** Santiago-Chile: 2008, p. 1-16.

NETO, J. A. dos S. Tecnologia em precipitador eletrostático em fábricas de celulose kraft. Monografia *Lato Sensu* em tecnologia de celulose e papel, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2006.

OBERNBERGER, I., BRUNNER, T., BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels – significance and impact. **Biomass & Bioenergy**, n. 30, p. 973-982, 20 September 2006.

OVEREND, R. Canada's biomass conversion technology R&D program. In: **Thermal conversion of solid wastes and biomass**. Canada, American chemical society, v. 130, chapter 24, p. 317-335, August, 1980.

PERES S. **Produção e Caracterização do Biodiesel**. Monografia Lato Sensu, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

PEREIRA, A. do N. Estudo termoanalítico e cinético da combustão de óleo pesado. 2008. 134 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PEREIRA, J. C. D., STURION, J. A., FABER, J. Comparação da qualidade da madeira de cinco procedências de *eucalyptus nitens* para fins energéticos. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 16, p.1-6, dez. 1988.

PIOTTO, Z. C. Eco-eficiência na Indústria de celulose e papel: estudo de caso. 2003. 357 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo.

POLOWSKI, V. N. Modelagem e otimização de digestores kraft descontínuos utilizando redes neurais e modelo híbrido-integração de processos. 2009. 217 p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Químicos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

QUINTANILHA, L. O universo das emissões atmosféricas e a atuação do setor industrial. **Revista Meio Ambiente Industrial**. v. 35, p. 27–40, Jul./Ago. 2009.

QUIRINO, W. F. Características de briquetes de carvão vegetal e seu comportamento na combustão. 1991a. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) ESALQ, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba.

QUIRINO, W. F. **Briquetagem de resíduos ligno-celulósicos**. Circular técnica do Laboratório de Produtos Florestais – LPF, v. 1, n. 2, p. 69-80, Brasília, 1991b.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais – LPF, Brasília, 2002, 35 p.

QUIRINO, W. F., VALE, A. T. do, ANDRADE, A. P. A. de, ABREU, V. L. S., AZEVEDO, A. C. dos S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. **Biomassa e Energia**. v. 1, n. 2, p. 173–182, abr/jun 2004.

QUIRINO, W. F., VALE, A. T. do, ANDRADE, A. P. A. de, ABREU, L. S. A., AZEVEDO, A. C. dos S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**. Edição n. 89, p. 100-106, abr. 2005.

REIS, B. de O., SILVA, I. T. da, SILVA, M. O. da, ROCHA, B. R. P. da. Produção de briquetes energéticos a partir de caroço de açaí. In: Encontro Energético Meio Rural. Ano 4, Campinas, outubro de 2002. **Anais...** CD AGRENER.

RIZZO, A. C. de L., MILLIOLI, V., LEMOS, J. L. S., VALDMAN, E., SANTOS, R. L. C. dos. (CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia). **Processos biológicos de remoção de selênio de efluentes**. Rio de Janeiro, 2007. 56 p.

RODRIGUES, L. D., SILVA, I. T da, ROCHA, B. R. P. da, SILVA, I. M. O. da. Uso de briquetes compostos para produção de energia no estado do Pará. In: Encontro Energético Meio Rural. Ano 4. 2002, Campinas. **Anais...** Campinas: AGRENER, 2002. 1 CD.

ROSSONI, H. A. V. Uso de talco no controle do intumescimento filamentosos no tratamento de efluente de fábrica de papel reciclado. 2007. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ROSSONI, H. A. V., ROSSONI, F. F. P., SILVA, C. M., CARDOSO, J. A. Avaliação do potencial do uso de talco no controle do intumescimento filamento no tratamento de efluentes. In: X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, Maceió - Al. Gestão de Resíduos: desafios e oportunidades. **Anais...** Maceió, 2010, p. 1-7.

SANTOS, G. R. dos, KOYANAGUI, C. Y. P., SALVETTI, A. R. Análise térmica de argilas dos municípios de Sidrolândia e de Rio Verde de Mato Grosso/MT. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2007, Salvador. **Anais...** Salvador: 2007. p. 1-11.

SANTOS, R. C. dos. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. 2010. 159 p. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SCAN – SCANTEST STANDARD OF SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – SCAN - CM 52:91 SCAN-P 69:94 - **Organic chlorine. Procedure B – the microcoulometric method**. Stockholm, 1994.

SCHIRMER, W. N. Tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) em refinarias de petróleo – principais tecnologias. In: VI Semana de estudos da engenharia ambiental. **Anais...** Irati, 2008. 15 p.

SEYE, O., CHAVES, M. R. de M., SOUZA, R. C. R. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação. In: 6º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. **Anais ...** Campinas, 2006. 6 p. AGRENER GD Biocombustíveis.

SIDHU, S.; GRAHAM, J.; STRIEBICH, R. Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. **Chemosphere**. v. 2, Issue 5-7, p. 681-690, Feb-Mar, 2001.

SILVA, C. A. da. Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeireiros para fins energéticos. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Planejamentos de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, J. C., OLIVEIRA, J. T. S. Avaliação das propriedades higroscópicas da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. em diferentes condições de umidade relativa do ar. **Revista Árvore**. v.27, n.2, p. 233-239, mar./abr., 2003.

SILVA, M. B. da, MORAIS, A. dos S. Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação. In: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 2008. p. 1-9.

SILVA, R; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C. RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, abr. 2009.

SUAREZ, J. A, LUENGO, C. A. Coffee husk briquettes: a new renewable energy source. **Energy Souce**, v. 25, n.10, p. 961–967, out. 2003.

STEIN, F. da R. Avaliação técnica do tempo de estocagem da madeira. Monografia *Lato Sensu* em tecnologia de celulose e papel, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

TABATABAI, M.A, BREMNER, J.M. An alkaline oxidation method for determination of total sulphur in soils. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 34, p. 62-65, 1970.

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY-TAPPI. **Tappi test methods**. Atlanta, 1992.

TEIR, S. Paper sludge – Modern boiler types and applications. **Energy Engineering and Environmental Protection Publicatios - Steam Boiler Technology eBook**. Helsinki, 16 p., 2002.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Preferred and alternative methods for estimating air emissions from boilers. **Emission Inventory Improvement Program (EIIP)**, v. II, cap. 2, p. 92, 2001.

VIRMOND, E. Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia. 2007. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

YAMAMOTO, K. Biomass power generation by CFB boiler. **NKK Technical Review**, Tokio, v. 85. p. 29-34, 2001.

ZEVENHOVEN, M. The Utilization of Biomass Ash. **Report 01 – 08 Faculty of Chemical Engineering**, Abo Finland, p.1-5, May 2001.

WENDHAUSEN, A. P., RODRIGUES, G. V., MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC. Não paginado, s.d.

Anexo 1: Resumo da análise de variância (teste F)

Tabela 1 – Análise de variância dos parâmetros: perda de massa, diâmetro, comprimento, cinzas, poder calorífico superior, carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio em função da temperatura e da porcentagem de lodo

Quadrados Médios										
FV	GL	P. de massa	Diâmetro	Comprimento	Cinzas	P. calorífico	Carbono	Hidrogênio	Enxofre	Nitrogênio
Temperatura	1	33,4855*	23,0080ns	0,0049ns	2,6010ns	4216,338ns	2,3256ns	0,0685ns	0,0136*	3,5910*
Lodo	5	198,4954*	23,5053*	0,1866*	779,2249*	787050,7*	106,3118*	0,2276ns	1,2676*	20,6535*
TemperaturaXLodo	5	0,6726ns	23,4328*	0,0054*	3,0813*	15665,48ns	1,4929*	0,0243ns	0,0076*	0,2082*
Resíduo	24	0,4920	23,4917	0,0013	1,1653	18681,08	1,7106	0,1251	0,0016	0,0271
CV (%)	-	3,0143	4,9971	2,3713	1,1653	3,3136	3,4449	6,4960	7,2757	5,1176

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade CV = coeficiente de variação

* = significativo ns = não significativo $\alpha = 5\%$

Tabela 2 – Análise de variância dos parâmetros: oxigênio, materiais voláteis, carbono fixo, densidade aparente, expansão linear e absorção de água em função da temperatura e da porcentagem de lodo

Quadrados Médios									
FV	GL	Oxigênio	Mat. voláteis	Carbono fixo	D. Aparente	R. compressão	Exp. Linear	Absorção água	
Temperatura	1	4,5273ns	7,4629*	0,2101ns	0,1875*	13,9502*	25,5025*	0,0049ns	
Lodo	5	558,1085*	588,9079*	47,1350*	0,1578*	9,9008*	34,9492*	1486,513*	
TemperaturaXLodo	5	7,5426*	4,2041ns	0,7145*	0,0009ns	1,0841*	1,9585*	0,3590ns	
Resíduo	24	3,2437	1,6728	0,0099	0,0002	0,0314	0,0261	1,1174	
CV (%)	-	4,5378	1,7112	2,6839	1,1448	4,4362	2,7820	3,1632	

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade CV = coeficiente de variação

* = significativo ns = não significativo $\alpha = 5\%$

Anexo 2: Resumo da análise de variância (Análise de regressão)

Tabela 1 – Análise de variância dos parâmetros: expansão linear (HL), absorção de água (HA), perda de massa (PM), diâmetro (DIAM), comprimento (COMP), densidade aparente (DENS), resistência à compressão (RECOMP) e poder calorífico superior (PODCAL), cinzas (CINZ), materiais voláteis (MATVOL), carbono fixo (CARFIX), carbono (CARB), hidrogênio (HIDR), nitrogênio (NITR), enxofre (ENX) e oxigênio (OXIG) em função da porcentagem de lodo na temperatura de 90 °C

FV	Quadrados Médios								
	GL	HL	HA	PM	DIAM	COMP	DENS	RECOMP	PODCAL
Temperatura	1	25,5025*	0,0049ns	33,4855*	23,0080ns	0,0049ns	0,1875*	13,9502*	4216,338ns
Lodo	5	25,5663*	755,2425*	101,3051*	0,00001ns	0,10570*	0,0836ns	7,8321*	422251,5*
Linear	1	126,6743*	3507,423*	498,9913*	0,0005ns	0,52900*	0,41700*	38,8290*	1933201*
Quadrática	1	0,1032ns	206,8470*	2,1824ns	0,0001ns	0,0009ns	0,0021ns	0,1734ns	78935,63*
Cúbica	1	0,0482ns	3,3506ns	3,6134ns	0,0000ns	0,0015ns	0,0232ns	0,0472ns	19235,34*
Desvio da Regressão	2	1,0059	59,5923	1,7354	0,0000	0,0006	0,0418	0,1107	79885,75
Resíduo	24	0,0261	1,1174	0,4920	23,4917	0,0013	0,0002	0,0314	18681,08
CV (%)	-	2,7820	3,1632	3,0143	11,997	2,3619	1,1448	4,4362	3,3136

FV	Quadrados Médios								
	GL	CINZ	MATVOL	CARFIX	CARB	HIDR	NITR	ENX	OXIG
Temperatura	1	2,6010ns	0,0049ns	33,4855*	2,3256ns	0,0685ns	3,5910*	0,0136*	4,5273ns
Lodo	5	428,0217*	1593,650*	26,1637*	46,9220*	0,9654ns	11,5818*	5,5740*	339,1018*
Linear	1	20,33,73*	1580,065*	126,8251*	210,8609*	0,2957ns	55,3373*	4,5309*	1525,832*
Quadrática	1	91,5262*	1,4890ns	1,9111ns	15,3772*	0,0192ns	4,5008*	0,1597ns	148,0654*
Cúbica	1	4,1816ns	3,3827ns	1,9779ns	2,6068ns	0,0061ns	0,0053ns	0,0852ns	18,6075*
Desvio da Regressão	2	10,0670	8,7127	0,1047	5,7652	0,1616	0,0663	0,0109	3,0042
Resíduo	24	1,1653	1,6728	0,0099	1,7106	0,1251	0,0271	0,0016	3,2437
CV (%)	-	8,2191	1,7112	2,6839	3,4449	6,4960	5,1176	7,2757	4,5378

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade CV = coeficiente de variação

* = significativo ns = não significativo $\alpha = 5\%$

Tabela 2 – Análise de variância dos parâmetros: expansão linear (HL), absorção de água (HA), perda de massa (PM), diâmetro (DIAM), comprimento (COMP), densidade aparente (DENS), resistência à compressão (RECOMP) e poder calorífico superior (PODCAL), cinzas (CINZ), materiais voláteis (MATVOL), carbono fixo (CARFIX), carbono (CARB), hidrogênio (HIDR), nitrogênio (NITR), enxofre (ENX) e oxigênio (OXIG) em função da porcentagem de lodo na temperatura de 120 °C

FV	Quadrados Médios								
	GL	HL	HA	PM	DIAM	COMP	DENS	RECOMP	PODCAL
Temperatura	1	25,5025*	0,0049ns	33,4855*	23,0080ns	0,0049ns	0,1875*	13,9502*	4216,338ns
Lodo	5	11,3413*	731,629*	97,8639*	0,0002ns	0,08440*	0,07505ns	3,1529*	380464,7*
Linear	1	55,1322*	3419,541*	467,6823*	0,0000ns	0,38400*	0,37180*	12,8912*	1864525*
Quadrática	1	0,1729ns	165,353*	3,9336ns	0,0000ns	0,0254ns	0,0016ns	1,8139ns	1719,574*
Cúbica	1	0,0758ns	52,6469*	3,6536ns	0,0000ns	0,0092ns	0,0016ns	0,07303ns	8773,149*
Desvio da Regressão	2	1,3257	20,6032	15,0123	0,0000	0,0002	0,0002	0,9864	27305,63
Resíduo	24	0,0261	1,1174	0,4920	23,4917	0,0013	0,0002	0,0314	18681,08
CV (%)	-	2,7820	3,1632	3,0143	11,997	2,3619	1,1448	4,4362	3,3136

FV	Quadrados Médios								
	GL	CINZ	MATVOL	CARFIX	CARB	HIDR	NITR	ENX	OXIG
Temperatura	1	2,6010ns	0,0049ns	33,4855*	2,3256ns	0,0685ns	3,5910*	0,0136*	4,5273ns
Lodo	5	354,2846*	274,3822*	21,6858*	60,8864*	0,1554ns	9,2799*	7,1780*	226,5493*
Linear	1	1703,247*	1350,912*	105,9657*	295,0532*	0,5141ns	45,4817*	4,1851*	1016,854*
Quadrática	1	65,6932*	17,9390ns	0,1328ns	9,16657*	0,2322ns	0,2371ns	0,2765ns	114,2674*
Cúbica	1	0,0207ns	1,0261ns	0,0212ns	0,1473ns	0,0075ns	0,0889ns	0,1857ns	0,08279ns
Desvio da Regressão	2	2,4617	2,0341	2,3095	0,0469	0,0232	0,5920	0,0002	1,5426
Resíduo	24	1,1653	1,6728	0,0099	1,7106	0,1251	0,0271	0,0016	3,2437
CV (%)	-	8,2191	1,7112	2,6839	3,4449	6,4960	5,1176	7,2757	4,5378

FV = Fator de variância GL = Grau de Liberdade CV = coeficiente de variação

* = significativo ns = não significativo $\alpha = 5\%$

Anexo 3: Resultados de emissões atmosféricas (ECOAMB)

4. AVALIAÇÃO						
4.1 - CHAMINÉ BIODRAGÃO						
4.1.1 - PRINCIPAIS RESULTADOS						
PARÂMETROS AVALIADOS		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	Média	
Concentração de Material Particulado	(mg/Nm ³)	586,78	513,46	282,73	460,99	
Taxa de Emissão	(kg/h)	0,20	0,17	0,09	0,15	
Concentração de Dióxido de Enxofre	(mg/Nm ³)	184,58	94,33	95,00	124,64	
Taxa de Emissão	(kg/h)	0,06	0,03	0,03	0,04	
Concentração de Ácido Sulfúrico	mg/Nm ³	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
Taxa de Emissão	(kg/h)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
Concentração de Amônia	mg/Nm ³	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	
Taxa de Emissão	(kg/h)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	
Concentração de Metano	(% v/v)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	
Concentração de CO	(% v/v)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	
Concentração de CO ₂	(% v/v)	7,0	4,6	6,9	6,2	
Concentração de H ₂	(% v/v)	< 0,01	0,01	< 0,01	0,003	
Concentração de N ₂	(% v/v)	79,5	79,2	79,2	79,3	
Concentração de O ₂	(% v/v)	13,5	16,2	13,9	14,5	
PARÂMETROS AVALIADOS		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	Média
Conc. de Dióxido de Nitrogênio	(mg/Nm ³)	13,89	5,82	2,71	2,14	6,14
Taxa de Emissão	(kg/h)	0,005	0,002	0,001	0,001	0,002
4.1.2 - OUTROS DADOS						
PARÂMETROS AVALIADOS		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	Média	
Data da Coleta	-	28/06/10	28/06/10	28/06/10	-	
Horário Inicial	-	10:20	11:37	12:53	-	
Horário Final	-	11:22	12:38	13:55	-	
Pressão Atmosférica	(mmHg)	713	713	713	-	
Temp. Absoluta Média gás na Chaminé ou Duto	(K)	623,29	619,54	620,67	621,17	
Umidade dos Gases	-	0,12	0,11	0,12	0,12	
Velocidade Média do Gás na Chaminé ou Duto	(m/s)	3,61	3,60	3,60	3,60	
Vazão do Efluente na Condição Normal, Base Seca	(Nm ³ /h)	332,79	337,56	332,83	334,40	
Vol. Gás Medido na Condição Normal, Base Seca	(Nm ³)	1,0835	1,0601	1,0526	1,0654	
Isocinética	(%)	101,38	97,76	98,46	99,20	
4.1.3 - OUTROS DADOS - DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO₂)						
PARÂMETROS AVALIADOS		1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	Média
Data da Coleta		28/6/2010	28/6/2010	28/6/2010	28/6/2010	-
Balão		1	2	3	4	-
Hora	(h:min)	10:30	11:50	13:05	13:15	-
Temperatura no local de coleta	(°C)	20	25	26	28	25
Volume Coletado	(m ³)	1872,00	1889,90	1845,42	1866,14	1868,36
Massa de NO ₂ - Laudo de análise	(mg)	0,026	0,011	0,005	0,004	0,012
4.1.4 - INFORMAÇÕES DA FONTE						
Equipamento de contenção:	Não possui					
Processo:	COMBUSTÃO DIRETA DE RESÍDUOS					
Condições do Furo:	2,0(dois) diâmetros de duto reto a montante do furo e 1,5 á jusante.					