



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA -
UFSC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS - EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

RENATO CESAR SUSIN

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS MONO
E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DOS PROCESSOS DE
CONVERSÃO TÉRMICA DE LODO SANITÁRIO PARA USO
COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**

FLORIANÓPOLIS/SC

2015

RENATO CESAR SUSIN

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS MONO
E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DOS PROCESSOS DE
CONVERSÃO TÉRMICA DE LODO SANITÁRIO PARA USO
COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**

Tese de Doutorado apresentada à
Universidade Federal de Santa
Catarina – UFSC, como requisito
parcial para a obtenção do Grau de
Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto
Jorge José

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina de
Fátima Peralta Muniz Pereira

Florianópolis/SC

2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Suzin, Renato Cesar

Avaliação da Concentração de Compostos Mono e Policíclicos Aromáticos dos Processos de Conversão Térmica de Lodo Sanitário para Uso como Fonte Alternativa de Energia; Renato Cesar Suzin, orientador, Humberto Jorge José ; coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Morera – Florianópolis, SC, 2015.

161 p.

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

Inclui Referências

1. Engenharia Química. 2. Conversão térmica. 3. lodo de esgoto. 4. Emissões gasosas. I. José, Humberto Jorge. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Termo de aprovação

*A Magda, por seu amor, sua amizade,
sua dedicação (e-mails!!!).*

*A minha mãe e o meu irmão,
pelo carinho e incentivo.*

.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela saúde, pelo amadurecimento pessoal e profissional, por iluminar o meu caminho durante todo o período (momentos difíceis) e pela força necessária para persistir até alcançar esse objetivo.

Ao professor Dr Humberto Jorge José, pela oportunidade, por todo o aprendizado, incentivo, paciência e confiança. Sou muito grato!

A professora Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pela orientação neste trabalho, e pelo apoio fundamental empregado durante todo o período de doutorado.

Aos membros da banca pela participação e colaboração.

A Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realização deste doutorado. Aos professores e funcionários, que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa inicial e apoio financeiro.

A empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pela oportunidade de realização e de publicação deste trabalho.

A direção da CIENTEC em incentivar e apoiar a minha capacitação, e a realização de ensaios. Em especial, Dr^a Vera Dias, Dr^a Maria Candida e a Elisabeth Veigas pelo apoio técnico e incentivo.

Ao Professor Prof. Dr. H. Fr. Schröder e Reiner Gschwendtner, do Institut für Siedlungswasserwirtschaft Umweltanalytisches Laboratorium, pertencente ao Department of Environmental Engineering (ISA) of the Aachen University, Germany (RWTH Aachen).

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) pelo apoio e amizade durante o período do doutorado e também todas as pessoas que colaboraram neste período. Em especial a Luciane Batistella e a Gabriela Collazo pela amizade e colaboração durante este período.

Aos colegas do Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC), em especial o João Gabriel, Cirlei e Fabiane.

“...mas pare pra pensar!
Se você vai ter que conviver com você mesmo até o fim,
Se você vai ter que se aguentar até o fim,
Se você vai ser expectador de você mesmo até o fim,
É melhor que se encante com o que faz...”
(Prof. Dr. Clóvis de Barros Filho)

RESUMO

Atualmente, o tratamento de águas residuárias, através das estações de tratamento de efluentes, gera lodos de esgoto que acumulam, tornando-se grandes passivos ambientais. Alternativamente, a incineração desses materiais viabiliza o aproveitamento energético, reduz o volume dos resíduos e elimina os microorganismos patogênicos. Para isso, a utilização de um combustor ciclônico para incineração de lodos de esgoto sanitário, provenientes do processo de tratamento aeróbico ou anaeróbico, foi investigada. A incineração contínua desses resíduos em grande escala, só é permitida quando entidades regulatórias concedem a licença de operação, mediante a determinação de inúmeros compostos, principalmente, os hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (BTEX), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), dioxinas e furanos. Entretanto, quando um combustor ou resíduo é utilizado, um período de otimização das variáveis operacionais de queima do combustor é necessária para otimizar cada variável ou conjunto de variáveis a fim de obter uma eficiência de queima desejada. Nesse período de otimização, a cada alteração das variáveis é necessário realizar uma nova campanha (amostragem e análise) de amostras, para a verificação da concentração desses compostos, principalmente BTEX e PAHs, pois a sua formação não é previsível. Sabendo do alto custo das coletas realizadas por laboratórios acreditados, torna-se fundamental a adaptação de metodologias às normas Danish Environmental Protection Agency (EPA), para amostragem, extração e análise. Com isso, minimizar os custos, tempo de amostragem e simplificar as etapas de extração e análise, tornam-se determinante para a viabilização desse trabalho, no diagnóstico rápido da formação de BTEX e PAHs, durante o período de otimização do processo. As análises das emissões de queima dos lodos de esgoto sanitário (empresa A: lodo anaeróbio - LCAE e lodo aeróbio - LSC; empresa B: lodo anaeróbio - LSC) apresentaram concentrações de BTEX acima do limite estabelecido pela regulamentação alemã 17.BlmSchV para LCAE e LSC, sendo necessário, prosseguir com a otimização do processo de combustão desses lodos de esgoto sanitário. Em adição, as emissões de PAHs para as amostras LCAE, LSC e LSC, apresentaram emissões abaixo do limite estabelecido pela norma Danish (EPA) de $5,0 \mu\text{g Nm}^{-3}$. Os resultados dos PAHs indicam uma baixa de tendência de formação desses compostos ou uma alta eficiência de degradação durante o processo de incineração. Portanto, a amostra LCAE apresenta concentrações de BTEX e PAHs, abaixo das concentrações estabelecidas, indicando previamente um ajuste adequado

dos parâmetros e da configuração do combustor com as propriedades desse lodo no processo de incineração.

Palavras-chave: Conversão térmica, lodo de esgoto, emissões gasosas.

ABSTRACT

Currently, the treatment of wastewaters in effluent treatment stations generates sewage sludge which accumulates, creating serious environmental problems. As an alternative approach, the incineration of these materials allows the use of their potential energy, reduces their volume and eliminates the pathogenic microorganisms. In this context, the use of a cyclonic combustor for the incineration of sewage sludge, generated in aerobic or anaerobic treatment processes, was investigated. The continuous incineration of these residues in large scale is only permitted when the regulatory bodies issue an operation license, based on the determination of several compounds, in particular, monocyclic aromatic hydrocarbons (BTEX), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), dioxins and furans. However, when a certain combustor or residue is used, an optimization period for the operation variables is required to optimize each variable or a set of variables in order to obtain the desired combustion efficiency. In this period of optimization, each time a variable is altered a new round of sampling and analysis needs to be carried out to verify the concentration of these compounds, in particular BTEX and PAHs, since their formation is not easy to predict. Considering the high cost associated with collections by accredited laboratories, it is important to adapt methodologies to the norms of the Danish Environmental Protection Agency (EPA) related to sampling, extraction and analysis. Thus, to obtain a viable process, it is important to minimize the costs and sampling time and to simplify the extraction and analysis stages during the optimization period of the process in order to obtain a rapid evaluation of the formation of BTEX and PAHs. The analysis of the emissions associated with burning sewage sludge samples (company A: anaerobic sludge – LCAE and aerobic sludge – LCAE; company B: anaerobic sludge – LSC) revealed BTEX concentrations above the limit established by German legislation (17th BImSchV) for LCAE and LSC, and thus the optimization of the combustion of these sewage sludges needs to be carried out. In addition, the PAH emissions for the LCAE, LCAE and LSC samples were below the limits established by the Danish EPA standard of $5.0 \mu\text{g Nm}^{-3}$. The PAH results indicate a low tendency toward the formation of these compounds or a high PAH degradation efficiency during the incineration process. Thus, the BTEX and PAH concentrations for the LCAE sample, being below the concentration limits established, indicate that the adjustment of the parameters and the configuration of

the combustor in the incineration process are suitable for the properties of this sludge.

Keywords: Thermal conversion, sewage sludge, gaseous emissions.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1 - Oferta interna de energia no Brasil (2013). | 37 |
| Figura 2 - Razão de equivalência e diagrama ar/combustível para biomassa. | 47 |
| Figura 3 - Tecnologias termoquímicas de conversão de biomassa em energia. | 48 |
| Figura 4 - Processos e produtos considerados no cenário da incineração. | 49 |
| Figura 5 – Rotas de disposição do lodo na Comunidade Européia até 2005. | 50 |
| Figura 6 - Processo de combustão de pequenas partículas de biomassa em distintos estágios. | 50 |
| Figura 7 - Determinação das emissões de SO ₂ (mg Nm ⁻³), nos pontos P2 e P3, com O _{2ref} = 7% - Efeito do lavador de gases nas emissões dos lodos de esgoto sanitário LKAN e LCAE. | 55 |
| Figura 8 - Relação entre a emissão de SO ₂ e a quantidade adicionada de cálcio. | 56 |
| Figura 9 - Estrutura química dos 16 PAHs. | 59 |
| Figura 10 - Fórmula estrutural das dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados contendo a numeração dos carbonos para nomenclatura. | 62 |
| Figura 11 - Aparato para coleta pelo método VDI 3499, 1993. | 71 |
| Figura 12 - Cromatógrafo a gás GC/MS-QP2010 Plus, com sistema de injeção de líquidos automático (AOC-20i) e desorção térmica automático (TD-20) acoplado, Shimadzu. | 76 |
| Figura 13 - Esquema do sistema de amostragem de BTEX e PAHs. | 80 |
| Figura 14 - Cartuchos de XAD-2. | 82 |
| Figura 15 - Esquema da planta piloto usada no teste de queima. | 87 |
| Figura 16 - Interface de controle do gerador de calor, utilizando a tecnologia de conversão energética de combustão. | 88 |
| Figura 17 - Otimização dos solventes e do tempo de extração por banho com ultrassom, na concentração de 0,5 ng μL ⁻¹ | 99 |
| Figura 18 – Determinação das emissões de SO ₂ (mg Nm ⁻³), nos pontos P2 e P3, com O _{2ref} = 7% - Efeito do lavador de gases nas emissões do lodo de esgoto sanitário LSC. | 107 |
| Figura 19 - Cromatograma de íons totais das análises dos brancos de campo/viagem das amostras das coletas: (A) LKAN e LCAE, (B) LSC. | 109 |
| Figura 20 - Cromatograma de íons da determinação analítica de BTEX dos gases de combustão da biomassa LCAE. | 110 |
| Figura 22 - Cromatograma dos íons monitorados das análises de PAHs, referente ao branco das amostragens das amostras LKAN, LCAE e LSC. | 112 |
| Figura 22 - Cromatograma dos íons 128 m/z e 172 m/z monitorados até 13 min do lodo LCAE. | 114 |
| Figura 23 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LKAN a O _{2.ref} = 7%. | 118 |
| Figura 24 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LCAE a O _{2.ref} = 7%. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 25 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LSC a O_2 $_{ref} = 7\%$ | 119 |
| Figura 26 - Relação entre as emissões de CO e TOC das biomassas LCAE, LCAE e LSC a O_2 $_{ref} = 7\%$ | 120 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Oferta interna de energia no mundo (%)..... | 36 |
| Tabela 2 - Características físico-químicas do carvão brasileiro..... | 36 |
| Tabela 3 - Oferta de biomassa no Brasil em 2005..... | 39 |
| Tabela 4 - Teor de sólidos no resíduo de lodos provenientes de diferentes estabilizações..... | 41 |
| Tabela 5 - Composição química úmida de resíduos sólidos municipal em massa..... | 42 |
| Tabela 6 - Propriedade das biomassas analisadas: análise imediata, análise elementar e poder calorífico..... | 43 |
| Tabela 7 - Compostos orgânicos extraídos dos lodos de esgoto sanitário LCAE e LCAN, identificados por similaridade com espectros de massa de referência..... | 44 |
| Tabela 8 - Análise imediata e poder calorífico de biomassas..... | 45 |
| Tabela 9 - Vantagens e desvantagens da incineração de resíduo sólido municipal..... | 51 |
| Tabela 10 - Reações de gaseificação a 25 °C..... | 53 |
| Tabela 11 - Emissões medidas no teste de combustão no ponto P3..... | 54 |
| Tabela 12 - Fatores de toxicidade equivalente de PAHs em relação ao benzo[a]pireno..... | 61 |
| Tabela 13 - Sorventes utilizados para a coleta de hidrocarbonetos..... | 67 |
| Tabela 14 - Comparação dos diferentes procedimentos de extração para PAHs ligados a particulados, em termos de tempo de consumo, volume de solvente (por amostra) e custo de investimento..... | 69 |
| Tabela 15 – Eficiência de amostragem (%) de 16 PAHs na concentração de 20 ng μL^{-1} | 72 |
| Tabela 16 - Valores orientadores para compostos inorgânicos, hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos..... | 74 |
| Tabela 17 - Curvas analíticas preparadas para a determinação de metais em cinzas (mg L^{-1})..... | 90 |
| Tabela 18 - Parâmetro de verificação analítica: linearidade (5 - 200 ng μL^{-1})..... | 92 |
| Tabela 19 - Parâmetros de verificação analítica: Limite de Detecção (L.D), Limite de Quantificação (L.Q) e Repetibilidade (Repe.)..... | 93 |
| Tabela 20 - Eficiência de amostragem (%) para BTEX na concentração de 5 ng μL^{-1} | 94 |
| Tabela 21 - Identificação dos compostos presentes no padrão de PAHs..... | 96 |
| Tabela 22 - Parâmetro de validação: linearidade da curva analítica dos 16 PAHs..... | 97 |
| Tabela 23 - Avaliação da recuperação pela extração utilizando banho com ultrassom na concentração de 0,5 ng μL^{-1} | 98 |
| Tabela 24 – Determinação da eficiência da metodologia de extração na concentração de 10 ng μL^{-1} | 101 |
| Tabela 25 – Eficiência de amostragem (%) de 16 PAHs na concentração de 20 ng μL^{-1} | 102 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 26 - Propriedade das biomassas analisadas: análise imediata, análise elementar e poder calorífico. | 104 |
| Tabela 27 - Extratos orgânicos da amostra LSC - análise qualitativa. | 106 |
| Tabela 28 – Emissões médias medidas no teste de combustão da amostra LSC no ponto P3, comparada aos limites estabelecidos pelas legislações. | 108 |
| Tabela 29 - Concentração de carbono orgânico total nas emissões da conversão térmica dos lodos de esgoto sanitário, considerando um período de 24 h. | 111 |
| Tabela 30 - Percentual de recuperação dos padrões de recuperação 2-flúorbifenila e <i>p</i> -terfenil-d ₁₄ nas amostras LCAE e LSC. | 113 |
| Tabela 31 - Resultados das determinações analíticas de PAHs nas emissões dos lodos de esgoto LCAE, LCAE e LSC. | 115 |
| Tabela 32 - Relação entre os lodos de esgoto sanitário LCAE, LCAE e LSC no conteúdo de nitrogênio, matéria volátil e NO _x formado. | 117 |
| Tabela 33 - Análise qualitativa por fluorescência de <i>raio-X</i> das cinzas de LCAE, LCAE e LSC. | 121 |
| Tabela 34 - Equação de reta, coeficiente de correlação e limite de detecção. . | 123 |
| Tabela 35 - Recuperação dos elementos na metodologia. | 123 |
| Tabela 36 - Análise quantitativa dos elementos traços presentes em lodos e cinzas dos lodos LCAE, LCAE e LSC. | 124 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| AOX | Haletos orgânicos adsorvíveis (<i>Adsorbable Organic Halogen</i>) |
| ASE | Extração acelerada com solvente (<i>Accelerated Solvent Extraction</i>) |
| ASTM | Sociedade americana de testes e materiais (inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>) |
| BTEX | Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos |
| CIENTEC | Fundação de Ciência e Tecnologia |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COV | Compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>) |
| ei | Impacto de elétrons (<i>Electron Impact</i>) |
| DTG | Termogravimetria diferencial (<i>Differential Thermal Gravimetry</i>) |
| EPA | Agência de proteção ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>) |
| ETE | Estações de Tratamento de Esgotos |
| FINEP | Financiadora de Estudos e Projetos |
| GC-MS | Cromatografia a gás acoplado com espectrômetro de massas (<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>) |
| ICP-AES | Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>) |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia |
| LC-MS | Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (<i>Liquid Chromatography – Mass Spectrometry</i>) |
| L.D | Limite de detecção (<i>Detection Limit</i>) |

| | |
|--------|--|
| LEMA | Laboratório de Energia e Meio Ambiente |
| L.Q | Limite de quantificação (<i>Quantification Limit</i>) |
| K-D | Kudema-Danish |
| m/z | Razão massa/carga (<i>mass-to-charge</i>) |
| MAE | Extração assistida por microondas (<i>Microwave Assisted Extraction</i>) |
| NBR | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| NIOSH | Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>) |
| OECD | Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>) |
| P.A | Pureza Analítica |
| PAH | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>) |
| PBDD/F | Dibenzo dioxinas polibromadas e dibenzofuranos polibromados (<i>PolyBrominated Dibenzo Dioxin and PolyBrominated DibenzoFuran</i>) |
| PCB | Bifenilas policloradas (<i>Polychlorinated Biphenyls</i>) |
| PCDD/F | Dibenzo dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados (<i>PolyChlorinated Dibenzo Dioxin and PolyChlorinated DibenzoFuran</i>) |
| PDE | Plano Decenal de Expansão de Energia |
| PLE | Extração com líquido pressurizado (<i>Pressurized Liquid Extractor</i>) |
| PNRS | Política Nacional de Resíduos Sólidos |
| POPs | Poluentes Orgânicos Persistentes |
| RSD | Desvio padrão relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>) |
| SCAN | Varredura |
| SENAI | Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial |
| SEMA | Secretaria de Meio Ambiente |

| | |
|---------|---|
| SFE | Extração por fluido supercrítico (<i>Supercritical Fluid Extraction</i>) |
| SIM | Monitoramento de íon seletivo (<i>Selected Ion Monitoring</i>) |
| SISNAMA | Sistema Nacional do Meio Ambiente |
| SNVS | Sistema Nacional de Vigilância Sanitária |
| SPE | Extração em fase sólida (<i>SOLID PHASE EXTRACTION</i>) |
| SPME | Microextração em fase sólida (<i>Solid Phase Micro-Extraction</i>) |
| SUASA | Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária |
| TEF | Fator de toxicidade equivalente (<i>Toxicity Equivalency Factor</i>) |
| Tenax | Resina baseada em polímero poroso, a base de óxido 2,6-difenileno |
| TD | Dessorção térmica (<i>Thermal Desober</i>) |
| TGA | Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>) |
| TOC | Carbono orgânico total (<i>Total Organic Carbon</i>) |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| UFSC | Universidade Federal de Santa Catarina |
| UV/HPLC | Ultravioleta/cromatografia líquida de alta eficiência (<i>Ultraviolet/High Performance Liquid Chromatography</i>) |
| VOC's | Compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>) |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 29 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 31 |
| 2 OBJETIVOS | 33 |
| 2.1 Objetivo Geral | 33 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 33 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 35 |
| 3.1 Política energética..... | 35 |
| 3.2 Fontes energéticas..... | 35 |
| 3.3 Resíduos sólidos | 37 |
| 3.3.1 A política dos resíduos sólidos | 37 |
| 3.3.2 Classificação dos resíduos sólidos | 38 |
| 3.4 Biomassas | 38 |
| 3.4.1 Lodo de esgoto..... | 40 |
| 3.5 Caracterização de biomassas | 41 |
| 3.6 Tecnologias de conversão térmica de biomassa..... | 46 |
| 3.7 Emissões gasosas..... | 53 |
| 3.8 Tratamento estatístico..... | 62 |
| 3.9 Metodologias analíticas | 63 |
| 3.10 Sistemas e metodologias para amostragem, extração e determinação analítica de BTEX..... | 64 |
| 3.11 Sistemas e metodologias para amostragem, extração e determinação analítica de PAHs..... | 67 |
| 3.12 Verificação da eficiência de recuperação de BTEX e PAHs em sistemas gasosos..... | 71 |
| 3.13 Resíduos de metais | 72 |
| 3.13.1 Formação e características dos resíduos de metais | 72 |
| 3.13.2 Constituição e utilização das cinzas contendo metais | 73 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 75 |
| 4.1 Reagentes e materiais | 75 |
| 4.2 Equipamentos | 76 |
| 4.3 Biomassas | 77 |
| 4.3.1 Caracterizações das biomassas | 77 |
| 4.3.2 Emissões do teste de combustão das amostras de lodos LCAE, LCAE e LSC..... | 78 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3.3 | Análise Termogravimétrica | 79 |
| 4.3.4 | Extração orgânica | 79 |
| 4.4 | Amostragem, transporte e armazenamento | 80 |
| 4.4.1 | Coleta de BTEX | 81 |
| 4.4.1.1 | Amostragem de BTEX | 81 |
| 4.4.1.2 | Eficiência de amostragem de BTEX..... | 81 |
| 4.4.2 | Coleta de PAHs | 81 |
| 4.4.2.1 | Amostragem de PAHs | 81 |
| 4.4.2.2 | Eficiência de amostragem de PAHs..... | 82 |
| 4.5 | Extração e Preparo das Amostras | 82 |
| 4.5.1 | Amostras de BTEX..... | 82 |
| 4.5.2 | Amostras de PAHs..... | 83 |
| 4.6 | Análises Cromatográficas..... | 83 |
| 4.6.1 | Determinação analítica de BTEX | 83 |
| 4.6.1.1 | Condições cromatográficas..... | 83 |
| 4.6.1.2 | Quantificação..... | 84 |
| 4.6.1.3 | Conversão de unidades métricas..... | 84 |
| 4.6.2 | Determinação analítica de PAHs | 85 |
| 4.6.2.1 | Condições cromatográficas..... | 85 |
| 4.6.2.2 | Quantificação..... | 85 |
| 4.6.2.3 | Otimização da extração e comparação de metodologias..... | 86 |
| 4.6.2.4 | Conversão de unidades métricas..... | 86 |
| 4.7 | Teste de conversão térmica das biomassas LCAE, LCAE e LSC no combustor ciclônico piloto..... | 87 |
| 4.7.1 | Coleta e análise dos gases de combustão | 88 |
| 4.7.2 | Verificação das emissões de BTEX e PAHs..... | 89 |
| 4.7.3 | Caracterização das cinzas | 89 |
| 4.7.3.1 | Preparação de amostra e análise por espectrometria de fluorescência de raios X das cinzas das biomassas LCAE, LCAE e LSC | 89 |
| 4.7.3.2 | Cinzas das biomassas LCAE, LCAE e LSC | 89 |
| 4.7.3.3 | Material incombusto | 90 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 91 |
| 5.1 | Otimização da metodologia de coleta, extração e determinação analítica | 91 |
| 5.1.1 | Determinação analítica de BTEX | 91 |
| 5.1.1.1 | Parâmetros analíticos..... | 91 |
| 5.1.1.2 | Eficiência de amostragem..... | 93 |
| 5.1.2 | Otimização da metodologia de coleta e determinação analítica de PAHs..... | 95 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.1.2.1 | Parâmetros analíticos..... | 95 |
| 5.1.2.2 | Eficiência da amostragem..... | 102 |
| 5.2 | Teste de combustão dos lodos de esgoto sanitário LCAE, LCAE e LSC | 103 |
| 5.2.1 | Análises elementar, imediata e termogravimétrica | 103 |
| 5.2.2 | Extração orgânica dos lodos brutos | 105 |
| 5.2.3 | Emissões | 107 |
| 5.2.4 | Emissões de BTEX e PAHs..... | 109 |
| 5.2.4.1 | Emissões de BTEX..... | 109 |
| 5.2.4.2 | Emissões de PAHs..... | 112 |
| 5.3 | Correlações entre as emissões das biomassas LCAE, LCAE e LSC .. | 116 |
| 5.4 | Análise das cinzas..... | 120 |
| 5.4.1 | Análise qualitativa | 121 |
| 5.4.2 | Análise quantitativa | 122 |
| 5.5 | Análise de material incombusto nas cinzas..... | 124 |
| 6 | CONCLUSÃO | 125 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 127 |
| 8 | REFERÊNCIAS | 129 |
| | ANEXO..... | 151 |

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a demanda energética mundial tornou-se importante no atual cenário de desenvolvimento econômico e tecnológico de países que buscam posição político-econômica estratégica no século XXI. Neste cenário, tecnologias e processos para geração de energias “limpas” e mais eficientes tornaram-se fundamentais.

Países com alto crescimento industrial, como China e Estados Unidos, possuem forte dependência da utilização do petróleo e carvão como fonte de energia (WORLD COAL ASSOCIATION, 2012). No Brasil, dentre as fontes de energia mais utilizadas estão o petróleo (5,99%), gás natural e de processos (10,94%), o carvão mineral (2,67%), hidrelétricas (63,93%) e a biomassa (8,98%) (ANEEL, 2014).

Para atender à crescente demanda de energia no país, diversos investimentos estão sendo realizados, como por exemplo: a construção de novas usinas hidrelétricas, aumento da capacidade das usinas eólicas, além de investimentos em fontes alternativas de geração de energia, os quais gradativamente tornam-se mais eficazes tanto tecnologicamente quanto financeiramente, podendo ser utilizadas para uso residencial e industrial (Ministério de Minas e Energia, 2013). Entre as fontes alternativas, destacam-se os vários tipos de biomassas (casca de arroz, lodo de tratamento de efluentes, madeiras/cascas/farelos e cana-de-açúcar). Devido ao aumento das demandas, por processos agrícolas e industriais, houve a necessidade de uma nova sistemática de organização, sistematização e gerenciamento dos resíduos sólidos.

Conforme disposto na Política Nacional de Resíduos Sólidos de 2012, uma alternativa sustentável para o destino dos resíduos é empregá-los como fonte de produção de energia, reaproveitando materiais que antes eram motivo de grande preocupação por parte das indústrias, do governo e da sociedade (BEZZON, 1999). No Brasil, os trabalhos existentes sobre a utilização da biomassa como potencial fonte de energia são recentes, embora exista uma tendência crescente da utilização de biomassa para gerar energia e reaproveitar os resíduos, mantendo um aproveitamento maior dos recursos e retirando esse resíduo do ambiente (GHAYAL, 2013; GOMES *et al.*, 2013; LIM *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

1.1 JUSTIFICATIVA

Visando o aproveitamento energético de biomassas para uso como fonte alternativa de energia é necessário, previamente, otimizar os parâmetros de queima, com base nos diversos fatores que contribuem no processo de conversão térmica, entre eles: (a) complexidade da composição dos resíduos; (b) proporção dos principais constituintes elementares (carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre); (c) comportamento térmico (matéria volátil, teor de carbono fixo e cinzas); (d) preparo das matérias-primas (granulometria e umidade); (e) características do sistema de conversão utilizada (pirólise, gaseificação, combustão ou sistemas combinados); (f) nível, monitoramento e controle das emissões gasosas formadas; para então, submeter à validação do processo de conversão energética de biomassas. Além disso, deve-se considerar que a otimização da conversão energética, em escala industrial, necessita de organização e conhecimento técnico avançado para a elaboração de uma infraestrutura especializada, e destinação de recursos financeiros para o custeio experimental.

Entretanto, a utilização de resíduos residenciais, industriais e/ou agroindustriais para geração de energia deve ser cuidadosamente estudada, pois mesmo com a otimização do processo, e os níveis de CO, CO₂, NO_x e SO₂ controlados, a formação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis com alto grau de toxicidade (BTEX, PAHs, Dioxinas e Furanos) em níveis de emissões aceitos pela legislação, não são assegurados (NISBET, 1992; FIEDLER, 2003). Diversas são as rotas de formação desses compostos, e a presença de cloro/cloreto na composição do resíduo gera uma nova preocupação: a rota de formação complexa de dioxinas e furanos. É impraticável a previsão ou realização de um estudo estatístico ou modelagem computacional, com base em dados experimentais ou teóricos, que estime a concentração de BTEX e PAHs nas emissões das tecnologias de conversão térmica ou suas combinações.

Para que se possa validar um processo de combustão de lodo de esgoto sanitário, é necessário avaliar todo o processo de conversão energética. Entretanto, o custo para cada campanha de validação, aproxima-se de R\$ 50 mil reais, e caso os resultados dos parâmetros determinados indiquem que as emissões estejam acima dos valores determinados pela legislação vigente, haverá impedimento da licença para a operacionalidade do mesmo. Além disso, quando alterado apenas um parâmetro (arranjo do equipamento, tecnologia empregada de conversão térmica, temperatura de queima, vazão de ar primário, vazão

de ar secundário, composição da biomassa, etc) é necessário realizar uma nova campanha completa de análises para validação, ou seja, o processo torna-se economicamente muito desvantajoso em período de otimização dos parâmetros de queima.

Com base nessas premissas, o emprego de uma metodologia simples e de baixo custo, que auxilie nos ajustes dos parâmetros de queima do combustor torna-se fundamental para a viabilização da certificação de combustores e biomassas em período de testes; bem como o desenvolvimento de novos arranjos de tecnologias de conversão térmica (pirólise, gaseificação) e utilização de novos resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estimar, por meio de um método rápido de coleta e de análise dos gases de exaustão, as concentrações de BTEX e PAHs do processo de incineração de lodos sanitários em um combustor ciclônico, e definir os respectivos parâmetros de operação visando futura certificação do processo e do equipamento utilizado.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os lodos de esgoto sanitário aeróbio e anaeróbio, visando à determinação do potencial energético e a utilização como fonte alternativa de energia;
- Adaptar metodologias alternativas às normas técnicas oficiais já estabelecidas, que sejam mais simples e de baixo custo para amostragem, extração e determinação analítica de BTEX e PAHs, provenientes das emissões gasosas da queima de lodo de esgoto sanitário;
- Adequar às emissões determinadas com os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente;
- Verificar a utilização direta dos lodos de esgoto no combustor ciclônico;
- Caracterizar as cinzas formadas no processo de combustão dos lodos de esgoto sanitário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Política energética

A atual situação econômica brasileira proporciona um cenário positivo ao desenvolvimento de políticas governamentais para investimentos em diversos segmentos considerados estratégicos, com vistas a viabilizar o crescimento econômico. Considerado um dos gargalos para o crescimento, a demanda energética possui um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, econômico e científico de um país.

Diversos programas visam aumentar o acesso e a utilização da energia gerada e disponibilizada na rede pública. Entre eles, está o programa Luz para Todos, no qual investimentos na ordem de 20 bilhões estão orçados e já beneficiaram 10 milhões de brasileiros com energia elétrica em pequenas propriedades. Com o aumento do consumo de energia elétrica e a falta de chuvas em regiões estratégicas para a produção de energia hidrelétrica, é necessário utilizar as usinas de reserva (usinas termelétricas) que operam com alto custo ambiental e de produção (Ministério de Minas e Energia, 2010; BIOMASSA & BIOENERGIA, 2014).

Para assegurar o suprimento da demanda energética nos próximos anos, uma expansão no fornecimento energético nacional foi planejada através do PDE 2021 (Plano Decenal de Expansão de Energia). Esse plano visa orientar os investimentos na produção das diversas fontes energéticas, diminuindo a dependência dos recursos hídricos para a produção de energia (Ministério de Minas e Energia, 2011).

3.2 Fontes energéticas

As principais fontes energéticas disponibilizadas no mundo são apresentadas na Tabela 1. A disponibilidade de recursos renováveis depende de cada fonte energética. O potencial hídrico é muito explorado no Brasil devido às características de relevo e hidrografia favoráveis para a construção de barragens, visando à utilização da água como fonte de energia. Países que possuem pouco espaço territorial ou reservas hídricas não disponíveis tendem a utilizar fontes de energia nuclear através do enriquecimento de urânio (Ministério de Minas e Energia, 2007).

Tabela 1 - Oferta interna de energia no mundo (%).

| Fonte | Brasil | | OECD | |
|---------------------------|--------|------|------|------|
| | 1973 | 2010 | 1973 | 2008 |
| Petróleo e derivados | 45,6 | 37,7 | 52,5 | 37,5 |
| Gás natural | 0,4 | 10,3 | 19 | 23,4 |
| Carvão mineral | 3,1 | 5,2 | 22,6 | 20,8 |
| Urânio | 0 | 1,4 | 1,3 | 10,9 |
| Hidráulica e eletricidade | 6,1 | 14,1 | 2,1 | 2,1 |
| Biomassa/eólica/outras | 44,8 | 31,2 | 2,5 | 5,2 |
| Total (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |

OECD – Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento.
 Fonte: Ministério de Minas e Energia (2007).

O aumento da oferta de energia, proveniente da queima do carvão mineral, foi possível devido à expansão das usinas termelétricas. Essa fonte energética é principalmente importante em países que não possuem alternativas imediatas para sustentar as demandas energéticas crescentes, como por exemplo, a China. O Brasil possui suas maiores jazidas de carvão mineral nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. As jazidas mais significativas são apresentadas na Tabela 2.

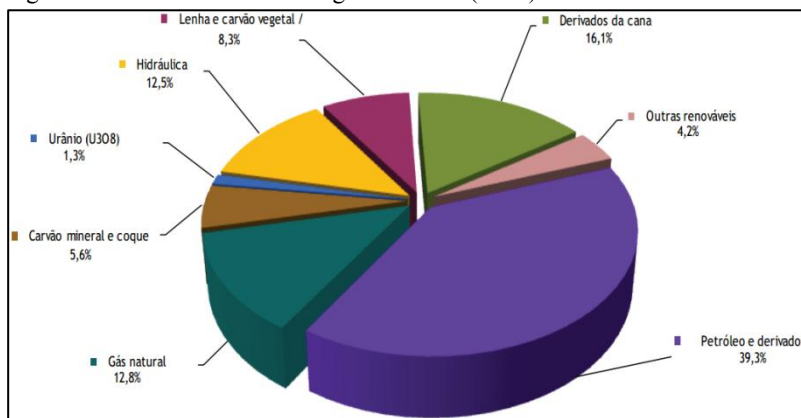
Tabela 2 - Características físico-químicas do carvão brasileiro.

| Jazidas | PC (Kcal/kg) | C (%) | Cinzas (%) | Enxofre (%) |
|----------------------|-----------------|-------------|---------------|----------------|
| Candiota | 3.200 | 23,3 | 52,5 | 1,6 |
| S.Terezinha | 3.800 - 4.300 | 28,0 - 30,0 | 41,0 - 49,5 | 0,5 - 1,9 |
| Morungava/Chico Lomã | 3.700 – 4.500 | 27,5 - 30,5 | 40,0 - 49,0 | 0,6 - 2,0 |
| Charqueadas | 2.950 | 24,3 | 54,0 | 1,3 |
| Leão | 2.950 | 24,1 | 55,6 | 1,3 |
| Iruí | 3.200 | 23,1 | 52,0 | 2,5 |
| Capané | 3.100 | 29,5 | 52,0 | 0,8 |
| Barro branco | 2.700 | 21,4 | 62,1 | 4,3 |
| Bonito | 2.800 | 26,5 | 58,3 | 4,7 |

Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral (2005), citado de Ministério de Minas e Energia (2007).

A oferta total de energia renovável em 2013 correspondeu a 42% da matriz energética brasileira, conforme a Figura 1. Vale ressaltar o potencial utilizado de biomassa, que é uma fonte renovável de energia. O Brasil possui uma oferta de energia renovável expressiva quando comparada com a oferta de energia dos demais blocos.

Figura 1 - Oferta interna de energia no Brasil (2013).



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2014).

3.3 Resíduos sólidos

3.3.1 A política dos resíduos sólidos

A Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Entre os principais artigos da lei estão o artigo 1º e o artigo 3º. O primeiro estabelece a disposição das diretrizes relativas à gestão e ao gerenciamento de resíduos sólidos e o segundo descreve a utilização desses resíduos quanto ao seu aproveitamento energético. Ambos são descritos abaixo (BRASIL, 2012).

Capítulo II, Art. 1º - Esta lei institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

Capítulo II, Art. 3º - Para os efeitos desta Lei, entende-se por: VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; reciclagem; disposição em aterro sanitário; fonte de energia.

3.3.2 Classificação dos resíduos sólidos

A Norma ABNT NBR 10004:2004 institui critérios para a classificação dos resíduos sólidos e semi-sólidos (ABNT, 2004).

Capítulo III, item. 3.1 - Resíduos sólidos: Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Além disso, o capítulo IV, item 4.2, dispõe sobre a sistemática geral que normatiza a classificação dos resíduos em classes, conforme as suas características avaliadas.

- a) resíduos classe I - Perigosos;
- b) resíduos classe II - Não perigosos;
 - resíduos classe II A - Não inertes.
 - resíduos classe II B - Inertes.

3.4 Biomassas

A biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada como fonte para produção de energia. Uma das principais vantagens da biomassa está no fato de que seu aproveitamento

pode ser feito diretamente ou em conjunto com outra biomassa, através da combustão em fornos, caldeiras; embora se saiba que em comparação aos combustíveis fósseis (fontes não-renováveis) sua eficiência é reduzida. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise. Destacam-se entre as matérias-primas utilizadas como biomassa: a cana-de-açúcar, o eucalipto, o lixo orgânico (biogás), a madeira e o carvão vegetal; resíduos agrícolas, resíduos sólidos de indústrias, entre outras (ANEEL, 2008).

O Brasil destaca-se na disponibilidade de resíduos de biomassa para a utilização secundária. As atividades de grande porte, agrícolas ou agroindustriais, geram uma quantidade elevada de resíduos orgânicos. A Tabela 3 apresenta a quantidade disponível de cada biomassa.

Tabela 3 - Oferta de biomassa no Brasil em 2005.

| | 10 ⁶ t/ano | 10 ⁶ bep/dia ¹ |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| TOTAL | 558 | 4,24 |
| Resíduos Agrícolas | 478 | 3,54 |
| Soja | 185 | 1,25 |
| Milho | 176 | 1,43 |
| Arroz (palha) | 57 | 0,42 |
| Cana-de-açúcar (palha) | 60 | 0,44 |
| Resíduos Agroindustriais | 80 | 0,59 |
| Cana-de-açúcar (bagaço) | 58 | 0,46 |
| Arroz (casca) | 2 | 0,02 |
| Lixivia ² | 13 | 0,08 |
| Madeira ³ | 6 | 0,04 |
| Florestas Energéticas | 13 | 0,11 |
| Madeira Excedente | 13 | 0,11 |

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2007). ¹ considerou-se na conversão 1 bep = 5,95 GJ; ² licor negro, com concentração de 75 e 80% de resíduos sólidos; ³ resíduos de madeira da indústria de celulose: lenha, cavaco e cascas de árvores.

3.4.1 Lodo de esgoto

As águas residuais (na forma não tratada) não podem ser dispostas no ambiente principalmente devido à decomposição biológica de seu material orgânico e a presença de microorganismos causadores de doenças. A decomposição biológica desse material orgânico consome oxigênio e reduz sua disponibilidade para os seres vivos de vida aquática, além de produzir grandes quantidades de gases com fortes odores. Ainda, a presença de grande número de microorganismos causadores de doença em águas residuais não tratadas potencializa riscos para a saúde humana (CHOBANOGLIOUS, 1987).

Dessa forma, o tratamento das águas residuais (provenientes de residências, comércios e indústrias, captadas através das redes de esgoto de aglomerados urbanos - conurbação de cidades), tornou-se imprescindível para minimizar a presença e os impactos causados pelas inúmeras substâncias indesejáveis nas mesmas.

Segundo ROING *et al.* (2012), em 2012 mais de 10 milhões de toneladas de lodos de esgoto sólidos secos foram produzidos. Aproximadamente 40% do lodo foi utilizado para adubação orgânica na agricultura. Países com grande população, como Índia, possuem apenas 30% das águas residuais processadas (KAPSHE *et al.* (2013).

No Brasil, os esgotos de diversas cidades brasileiras são tratados em estações de tratamento de esgoto (ETEs). Atualmente, a coleta esgotos atende a 40,12% da população urbana. Do volume coletado, apenas 40% atualmente recebe tratamento adequado (PROSAB, 2014).

As características finais do lodo de esgoto (como a quantidade de fósforo e nitrogênio, sólidos, carga orgânica, etc), formado a partir de águas residuais, dependerão diretamente da composição e das tecnologias empregadas para seu tratamento. Na etapa de estabilização, o emprego da digestão aeróbia e anaeróbia possui ampla aplicação. Na etapa de condicionamento, a adição de polímeros, substâncias inorgânicas (NH_3 , ferro, sais, etc) aceleram o processo de tratamento. A Tabela 4 apresenta as composições do resíduo sólido após os diferentes métodos de desaguamento do lodo de esgoto, que tem por objetivo viabilizar o seu transporte e disposição (KELESSIDIS e STASINAKIS, 2012).

Tabela 4 - Teor de sólidos no resíduo de lodos provenientes de diferentes estabilizações.

| Tipo de Digestão | Desaguamento | Teor de sólidos no resíduo (%) |
|--------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Digestão Anaeróbia | Filtro prensa de placas | 30 a 40 |
| | Filtro prensa de esteiras | 16 a 25 |
| | Centrífugas | 25 a 30 |
| | Leitos de secagem | 20 a 30 |
| Digestão Aeróbia | Filtro prensa de placas | 25 a 35 |
| | Filtro prensa de esteiras | 13 a 18 |
| | Centrífugas | 20 a 25 |
| | Leitos de secagem | 25 a 30 |

Fonte: SOBRINHO (2001).

Segundo CIEŚLIK *et al.* (2014), a disposição direta de lodos de esgoto em corpos de água, principalmente quando não deságuam diretamente no mar, gera o descontrole do crescimento de plantas aquáticas - processo denominado de eutrofização (excesso de nutrientes contendo fosfatos e nitrogênio).

Compostos, como por exemplo: metais pesados, graxas, compostos fenólicos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem causar drásticas mudanças na flora e fauna do solo, reduzindo a fertilidade (Suthar, 2010).

Outra dificuldade encontrada é a disposição dos resíduos em aterros, devido às grandes quantidades de terras necessárias, somado ao cuidado para a construção do aterro, objetivando minimizar a produção dos gases (odores) e a lixiviação dos componentes. Além disso, a forte pressão popular para que regiões próximas não se tornem áreas de aterros de materiais popularmente com odores desagradáveis, encarecem o transporte do lodo de esgoto para regiões distantes.

3.5 Caracterização de biomassas

Resíduos de diversas indústrias tornaram-se potenciais fontes de biomassas para a geração de energia. A composição química das biomassas varia de acordo com suas propriedades e materiais que as

constituem. Além disso, os resíduos de biomassas geralmente não são homogêneos, ou seja, a deposição dos materiais que os constituem não são agrupados na mesma proporção. A Tabela 5 apresenta uma breve comparação entre algumas biomassas provenientes de resíduos sólidos municipais.

Tabela 5 - Composição química úmida de resíduos sólidos municipal em massa.

| Biomassas | H ₂ O | C | H | O | N | S |
|------------------|------------------|------|------|------|------|------|
| Alimentos | 75 | 11,7 | 2,0 | 9,7 | 0,5 | 0,03 |
| Papel/cartão | 23 | 33,1 | 5,4 | 33,9 | 0,15 | 0,02 |
| Plástico | 20 | 48,0 | 8,0 | 18,2 | 0 | 0 |
| Têxtil | 10 | 49,5 | 5,9 | 28,1 | 4,1 | 0,18 |
| Madeira | 20 | 39,2 | 4,8 | 34,2 | 0,16 | 0,08 |
| Jardim | 65 | 16,7 | 2,1 | 13,3 | 1,2 | 0,11 |
| Borracha e couro | 10 | 48,4 | 8,0 | 21,0 | 0,75 | 0,51 |
| Metais | 3 | 4,4 | 0,58 | 4,2 | 0,1 | 0 |

Fonte: Adaptado de MAGRINHO (2008).

Preocupação especial é relacionada aos teores de N e S presentes na biomassa. Quando os teores estão acima de 0,5% na composição, há um favorecimento nas emissões contendo elevada concentração de NO₂ e SO₂. Em adição, OBERNBERGER *et al.* (2006), ressalta que podem ser esperados problemas nas emissões de NO_x, em relação aos limites de emissões, para combustíveis biosólidos quando a concentração de N está acima de 0,6% (b.s). Nesses casos, o autor relata duas alternativas tecnológicas para a redução de NO_x nas emissões: a primeira, seria através do aumento do tempo de residência do NO_x na câmara de combustão, através da adição de uma segunda câmara de combustão sequencial; e a segunda alternativa, seria possível através da reação de redução catalítica com amônia ou uréia.

Outro importante elemento comumente determinado em biomassas é o cloro/cloreto devido sua alta concentração nas biomassas. Além da formação de dioxinas, esses elementos podem causar graves danos às unidades de combustão, devido à corrosão KHAN *et al.* (2009).

As caracterizações realizadas nos lodos de esgoto sanitário por BORK (2011), apresentadas na Tabela 6, alertam sobre as futuras emissões formadas, pois em lodos de esgoto sanitário, percentuais

elevados de N, O, Cl e S em relação a outras biomassas, são amplamente identificados.

Tabela 6 - Propriedade das biomassas analisadas: análise imediata, análise elementar e poder calorífico.

| Biomassas | LCAN | LCAE |
|--|-------|-------|
| Análise Imediata | | |
| Cinzas (% Base seca) | 35,44 | 25,74 |
| Matéria Volátil (% Base seca) | 58,57 | 65,34 |
| Carbono fixo (% Base seca) | 5,99 | 8,92 |
| Umidade (% Base bruta) | 6,65 | 9,11 |
| Análise Elementar (% Base seca) | | |
| C | 34,41 | 39,31 |
| H | 4,86 | 5,57 |
| N | 5,66 | 8,77 |
| O | 17,49 | 19,20 |
| Cl | 0,16 | 0,18 |
| S | 1,98 | 1,23 |
| Poder Calorífico (b.s., MJ.kg⁻¹) | | |
| PCS | 14,60 | 15,60 |
| PCI | 13,70 | 14,96 |

Fonte: BORK (2011) modificado.

Além disso, a Tabela 7 apresenta a análise complementar qualitativa dos lodos de esgoto sanitário, utilizando extração em fase sólida (SPE) para a identificação dos compostos presentes no lodo de esgoto sanitário bruto. A análise qualitativa indicou a presença de compostos pertencentes às classes de ácidos graxos, hidrocarbonetos, fenóis, ftalatos entre outros. Esses compostos são qualitativamente identificados pelo *software* da biblioteca de massas (NIST), com os respectivos índices de similariedade para os lodos LCAN e LCAE.

Tabela 7 - Compostos orgânicos extraídos dos lodos de esgoto sanitário LCAE e LKAN, identificados por similaridade com espectros de massa de referência.

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

¹ Padrão de recuperação.

Fonte: BORK (2011).

Teores elevados de oxigênio são típicos de resíduos de biomassas, nos quais ocorre o processo de degradação por oxidação dos materiais. O percentual da composição deve ser avaliado correlacionando os componentes entre si, pois a água influi diretamente no processo de conversão térmica. Para ocorrer o processo térmico de combustão, a água necessita receber calor do processo para vaporizar, acarretando em uma diminuição na quantidade de energia realmente liberada ao sistema (PCI).

A Tabela 8 apresenta a relação entre a análise imediata e o poder calorífico de diversos lodos de esgoto, dentre eles: esgotos urbanos, curtumes, tingimento têxtil, processamento de carnes, entre outros.

Tabela 8 - Análise imediata e poder calorífico de biomassas.

| Autores | Origem | Análise Imediata | | | | | Poder Calorífico ¹ | |
|--|---|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| | | Matéria Volátil (% <i>, b.s</i>) | Carbono Fixo (% <i>, b.s</i>) | Cinzas (% <i>, b.s</i>) | Umidade (%) | PCS (MJ kg ⁻¹) | PCI (MJ kg ⁻¹) | |
| VIRMOND <i>et al.</i> (2012) | Resíduos sólidos do tratamento de águas residuais (processamento de carne) | 79,2-85,3 ¹ | 14,7-20,8 ¹ | 8,1-12,3 | 15,0-16,3 | 18,3-24,3 | 17,3-22,6 | |
| SHIYUAN <i>et al.</i> (2014) | Planta de tratamento de esgoto da cidade de Hangzhou, China | 50,0 | 5,0 | 45,0 | 80,0 ² | - | 13,2 | |
| MEIQING <i>et al.</i> (2014) | Lodo de tingimento têxtil | 44,7 | 7,6 | 47,7 | - | - | 10,1 | |
| TANG <i>et al.</i> (2008) ⁵ | Lodo de curtume | 13,6 | 0,03 | 13,11 | 73,25 | - | 5,4 | |
| DENG <i>et al.</i> (2009) | Lodo de esgoto da planta de tratamento de esgoto da cidade de Hangzhou, China | 43,2 | 2,5 | 52,9 | - | - | 10,8 | |
| SEGGIANI <i>et al.</i> (2012) | Lodo de esgoto da estação de tratamento de águas residuais urbanas da Itália | 44,0 | 5,1 ⁴ | 30,9 | 20,0 | 15,0 ³ | 12,0 ³ | |
| JAYARAMAN e GÖKALP (2015) | Lodo de esgoto | 58,9 | 19,0 | 15,9 | 6,2 | 20,4 | - | |
| OGADA e WERTHER (1996) | Lodo de esgoto (pré-seco) | 92,7 | - | 45,3 | 13,0 | - | 9,6 | |

1. livre de cinzas. 2 - base seca. 3 - base seca. 4 - por diferença. 5 - base úmida.

Teores elevados de matéria volátil e carbono fixo foram encontrados no lodo de esgoto proveniente de águas residuais da indústria de processamento de carnes, possivelmente devido à quantidade de proteínas e gorduras presentes no mesmo (VIRMOND *et al.* 2012). A comparação direta de diferentes lodos de esgoto torna-se difícil, pois a eliminação de água do lodo de esgoto bruto não possui um padrão; ou seja, os resultados das caracterizações por análise imediata e poder calorífico apresentam significativas diferenças, demonstradas na Tabela 8. Enquanto, TANG *et al.* (2008) caracteriza o lodo formado pela indústria de curtume sem prévia eliminação de água, VIRMOND, *et al.* (2012) utiliza o lodo com teor de umidade de aproximadamente 4%, após processo de secagem em secador tubular.

O lodo de esgoto gerado por uma mesma unidade de tratamento de águas residuais poderá ser objeto futuro de estudos dos hábitos da população ao longo dos anos. Por exemplo, nota-se na Tabela 8 que SHIYUAN *et al.* (2014) e DENG *et al.* (2009) utilizaram o lodo de esgoto da mesma unidade de tratamento da cidade de Hangzhou. Nesse caso, observa-se um aumento significativo no teor de matéria volátil e carbono fixo, com diminuição de cinzas, acarretando maior poder calorífico do lodo de esgoto ao longo de 2009 até 2014.

O material selecionado para a conversão térmica deve ser avaliado baseando-se na proporção utilizada de cada componente da sua própria composição. Por exemplo, a utilização dos lodos para a geração de energia requer cuidados com a secagem do material, pois a falta de homogeneidade comprometerá os parâmetros de operação do conversor térmico.

3.6 Tecnologias de conversão térmica de biomassa

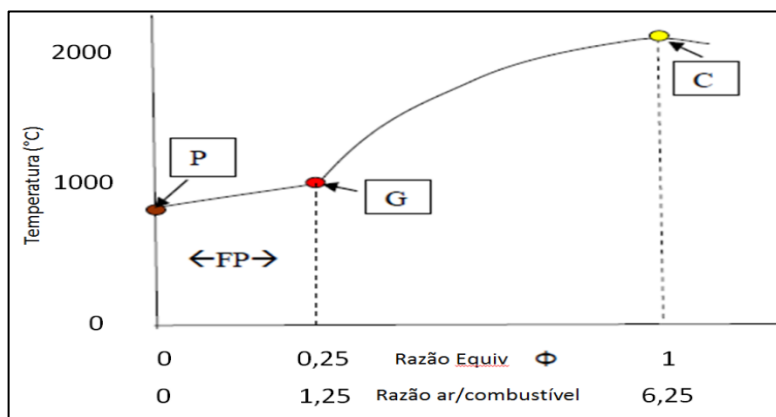
Diversos produtos energéticos podem ser obtidos na conversão da biomassa, dependendo do processo empregado. Na tecnologia de conversão por combustão parcial e direta da madeira ocorre o processo de carbonização - fixação do carbono e liberação dos gases, óleos e água da madeira - para a formação do carvão vegetal (SANTOS, 2012).

A tecnologia de conversão bioquímica inclui a formação de etanol a partir da fermentação e digestão anaeróbia por biodigestão para a formação de metano (CH₄). No biodigestor é possível controlar as variáveis para a otimização do processo e dos produtos, obter metano e produzir biofertilizante. As biomassas empregadas para a realização do processo são provenientes de abatedouros de gado, aves, suínos, entre outros (OLIVEIRA, 2009). Outra tecnologia de conversão de biomassa

é a transesterificação de óleos naturais extraíveis ou de óleos residuais para a formação de bioóleo (BRASIL, 2007a; MOURA, 2010).

A partir da biomassa ou dos seus produtos energéticos são iniciados os processos de conversão em energia, entre eles destacam-se a combustão, gaseificação e pirólise. As tecnologias de conversão térmica de biomassa podem ser classificadas pela razão estequiométrica da mistura ar/combustível, conforme a Figura 2. Utilizando a razão 1:1 (ar:combustível), obteremos idealmente cinzas, gases e liberação de energia pelo processo denominado de combustão. Entretanto, quando alterada a proporção para 1:4, será gerado principalmente gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) - processo denominado de gaseificação. Por último, altas temperaturas e ausência de oxigênio viabiliza a liberação da umidade e dos compostos voláteis (alta temperatura), gerando um resíduo com alto teor de carbono.

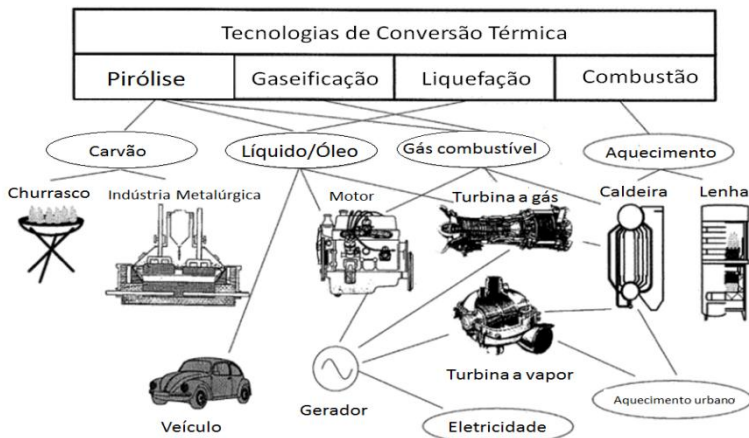
Figura 2 - Razão de equivalência e diagrama ar/combustível para biomassa.



Fonte: REED (1979).

Através da alteração na razão de equivalência (ar:combustível) demonstradas na Figura 2, alguns subprodutos gerados podem ser identificados, assim como as principais aplicações, que são apresentados na Figura 3. Vale ressaltar a versatilidade tecnológica de emprego dos produtos energéticos das biomassas, dependendo da tecnologia termoquímica de conversão energética. Entre eles, destaca-se a geração de calor utilizado para movimentar motores e turbinas, que geram principalmente movimento e/ou eletricidade.

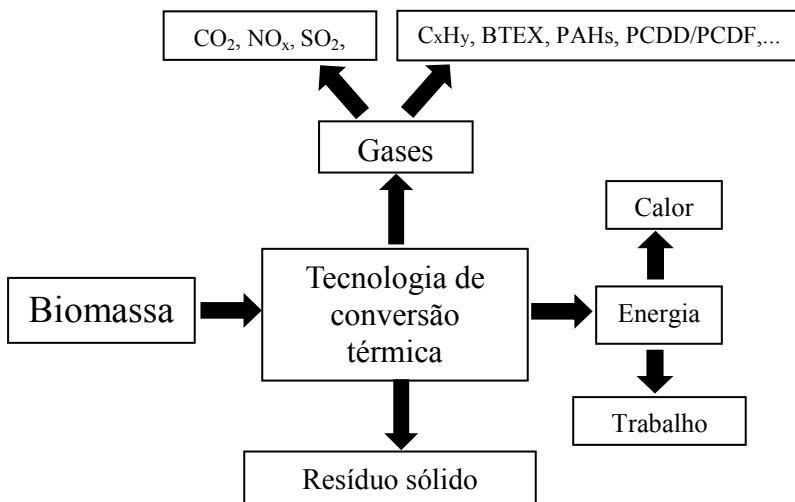
Figura 3 - Tecnologias termoquímicas de conversão de biomassa em energia.
 Fonte: GRONLI (1996).



Entretanto, as tecnologias de conversão térmica de biomassa apresentam a formação de subprodutos tóxicos ou propriedades que devem ser avaliadas antes de aplicações secundárias. A Figura 4 mostra um resumo simplificado das transformações que ocorrem com a biomassa em um processo de conversão energética geral.

A composição elementar (C, H, O, S, N, Cl, etc) da biomassa influenciará diretamente a formação e a concentração desses subprodutos formados, principalmente enxofre e nitrogênio e na formação dos gases NO_x e SO_2 (WERTHER e OGADA, 1999). Além disso, gases tóxicos como, por exemplo, BTEX e PAHs não possuem previsibilidade definida quanto à sua formação. Além disso, o resíduo sólido gerado é comumente enviado para aterros e/ou disponibilizados para cimenteiras ou outros, dependendo das propriedades do material remanescente. O produto obtido é a energia, a qual pode ser utilizada de forma direta como calor, ou indireta para a geração de eletricidade.

Figura 4 - Processos e produtos considerados no cenário da incineração.



Fonte: Adaptado de WIKNER (2009).

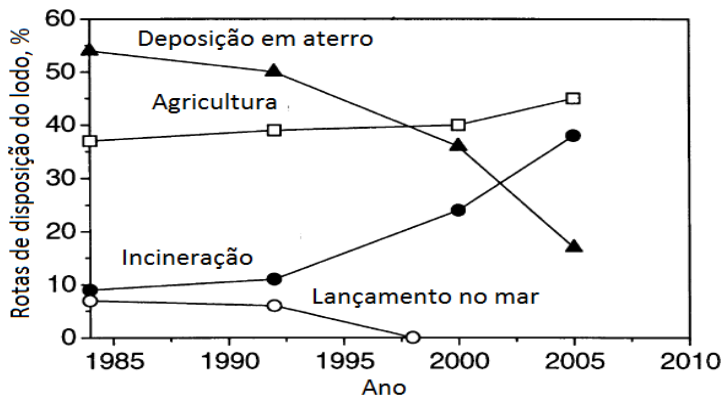
3.6.1 Combustão

A utilização do lodo de esgoto no processo de combustão, para a geração de energia, possui atrativos significativos, quando discutimos as limitações que enfrentam a deposição em aterro, a reciclagem, a disposição no mar e o seu conteúdo patogênico. Além disso, outras características importantes da combustão são: a diminuição do volume de lodos, o aproveitamento calorífico e a destruição térmica de constituintes orgânicos patogênicos e/ou tóxicos (WERTHER e OGADA, 1999).

Frente a essas características positivas, a expectativa de que o processo de incineração seja gradativamente ainda mais utilizado no futuro, é otimista. Segundo os dados de HAAL e DALIMIER (1994), na comunidade europeia no período 1985 a 2005, houve uma tendência de utilização da incineração em relação a outras disposições do lodo, conforme a Figura 5.

Embora o processo combustão seja o método de conversão térmica de biomassa mais aplicado, ele envolve aspectos físico-químicos de alta complexidade. Alguns fatores, tais como, propriedades do combustível e aplicação do processo devem ser considerados no objetivo do processo.

Figura 5 – Rotas de disposição do lodo na Comunidade Européia até 2005.



Fonte: HAAL e DALIMIER, 1994.

Conforme a Figura 6, durante a combustão de combustíveis sólidos, à medida que a temperatura das partículas no interior do combustor aumenta, o seu volume diminui rapidamente. Na primeira etapa ocorre a secagem da amostra (perda de água de hidratação); no segundo momento, ocorre a devolatilização que é a liberação dos compostos voláteis da amostra; e na terceira etapa, ocorre a oxidação do *char* em oxigênio estequiométrico ou em excesso.

Figura 6 - Processo de combustão de pequenas partículas de biomassa em distintos estágios.



Fonte: BAXTER (2000).

A Tabela 9 demonstra as principais vantagens e desvantagens da incineração de resíduo sólido municipal. As principais vantagens:

redução de áreas destinadas a aterros, pois há uma redução no volume de resíduo gerado; ausência do processo de lixiviação da matéria orgânica para o lençol freático; redução dos custos de operação (transporte e recursos humanos), entre outros. Entretanto, vale ressaltar que dependendo do processo de conversão térmica e de suas condições de operação utilizadas, juntamente com as características físico-químicas da biomassa, os resíduos gerados (sólidos e gasosos) devem ser qualificados e posteriormente quantificados para assegurar a viabilidade do processo.

Tabela 9 - Vantagens e desvantagens da incineração de resíduo sólido municipal.

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| Manuseio sem necessitar pré-tratamento | Formação de resíduos perigosos (APC resíduos), que requer disposição segura |
| Redução de espaço para aterros | Formação de escórias (cinzas de fundo) |
| Redução no volume de resíduo 90% | Formação de grande volume de gases de combustão |
| Redução da massa de resíduos 70% | Custos elevados de investimentos e operação |
| Recuperação de energia (calor ou eletricidade) | Altos custos de manutenção |
| Se bem gerenciado, gera pouca poluição do ar | Necessidade de pessoal qualificado |
| Destruição de contaminantes orgânicos com potencial patogênico ou tóxico | Requer adequada composição para autocombustão |
| Podem ser localizados perto de grandes centros | Percepção pública negativa (até agora). |
| Redução do custo de transporte de resíduos | |
| Necessidade de mínimo espaço de terra | |
| Emissões livres de odores | |
| Redução materiais orgânicos | |
| Principalmente para CO ₂ em de CH ₄ e outros VOCs. | |

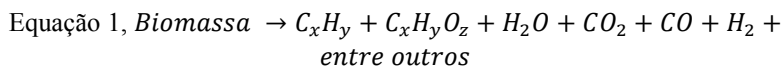
Fonte: QUINA (2011).

As vantagens ambientais de retirar um “resíduo” do ambiente e torná-lo uma fonte potencial de energia limpa, através do controle das emissões são de interesse mundial (ROSILLO-CALLE, 2000).

3.6.2 Pirólise

É definida como a degradação térmica (devolatilização) na ausência de oxidante externo. Os produtos da pirólise podem ser usados para inúmeras aplicações. O material não volátil remanescente que contém alto teor de carbono é denominado de *char*, o qual pode ser beneficiado para diversas finalidades como, por exemplo, carvão ativado, na indústria metalúrgica, combustível doméstico, entre outros.

Os produtos de degradação térmica do processo de conversão térmica por pirólise podem variar significativamente, pois é possível a formação de diversos compostos, conforme a reação química não balanceada, (Equação 1) (ERAKHRUMEN, 2012).



O gás produzido da pirólise pode ser usado para produzir calor ou para gerar energia, ou ainda utilizado na produção de amônio ou metanol. O óleo da pirólise ou bioóleo contém alto grau de hidrocarbonetos, que podem ser usados como combustível de motores à combustão ou usados diretamente na produção de eletricidade ou aquecimento (LOO, 2008).

3.6.3 Gaseificação

A gaseificação difere das tecnologias tradicionais de geração de energia, pois o combustível é combinado com agentes gaseificantes (vapor d'água, vapor d'água/oxigênio, dióxido de carbono) em um reator, a uma temperatura e pressão definidas.

O produto básico da gaseificação, denominado gás de síntese, apresenta-se como uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (principalmente), além de dióxido de carbono, metano, traços de enxofre e outros hidrocarbonetos leves, e impurezas. A composição final do gás dependerá, entre outros fatores, do combustível utilizado (matérias voláteis, carbono fixo, cinzas, enxofre, reatividade), do tipo de reator e das condições de operação, como temperatura, pressão e tempo de residência (GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011).

O processo de gaseificação ocorre em duas etapas: pirólise e gaseificação (HIGMAN E BURGT, 2008).

A primeira etapa é chamada pirólise ou devolatização. Constitui-se de uma série de reações de decomposição térmica, que conduzem uma transformação da estrutura orgânica e inorgânica do carvão, formando o *char*. Esta etapa ocorre em temperaturas acima de 350 °C, havendo quebra de ligações químicas mais fracas, liberação de gases voláteis e produção do *char* que posteriormente será gaseificado.

A segunda etapa é a gaseificação propriamente dita, na qual o *char* resultante da pirólise reage com o agente gaseificante produzindo gás de síntese. A química da gaseificação do carvão é bastante complexa. A mesma consiste em algumas reações que podem evoluir em diferentes graus, dependendo das condições de gaseificação (temperatura e pressão) e das matérias-primas utilizadas.

Durante o processo de gaseificação de carbono sólido, as principais reações químicas que ocorrem são aquelas que envolvem carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água (ou vapor) e metano. Essas reações são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Reações de gaseificação a 25 °C.

| Tipo de reação | Equações | ΔH [kJ/mol] |
|---|-------------------------------------|------------------------|
| Reações heterogêneas gás-sólido | | |
| Heterogênea do gás de água | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | +119 |
| Boudouard | $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ | +162 |
| Hidrogenação | $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ | -87 |
| Combustão parcial | $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ | -123 |
| Combustão Completa | $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | -406 |
| Reações homogêneas gás-gás | | |
| Homogênea do gás de água (conversão de Shift) | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | -42 |
| Metanação | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | -208 |

Fonte: JOSE (1989).

3.7 Emissões gasosas

3.7.1 CO, CO₂, NO_x e SO₂

Segundo a EUROPEAN COMMISSION (2006), o monóxido de carbono (CO) é um gás que pode ser encontrado no gás de combustão

como um produto da combustão incompleta de compostos orgânicos e que é medido “on-line” e geralmente utilizado para verificar a eficiência da incineração.

Comumente, quando a concentração de CO, nos gases de combustão é baixo, o gás emitido tem alta qualidade. O CO é gerado em câmaras de combustão quando a quantidade de O₂ não é suficiente para a completa oxidação, ou quando a temperatura não é suficientemente elevada para garantir a reação completa para transformar em CO₂. A oxidação de monóxido para dióxido de carbono ocorre depois de algum tempo de seu lançamento para a atmosfera.

Segundo BORK (2011), os resultados das emissões de CO, CO₂, C_xH_y, NO_x e SO₂, determinadas durante a combustão das biomassas LCAE e LCAE, presentes na Tabela 11 e Figura 7, são utilizadas para a verificação dos parâmetros básicos de eficiência de queima do combustor ciclônico utilizado.

Tabela 11 - Emissões medidas no teste de combustão no ponto P3.

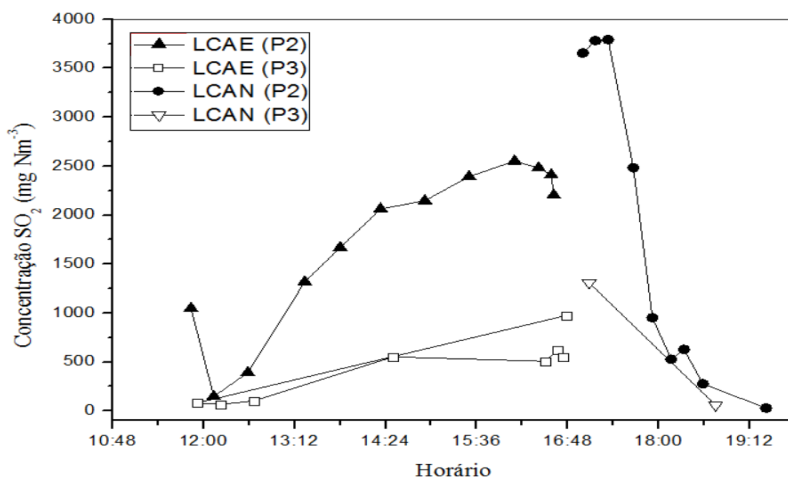
| | <i>CO</i> [mg Nm ⁻³] | <i>CO₂</i> [%] | <i>C_xH_y</i> [ppm] | <i>NO_x</i> [mg Nm ⁻³] | <i>SO₂</i> [mg Nm ⁻³] |
|------|-------------------------------------|------------------------------|--|---|---|
| LCAE | 3,7 | 11,0 | < L.Q | 2.413,5 | 354,2 |
| LCAN | 2,2 | 13,1 | < L.Q | 1.507,4 | 1.308,1 |

L.Q = Limite de quantificação.

Fonte: Adpatado de BORK (2011).

O monitoramento das emissões é muito utilizado quando os parâmetros de queima são alterados para verificar o efeito nas emissões. A Figura 7 apresenta momentos distintos da troca de lodo de esgoto sanitário, bem como, a adição de cal para minimizar as emissões de SO₂ durante a sua combustão.

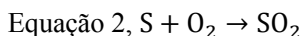
Figura 7 - Determinação das emissões de SO_2 (mg Nm^{-3}), nos pontos P2 e P3, com $\text{O}_{2\text{ref}} = 7\%$ - Efeito do lavador de gases nas emissões dos lodos de esgoto sanitário LCAE e LCAE.



Fonte: BORK (2011) adaptado.

3.7.1.1 Óxidos de enxofre

Óxidos de enxofre são comumente expressados como dióxido de enxofre (SO_2). A quantidade de enxofre presente na biomassa está diretamente relacionada com a quantidade formada de SO_2 nas emissões, conforme Equação 2.



Existem diversos modos de limpeza de gases, entre eles destaca-se um moderno sistema de limpeza, para gases de combustão provenientes de plantas de incineração de resíduos (GOTTSCHALK, 1996).

Outra forma de reduzir as emissões de SO_2 é adicionar quantidades de Ca na biomassa. Conforme a Figura 8, quando se aumenta a proporção Ca/S, a emissão de SO_2 diminui exponencialmente.

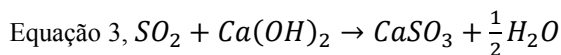
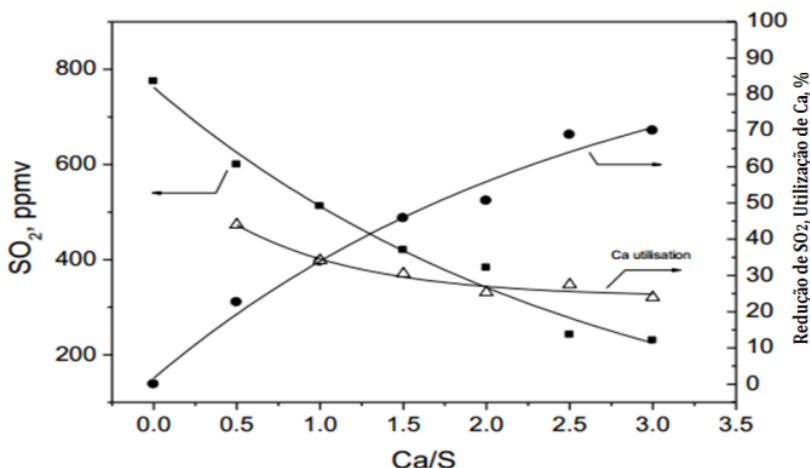


Figura 8 - Relação entre a emissão de SO₂ e a quantidade adicionada de cálcio.

Fonte: WILLIANS *et al.* (2000).

Em adição, estudos realizados para a reação de SO₂ com CaCO₃, mostram que a relação entre S e Ca esta diretamente relacionada com a eficiência de retenção de SO₂ (WILLIANS *et al.* 2000).

Segundo OBERNBERGER *et al* (2006), citado de OBERNBERGER (1997), além do uso do carvão para minimizar as emissões de SO₂, estudos tem demonstrado que 40-70% ou 60-90% do enxofre combustível foram integrados nas cinzas, quando utilizado cascas ou lascas de madeira. A eficiência da fixação de S nas cinzas depende da concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos de cálcio, especialmente no combustível (combustíveis como aparas de madeira e cascas podem conter elevados teores de Ca, e, portanto, causar uma fixação alta de S).

De acordo com OBERNBERGER e THEK (2004), os problemas causados pelas emissões de SO_x são esperados quando a concentração de enxofre é maior que 0,2 m/m (b.s, %). As possibilidades tecnológicas para reduzir as emissões de SO_x devem ser consideradas e obtidas através da lavagem do gás de combustão com calcário ou ainda por sorção seca com hidróxido de cálcio, ou em filtros de retenção de cinzas leves. Também, a formação de SO₂, pode causar corrosão de todo o sistema. Além disso, altas concentrações de SO₂ causam sulfatação de cloretos alcalinos e alcalinos terrosos com a diminuição da temperatura

das emissões dos gases, tornando o cloro livre para reagir com os compostos formados na combustão.

3.7.1.2 Óxidos de nitrogênio

Os mais importantes óxidos de nitrogênio produzidos nos processos de combustão são: monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nítrico (N₂O). Óxidos de nitrogênio são formados da oxidação do nitrogênio e/ou dos compostos nitrogenados presentes na biomassa. As emissões de NO_x estão entre 303 mg m⁻³ (para madeira molhada) e 674 mg m⁻³ (para madeira seca).

Durante a etapa de combustão é possível controlar o nível de emissão de NO_x, sem comprometer a eficiência de combustão ou o controle da transferência de calor nos estágios da combustão. Esse controle de emissão pode ser alcançado através da diminuição da temperatura da chama, pela introdução de ar secundário no sistema – o qual é composto pelos gases da combustão, juntamente com ar através da recirculação (WAKELIN, 2008). Um maior tempo de residência dos óxidos de nitrogênio na câmara de combustão, através da recirculação dos gases, permite uma melhor conversão dos óxidos de nitrogênio.

Os óxidos nítricos formados a partir do ar são conhecidos como NO_x térmico e, os originados de resíduos são conhecidos como NO_x combustível. A formação de óxidos de nitrogênio através de reações radiculares com compostos orgânicos é conhecida como NO_x imediato (*prompt*) (MARTINS, 2010).

Os parâmetros de combustão é que determinam a formação de NO_x. Por esse motivo, a tecnologia de conversão térmica (nesse caso a combustão), possui um papel fundamental na quantidade de NO_x emitida. Outros fatores que afetam a formação desse composto são: o modo de operação, o combustível utilizado e o projeto do queimador e da câmara de combustão (QUINA, 2011).

3.7.2 BTEX

Dentre os compostos orgânicos voláteis (VOC's), os hidrocarbonetos voláteis mono-aromáticos, representam uma das classes mais importantes estudadas nas últimas décadas em regiões urbanizadas, devido aos importantes problemas de saúde pública que causam (KHODER, 2007; CASELLI *et al.* 2010; ONGWANDEE, 2010; MISSIA *et al.* 2010).

Existem várias fontes de emissão dos componentes de BTEX, entre elas, pode-se citar: incineradores, veículos automotivos, refinarias de petróleo, solventes, tintas, resinas e outros. A exposição prolongada, em ambientes que contêm esses compostos, pode causar danos principalmente ao sistema nervoso e ao sistema respiratório (DURMUSOGLU, 2010). Países como a China possuem grupos que realizam monitoramento prolongado de áreas com contaminação de BTEX, para inferir o grau da exposição prolongada da população ao longo dos anos (ZHANG, 2012).

O monitoramento dos níveis de BTEX vem sendo realizado em diversos locais, como escritórios, residências, escolas, pequenos shoppings e restaurantes conforme relatado por GUO *et al.* (2003). A maior concentração desses compostos foi encontrada nos pequenos shoppings.

É importante ressaltar, que dependendo do local da amostragem e o horário selecionado, o resultado é suscetível a significativas alterações (SUSIN, 2010). A concentração dos compostos em ambientes abertos possui uma variável significativa ao longo dos meses, a sazonalidade. Dependendo da estação do ano, existe uma tendência, observada por KEYMEULEN *et al.* (2001) em estrada congestionada, estação de petróleo e área rural.

CHAN *et al.* (2003) observou que, dependendo do tipo de combustível utilizado, os níveis de VOCs também sofrem significativas alterações. Escolas de educação infantil e residências contendo crianças de um ano de idade foram estudadas por DEMIREL *et al.* (2014) e ESPLUGUES *et al.* (2010), respectivamente. Dados apontam uma exposição precoce de crianças a compostos tóxicos e ressalta que, os primeiros anos de vida possuem uma importância fundamental na formação de uma boa saúde do indivíduo.

3.7.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

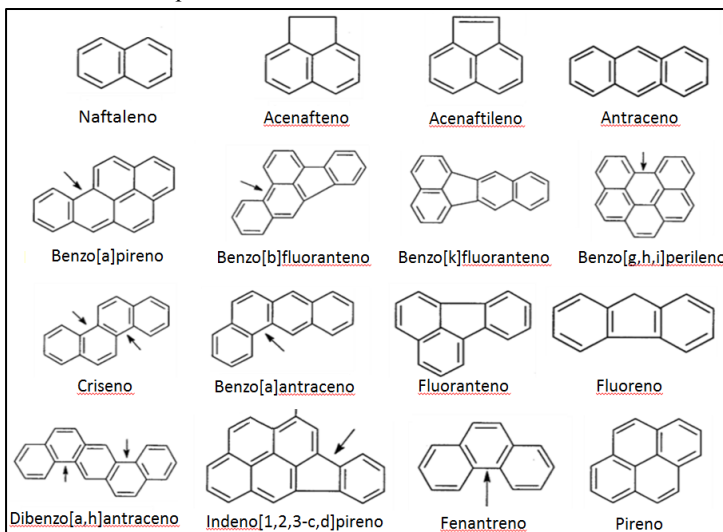
PAHs são constituídos por um extenso grupo de compostos orgânicos, que consistem em dois ou mais anéis aromáticos fundidos, formados de carbono e hidrogênio, representados na Figura 9. São compostos semi-voláteis com alta mobilidade através do meio ambiente, podendo ser transportados por longas distâncias antes de serem depositados. Permanecem no solo, ar e água por deposição por períodos prolongados (POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes) (VAN JAARSVELD, 1997).

Considerados carcinogênicos, esses compostos têm sido estudados por diversos autores, quanto à sua atividade patogênica, nas diversas partes do organismo (WGOPAH, 2001). São formados principalmente nos processos de combustão incompleta de substâncias orgânicas, através da deficiência de oxigênio na chama, em temperaturas na faixa de 400-1100 °C (CHIANG *et al.* 1992).

Diversas fontes naturais emitem PAHs, por exemplo, vulcões e queimadas sazonais. Entretanto, a principal fonte de emissão é a antropogênica, sendo os veículos automotores a principal fonte, segundo os autores LISOUZA, (2011); NIELSEN, (1996).

As fontes de emissão também podem ser subdivididas em duas categorias: a primeira categoria incluindo fontes estacionárias industriais (principalmente produção de coque, processamento de petróleo, sinterização de alumínio), aquecimento residencial (fornos e queimadores à base de óleo e gás) e geração de energia (carvão, óleo, madeira, entre outros); e uma segunda categoria composta por incineração de resíduos municipais e industriais, como por exemplo, materiais de aterros e lodos LENICEK *et al.* (1997); MALISZEWSKA-KORDYBACH, (1999); WILD, (2005).

Figura 9 - Estrutura química dos 16 PAHs.



Fonte: RAVEENDRAN (1995).

Temperatura, radiação solar, ozônio, capacidade de dispersão, reações fotoquímicas são alguns dos fatores que podem influenciar a concentração de PAHs na atmosfera. Durante um longo período de monitoramento (AMODIO *et al.* 2009) discutiu sobre esses fatores e relatou que a presença de uma grande fonte de emissão poderia significativamente sobrepor esses efeitos na atmosfera.

A queima de matéria orgânica vegetal em locais abertos propicia a formação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis tóxicos. ANDRADE *et al.* (2010) encontraram os compostos PAHs na queima de cana-de-açúcar, entre eles: fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(e)pireno, 1,2-benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)pirileno. O composto mais conhecido do grupo, com o maior índice carcinogênico é o benzo(a)pireno (BaP). PAHs são listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela Comissão Europeia como poluentes prioritários.

CHIANG *et al.* (1992) observou uma maior concentração de PAHs na faixa de 3 e 4 anéis aromáticos, quando utilizadas temperaturas entre 400-500 °C. Em adição, a concentração média de PAHs com 3 anéis aromáticos diminuiu abruptamente quando a temperatura de incineração foi elevada para 400-700 °C. Mesmo abaixo da concentração estabelecida pela Danish EPA, a identificação de PAHs nas emissões alerta para a possibilidade da formação de dioxinas e furanos.

As emissões de PAHs provenientes do processo de conversão energética em leito fluidizado, utilizando lodo de esgoto (mono-combustão), apresentaram quantidades significativas dos compostos fenantreno, fluoranteno e pireno, assim como reportado por DENG *et al.*, (2009). Além disso, observou-se que ao utilizar mono-combustão com biomassa ao invés de carvão, o somatório das emissões de PAHs foi quatro vezes superior. Entretanto, DENG *et al.* (2009) ao utilizar co-combustão (carvão + biomassa, 1:1), obteve emissões de PAHs muito similares aos resultados observados com as emissões da mono-combustão de carvão.

De acordo com a Tabela 12, o composto Benzo[a]pireno é o composto usado como referência de toxicidade. O composto Dibenzo[a,h]antraceno apresenta toxicidade cinco vezes maior comparado ao Benzo[a]pireno.

Tabela 12 - Fatores de toxicidade equivalente de PAHs em relação ao benzo[a]pireno.

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

(a) TEF de 1 mostra ser apropriado para altas doses de DBA, mas o TEF de 5 é considerado mais provável ser aplicável para exposições ambientais (tumor relacionado químico com incidência com taxa menor que aproximadamente 25%). Fonte: NISBET (1992).

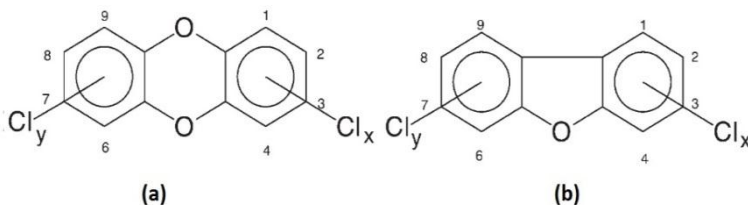
3.7.4 Dioxinas e furanos

Dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD/Fs) são espécies de compostos altamente tóxicos. Polibromados dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PBDD/F) são análogos de PCDD/Fs, com todos os átomos de cloro substituídos por átomos de bromo. O termo dioxinas é frequentemente usado e refere-se aos 75 congêneres de PCDD e 135 congêneres de PCDF. O nome do congênere de PCDD/PCDFs é conferido conforme a posição do cloreto na estrutura demonstrada na Figura 10.

Historicamente, a presença de PCDD/PCDF foi detectada primeiramente em emissões geradas da incineração de resíduos municipais sólidos, em 1997, no MSWI em Amsterdam (OLIE, 1997).

Atualmente os processos térmicos possuem significativa contribuição na emissão desses compostos na atmosfera.

Figura 10 - Fórmula estrutural das dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados contendo a numeração dos carbonos para nomenclatura.



(a) Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD); (b) Dibenzofuranos policlorados (PCDF). Fonte FIEDLER (2003).

Segundo SAMARAS (2008), os mecanismos de formação de PCDD/F nos processos de combustão ainda não estão completamente compreendidos, pois as reações de formação são muito complexas. Com condições favoráveis de tempo e temperatura, é provável que qualquer combinação de C, H, O e Cl (orgânico e inorgânico) pode formar PCDD/F. Muitas rotas são consideradas para a formação desses compostos; ADDINK, (1995) e YASUHARA *et al.* (2005) propõem que a presença de monóxido de carbono, carbono não incinerado ou outros produtos não incinerados (fuligem), precursores orgânicos, sais metálicos e cloreto de hidrogênio ou cloro estão associado à quantidade de dioxina formada.

A formação de dioxinas é observada em uma janela de temperatura que varia entre 200 °C e 600 °C, com um taxa máxima da reação de formação entre 350 e 400 °C (EVERAERT, 2002; CHEUNG, 2007). Os dados destas referências sugerem que as taxas são muito lentas, nas faixas de 200-250 °C e 550-600 °C. Embora exista uma variação significativa nos resultados, devido aos procedimentos de testes, a razão de PCDF/PCDD é, em geral, muito menor do que 1.

3.8 Tratamento estatístico

O teste de Grubbs detecta valores *outliers* (aberrantes) a partir da distribuição normal requerida pelo método ou norma. O teste admite a distribuição normal e compara a distância, medida em desvios-padrão, do valor suspeito em relação à média do conjunto de valores. Se essa

distância foi maior do que certo limite crítico tabelado, o valor suspeito é considerado anômalo (GRUBBS, 1969).

$$\text{Equação 4, } T = \frac{[média - x_i]}{S}$$

$$\text{Equação 5, } T = \frac{[x_n - média]}{S}$$

Onde:

X_i = menor valor dos dados.

X_n = maior valor dos dados;

Segundo as equações (Equação 4 e Equação 5), quando $T_{\text{calculado}} > T_{\text{crítico}}$, o valor testado é um *outlier*, portanto o teste deve ser refeito excluindo o valor rejeitado.

O teste de Grubbs é usado nos diversos trabalhos em que há suspeita de variabilidade anômala em relação à média dos resultados.

3.9 Metodologias analíticas

A cromatografia gasosa (GC) é uma das técnicas analíticas adequadas para a determinação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos simultaneamente, e em diversas matrizes (alimentos, água, solos, gases, etc), pois ela possibilita separar, isolar, identificar e quantificar as diversas matrizes complexas de substâncias orgânicas.

Devido às especificidades de cada analito/amostra e sistema cromatográfico disponível, diversas metodologias podem ser desenvolvidas e aplicadas para análises qualitativas e quantitativas, com o objetivo de viabilizar o ensaio.

Para a determinação analítica de BTEX em solos, metodologias clássicas com utilização de soxhlet e banho com ultrassom já foram utilizadas (SHIN, 2000). Assim como nas determinações analíticas em água, a utilização no modo por injeção direta (JURDÁKOVÁ *et al.* 2005; SPME SCHMIDT *et al.* 2004) ou o emprego de novas metodologias, como por exemplo, a utilização da extração sortiva refrigerada (LANCAS *et al.* 2009) foram desenvolvidas recentemente.

Em matrizes gasosas, metodologias utilizando tubos de carvão com extração dissulfeto de carbono (PIMPISUT, 2003; MAJUMDAR *et al.* 2011), canister (LÜ *et al.* 2006) e tenax (MURENA, 2007) possuem ampla aplicação.

A consolidação de metodologias de extração e determinação analítica auxilia no aperfeiçoamento das técnicas analíticas para a quantificação dos compostos. Entretanto, os métodos oficiais avançam de forma muito cautelosa em relação à utilização de novas metodologias de extração e determinação analítica.

Os procedimentos de otimização e verificação de desempenho, referentes aos parâmetros analíticos das metodologias, definem as condições de contorno, nas quais os parâmetros de análise foram verificados e aprovados, devido às aplicações e necessidades da metodologia. Entre eles, destacam-se: a faixa de trabalho, a faixa linear, o limite de detecção, o limite de quantificação, a repetibilidade, a reprodutibilidade, a precisão, exatidão, entre outros.

3.10 Sistemas e metodologias para amostragem, extração e determinação analítica de BTEX

O monitoramento de BTEX é iniciado pelo procedimento de amostragem. Dois principais modos de coleta de amostras são empregados: coleta passiva e a coleta ativa. Na coleta passiva, o analito através do fenômeno de difusão é amostrado; enquanto que na coleta ativa uma bomba faz a sucção ou empurra o ar para dentro de um sistema de coleta de amostra, geralmente cartuchos com substâncias que adsorvem os compostos que são empregados, com diferentes formas de extração e determinação analítica. Segundo RAS (2009), a metodologia de coleta ativa é a opção mais versátil e vários métodos oficiais foram estabelecidos baseados nessa técnica (por exemplo, U.S. EPA. TO 13A, 1999; U.S. EPA. TO 17, 1999; ASTM D-6196-97, NIOSH 2549 e ISO 16017-1,2).

Amostragem em cartuchos contendo carvão ativado e extraídos com dissulfeto de carbono foi realizado por AMEUR-BOUDDABBOUS *et al.* (2012) e analisadas posteriormente com GC-FID. Carvão ativado, Orbo 32TM (Supelco) foi utilizado para a coleta sob fluxo de 200 mL min⁻¹ por 60-120 min (HSIEH, 2006).

ODABASI *et al.* (2005) amostrou usando um amostrador que consiste de uma mistura de trap (cloreto de cálcio), com um tubo de carvão ativado. Tubos contendo 150 mg de carvão ativado (Drager-NIOSH) foram dispostos em 2 sucessivas seções, de acordo com (ASTM D3686), sob fluxo de 0,42 L min⁻¹ e volume aproximado de 0,30 m³.

A metodologia oficial por canister também foi utilizada por LI *et al.* (2014) através do método EPA TO-15 e LEE *et al.* (2002a) procedeu

conforme U.S. EPA. TO 14A, (1999), enquanto LEE, (2002b) realizou leves modificações.

Em sistemas de dessorção térmica vem sendo utilizado diversificados tipos de adsorventes e condições de amostragem (tempo de amostragem, vazão, volume total), bem como, as condições de dessorção vem sendo utilizado. PARRA *et al.* (2008), além de analisar BTEX, analisou simultaneamente, clorobenzenos e outros alquilbenzenos utilizando o adsorvente Tenax TA, com fluxo de 100 mL min^{-1} por um período de 30 min no ar ambiente de bares e cafés. KEYMEULEN *et al.* (2001) utilizou Carboxpack B (carbono grafitizado, Supelco) e Carboxieve S-III (peneira molecular de carbono, Supelco) com fluxo de $0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ e amostrando de $15\text{-}30 \text{ dm}^3$ para BTEX. Em contrapartida, ZHANG *et al.* (2012) coletou com ar seco à taxa de 350 mL min^{-1} por 1 h e analisou por GC-PID. CHAN *et al.* (2003) utilizou cartuchos contendo Tenax TA e Carboxieve S-III, sob fluxo de 150 mL min^{-1} , com a coleta de 4 - 9 L.

A técnica de dessorção térmica apresenta diversas vantagens, como por exemplo: a sensibilidade, o limite de detecção, a não necessidade de uso de solventes e a reprodutibilidade (MENÉDEZ *et al.* 2000).

O método de monitoramento EPA TO - 17 é baseado na utilização da cromatografia gasosa acoplada à dessorção térmica (utilizando tubos preenchidos com sorventes) para a quantificação de compostos orgânicos voláteis em ar ambiente. O procedimento de monitoramento envolve a sucção do ar através de um tubo preenchido com um sorvente empacotado para coletar os VOCs, seguido pelo armazenamento e posteriormente, pelo procedimento analítico (U.S. EPA. TO 17, 1999).

O emprego de cartuchos contendo sorventes sólidos empacotados, para a coleta de VOCs em amostras gasosas ambientais, apresenta diversas vantagens, como por exemplo:

- a pequena dimensão dos cartuchos e peso do empacotamento dos sorventes em conjunto com os equipamentos;
- a disponibilidade de uma grande variedade de sorventes;
- a disponibilidade comercial dos sistemas de dessorção térmica para dessorver a amostra do cartucho para o sistema analítico;

A seleção do tubo e do sorvente é fundamental para a aplicação da metodologia de coleta. O Anexo 3 e o Anexo 4 apresentam um guia

na seleção dos principais sorventes utilizados, os quais são selecionados dependendo das características dos compostos de interesse. A faixa aproximada do ponto de ebulição dos compostos é um importante parâmetro para definir o tipo de material que será empregado para a realização da coleta. Entre as características principais dos materiais estão a temperatura máxima de operação - normalmente referenciada como a temperatura de dessorção - e, a área da superfície do sorvente. Em geral, compostos com baixo peso molecular necessitam de áreas de superfície de recobrimento menores para serem retidos.

Outra metodologia utilizada para a coleta dos principais constituintes voláteis é a EPA 030, utilizada principalmente na coleta dos orgânicos perigosos (POHCs), provenientes de efluentes gasosos dos incinerados de resíduos perigosos. Sua aplicação sugere que compostos voláteis POHCs devem possuir ponto de ebulição menor que 100 °C, enquanto que compostos com ponto de ebulição menor que 30 °C tendem a não serem absorvidos/adsorvidos sob as condições do procedimento de coleta das amostras. O Anexo 5 apresenta os aparatos para amostragem dos compostos orgânicos voláteis (VOST) utilizados pelo método EPA 030 (U.S. EPA. 0030, 1986).

A amostragem isocinética não é requerida para o uso do VOST, desde que os compostos de interesse, no ponto de coleta da amostra, estejam na fase de vapor.

Para a quantificação, a metodologia propõe a injeção de uma quantidade fixa de padrão do analito para o cartucho e, posteriormente ao tempo de equilíbrio, o cartucho é dessorvido para o sistema cromatográfico. Os cálculos são realizados utilizando a comparação da área do padrão com a área da amostra.

A Tabela 13 apresenta os sorventes adequados para a coleta de compostos orgânicos mais voláteis do que n-C₂₀, exceto para compostos menos voláteis do que o etano e mais voláteis do que o n-C₂₀.

Tabela 13 - Sorventes utilizados para a coleta de hidrocarbonetos

| Compostos | Sorventes adequados |
|------------------|---------------------|
| Hidrocarbonetos | |
| n-Hexano | Carbopack™ B |
| Benzeno | Carbopack™ B |
| Tolueno | Carbopack™ B |
| Etilbenzeno | Carbopack™ B |
| Xilenos | Carbopack™ B |
| Estireno | Carbopack™ C/B |
| Isopropilbenzeno | Carbopack™ C/B |
| n-propilbenzeno | Carbopack™ C/B |

Fonte: Adaptado de U.S. EPA. 0030 (1986).

3.11 Sistemas e metodologias para amostragem, extração e determinação analítica de PAHs

Lançado originalmente em 1989, o método TO-13, faz parte de um acervo de métodos para a determinação de compostos orgânicos tóxicos em ar ambiente. Com a proposta de manter esses métodos atualizados, foi revisado e emitido como TO-13A – determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em ar ambiente usando cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS), englobando melhorias na amostragem e novas tecnologias analíticas. O método TO-13A, sumariza alguns dos principais tópicos: (1) utilização de filtros e cartuchos sorventes (PUF ou XAD-2) é limpo em solventes e secos sob vácuo; e armazenados em frascos com tampa de rosca envoltos em folha de alumínio (ou protegidos da luz); (2) volume coletado de aproximadamente 300 m³ de ar sob alto fluxo de amostragem; (3) armazenar os filtros/cartuchos contendo as amostras em local apropriado, fechados, juntamente com o branco para análise; (4) extração por Soxhlet com solvente apropriado e concentrado em evaporador Kudema-Danish (K-D), seguido por *clean up* com sílica gel em coluna cromatográfica, para remover potenciais interferentes, antes de analisar por GC/MS; (5) o eluente é concentrado K-D e analisado por GC/MS. O sistema analítico é verificado para ser operado apropriadamente e calibrado com cinco pontos de concentração; (6) ajustar a calibração do sistema conforme os resultados iniciais de concentração das amostras; (7) as amostras e os brancos são analisados e

usados para calcular a concentração de PAHs no amostra de ar (U.S. EPA. TO 13A, 1999; LIU *et al.* 2007).

As coletas são normalmente realizadas no modo ativo (MENICHINI, 2007; MA *et al.* 2010; ALBINET *et al.* 2007; LIU *et al.* 2013; MA *et al.* 2011) devido à necessidade de grande quantidade de volume amostrado e tempo de campanha disponível, entretanto alguns autores utilizam a amostragem passiva para longos períodos de monitoramento (TAO, 2008; LIU *et al.* 2008).

O emprego do sistema filtro, resina XAD-2 e PUF, ou também coletados separadamente, para amostragem de PAHs é comumente empregado em coletas (CRISTALE, 2008; LIU *et al.* 2006; MÜLLER *et al.* 2001; ODABASI *et al.* 1999; ESEN, 2008; TAO, 2008; MENICHINI, 2007; MA *et al.* 2010; ALBINET *et al.* 2007; LIU *et al.* 2013; MA *et al.* 2011; REIS, 2013; GREGORIS *et al.* 2014).

Uma vasta bibliografia discorre sobre as metodologias de extração de PAHs. Além da extração do sorvente, os filtros (por exemplo, quartzo e fibra de vidro) retêm uma quantidade significativa de PAHs ligados ao material particulado retido. A extração utilizando solventes é a mais empregada e geralmente utilizam Soxhlet, extração assistida por micro-ondas ou por banho com ultrassom (DOMENÑO *et al.* 2006; SLEZAKOVA, 2011; SÁNCHEZ, 2013; TAO, 2008; MENICHINI, 2007; MA *et al.* 2010; ALBINET *et al.* 2007; LIU *et al.* 2013; MA *et al.* 2011; LEE, 2002b); e como técnicas mais empregadas de análise, destacam-se HPLC-UV e GC-MS, devido ao custo/benefício (BHARGAVA, 2004; WANNAZ, 2013).

Tabela 14 - Comparação dos diferentes procedimentos de extração para PAHs ligados a particulados, em termos de tempo de consumo, volume de solvente (por amostra) e custo de investimento.

| Procedimento de extração | Solvente (volume) | Tempo de extração | Tempo de redução | Procedimento opcional de clean up | Custo de investimento |
|--------------------------|---|-------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Refluxo | Tolueno (20-60 mL) | 30 min-1 h | 15-40 min | x | 0,2-1 k€ |
| Soxhlet | Tolueno, DCM, hexano:acetona (100-200 mL) | 1-48 h | >1 h | x | 0,2-20 k€ |
| Microondas (MAE) | Hexano:acetona (15-30 mL) | 20 min-1 h | 15-30 min | x | 25-35 k€ |
| ASE | Tolueno, DCM, DCM:hexano (10-40 mL) | 15-30 min | 15-30 min | x | 50-100 k€ |
| Ultrasound | DCM, tolueno (20-80 mL) | 30-60 min | 15-40 min | x | 0,5-2 k€ |
| SFE | CO ₂ +DCM, tolueno (5-15 mL) | 30-45 min | 10-20 min | | 50-100 k€ |
| TD-GC/MS ^a | - | - | - | - | 50-100 k€ |

^a Não aplicável (método livre de solvente); DCM – diclorometano. Fonte: ALBINET (2013).

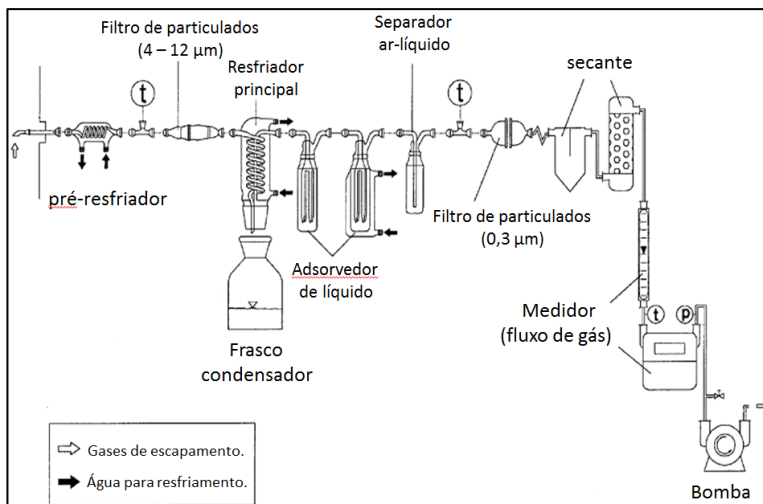
Os extratos obtidos são purificados (etapa complementar) ou diretamente pré-concentrados sob fluxo de nitrogênio, com temperatura controlada (ORECCHIO, 2011). Por outro lado, a dessorção térmica pode ser uma alternativa para evitar a utilização de solventes. A Tabela 14 apresenta um breve resumo das principais metodologias de extração, contemplando informações sobre o volume de solvente utilizado, o tempo de extração, o tempo de redução (pré-concentração) e o procedimento de extração.

Para a coleta dos principais constituintes semivoláteis gasosos e particulados (POHCs), provenientes de fontes de emissão com taxa de amostragem isocinética são utilizados aparato de amostragem multicomponentes (conforme Anexo 6), em concordância com o método EPA 010. Os principais componentes do aparato de coleta são o filtro com fibra de vidro ou quartzo e a resina adsorvente polimérica porosa empacotada (U.S. EPA. 0010, 1986), esses aparatos possuem alta eficiência de sorção. O filtro é utilizado para coletar material orgânico particulado carregado; e a resina polimérica porosa para absorver/adsorver espécies orgânicas semivoláteis. Compostos semivoláteis são definidos como os compostos com ponto de ebulição maiores que 100 °C. O *filter holder* é mantido em um sistema com capacidade de manter uma temperatura de 120 ± 14 °C na extremidade de saída durante a amostragem.

Outras metodologias para amostragem dos gases de exaustão utilizam apenas filtros e condensadores para realizar a amostragem, como por exemplo, no aparato utilizado por LAUNHARDT, (2000), seguindo a metodologia VDI 3499, 1993, conforme demonstrado na Figura 11.

Após a etapa de coleta e armazenamento, uma etapa de *clean up* (conforme Anexo 7) é realizada para a purificação da amostra. Posteriormente realiza-se a quantificação das diferentes classes de compostos, entre elas, PCDD/F, PCBz, PCPh e PAH.

Figura 11 - Aparato para coleta pelo método VDI 3499, 1993.



Fonte: LAUNHARDT (2000).

3.12 Verificação da eficiência de recuperação de BTEX e PAHs em sistemas gasosos

Uma importante variável observada, e que pode ser determinada de duas maneiras distintas, é a eficiência de recuperação de BTEX e PAHs, em sistemas de amostragem em meio gasoso. Na prática, é verificada a eficiência de recuperação, utilizando apenas a etapa de extração dos compostos, negligenciando a contribuição da amostragem, principalmente quando os compostos estudados são semi-voláteis. Na Tabela 15 são apresentados os resultados de eficiência de recuperação de PAHs apenas da etapa de extração realizada por CONDE *et al.* (2004).

Em adição, diversos autores utilizaram como procedimento de verificação da metodologia apenas a etapa de extração, entre eles: ESEN (2008), ORECCHIO (2008), LIU *et al.* (2013) e ORECCHIO (2011).

Tabela 15 – Eficiência de amostragem (%) de 16 PAHs na concentração de 20 ng μL^{-1} .

| Compostos | Conde <i>et al.</i> , 2004 |
|------------------------|----------------------------|
| Naftaleno | 83,9 |
| Acenaftileno | 80,5 |
| Acenafteno | 85,8 |
| Fluoreno | 96,2 |
| Fenantreno | 81,2 |
| Antraceno | 80,2 |
| Fluoranteno | 87,4 |
| Pireno | 86,3 |
| Benzo[a]antraceno | 93,6 |
| Criseno | 95,0 |
| Benzo[b]fluoranteno | 91,5 |
| Benzo[k]fluoranteno | 93,3 |
| Benzo[a]pireno | 88,3 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 90,8 |
| Dibenzo[a,h] antraceno | 90,6 |
| Benzo[g,h,i]perileno | 89,8 |

(A) - adição dos analitos diretamente no cartucho.

3.13 Resíduos de metais

3.13.1 Formação e características dos resíduos de metais

As características do resíduo sólido formado a partir da incineração dos resíduos industriais ou agroindustriais dependerão da tecnologia de conversão térmica empregada. Quando o processo de combustão é utilizado, o resíduo sólido gerado é formado basicamente por cinzas, pois a oxidação da matéria volátil e do carbono fixo já ocorreu. Entretanto, quando o processo utilizado é a pirólise o resíduo formado contém cinzas e uma quantidade expressiva de carbono fixo, o qual pode ser utilizado em um novo processo, inclusive na fabricação do aço.

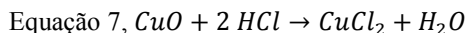
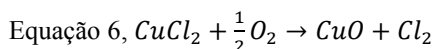
Segundo WERTHER e OGADA (1999) a maioria dos metais são vaporizados em elevadas temperaturas de combustão, entretanto

posteriormente são condensadas nas partes mais frias do incinerador, e removidas junto com as cinzas. Entre os principais elementos destacam-se o Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, que permanecem nas cinzas em cerca de 78-98% do conteúdo nos lodos. Entretanto, OBERNBERGER *et al.* (2006), descreve que a fração volatilizada de metais depende da composição química do combustível, da atmosfera de gás circundante, da temperatura local e da tecnologia de combustão em uso. E, em adição, altas temperaturas de combustão combinadas com a redução atmosférica, aumentam a volatilização dos metais atmosféricamente relevantes (Zn, Pb e Cd).

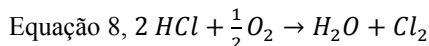
3.13.2 Constituição e utilização das cinzas contendo metais

Em geral, a constituição dos lodos e das cinzas de lodos formadas, estão nos constituintes que compõem a carga recebida nas estações de tratamento de efluentes. Essas características dos efluentes que formam a carga possuem elevada heterogeneidade e são muito influenciados, principalmente, pela especificidade das atividades industriais localizadas próximas das zonas de captação dessas águas residuais. Segundo MERINO *et al.* (2005) a composição química de óxidos com alto teor nas cinzas (majoritários) foram: SiO₂ (25,4%), Al₂O₃ (7,6%), Fe₂O₃ (20,0%), CaO (21,0%) e P₂O₅ (14,2%).

Alguns metais, como por exemplo, o cobre, possui poder catalítico sobre a formação de dioxinas. De acordo com CHEUNG (2011), o cloro molecular contribui para a formação de dioxinas, conforme as reações abaixo:



Resultado na Equação 8:



Uma forma viável de utilização das cinzas foi descrita por CHEN and LIN (2009), seria como componente na matéria prima para a fabricação de telhas, ou talvez como substiuinte de cargas minerais em misturas de concreto asfálticos, conforme descrito por SAYED *et al.* (1995). Segundo CHEESEMAN e VIRDI (2005), outra finalidade das

cinzas seria na produção de pellets esféricos formando agregados leves, amplamente utilizados na construção civil.

Conforme o artigo 1º, da decisão de diretoria nº 195-2005-E, da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB aprovou os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo (Tabela 16). A tolerância para compostos como antimônio, cádmio, mercúrio são da ordem 100/100/1000 vezes menores respectivamente, em comparação com outros metais de referência CETESB, (2005).

Tabela 16 - Valores orientadores para compostos inorgânicos, hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

| Substâncias | Referência de Qualidade | Prevenção |
|-------------|-------------------------|-----------|
| Alumínio | - | - |
| Antimônio | < 0,5 | 2 |
| Arsênio | 3,5 | 15 |
| Bário | 75 | 150 |
| Boro | - | - |
| Cádmio | < 0,5 | 1,3 |
| Chumbo | 17 | 72 |
| Cobalto | 13 | 25 |
| Cobre | 35 | 60 |
| Cromo | 40 | 75 |
| Ferro | - | - |
| Manganês | - | - |
| Mercúrio | 0,05 | 0,5 |
| Níquel | 13 | 30 |
| Prata | 0,25 | 2 |
| Selênio | 0,25 | 5 |
| Vanádio | 275 | - |
| Zinco | 60 | 300 |

Solo (mg kg^{-1} em base seca).

Fonte: (CETESB, 2005), modificado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos lodos sanitários, os ensaios de combustão e a caracterização das emissões desse processo foram realizados em uma parceria com a empresa *Albrecht Equipamentos Industriais Ltda*, instalada no norte do estado de Santa Catarina, e o Laboratório de Energia e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.1 Reagentes e materiais

Para a determinação analítica de BTEX e PAHs os seguintes compostos foram utilizados: para BTEX, os padrões (benzeno 1,000 mg mL⁻¹; tolueno 1,033 mg mL⁻¹; etilbenzeno 1,037 mg mL⁻¹; p-xileno 1,013 mg mL⁻¹, m-xileno 0,983 mg mL⁻¹ e o-xileno 0,981 mg mL⁻¹) foram obtidos através da marca Fluka (Buchs, Suíça), lote BCBD6001; para PAHs, os padrões foram obtidos da Supelco, (Bellefonte, USA), com pureza entre 96,6-99,9%, lote LB78043; para o ensaio de recuperação, os padrões de *p*-terfenil-d₁₄ e 2-flúorbifenila foram obtidos da Aldrich (USA) com pureza 98% e 99,9%, respectivamente.

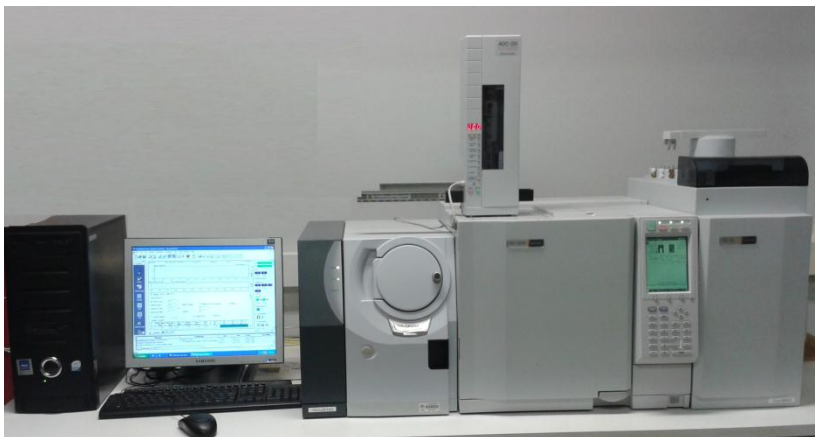
Os solventes utilizados foram metanol e acetona com grau de pureza UV/HPLC (Vetec), hexano e diclorometano, grau P.A; sulfato de sódio anidro (Vetec), grau P.A e um destilador para a purificação de água da marca *Quimis*, com potência nominal de 3.500 W.

Para as amostragens de gases os seguintes cartuchos foram empregados: CARBOTRAP - Cartucho em aço inoxidável (*Perkin Elmer*) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento preenchido com 0,40 g de carvão ativado (*CarbotrapTM*) 20/40 mesh e com área superficial de 100 m² g⁻¹ (*Sigma-Aldrich*); Tenax TA - Cartucho em vidro de 6,35 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento, preenchido com 0,13 g de Tenax TA; resina polimérica de óxido de 2,6-difenileno, 60/80 mesh, e com área superficial de 35 m² g⁻¹, marca (*Scientific Instruments Services*); XAD-2 - Cartucho com dimensões de 8 x 110 mm (vidro) preenchidos com duas camadas de XAD-2 (226-30-06, *SKC*), sendo a primeira com 400 mg de adsorvente, e a segunda com 200 mg de XAD-2.

4.2 Equipamentos

As determinações analíticas por GC-MS foram realizadas em um GC-2010 acoplado a um espectrômetro seletivo de massas QP 2010 plus, contendo um injetor automático AOC-20i e um sistema automático com dessorção térmica TD-20 da marca *Shimadzu*, de acordo com a Figura 12. Uma coluna capilar de sílica fundida, da empresa Restek (USA), com 5% fenil e 95% metilpolisiloxano como fase estacionária (DB-5MS) e dimensões de 100 m x 0,25 mm d.i e 0,25 µm espessura de filme foi empregada.

Figura 12 - Cromatógrafo a gás GC/MS-QP2010 Plus, com sistema de injeção de líquidos automático (AOC-20i) e dessorção térmica automático (TD-20) acoplado, Shimadzu.



Para a extração das amostras de PAHs foi utilizado um banho de ultrassom da marca Unique com potência de 130 W e, para as análises de cinzas, matéria volátil, carbono fixo além da umidade por analisador termogravimétrico, foi utilizado um DTG-60 (*Shimadzu*). Foram utilizados também: um analisador de gases (Greenline MK2, Eurotron Italiana S.r.l.) devidamente calibrado e um calibrador de vazão utilizado da *Dry Cal[®] Dc - Lite, Primary Flow Meter*, modelo *DCL-M* além de uma bomba da marca *SKC*, modelo *224-PCXR8*.

4.3 Biomassas

Neste estudo foram utilizados três lodos sanitários originários dos processos de tratamentos de efluentes, entre eles: um aeróbio (LCAE) proveniente do tratamento na modalidade de aeração prolongada e outro anaeróbio (LCAN) da empresa. Esses lodos brutos foram obtidos após a etapa de centrifugação na estação de tratamento de efluentes e permanecendo com aproximadamente 87% de umidade. O terceiro lodo de esgoto sanitário foi encaminhado para uma estação de tratamento de efluentes (empresa B) que utiliza processo anaeróbio, o qual foi identificado por (LSC).

As amostras LCAN, LCAE e LSC, após processo de secagem, foram convertidas no combustor ciclônico. As amostras foram fornecidas por empresas de área de saneamento para a empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. Essa dispõe de um secador granulador rotativo com capacidade para secagem de 400 kg h⁻¹ (modelo Bruthus, Albrecht), no qual foi realizada secagem das amostras até que se atingisse teor de umidade de aproximadamente 4%. Após, as amostras foram repassadas para equipe de projeto do Laboratório de Energia e Meio Ambiente- LEMA para que se procedesse às caracterizações das mesmas.

Esse trabalho engloba o trabalho inicial realizado por BORK (2011), o qual foi realizado na mesma equipe de pesquisa e seus resultados de análise imediata, poder calorífico, extração orgânica e emissões (CO, CO₂, NO_x e SO_x) foram utilizados para fins de comparação com as amostras LCAN e LCAE.

Após o recebimento dos lodos de esgoto sanitário e secagem do material, foram caracterizadas as propriedades físico-químicas. Então, realizado a combustão das biomassas estudadas e a avaliação da formação de BTEX e PAHs nas emissões gasosas.

4.3.1 Caracterizações das biomassas

As caracterizações das biomassas (LCAN, LCAE e LSC) foram realizadas através das análises elementar, imediata e do poder calorífico. Além disso, foram realizados ensaios complementares para a quantificação de enxofre e cloretos.

A análise elementar das amostras foi realizada em equipamento CHNOS - Elemental Analyser (Elementar Analyzen system e GmbH) modelo Vario Macro Cube no Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM do Centro de Tecnologia da UFRGS – CT. O procedimento

analítico seguiu a norma ASTM D 5373, que se baseia na queima das amostras individualmente, em ambiente oxidante, ao passar por dois fornos - um de combustão e outro de oxidação, que atingem temperaturas de 1.150 °C e 850 °C respectivamente. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença entre o somatório do teor de C, H, N, S e cinzas (ASTM. D5373, 2008).

A concentração de cloretos (solúveis) foi determinada por titulação de precipitação segundo o método de Mohr (argentométrico). Esse método consiste em titular, com solução de nitrato de prata 0,1 M, a solução contendo cloretos solúveis extraídos com água da amostra de lodo, utilizando como indicador misto de cromato/dicromato de potássio.

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC), utilizando para isso, o analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu), de acordo com metodologia descrita pelas normas ASTM E1131 (ASTM. E1131, 2003), ASTM E830 (ASTM. E830, 2004) e ASTM E897 (ASTM. E 897, 2004).

A determinação do poder calorífico superior foi realizada na Central de Análises, Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) seguindo o método ASTM D 2015 (ASTM. D2015, 2000) através da utilização de uma bomba calorimétrica da marca IKA WERK, tipo 0210. O método baseia-se na combustão de uma amostra (sob atmosfera de oxigênio) em uma bomba calorimétrica. Dentro de um cilindro, dessa bomba, é colocada uma quantidade de água pré-definida e com uma temperatura conhecida, posteriormente é monitorado o acréscimo da temperatura dessa água pela parede da bomba calorimétrica, obtendo-se o valor de acréscimo da temperatura gerado pela combustão.

4.3.2 Emissões do teste de combustão das amostras de lodos LKAN, LCAE e LSC

A amostragem dos gases de combustão foi realizada em um único ponto de coleta, localizado após a câmara de pós-combustão, seguindo a norma NBR 10702 da ABNT. Utilizou-se o Analisador de Gases de Combustão e Fuligem - Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l.), através da colocação de uma sonda que continha um termopar acoplado no duto de exaustão. As emissões de O₂, CO₂, C_xH_y, CO, NO_x e SO₂ dos lodos de esgoto sanitário LKAN e LSC foram realizadas anteriormente, conforme a Tabela 11 e a Figura 7.

4.3.3 Análise Termogravimétrica

Uma amostra de 10 mg de cada lodo seco (LCAN, LCAE e LSC) foi submetida à análises termogravimétricas no analisador termogravimétrico DTG-60 (Shimadzu) com programação de rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente, até 900 °C. Foram realizadas análises em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar), com uma vazão de gases de 100 mL min⁻¹.

A análise em atmosfera inerte fornece informações sobre o processo de devolatilização das amostras. Já a análise em atmosfera oxidante fornece informações para controle da combustão, tais como temperatura inicial e final de degradação, estabilidade térmica, temperatura de ignição e os picos de temperatura e perda de massa.

4.3.4 Extração orgânica

A amostra de lodo LSC foi extraída para a análise qualitativa dos compostos orgânicos presentes, seguindo procedimento descrito no trabalho sobre lodos de esgoto sanitário (BORK, 2011), conforme as amostras LCAN e LCAE. Em aproximadamente 0,1 g de cada amostra de lodo foram adicionados: 2,5 g de sulfato de sódio anidro, 10 µL de uma solução de 2-fluorbifenila e 20 µL de uma solução de *p*-terfenil-d₁₄ (padrões de recuperação). A proporção de solventes utilizada para extração foi 80:20 de *n*-hexano e acetona, respectivamente; sendo o sólido extraído em 3 porções de 20 mL. O extrato foi homogeneizado por agitação em Vortex, durante 1 min e posteriormente extraído em banho ultrassônico. Cada período de extração durou 90 min, com agitação em Vortex por 45 min. Os extratos foram reunidos, secados com 0,5 g de sulfato de sódio anidro, filtrados e posteriormente, evaporados em concentrador do tipo *Kuderna-Danish* à temperatura de 80 °C até próximo a *secura*.

O resíduo, após evaporação, foi extraído do tubo concentrador com 5 alíquotas de 4 mL de uma solução acetonitrila/água (1:1), e - agitado cuidadosamente. Em seguida, a solução foi passada por um cartucho de SPE, com fase estacionária C18, para retenção dos compostos orgânicos apolares, com vazão de 5 mL min⁻¹. O cartucho foi lavado com uma solução de metanol/água (1:1) e deixado secar por aspiração em vácuo durante 5 min. Posteriormente, o cartucho foi novamente lavado com três porções de 3 mL de acetonitrila, eluindo (gota a gota) os compostos orgânicos adsorvidos no cartucho.

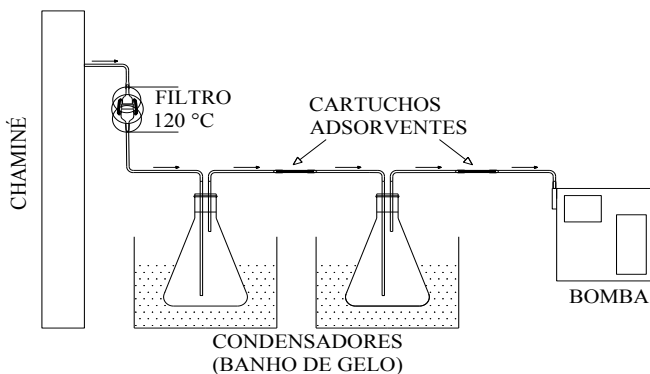
O extrato foi evaporado com um fluxo de nitrogênio, aferindo-se para o volume final de 1 mL.

4.4 Amostragem, transporte e armazenamento

As coletas foram realizadas segundo os métodos U.S. EPA 8260B, método TO-17 da U.S. EPA, dependendo dos analitos e dos adsorventes utilizados, respeitando os fluxos e volumes totais coletados na amostragem, específicos para BTEX, bem como para PAHs (U.S. EPA. TO 17, 1999; U.S. EPA. 8260B, 1996).

O gás foi coletado por sucção através da tubulação de exaustão utilizando uma bomba específica para coleta de gases (224-PCXR8, SKC). O gás passou através de uma sonda de aço inoxidável após passagem através de um filtro de fibra de vidro aquecido ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) - para a remoção de particulados - e de um recipiente imerso em banho de gelo para condensação da umidade antes da passagem pelos cartuchos adsorventes, como demonstrado na Figura 13.

Figura 13 - Esquema do sistema de amostragem de BTEX e PAHs.



Fonte: BORK, (2011).

Os cartuchos foram fechados, envoltos em papel alumínio, guardados em sacos plásticos individuais com fecho, identificados e transportados sob refrigeração ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$). O período máximo de armazenamento foi inferior a cinco dias.

4.4.1 Coleta de BTEX

4.4.1.1 Amostragem de BTEX

As amostras de BTEX nos gases provenientes da queima das biomassas foram coletadas seguindo as recomendações do método U.S. EPA 0030, com modificações. A passagem dos gases de exaustão ocorreu através de dois cartuchos (em linha) de aço inoxidável (*Perkin Elmer*) de 6 mm de diâmetro externo e 90 mm de comprimento, específico para uso em equipamentos de dessorção térmica. Esses cartuchos foram preenchidos com 0,40 g de carvão grafitizado ativado (CarbotrapTM 20-40 mesh, Sigma-Aldrich) com área superficial de 100 m² g⁻¹, garantindo a adsorção de BTEX proveniente dos gases expelidos pela combustão do material. A massa final dos compostos resultou da soma das massas provenientes da extração dos dois cartuchos que ocorreram simultaneamente. Os cartuchos foram previamente condicionados conforme descrito no método U.S. EPA. 0030, (1986).

O volume de gás coletado foi de aproximadamente 4 L, com uma vazão de coleta de aproximadamente 150 mL min⁻¹.

Um branco de campo foi coletado (coleta de ar ambiente em um cartucho adsorvente previamente condicionado e posteriormente preservado), nas mesmas condições de coleta e armazenamento das amostras.

4.4.1.2 Eficiência de amostragem de BTEX

A verificação da eficiência de amostragem de BTEX foi realizada para estimar a influência do modo de amostragem. Em um reator tubular de boro silicato foi adicionado uma massa de 5 ng. Posteriormente, o reator foi aquecido a 200 °C para evaporação dos compostos, os quais foram coletados em cartuchos contendo adsorvente Carbotrap, e então realizado o procedimento de amostragem e análise dos padrões. Os testes foram realizados em triplicata.

4.4.2 Coleta de PAHs

4.4.2.1 Amostragem de PAHs

As amostras de PAHs nos gases provenientes da queima das biomassas foram coletadas utilizando dois cartuchos adsorventes em série de 8 x 110 mm (vidro). Cada cartucho continha duas camadas de

XAD-2 (Figura 14, 226-30-06, SKC), a primeira com 400 mg de adsorvente e a segunda com 200 mg conforme recomendação do método método EPA 0010 e EPA 23. O fluxo de coleta foi de 250 mL min^{-1} e o volume total aproximado de 30 L (U.S. EPA. 0010, 1986; U.S. EPA. 0023A, 1996).

Figura 14 - Cartuchos de XAD-2.



4.4.2.2 Eficiência de amostragem de PAHs

Para a verificação da eficiência de amostragem de PAHs, os compostos foram adicionados $400 \mu\text{L}$ ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) diretamente ao primeiro cartucho e, aplicados à sistemática de amostragem de PAHs do item 4.4.2.1, com posterior extração e determinação analítica. Os testes foram realizados em triplicata.

4.5 Extração e Preparo das Amostras

Os padrões foram quantitativamente adicionados nas etapas fundamentais dos procedimentos, em concentração conhecida, com o objetivo de avaliar as perdas do processo de amostragem e extração; tal procedimento é denominado de recuperação (DOQ-CGCRE-008, 2011). A recuperação é calculada através da Equação 9:

$$\text{Equação 9, Recuperação (\%)} = \left(\frac{c_1 - c_2}{c_3} \right) \times 100$$

Sendo:

c_1 = Concentração do analito na amostra fortificada;

c_2 = Concentração do analito na amostra não fortificada;

c_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada;

4.5.1 Amostras de BTEX

Os cartuchos armazenados em geladeira foram mantidos em temperatura ambiente e posteriormente inseridos no sistema automatizado de dessorção térmica (TD). Na metodologia de extração com TD, o procedimento iniciou com a dessorção dos cartuchos através do aquecimento sob fluxo de hélio que atravessou o cartucho

continuamente até outro cartucho - chamado de *trapp* - contendo XAD-2, o mesmo armazenava todo o material dessorvido a uma temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a etapa de dessorção e armazenamento no *trapp*; ele foi aquecido rapidamente até uma temperatura superior a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os compostos foram enviados diretamente para a coluna, e dessa forma todo o sistema cromatográfico iniciou o registro da análise.

4.5.2 Amostras de PAHs

Para a determinação analítica de PAHs, foi retirada a resina (XAD-2) contida no cartucho e colocada dentro de um tubo e então extraída por banho com ultrassom, adicionando uma mistura de solventes (diclorometano/hexano, 1:1). O tempo de extração foi otimizado em 90 min, em temperatura ambiente. Antes da extração foi adicionada uma quantidade conhecida do padrão *p*-terfenil- d_{14} e do 2-flúor-bifenila (padrões de recuperação). Após as extrações, os extratos foram concentrados com aparato de *Kuderna-Danish* até atingir cerca de 1 mL, e então aferidos sob fluxo de nitrogênio até 1 mL.

4.6 Análises Cromatográficas

4.6.1 Determinação analítica de BTEX

4.6.1.1 Condições cromatográficas

O cromatógrafo gasoso foi operado nas seguintes condições: temperatura do injetor $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, gás de arraste, hélio 5.0; fluxo da fase móvel de $1,50\text{ mL min}^{-1}$; divisão de fluxo 1:20.

A temperatura da coluna foi mantida em $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min); rampa com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo em isoterma por 1 min. O tempo total de análise foi de 28,5 min. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 2 min e o volume injetado foi de 1 μL .

O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (*e.i.*), com uma energia de ionização de 70 eV, em modo *SIM*, sendo os íons monitorados 78 e 91 m/z. A temperatura da fonte de íons de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura da interface foram mantidas em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme *autotuning*, e com corte de solvente de 3,5 min e com aquisição de dados de 4 - 22 min.

A dessorção térmica inicia quando a temperatura do *trapp* atinge – 20 °C, então o cartucho é dessorvido para o *trapp* sob temperatura de 280 °C, com fluxo do gás arraste (He) de 60 mL min⁻¹ por 5 min. Após o período de dessorção, o *trapp* é aquecido instantaneamente a 280 °C e automaticamente inicia a corrida cromatográfica. A temperatura da válvula foi mantida em 250 °C e a temperatura da linha entre o bloco e o *trapp* mantida em 250 °C.

4.6.1.2 Quantificação

A quantificação foi baseada na área do pico dos compostos e o método de quantificação realizado por calibração externa.

O padrão de BTEX foi diluído para 10 mL em metanol e em seguida, preparadas as soluções de trabalho com concentrações de 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mg L⁻¹ para obtenção da curva de calibração externa.

4.6.1.3 Conversão de unidades métricas

Os resultados foram obtidos em ng Nm⁻³ e convertidos para valores de carbono orgânico total (TOC); assim, foi possível a comparação dos valores com os descritos pelas normas ambientais – demonstrados nas equações Equação 10 e Equação 11.

$$\text{Equação 10, } C = \left[\frac{C[\mu\text{g Nm}^{-3}]}{k.MM} \right]$$

Sendo:

C = Concentração volumétrica do COV [ppm];

C [μg.Nm⁻³] = Concentração do COV [μg Nm⁻³];

k = n/V = P/RT = 0,0446 mol m⁻³, para unidades métricas;

MM = massa molecular do COV [g mol⁻¹].

$$\text{Equação 11, } C = \left[\frac{C[\text{ppm}] \times (nC) \times 12}{V_T} \right]$$

Sendo:

C = Concentração do COV expressa como TOC [mgC Nm⁻³];

C[ppm] = Concentração volumétrica do COV [ppm];

nC = Número de átomos de carbono do COV;

V_T = Volume do gás à temperatura de análise do COV [L].

$$\text{Equação 12, } \text{TOC} = \sum C[\text{mgC} \times \text{Nm}^{-3}]$$

Sendo:

TOC = Concentração de carbono orgânico total [mgC Nm^{-3}].

As concentrações foram expressas como Carbono Orgânico Total (TOC) de acordo com o Guia Técnico M16 da U.S. EPA (U.S. EPA. M16, 2009).

4.6.2 Determinação analítica de PAHs

4.6.2.1 Condições cromatográficas

Os compostos analisados foram: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Para a operação do GC, a temperatura do injetor foi mantida a 300 °C; gás de arraste hélio 5,0; fluxo de 2,51 mL min^{-1} ; split 1:10, fluxo da purga de 2,0 mL min^{-1} . A temperatura da coluna iniciou em 50 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C min^{-1} até a temperatura de 125 °C; taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até a temperatura de 300 °C, permanecendo em isoterma por 15 min. O tempo total de análise foi de 55 min com tempo de equilíbrio de 2 min. O volume injetado foi de 1 μL .

O espectro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (e.i), com uma energia de ionização de 70 eV, em modo *SIM*. A temperatura da fonte de íons foi mantida em 250 °C, assim como a temperatura do quadrupolo mantida em 250 °C. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme checagem do *autotuning*, e com solvente *delay* de 7,9 min.

Os íons monitorados são de razão massa/carga (*m/z*): 128, 152, 154, 165, 166 e 178 para faixa de 6 a 30 min; 178, 202, 244 e 228 para a faixa de 30 a 40 min; 228, 252, 276 e 277 para a faixa de 40 a 55 min.

4.6.2.2 Quantificação

O modo de análise *SIM* foi utilizado para quantificação, devido à ausência de interferentes no tempo específico de retenção e razão massa/carga (*m/z*). Pode-se acrescentar que os íons de *m/z* citados acima foram monitorados segundo as referências padrões *EPA* e foram característicos de cada composto presente no mix de PAHs.

O parâmetro quantitativo utilizado foi a área dos picos dos compostos, e o método de quantificação foi realizado por calibração externa.

O padrão de PAHs foi diluído com hexano para o volume final de 3 mL. Em seguida, foram preparadas as soluções padrões nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os padrões foram injetados em triplicata.

4.6.2.3 Otimização da extração e comparação de metodologias

No banho com ultrassom foram otimizados os seguintes parâmetros de extração: tempo de extração e mistura de solventes para os 16 PAHs, juntamente com os padrões de recuperação 2-flúorbifenila e *p*-terfenil- d_{14} . O tempo de extração foi avaliado utilizando 20, 40 e 60 min respectivamente, enquanto que a proporção de solventes foi avaliada alterando de (50/50) para (80/20) hexano/acetona, respectivamente. A concentração utilizada para avaliar a recuperação foi de 10 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$. Para a comparação de metodologias de extração foi utilizado Soxhlet por 16 h de extração empregando os solventes hexano/acetona, (80/20), respectivamente (U.S. EPA. 3540C, 1996; U.S. EPA. 3550B, 1996).

4.6.2.4 Conversão de unidades métricas

Para a conversão em ng Nm^{-3} , foi utilizada a Equação 13 proveniente da (U.S. EPA. TO 13A, 1999).

$$\text{Equação 13, Concentração } \left(\frac{\text{ng}}{\text{Nm}^3} \right) = \frac{A_x V_t D_f}{V_i}$$

Sendo:

A_x = área de resposta do composto medido;

V_i = volume de ar coletado, N m^3 ;

V_t = volume final do extrato, μL ;

D_f = fator de diluição do extrato.

Os resultados foram expressos em ng Nm^{-3} de gás de cada componente e os dados convertidos para benzopireno equivalentes (conforme Equação 14), devido aos parâmetros controlados pelas legislações:

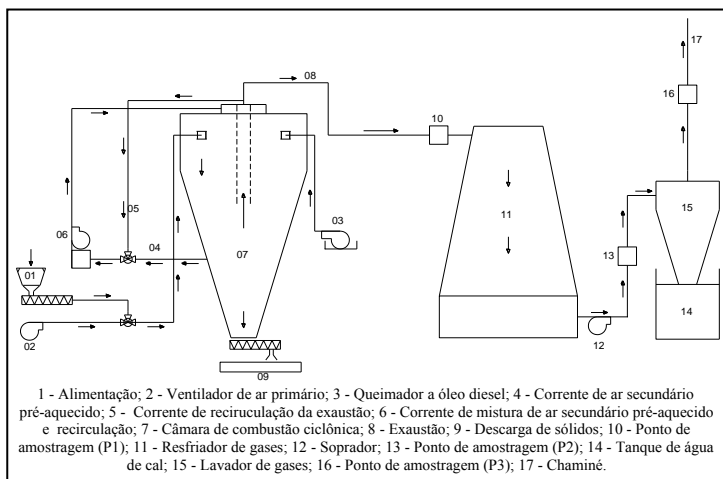
$$\text{Equação 14, BaP}_{\text{equivalente}} = \sum(C_{\text{PAH}} \times \text{CE}_{\text{PAH}})$$

4.7 Teste de conversão térmica das biomassas LKAN, LCAE e LSC no combustor ciclônico piloto

Foi realizado um ensaio de combustão com as amostras de biomassas LKAN, LCAE e LSC. O objetivo do teste foi analisar o comportamento da queima desse material em um combustor ciclônico através das emissões de poluentes, comparando, posteriormente, os valores encontrados com os valores permitidos/descritos nas normas ambientais vigentes.

Os ensaios das biomassas LKAN, LCAE e LSC foram realizados no combustor ciclônico piloto (Drako, Albrecht) nas instalações da Empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. A Figura 15 demonstra um esquema da planta piloto utilizada no ensaio de combustão das amostras, enquanto a Figura 16 demonstra a interface de controle dos parâmetros através do *software*.

Figura 15 - Esquema da planta piloto usada no teste de queima.



Fonte: P2 - 10, P3 - 16. BORK, (2011).

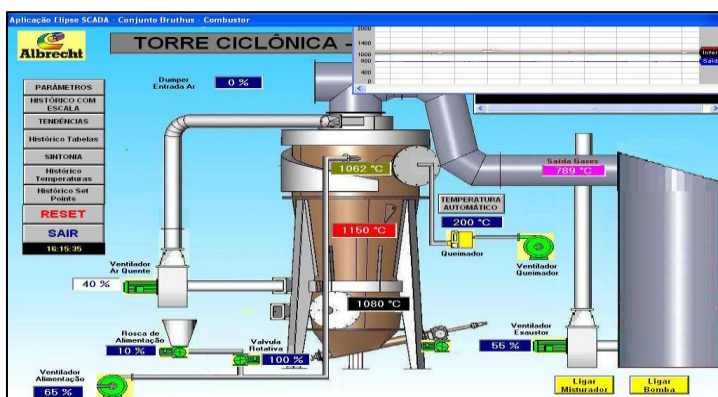
A amostragem dos gases de combustão foi realizada em três pontos de coleta seguindo a norma NBR 10702 da ABNT, utilizando-se o Analisador de Gases de Combustão e Fuligem - Greenline MK2 (Eurotron Italiana S.r.l.). Foi procedida a colocação da sonda, contendo um termopar acoplado nos dutos de exaustão. O primeiro orifício aberto nos dutos foi na saída da fornalha, diretamente no ponto de geração dos gases, antes do trocador de calor (ponto p1), para que se pudesse avaliar

a eficiência da combustão; o segundo ponto estava localizado antes do lavador de gases (ponto p2) e o terceiro ponto localizava-se na chaminé, pela qual passaram os gases após o tratamento no lavador (ponto p3), ambos para que se pudesse avaliar a emissão de poluentes.

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

Ao entrar no sistema, a amostra é desumidificada e filtrada, para remoção de particulados, sendo os resultados emitidos em % ou mg Nm⁻³, em base seca. O tempo de amostragem deve ser realizado até a estabilização das leituras no painel do equipamento; conforme orientação do manual de operação do equipamento é de aproximadamente de 2 min.

Figura 16 - Interface de controle do gerador de calor, utilizando a tecnologia de conversão energética de combustão.



4.7.1 Coleta e análise dos gases de combustão

As emissões de O₂, CO₂, C_xH_y, CO, NO_x e SO₂ foram monitoradas durante o processo de combustão em dois pontos (p1 e p2). A localização desses pontos de coleta foi definida em concordância com o método descrito na U.S. EPA. Compendium Method 01, (1999).

As concentrações de NO foram expressas como NO₂ para fins de comparação dos valores como os limites determinados pelas legislações vigentes. As concentrações de CO₂ foram calculadas pelo mesmo equipamento com base na composição do combustível e no excesso de ar praticado.

4.7.2 Verificação das emissões de BTEX e PAHs

As metodologias otimizadas foram empregadas para a determinação de BTEX e PAHs, das amostras LKAN, LCAE e LSC. As coletas foram iniciadas sempre após a estabilização do sistema. As etapas utilizadas para cada classe analisada foi anteriormente descritas, sendo as etapas de amostragem (item 4.4.1.1), extração (item 4.5.1) e determinação analítica (item 4.7.1) para BTEX; e amostragem (item 4.4.2.1), extração (item 4.5.2) e determinação analítica (item 4.7.2.1) para PAHs.

4.7.3 Caracterização das cinzas

4.7.3.1 Preparação de amostra e análise por espectrometria de fluorescência de raios X das cinzas das biomassas LKAN, LCAE e LSC

A amostra foi pulverizada e prensada em prensador (40 t, marca LUXOR), em base de cera (Hoechst) micro pulverizada, obtendo-se assim uma pastilha de forma sólida prensada.

A pastilha foi analisada qualitativamente por um equipamento analítico denominado espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), da marca RIGAKU, modelo RIX3100, sob uma atmosfera de vácuo com tubo de raios X de Rh (50 mA x 50 kV). O equipamento realizou um SCAN na amostra através de um programa chamado “metal” para verificar os constituintes da amostra determinando a presença, classificando como: maiores, menores e traços. Elementos com número atômico inferiores a 11 ($Z < 11$) não são passíveis de pesquisa.

4.7.3.2 Cinzas das biomassas LKAN, LCAE e LSC

Os metais Pb, Cd, Co, Ni, Mn, Zn, Cu, Cr foram quantificados por absorção atômica na CIENTEC – RS, no Laboratório de Análises Inorgânicas (LAI). A digestão ocorreu segundo a norma ASTM (ASTM D3683, 2011). Em paralelo à dissolução das amostras, foi realizada a

verificação da recuperação, precisão e exatidão dos metais com o auxílio de um material de referência certificado NIST – SEM 1633b. A curva analítica foi preparada nas concentrações conforme exposto na Tabela 17.

Tabela 17 - Curvas analíticas preparadas para a determinação de metais em cinzas (mg L^{-1}).

| |
|---|
| Pb, Cr, Cu, Mn |
| 0,00; 0,04; 0,08; 0,16; 0,24; 0,32; 0,40 |
| Zn |
| 0,0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 |
| Ni |
| 0,00; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 e 0,20 |
| Co, Cd |
| 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 e 0,20 |

4.7.3.3 Material incombusto

As análises de material incombusto foram realizadas em forno mufla à temperatura de 800 °C, em atmosfera oxidante, para todas as cinzas das biomassas. Aproximadamente, 1,0 g de amostra moída e peneirada (0,150 mm) foi colocada em cada cápsula de porcelana e submetida à oxidação para a queima de todo o carbono residual.

O percentual de material incombusto foi calculado pela Equação 15.

$$\text{Equação 15, Material incombusto (\%)} = \left(\frac{m_o - m_f}{m_o} \right) \times 100$$

Onde:

m_f = massa medida depois da queima do material;

m_o = massa media antes da queima do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da estimativa da concentração de BTEX e PAHs nas emissões formadas a partir da incineração dos lodos de esgoto sanitário LKAN, LCAE e LSC, em um combustor ciclônico, são apresentados a seguir.

Inicialmente, as metodologias oficiais foram adaptadas e otimizadas para amostragem, extração e determinação de BTEX e PAHs (item 5.1) nas emissões gasosas. Em seguida, o potencial energético das amostras foi determinado através das análises imediata e físico-químicas dos lodos secos (4% umidade). Posteriormente, os lodos de esgoto sanitário foram incinerados individualmente e as suas emissões determinadas (SO_x , NO_x , BTEX, PAHs, CO, CO_2 , etc), juntamente com a determinação de metais tóxicos presentes nas cinzas.

A ordem realizada nesse estudo visa possibilitar a avaliação das condições de queima do combustor. Com isso, os resultados obtidos nesse trabalho subsidiam o processo de desenvolvimento e adaptação do combustor, pensando na futura certificação do processo de incineração dos lodos de esgoto estudados.

5.1 Otimização da metodologia de coleta, extração e determinação analítica

Para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos nesse trabalho, os procedimentos de coleta, extração e determinação analítica foram submetidos a um processo de adaptação e verificação analítica das metodologias desenvolvidas.

Os procedimentos iniciaram com a adaptação e otimização de metodologias oficiais de coleta, extração e determinação analítica dos compostos BTEX e PAHs. As otimizações contemplaram o uso de materiais e/ou equipamentos com preços mais acessíveis, procedimentos mais rápidos e/ou calibrações menos onerosas. Posteriormente, a determinação analítica de BTEX e PAHs foi realizada para as amostras LKAN, LCAE e LSC.

5.1.1 Determinação analítica de BTEX

5.1.1.1 Parâmetros analíticos

A linearidade foi determinada utilizando o método matemático de análise de regressão linear determinando-se os coeficientes angular (a) e

linear (b), bem como o coeficiente de correlação quadrática (r^2). O parâmetro r^2 permite estimar a qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor será a incerteza associada aos coeficientes de regressão estimados RIBANI *et al.* (2004).

A verificação da linearidade das curvas foi iniciada com um teste para o composto tolueno, o qual possui características físico-químicas similares aos mono-aromáticos. Duas regiões lineares distintas de concentração foram observadas, sendo a primeira entre 50 - 800 ng μL^{-1} e a segunda entre 800 - 1000 ng μL^{-1} .

A região utilizada para realizar a verificação dos parâmetros analíticos ficou compreendida até 200 ng μL^{-1} , devido à baixa concentração dos compostos analisados. Além disso, o somatório de concentrações maiores que 10 - 20 ng μL^{-1} apresentaram limites de emissões superiores às normas estabelecidas pela ANVISA, (2003).

Posteriormente, a linearidade das curvas analíticas para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o+m*-xileno e *p*-xileno foram determinadas simultaneamente, na faixa de trabalho de 5 - 200 ng μL^{-1} . Os resultados encontrados para as curvas analíticas de cada analito apresentaram coeficiente de correlação quadrático maior que 0,993, indicando um ajuste adequado para os dados da regressão linear, na faixa de trabalho 5 - 200 ng μL^{-1} (Tabela 18). Além disso, o método apresentou distribuição aleatória para os resíduos da curva analítica e RSD < 10% (triplicata).

Tabela 18 - Parâmetro de verificação analítica: linearidade (5 - 200 ng μL^{-1}).

| Compostos | Equação da reta | Coefficiente de correlação quadrático (r^2) | RSD (%) |
|-------------------------|-----------------------|---|---------|
| Benzeno | $y = 5598,5x - 34249$ | 0,9967 | 9,8 |
| Tolueno | $y = 4504x - 29752$ | 0,9956 | 8,4 |
| Etilbenzeno | $y = 5332,4x - 42644$ | 0,9956 | 8,6 |
| <i>p</i> -Xileno | $y = 9020x - 73060$ | 0,9939 | 5,7 |
| (<i>o + m</i>)-Xileno | $y = 4230,5x - 35607$ | 0,9985 | 9,4 |

A quantificação das amostras foi realizada pelo método de padronização externa, com monitoramento dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*o*, *m*, *p*). Os resultados obtidos para as replicatas foram tratados estatisticamente empregando o Teste de Grubbs, para a verificação dos valores aberrantes. A Tabela 19 apresenta o limite de detecção (L.D), o limite de quantificação (L.Q) e a

repetibilidade (Repe) calculada nas replicatas (triplicata) do limite de quantificação.

Tabela 19 - Parâmetros de verificação analítica: Limite de Detecção (L.D), Limite de Quantificação (L.Q) e Repetibilidade (Repe.).

| Compostos | L.D (ng μL^{-1}) | L.Q (ng μL^{-1}) | Repe. (RSD, %) |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Benzeno | 0,05 | 1,0 | 3,5 |
| Tolueno | 0,05 | 1,0 | 5,1 |
| Etilbenzeno | 0,05 | 1,0 | 3,7 |
| <i>p</i> -Xileno | 0,05 | 1,0 | 3,7 |
| (<i>o</i> + <i>m</i>)-Xileno | 0,05 | 1,0 | 2,9 |

Para os resultados da Tabela 19, uma conversão de 1,0 ng μL^{-1} para TOC, considerando o tempo e fluxo de amostragem, torna-se menor que os limites estabelecidos pelas legislações ambientais (17.BlmSchV (24 h) 14 mg Nm^{-3}).

Para obtenção dos parâmetros L.D e LQ, ressaltam-se as inúmeras possibilidades de determinação dos mesmos, inclusive àquelas utilizando fórmulas prontas (RIBANI *et al.* 2004). No entanto, a maneira mais segura e confiável de determinar tais parâmetros se dá através da simples diluição e análise dos padrões experimentalmente verificados, dependendo o caso, na própria matriz real/simulada a ser analisada. Isso porque, as oscilações encontradas pelo sistema cromatográfico (oscilação do ruído da coluna, tempo de vida de filamentos de ionização, voltagem do detector, etc) são determinadas da mesma maneira com que se constrói a própria curva analítica, tornando os limites de quantificação e de detecção mais confiáveis, apesar de possivelmente maiores que aqueles calculados por fórmulas (SNYDER *et al.* 1997).

5.1.1.2 Eficiência de amostragem

Em geral, a determinação da eficiência de amostragem tem sido equivocadamente reportada nos trabalhos apenas pela determinação da eficiência da etapa de extração, desconsiderando a etapa de amostragem. Entretanto, PARRA *et al.* (2008), entre outros, evidenciam apenas a verificação da etapa de extração, pois, utilizam adição do analito, através de uma solução adicionada diretamente no sorvente, sem acompanhar a metodologia utilizada para a amostragem. Além disso, em

outros trabalhos também não se realizou o controle de qualidade da extração (KEYMEULEN *et al.* 2001).

Os resultados encontrados por HSIEH (2006), utilizando cartuchos ORBO-32, apresentam eficiência (> 93%) superior aos resultados encontrados nesse trabalho. Entretanto, a maneira como o estudo foi descrito dificulta na compreensão de como a etapa de amostragem dos analitos na matriz (nesse caso o ar) foi realizada, já que os procedimentos realizados não descrevem a volatilização dos analitos. Em adição, publicações recentes (como por exemplo, LIAUD *et al.* 2014) continuam avaliando a eficiência de amostragem apenas adicionando concentrações conhecidas dos analitos diretamente no cartucho.

Identificados como compostos com alta volatilidade e com propriedades muito similares (polaridade, solubilidade, entre outros), se verificou um distinto comportamento para o composto tolueno na determinação da eficiência de amostragem de BTEX (triplicata), conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 - Eficiência de amostragem (%) para BTEX na concentração de 5 ng μL^{-1} .

| Compostos | Eficiência de amostragem (%) |
|-----------------------|------------------------------|
| Benzeno | 82,2 ± 5,0 |
| Tolueno | 57,9 ± 0,3 |
| Etilbenzeno | 84,6 ± 13,2 |
| (<i>o-m</i>) Xileno | 77,7 ± 10,0 |
| <i>p</i> -Xileno | 70,7 ± 11,6 |

A verificação da eficiência de amostragem por ODABASI *et al.* (2005) demonstrou resultados em torno de (81-84%); resultados esses, similares aos resultados encontrados nesse trabalho, exceto para tolueno. ZHANG *et al.* (2012) ao utilizar cartuchos de Tenax-TA (80-100 mesh, 100 mg) sob fluxo de 350 mL min^{-1} (durante 60 min), obteve significativo aumento na eficiência de amostragem (81,5-96,5%); entretanto, ao avaliar apenas a etapa de extração obteve resultados entre 95,7 e 99,2%.

Uma consideração importante em relação à avaliação da eficiência de amostragem e/ou à quantificação das amostras é a diferença entre a calibração líquida (injeção de padrões em solução) e a leitura em fase gasosa (injeção de amostras em meio gasoso pela técnica de dessorção térmica). De acordo com DEMEESTERE *et al.* (2008), a

quantificação em fase gasosa de VOCs adicionados em tubos sorventes/amostradores, usando a resposta obtida com padrões líquidos, resulta em desvios sistemáticos de 40-80%. Dessa forma, nesses casos, os resultados da calibração podem estar subestimados. Por outro lado, segundo o autor, é comum o uso de soluções de padrões líquidas (metodologia mais empregada de utilização reportada na literatura), pois os padrões em fase gasosa possuem elevado custo de aquisição, devido ao seu sistema complexo de obtenção, particularmente nos casos de analitos reativos, polares ou menos voláteis, e em baixa concentração.

5.1.2 Otimização da metodologia de coleta e determinação analítica de PAHs

5.1.2.1 Parâmetros analíticos

A Tabela 21 apresenta a identificação dos compostos, os íons monitorados na quantificação e o tempo de retenção observado nos padrões de PAHs.

A linearidade foi determinada através do método matemático dos mínimos quadrados; o objetivo foi encontrar uma função de regressão que minimizasse a soma das distâncias entre a função ajustada e os pontos observados. Adotando-se um modelo linear (1ª ordem) entre os pontos obtidos, foram determinados os coeficientes de regressão angular e linear, bem como o coeficiente de correlação quadrático linear (r^2).

As curvas de leitura para cada analito apresentaram coeficiente de correlação quadrático maior que 0,99 (exceto para os compostos com t_r de 14,67; 15,37 e 24,40), indicando um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. O método apresentou linearidade para a faixa de trabalho utilizada e os resíduos da curva de calibração apresentaram distribuição aleatória. O método apresentou ampla faixa linear, porém, a faixa de trabalho selecionada foi a entre 0,5-10,0 ng μL^{-1} .

A quantificação das amostras foi realizada pelo método de padronização externa, com monitoramento de íons seletivos (modo *SIM*). A Tabela 22 apresenta os parâmetros de linearidade obtidos, juntamente com o desvio padrão relativo máximo percentual ($\text{RSD}_{\text{máx}} \%$).

O coeficiente de correlação linear atingiu as especificações de linearidade mínima definidas pelo INMETRO ($r > 0,90$), porém, para adequar às especificações definidas pela ANVISA ($r > 0,99$), os compostos com t_r (14,67, 15,37 e 27,40 min) necessitariam de reavaliação (RIBANI *et al.* 2004). A repetibilidade da curva de resposta foi $< 10\%$ (triplicata).

Tabela 21 - Identificação dos compostos presentes no padrão de PAHs.

| Compostos | Massa/carga (m/z) | Tempo de retenção (min) |
|------------------------------------|----------------------|----------------------------|
| Naftaleno | 128 | 9,39 |
| 2-fluorbifenila | 172 | 12,60 |
| Acenaftileno | 152 | 14,67 |
| Acenafteno | 154 | 15,37 |
| Fluoreno | 166 | 17,55 |
| Fenantreno | 178 | 21,83 |
| Antraceno | 178 | 22,07 |
| Fluoranteno | 202 | 27,40 |
| Pireno | 202 | 28,43 |
| <i>p</i> -terfenil-d ₁₄ | 244 | 29,27 |
| Benzo[a]antraceno | 228 | 34,35 |
| Criseno | 228 | 34,35 |
| Benzo[b]fluoranteno | 252 | 38,96 |
| Benzo[k]fluoranteno | 252 | 39,08 |
| Benzo[a]pireno | 252 | 40,27 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 276 | 45,58 |
| Dibenzo[a,h] antraceno | 278 | 45,79 |
| Benzo[g,h,i]perileno | 276 | 47,04 |

O limite de quantificação foi definido pela concentração de 0,5 ng μL^{-1} para os 16 compostos (primeiro ponto da curva analítica). O limite de detecção foi definido experimentalmente para todos os compostos como sendo de 10 vezes menor ao limite de quantificação. Pois, multiplicando-se o composto que possui maior *TEF* - Dibenzo[a,h]antraceno - pela concentração de 0,05 ng μL^{-1} , identifica-se um valor abaixo do limite estabelecido pelas normas vigentes.

Tabela 22 - Parâmetro de validação: linearidade da curva analítica dos 16 PAHs.

| Compostos (Tempo de retenção) | Equação da reta | Coefficiente de correlação quadrático (r^2) | RSD _{máx} (%) |
|----------------------------------|--------------------------|--|---------------------------|
| 9,39 | $y = 74461,5x - 36047,5$ | 0,9937 | 5,9 |
| 14,67 | $y = 34383,5x - 2155,5$ | 0,9848 | 7,9 |
| 15,37 | $y = 19877,6x - 12000,7$ | 0,9890 | 8,0 |
| 17,55 | $y = 20879,9x - 9705,2$ | 0,9957 | 6,1 |
| 21,83 | $y = 15702,6x - 1489,7$ | 0,9993 | 5,5 |
| 22,07 | $y = 15569,8x - 2020,8$ | 0,9990 | 3,2 |
| 27,40 | $y = 4078,8x + 2708,9$ | 0,9759 | 4,6 |
| 28,43 | $y = 4102,8x + 1485,6$ | 0,9918 | 4,5 |
| 34,35 | $y = 1212,4x + 540,5$ | 0,9932 | 3,7 |
| 34,35 | $y = 1219,5x + 577,3$ | 0,9945 | 4,6 |
| 38,96 | $y = 1395,3x + 1040,3$ | 0,9937 | 6,5 |
| 39,08 | $y = 1487,8x + 731,5$ | 0,9945 | 6,6 |
| 40,27 | $y = 1188,2x + 1060,3$ | 0,9938 | 5,6 |
| 45,58 | $y = 1066,3x + 2165,1$ | 0,9932 | 5,7 |
| 45,79 | $y = 966,4x + 1904,3$ | 0,9917 | 7,2 |
| 47,04 | $y = 1237,9x + 2205,0$ | 0,9944 | 7,5 |

Lin. = Linearidade; RSD_{máx} = desvio padrão relativo máximo.

Observando-se as condições de extração testadas inicialmente, tais como, parâmetros de extração, tempo de extração de 20 min e mistura de solventes hexano/acetona (50/50) para avaliar a eficiência de extração, obteve-se resultados descritos na Tabela 23.

Recuperações com baixa eficiência, utilizando diferentes sistemas de extração, podem ser mais comumente descritas para a determinação de PAHs em matrizes complexas, como por exemplo, em cinzas de carvão. Nesse caso, os componentes da matriz podem interagir e adsorver os analitos e com isso, ocorrer uma menor recuperação, nesse caso devido ao material carbonáceo, conforme SUN *et al.* (2006).

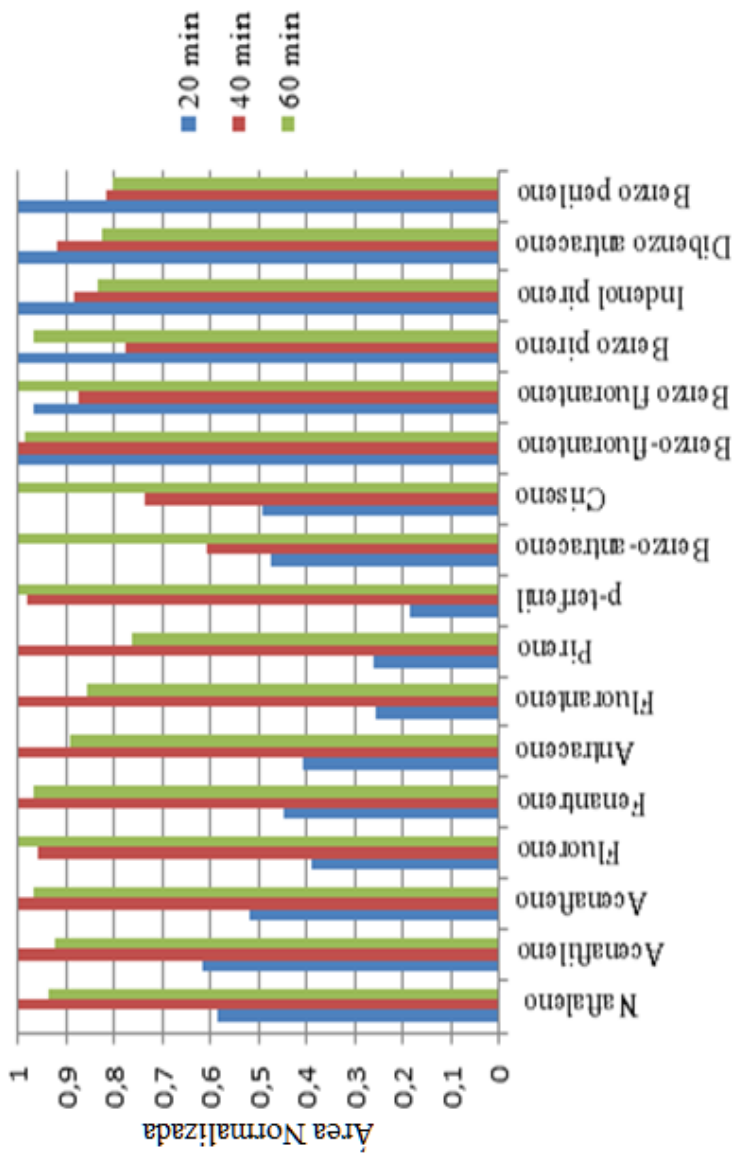
Devido aos resultados insatisfatórios encontrados inicialmente para o sorvente XAD-2, quando comparado com os trabalhos de LEE *et al.* (2006); RIBANI *et al.* (2004), alguns parâmetros foram otimizados, dentre eles: o tempo de extração (20, 40 e 60 min) e a proporção de solventes, alterada para hexano/acetona (80/20). Além disso, a técnica de extração utilizando Soxhlet possui elevado consumo de reagentes e prolongados ciclos de extração das amostras.

Tabela 23 - Avaliação da recuperação pela extração utilizando banho com ultrassom na concentração de 0,5 ng μL^{-1} .

| Compostos | Recuperação (%) |
|------------------------------|-----------------|
| Naftaleno | 33,97 |
| Acenaftileno | 19,93 |
| Acenafteno | 18,36 |
| Fluoreno | 9,01 |
| Fenantreno | 4,67 |
| Antraceno | 3,93 |
| Fluoranteno | 1,39 |
| Pireno | 1,46 |
| <i>p</i> -terfenil- d_{14} | 0,53 |
| Benzo[a]antraceno | 2,82 |
| Criseno | 2,53 |
| Benzo[b]fluoranteno | 7,56 |
| Benzo[k]fluoranteno | 6,95 |
| Benzo[a]pireno | 9,74 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 6,24 |
| Dibenzo[a,h] antraceno | 5,66 |
| Benzo[g,h,i]perileno | 5,99 |

Com a alteração da polaridade, devido à proporção dos solventes utilizados e o acréscimo no tempo de extração utilizado no banho com ultrassom, observou-se um aumento considerável (5–85%) na recuperação dos PAHs monitorados. Além da otimização das condições de extração dos PAHs estudados, o padrão de recuperação (*p*-terfenil- d_{14}) também foi avaliado simultaneamente, e o incremento da recuperação observado foi superior a 80%, quando comparado às condições iniciais (Figura 17).

Figura 17 - Otimização dos solventes e do tempo de extração por banho com ultrassom, na concentração de 0,5 ng μL^{-1} .



Outra importante observação foi em relação ao comportamento diferenciado que ocorreu com o aumento da massa molar e diminuição da volatilidade, pois a partir do composto criseno houve um acréscimo na recuperação para um menor tempo de extração, enquanto que DOMENÑO *et al.* (2006) observou efeito inverso, quando utilizou como solvente extrator hexano e sistema soxhlet.

A Tabela 24 apresenta o percentual de recuperação obtido utilizando duas metodologias de extração de PAHs, Ultrassom e Soxhlet (16 h). Os compostos 2-flúor-bifenila e *p*-terfenila- d_{14} utilizados apresentaram comportamento similar aos dos compostos analisados, justificando o seu uso como padrão de recuperação. Além disso, os PAHs obtiveram um percentual de extração muito similar ao longo da sua série, variando principalmente entre 80 - 92%. Quando a série possui um extenso número de compostos é comum a utilização de dois padrões de recuperação.

Com o perfil de recuperação foi possível identificar que o 2-flúor-bifenila possui características muito similares àquelas dos compostos de menor massa molar e/ou menor interação com a coluna, devido ao tempo de retenção permanecer no início da corrida cromatográfica. Ainda foi possível observar que o *p*-terfenil- d_{14} apresentou um comportamento similar aos dos compostos com menor volatilidade ou maior afinidade pela coluna utilizada. Vale ressaltar que a utilização de dois padrões de recuperação se justifica pela diferença que existe de volatilização e interação com a coluna ao longo da série dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, conforme apresentado na Tabela 24.

A metodologia por banho com ultrassom apresentou melhores resultados, pois em geral a recuperação permaneceu em cerca de 80-90%, enquanto a metodologia descrita por Soxhlet apresentou resultados entre 40-70% de recuperação. ORECCHIO (2010) obteve eficiência de recuperação de extração de 77-105% (Soxhlet), 45-69% (ultrassom, *n*-pentano:diclorometano, 1:1) e 48-71% (ultrassom, diclorometano); enquanto que LEE *et al.* (2006) obteve 81-96% (ultrassom, diclorometano) e DOMENÑO *et al.* (2006) obteve 65-89% (soxhlet, 6 h, diclorometano) de recuperação.

Tabela 24 – Determinação da eficiência da metodologia de extração na concentração de 10 ng μL^{-1} .

| Compostos | Soxhlet (%) | Ultrassom (%) |
|--|-------------|---------------|
| Naftaleno | 78,4 | 89,6 |
| 2-flúor-bifenila (recuperação) | * | 92,4 |
| Acenaftileno | 45,8 | 90,8 |
| Acenafteno | 57,2 | 92,2 |
| Fluoreno | 39,6 | 92,8 |
| Fenantreno | 29,7 | 84,8 |
| Antraceno | 33,2 | 84,1 |
| Fluoranteno | 42,9 | 82,6 |
| Pireno | 59,3 | 81,5 |
| <i>p</i> -terfenil- d_{14} (recuperação) | 65,7 | 76,0 |
| Benzo[a]antraceno | 68,7 | 86,7 |
| Criseno | 62,9 | 87,5 |
| Benzo[b]fluoranteno | 52,4 | 81,8 |
| Benzo[k]fluoranteno | 64,0 | 78,7 |
| Benzo[a]pireno | 71,3 | 80,4 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 70,1 | 80,3 |
| Dibenzo[a,h] antraceno | 66,9 | 87,4 |
| Benzo[g,h,i]perileno | 65,4 | 78,4 |

* Atraso no recebimento.

Além disso, a extração por Soxhlet apresenta uma série de desvantagens, dentre elas: o gasto de energia para refluxar os solventes extratores, a utilização de grandes quantidades de solventes e ciclos de extração superiores a 6-8 h. Em geral, extrações que utilizam banho com ultrassom apresentaram menores variações entre as replicatas, devido à menor complexidade de extração e ao menor número de variáveis envolvidas para a realização da extração.

5.1.2.2 Eficiência da amostragem

Os resultados preliminares revelaram dificuldades ao utilizar o procedimento de volatilização dos compostos semi-voláteis para avaliar a eficiência de amostragem, frente ao procedimento de volatilização dos BTEX. Uma diferença significativa observada é que na mesma série de compostos (PAHs), o ponto de ebulição varia consideravelmente, 218-545 °C, tornando o processo de amostragem dificultoso e não homogêneo. Dessa forma, simular o processo de amostragem fielmente à amostragem realizada, permanece sendo um desafio, pois a formação de PAHs ocorre durante a etapa de diminuição da temperatura do efluente gasoso e ao longo do caminho de saída pela chaminé.

Tabela 25 – Eficiência de amostragem (%) de 16 PAHs na concentração de 20 ng μL^{-1} .

| Compostos | Eficiência de amostragem* (%) |
|------------------------|-------------------------------|
| Naftaleno | 135,9 |
| Acenaftileno | 82,7 |
| Acenafteno | 85,3 |
| Fluoreno | 97,9 |
| Fenantreno | 101,2 |
| Antraceno | 98,3 |
| Fluoranteno | 90,1 |
| Pireno | 85,5 |
| Benzo[a]antraceno | 98,4 |
| Criseno | 81,7 |
| Benzo[b]fluoranteno | 105,2 |
| Benzo[k]fluoranteno | 96,8 |
| Benzo[a]pireno | 101,0 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 114,9 |
| Dibenzo[a,h] antraceno | 113,4 |
| Benzo[g,h,i]perileno | 106,9 |

* - adição dos analitos diretamente no cartucho.

A Tabela 25 apresenta os resultados da eficiência de amostragem de PAHs realizado com a adição dos padrões (20 ng μL^{-1}). Valores entre

81-115% são considerados satisfatórios para a eficiência de amostragem, pois valores na ordem de 76-115% são comumente relatados na literatura por CHEN *et al.* (2008); GALLEGO *et al.* (2008), para os 16 PAHs analisados. Além disso, o procedimento de verificação da eficiência de amostragem realizado nesse trabalho, é ligeiramente superior ao procedimento realizado por CONDE *et al.* (2004), conforme comparativo na Tabela 15 e Tabela 25.

Os resultados obtidos na Tabela 25 foram concordantes com os determinados por CONDE *et al.* (2004). Os procedimentos experimentais utilizados foram muito similares. CONDE *et al.* (2004) adicionaram 400 μL ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) diretamente no filtro e posteriormente colocou em um ambiente fechado e protegido da luz (por 5 min); após, realizou o procedimento de amostragem e encontrou valores que estão discriminados na Tabela 6. Diferentemente, no procedimento realizado nesse estudo houve a adição de 400 μL ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$), seguido do procedimento de amostragem e posteriormente extração.

5.2 Teste de combustão dos lodos de esgoto sanitário LKAN, LCAE e LSC

5.2.1 Análises elementar, imediata e termogravimétrica

Com o objetivo de caracterizar as propriedades físico-químicas mais importantes das biomassas, foram realizadas as quantificações de algumas propriedades consideradas fundamentais, tendo em vista o seu potencial energético como combustível.

Os resultados das propriedades físico-químicas das biomassas estão descritas na Tabela 26.

Os teores medidos de hidrogênio para lodos de esgoto sanitário LKAN, LCAE e LSC foram concordantes com outras biomassas, como por exemplo: em turfa (5%) MILES (1984) e em fibra de coco (4%) LIBRENTI (2010).

Comumente os teores de oxigênio são elevados para a maioria das biomassas, variando entre 20 – 40% na composição. Nas amostras LKAN e LCAE o conteúdo de oxigênio foi superior a 17%, enquanto para a amostra LSC foi de 10,3%. Geralmente, os compostos presentes na matéria volátil, representam a principal fonte de oxigênio da biomassa. Para as amostras estudadas, o conteúdo de oxigênio na amostra LSC, é aproximadamente 50% menor que a encontrada na amostra LCAE.

Tabela 26 - Propriedade das biomassas analisadas: análise imediata, análise elementar e poder calorífico.

| Biomassas | LSC | Serragem de madeira ¹ | Literatura |
|--|--------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Análise Imediata | | | |
| Cinzas (% b.s) | 58,10 | 0,43 | 0,17 ³ |
| Matéria Volátil (% b.s) | 39,73 | 79,78 | 74,1 – 89,9 ⁴ |
| Carbono fixo (% b.s) | 2,17 | 20,22 | 9,6 – 24,3 ⁵ |
| Umidade (%) | 6,52 | 19,97 | n.r |
| Análise Elementar (% b.s) | | | |
| C | 21,78 | 55,30 | 48,06 ² |
| H | 3,30 | 7,14 | 6,03 ² |
| N | 3,75 | 0,21 | 0,7 ² |
| O | 10,34 ⁶ | 37,30 | 45,21 ² |
| Cl | 0,13 | 0,04 | n.r |
| S | 2,6 | <0,01 | n.r |
| Poder Calorífico (MJ kg⁻¹) | | | |
| PCS | 8,88 | 17,75 | n.r |
| PCI | 8,42 | 16,54 | 16,75 – 20,10 ⁵ |

1 – VIRMOND (2011); 2 – Resíduo de madeira, SEYE (2003); 3 – Eucalipto, TRUGILHO (2003);
 4 – Madeira e casca, BRITO (1978); 5 – Resíduo de madeira, BRITO (1993); 6 - obtido por diferença.
 n.r - não reportado.

O elemento nitrogênio presente nos lodos de esgoto sanitário estudados, possui um percentual 40 vezes superior ao encontrado em serragem de madeira. Esse elevado percentual se deve aos processos biológicos de degradação da matéria orgânica, e também, devido à influência do polímero de adensamento do lodo, que é composto por um co-polímero de acrilamida (JENKINS, 1980; CHANNIWALA, 2001).

Nos lodos de esgotos sanitários estudados o poder calorífico superior é muito próximo de outras biomassas já utilizadas. As principais diferenças devem-se basicamente ao teor de carbono fixo, matéria volátil e cinzas. O teor de cinzas no lodo LSC é aproximadamente o dobro que o lodo LCAE.

O lodo de esgoto LCAE, demonstrado na Tabela 6, apresentou teor de carbono muito similar ao de outras biomassas como, por exemplo: talo de algodão (JENKINS, 1985), casca de arroz (MAHESHWARI, 1975), entre outros. Em geral, as biomassas originadas da madeira (madeira seca - CHANNIWALA, 2001; glóbulos de madeira de eucalipto - JENKINS, 1980; madeira de cedro - TILLMAN, 1978) possuem em média 50% de C na sua composição.

A quantidade de cinzas restante da queima da biomassa é resultado da composição inicial da biomassa, pois os compostos inorgânicos ficam concentrados ao final da conversão termoquímica. Baixos valores de cinzas geralmente são desejados, entretanto, é recomendado uma quantidade mínima de cinzas de 5% para que a grade de superaquecimento fique protegida MYANMAR, (2013).

Pequenas quantidades de enxofre presente na biomassa, geralmente diminuem o percentual de SO_x formado. Entretanto, menores quantidades de nitrogênio podem aumentar as emissões de NO_x , diminuir ou manter a mesma emissão, dependendo do combustível, das condições de queima e da operação utilizada (KHAN *et al.* 2009).

5.2.2 Extração orgânica dos lodos brutos

A composição orgânica de lodos de esgoto sanitário depende das diferentes cargas recebidas ao longo da rede de coleta. Segundo TUROVSKIY e MATHAI (2006), os principais constituintes presentes no lodo de esgoto são proteínas, gorduras (sabão, óleo, graxa), uréia, celulose, sílica entre outros. As proteínas contêm aproximadamente 16% de nitrogênio, e juntamente com a ureia, são a maior fonte de nitrogênio das águas residuais, segundo MCGHEE (1991), citado por WERTHER e OGADA (1999).

A análise dos extratos orgânicos do lodo LSC é apresentada na Tabela 27; nessa análise, os compostos 2-flúorbifenila e o *p*-terfenil-d₁₄ identificados, foram usados como padrões de recuperação.

Através da biblioteca do espectrômetro de massas é possível qualitativamente, obter um indicativo (por similaridade de espectro de massas), dos compostos presentes nos lodos; dentre eles, vale ressaltar o enxofre identificado na forma ortorrômbica (S₈).

Tabela 27 - Extratos orgânicos da amostra LSC - análise qualitativa.

| Tempo de Retenção | Substância | Similaridade (%) |
|-------------------|---|------------------|
| 13,62 | 1-Etil-2-metilbenzeno | 94 |
| 13,94 | 1,2,4-Trimetilbenzeno | 96 |
| 15,57 | 1,4-Diclorobenzeno | 78 |
| 31,07 | Ácido Dodecanóico | 90 |
| 35,70 | Ácido Tetradecanóico | 94 |
| 37,06 | Ácido Pentadecanóico | 90 |
| 37,94 | Diisobutil ftalato | 88 |
| 39,93 | Ácido n-hexadecanóico | 94 |
| 42,37 | Enxofre ortorrômbico | 90 |
| 44,43 | <i>p</i> -Terfenil-d ₁₄ ¹ | 93 |
| 49,97 | Di-n-octil ftalato | 79 |

Substâncias orgânicas de cadeia longa e seus respectivos ésteres metílicos e etílicos são originários de excretas humanas, alimentos industrializados e de óleos comestíveis.

Entre os lodos estudados, LCAN e LCAE apresentaram compostos fluorados e bromados, que podem ser indicativos da presença de resíduos não apenas domésticos, conforme é apresentado na Tabela 7.

A presença de substâncias contendo anéis benzênicos atenta para a possibilidade de emissões de BTEX e, em outra instância, o favorecimento de rearranjos intermoleculares que podem ocorrer durante a combustão originando espécies polinucleares com maior toxicidade, como por exemplo, as dioxinas e furanos, conforme apresentadas na Figura 10 (ALTWICKER, 1996; LAVRIC, 2004).

Os resultados das análises qualitativas (Tabela 7 e Tabela 27) evidenciam que a gordura (na forma de ácidos graxos livres) está presente nos lodos LCAN, LCAE e LSC. Uma possibilidade de uso do lodo de esgoto, antes da incineração, seria empregá-lo na produção de

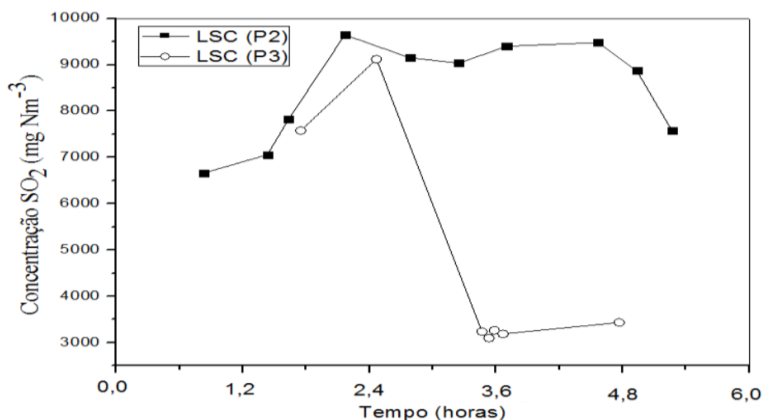
biodiesel, através da extração do conteúdo lipídico (OLKIEWICZ *et al.* 2014).

5.2.3 Emissões

As Figuras 7 e 18 comparam as emissões de SO₂ antes do lavador de gases (P2) e após o lavador de gases (P3) e durante o período de combustão das amostras LCAE, LCAE e LSC. Observa-se que para todas as emissões, houve uma redução na concentração emitida de SO₂ para o meio ambiente.

Entretanto, as curvas demonstram que a quantidade de SO₂ foi reduzida na etapa de lavagem dos gases, porém não o suficiente para que houvesse adequação de liberação de níveis máximos de emissão permitidos pelas legislações (Tabela 28), assim como observado para a biomassa LCAE (Tabela 11). Os principais motivos para as oscilações das emissões de SO₂ são atribuíveis às diferenças na composição dos lodos de esgoto, ao conteúdo de enxofre e à ausência de controle padronizado para a reposição de cal no lavador de gases.

Figura 18 – Determinação das emissões de SO₂ (mg Nm⁻³), nos pontos P2 e P3, com O_{2ref} = 7% - Efeito do lavador de gases nas emissões do lodo de esgoto sanitário LSC.



Em adição, as Tabelas Tabela 11 e Tabela 28 apresentam as médias das concentrações dos gases de combustão medidas durante o teste de combustão das amostras LCAE, LCAE e LSC. As mesmas

foram corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$ para fins de comparação com os limites de emissões.

Durante os testes de combustão dos lodos de esgoto sanitários LKAN, LCAE e LSC, houve a reposição de $CaCO_3$ no sistema utilizado para tal finalidade, porém, o ajuste em relação à emissão momentânea não foi realizado, o que pode ter resultado em menor eficiência na redução de SO_2 emitido.

Tabela 28 – Emissões médias medidas no teste de combustão da amostra LSC no ponto P3, comparada aos limites estabelecidos pelas legislações.

| | CO [$mg\ Nm^{-3}$] | CO_2 [%] | $C_xH_y^1$ [ppm] | NO_x [$mg\ Nm^{-3}$] | SO_2 [$mg\ Nm^{-3}$] |
|-------------------|---------------------------|---------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| LSC | 1,01 | 10,4 | < L.Q | 1.943,2 | 4.707,9 |
| CONAMA 316/02 | 125,0 | n.e. | < L.Q | 560,0 | 280,0 |
| SEMA | 1.400,0 | n.e. | < L.Q | 700,0 | n.e. |
| 17.BlmSchV (24 h) | 70,0 | n.e. | < L.Q | 280,0 | 70,0 |
| Danish EPA | n.e. ² | n.e. | < L.Q | 560,0 | 560,0 |
| U. S. EPA | 196,0 | n.e. | < L.Q | 796,0 | 57,0 |

¹ L.Q = 1% (v/v); ² Limite não estabelecido. (CONAMA, 2002; SEMA, 2002; 17.BlmSchV; Danish EPA, 2002; U.S. EPA. FEDERAL REGISTER 2013).

Elevadas emissões de SO_2 eram previstas, conforme os resultados prévios das caracterizações das biomassas (Tabela 6 e Tabela 26), as quais indicaram uma concentração de enxofre maior que 1,2% (b.s), assim como, futuros problemas causados no sistema de combustão devido as emissões de SO_x (OBERNBERGER e THEK, 2004).

Além da adição não controlada de $CaCO_3$, o atual sistema de lavador de gases necessita de investimentos para torná-lo mais eficiente. Com isso, efetivamente atenderia os limites estabelecidos pelas legislações e, portanto, estaria apto a passar pela etapa de certificação do processo de incineração do lodo de esgoto, para as emissões de SO_2 .

Alternativamente ao sistema de combustão direta de biomassa, a utilização da co-combustão do lodo de esgoto com outro combustível pode ser utilizada no processo de conversão energética. Um dos principais co-combustíveis utilizados é o carvão, o qual possui um conteúdo de cinzas, enxofre e nitrogênio consideravelmente menor do que em algumas biomassas, e conseqüentemente uma menor emissão de metais tóxicos, SO_2 e NO_x quando da sua queima (MAGDZIARZ, 2013; WILS, *et al.* 2012; WERTHER, 1999).

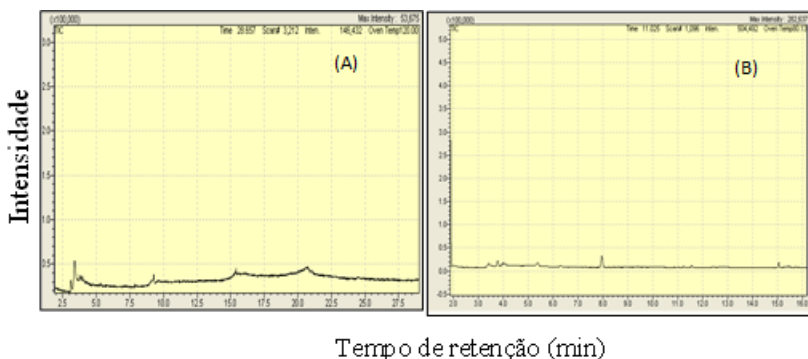
5.2.4 Emissões de BTEX e PAHs

Após o procedimento de otimização da metodologia de coleta e determinação analítica de BTEX e PAHs, foram estudadas três biomassas provenientes de processos e locais diferentes. O equipamento de conversão térmica de biomassa utilizado foi o combustor ciclônico e novamente os gases CO, CO₂, SO₂ e NO_x foram verificados nas emissões. As variáveis de queima foram otimizadas com o objetivo de minimizar a formação de BTEX e PAHs.

5.2.4.1 Emissões de BTEX

Com a finalidade de verificar e assegurar a qualidade dos resultados obtidos, foi realizado um branco sob as mesmas condições de amostragem, armazenamento e análise das amostras. Para a amostragem do branco foi realizada a coleta do ar no local de amostragem, momentos antes de iniciar a amostragem dos gases no p3 das amostras. A Figura 19 mostra os cromatogramas de íons totais das análises dos brancos das amostras LCAN, LCAE e LSC.

Figura 19 - Cromatograma de íons totais das análises dos brancos de campo/viagem das amostras das coletas: (A) LCAN e LCAE, (B) LSC.

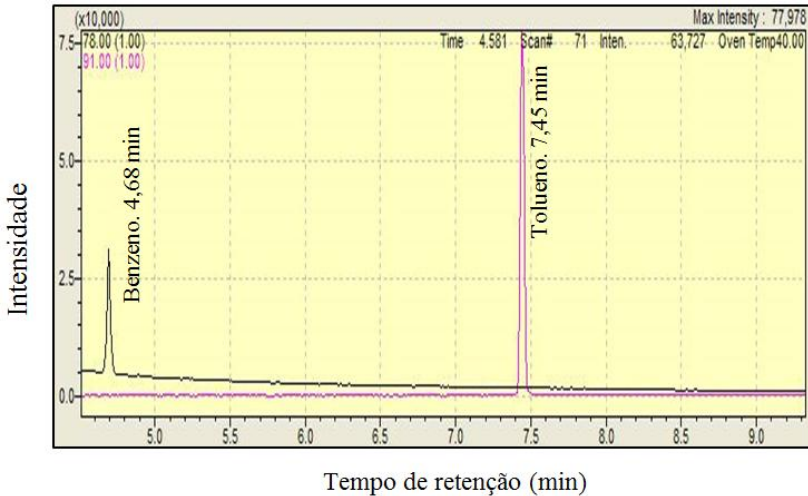


O resultado obtido do cromatograma pode ser interpretado como um conjunto de parâmetros assegurados, entre eles, a limpeza prévia dos cartuchos, as condições do equipamento cromatográfico (injetor, estabilidade da coluna, nível de ruído, entre outros), sistema de coleta da amostra para o cartucho e do ambiente de coleta próximo ao combustor.

A Figura 20 mostra o cromatograma dos íons monitorados no modo *SIM* até 10 min da amostra LCAE, sendo os compostos determinados os seguintes: benzeno (4,70 min; 78 m/z) e tolueno (7,45 min; 91 m/z).

No arranjo utilizado na amostragem, os resultados indicam que o primeiro cartucho foi responsável pela sorção da maior quantidade dos compostos, enquanto que o segundo cartucho reteve apenas a quantidade não absorvida no primeiro. Portanto, é indispensável o uso do segundo cartucho em linha, devido à coleta ser exaustiva, ou seja, todo o material presente na emissão deve ser coletado durante o tempo de coleta, sem haver perdas na amostragem realizada.

Figura 20 - Cromatograma de íons da determinação analítica de BTEX dos gases de combustão da biomassa LCAE.



A Tabela 29 apresenta os resultados das determinações de BTEX, nas emissões da incineração dos lodos de esgoto sanitário LCAE e LSC.

Entre as amostras de lodo de esgoto sanitário, apenas LCAE apresenta resultado com TOC abaixo do limite de emissão e dentre as principais diferenças observadas entre elas, destacam-se a fonte e a formação da biomassa. A identificação segura das condições favoráveis a formação de BTEX durante os processos de incineração, ainda não são claras o suficiente para posicionar ações capazes de reduzir a sua formação imediata, devido a complexidade desse processo.

Visando a continuidade do projeto de certificação do combustor ciclônico, a incineração da biomassa LCAE apresentou um controle satisfatório nas condições de queima e nos ajustes do combustor, para o parâmetro TOC. Entretanto, para a conclusão dessa etapa inicial, foi necessário o teste complementar (PAHs) para verificar as emissões formadas. A formação de BTEX é um dos principais parâmetros de avaliação da eficiência de degradação de compostos tóxicos formados. Pois, a permanência de compostos cíclicos aromáticos indica possíveis rearranjos para a formação de policíclicos aromáticos (PAHs), que juntamente com o cloro/cloreto formam as dioxinas e furanos.

Tabela 29 - Concentração de carbono orgânico total nas emissões da conversão térmica dos lodos de esgoto sanitário, considerando um período de 24 h.

| Compostos | LCAE | LCAE | LSC (1º dia) | LSC (2º dia) |
|------------------------------------|-------|-------|-----------------|-----------------|
| Benzeno (mg Nm ⁻³) | < L.Q | 15,0 | 5,0 | 5,4 |
| Tolueno (mg Nm ⁻³) | < L.Q | 76,8 | 372,8 | 403,6 |
| Etilbenzeno (mg Nm ⁻³) | < L.Q | < L.Q | < L.Q | < L.Q |
| Xilenos (mg Nm ⁻³) | < L.Q | < L.Q | < L.Q | < L.Q |
| ΣTOC ^a | < L.Q | 91,8 | 377,8 | 409,0 |

^a mg Nm⁻³. Limite 17.BImSchV (24 h) 14 mg Nm⁻³. O_{2ref} = 7%.

Para LCAE e LSC os valores determinados foram superiores ao limite estabelecido pela 17.BImSchV (24 h) que é de 14,00 mg Nm⁻³. Possivelmente esses resultados podem ser explicados pelos problemas na condição de queima durante os testes, levando em consideração que durante a amostragem, a rosca que eliminava as cinzas, por vezes permaneceu obstruída devido à sinterização. Portanto, é necessário ainda otimizar as variáveis operacionais e/ou melhorar o combustor (por exemplo, adicionar um sistema de pós-combustão dos gases da primeira câmara), para então, limitar as emissões de TOC, em valores abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações.

Ressalta-se que concentrações elevadas encontradas, como por exemplo, LSC (2º dia, 403,6 mg Nm⁻³ em 24 h), corresponde a 7,47 mg Nm⁻³ (considerando apenas o volume total amostrado) diretamente emitido da fonte, enquanto estudos realizados por GAUTAM *et al.* (1998) mostram que a concentração máxima de benzeno encontrada é cerca de 7,08 mg m⁻³ na cidade de Calcutta, considerando que a medida realizada é em ambiente totalmente dinâmico e com interferências do ambiente, pode-se considerar um fator de diluição em relação à fonte

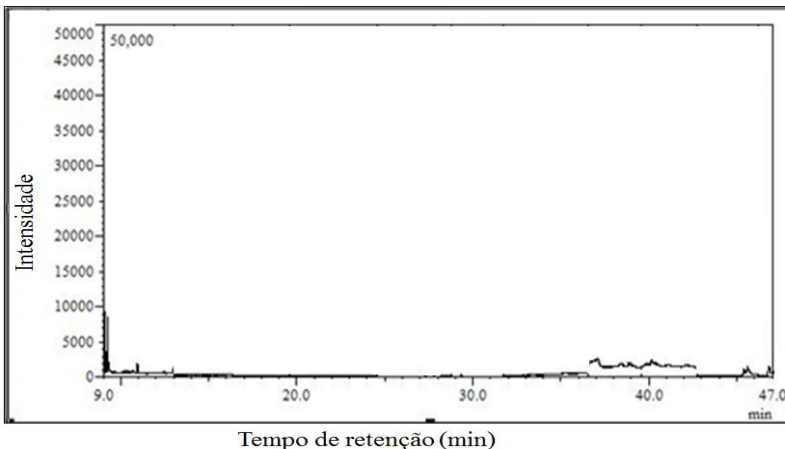
emissora. Ou seja, os valores encontrados em cidades muito poluídas mesmo considerando a diluição da atmosfera foram similares a uma fonte emissora sem diluição atmosférica.

Em adição, sobre a conversão realizada acima, é a quantidade realmente amostrada nos cartuchos durante o curto período de tempo de coleta, na situação momentânea do combustor. Vale ressaltar, que enquanto novos ajustes/configurações eram realizados, pode haver variações na concentração dos compostos, até o estabelecimento de um novo estado estacionário, que pode interferir na interpretação da concentração encontrada nas emissões do combustor, pois o cálculo é convertido para a base 24 h de emissão.

5.2.4.2 Emissões de PAHs

A Figura 21 mostra o cromatograma de íons dos PAHs monitorados. O cromatograma não apresenta interferentes nos tempos de retenção dos compostos analisados (Tabela 21). Além disso, os brancos foram realizados sob as mesmas condições de amostragem, armazenamento e análise das amostras, coletando o ar próximo do local da coleta, momentos antes de iniciar a amostragem dos gases do combustor. O branco da análise é um indicativo da qualidade do ar próximo ao combustor, pois, havendo a formação e emissão de PAHs, o ar coletado naquele ambiente poderia ser identificado e determinado.

Figura 21 - Cromatograma dos íons monitorados das análises de PAHs, referente ao branco das amostragens das amostras LCAE, LCAE e LSC.



Com o monitoramento da eficiência de recuperação nas amostras estudadas, através da adição dos padrões de recuperação (2-flúorbifenila e *p*-terfenil-d₁₄) nas amostras, conforme a Tabela 30, nota-se que a recuperação foi satisfatória (> 80%) na amostra LSC para o 2-flúorbifenila e nas amostras LCAN e LCAE com o padrão *p*-terfenil-d₁₄. Para a amostra LCAN, a elevada recuperação do padrão *p*-terfenil-d₁₄ (137,6%) poderia ser identificada por coeluição de outro composto com a mesma massa/carga (m/z) utilizada para a quantificação. Entretanto, durante todo o trabalho não foi identificado coeluição ou a presença de íons não característicos do composto *p*-terfenil-d₁₄ no espectro de massas, do respectivo tempo de retenção. LAZAROV *et al.* (2013) atribuiu a elevada recuperação do benzo(b)fluoranteno (146%) devido à sua presença no SRM.

Comparativamente aos resultados encontrados na Tabela 30, a recuperação observada em diversos trabalhos contemplam as faixas de 100 ± 15% (CHEN *et al.* 2008); 76-99% (GALLEGO *et al.* 2008).

Vale ressaltar, que a amostragem, extração e a determinação analítica foram realizadas em momentos distintos para as amostras. Havendo um intervalo de 3-4 meses entre LCAN/LCAE e a LSC. Entretanto, os mesmos procedimentos foram realizados para ambas amostras.

Recentemente descritas, novas metodologias de extração de PAHs mostram-se promissoras quanto ao seu uso. LAZAROV *et al.* (2013), utilizando a técnica de dessorção térmica (TD) acoplada ao GC-MS, obtiveram eficiência de recuperação de 80-97% com vantagens similares àquelas contempladas na determinação de BTEX, anteriormente utilizada.

Tabela 30 - Percentual de recuperação dos padrões de recuperação 2-flúorbifenila e *p*-terfenil-d₁₄ nas amostras LCAN, LCAE e LSC.

| Biomassa | Identificação dos cartuchos | 2-flúor-bifenila (%) | <i>p</i> -terfenil-d ₁₄ (%) |
|----------|--|----------------------|--|
| LCAN | 2544904660-2544904654 + F ¹ | 26,2 | 137,6 |
| LCAE | 2544904661-2544904658 + F | 28,0 | 98,6 |
| LSC | 2544904656-2544904655 + F | 80,4 | 58,9 |
| LSC | 2544904657-2544904652 + F | 95,1 | 70,4 |

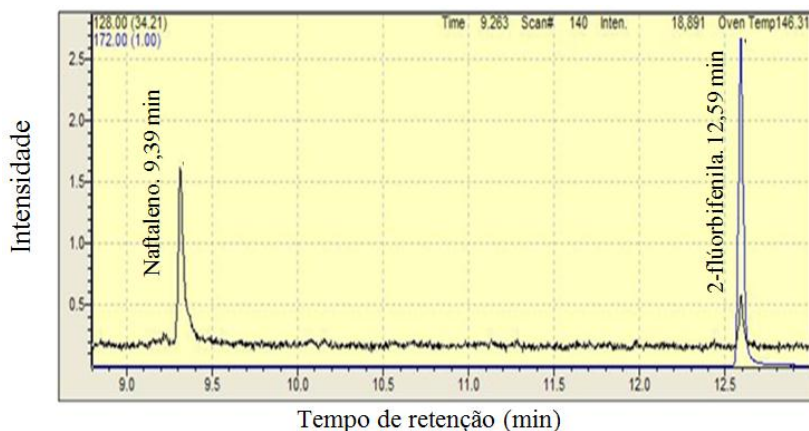
¹ – Filtro de fibra de vidro.

A Figura 22 mostra o cromatograma do grupo de íons monitorados no modo *SIM* até 13 min, da amostra LCAE; os compostos determinados foram: Naftaleno (9,35 min; 128 m/z) e 2-fluórbifenila (12,6 min; 172 m/z).

Com os dados de referência da curva analítica e com as áreas obtidas das amostras, a concentração de cada composto foi quantificada. Após a quantificação e conversão, através do fator de toxicidade equivalente (TEF, Tabela 12), os resultados das determinações analíticas de PAHs foram compilados na Tabela 31.

Na determinação analítica de PAHs os valores analisados ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela Danish EPA, que limita as emissões em no máximo 0,005 mg BaP Nm⁻³. De acordo com dados da literatura, estima-se que uma dose potencialmente carcinogênica de inalação de PAHs está na faixa entre $3,73 \times 10^{-5}$ mg dia⁻¹ e 0,003 mg dia⁻¹, que é aproximadamente 20 vezes menor do que o calculado para a dose em alimentos e 25 vezes maior do que a dose potencial estabelecida para a água potável (MENZIE, 1992).

Figura 22 - Cromatograma dos íons 128 m/z e 172 m/z monitorados até 13 min do lodo LCAE.



Em relação ao processo de incineração dos lodos de esgoto sanitário estudados, os resultados apresentados na Tabela 31, indicam uma eficiência satisfatória no processo de formação e/ou oxidação de compostos policíclicos aromáticos nas emissões gasosas dos PAHs. Pois, para as amostras LCAE e LSC o somatório das concentrações de PAHs, para cada amostra, considerando o fator de

toxicidade equivalente (TEF), ficou abaixo dos limites estabelecidos pelas normas internacionais.

Tabela 31 - Resultados das determinações analíticas de PAHs nas emissões dos lodos de esgoto LCAN, LCAE e LSC.

| Compostos | LCAN ($\mu\text{g Nm}^{-3}$) | LCAE ($\mu\text{g Nm}^{-3}$) | LSC ($\mu\text{g Nm}^{-3}$) |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Naftaleno | 0,84 | 0,91 | n.d |
| Acenaftileno | n.d | n.d | n.d |
| Acenafteno | n.d | n.d | n.d |
| Fluoreno | n.d | n.d | n.d |
| Fenantreno | 0,87 | 0,94 | n.d |
| Antraceno | n.d | n.d | n.d |
| Fluoranteno | n.d | 0,80 | n.d |
| Pireno ^a | n.d | 1,09 | n.d |
| Criseno | n.d | n.d | n.d |
| $\Sigma\text{PAHs}_{\text{BPM}}^{\text{b}}$ | 1,71 | 3,73 | n.d |
| Benzo[a]antraceno ^a | n.d | n.d | n.d |
| Benzo[b]fluoranteno ^a | n.d | n.d | n.d |
| Benzo[k]fluoranteno ^a | n.d | n.d | n.d |
| Benzo[a]pireno ^{a,c} | n.d | n.d | n.d |
| Dibenzo[a,h]antraceno ^{a,c} | n.d | n.d | n.d |
| Benzo[g,h,i]perileno | n.d | n.d | n.d |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno ^a | n.d | n.d | n.d |
| $\Sigma\text{PAHs}_{\text{APM}}^{\text{d}}$ | n.d | n.d | n.d |
| ΣPAHs | 1,71 | 3,73 | n.d |
| $\Sigma\text{TEF}_{\text{PAHs}}^{\text{f}}$ | $2,7 \times 10^{-3}$ | $3,7 \times 10^{-3}$ | n.d |
| Danish EPA ^f | 5,0 | 5,0 | 5,0 |

^a Isômeros carcinogênicos; ^b PAHs de baixo peso molecular. ^c Isômeros de PAHs com TEF comparável a mais tóxica PCDDs/PCDFs ^d PAHs de alto peso molecular; ^f Valor corrigido para $O_{2\text{ref}} = 7\%$, $\mu\text{g Nm}^{-3}$. Foram expressos apenas os resultados da biomassa LSC, referente ao primeiro dia de teste, pois referente ao segundo dia coleta, não houve detecção de nenhum composto com concentração acima do L.D.

Considerando as emissões de PAHs, abaixo dos limites estabelecidos pelas normas oficiais, não é possível afirmar que a formação de dioxinas e furanos possam ficar abaixo de seus limites estabelecidos.

As emissões de BTEX e PAHs, abaixo dos limites estabelecidos, ainda permanecem sendo um forte indicativo que o processo está muito próximo de sua operação e controle desejados, pois para afirmar que o processo está concluído, somente após a determinação de todos os compostos indicados pelas agências regulatórias.

Em adição, considerar uma nova alteração no projeto do combustor e/ou alteração nas variáveis do processo implica em tratar o próximo teste de queima, como sendo um novo teste. Haja vista, a complexidade dos efeitos gerados, pela alteração de uma única variável do processo. Pois, a alteração em apenas uma variável torna os resultados das análises totalmente imprevisíveis, principalmente quanto à formação de BTEX e PAHs. Além disso, alternativas empregadas que alterem a composição da biomassa utilizada, como por exemplo, a co-combustão com carvão, também necessitam da realização de um novo teste de queima para a determinação desses compostos.

5.3 Correlações entre as emissões das biomassas LCAE, LCAE e LSC

Com os resultados obtidos da combustão das amostras de lodos de esgoto sanitário LCAE, LCAE e LSC, realizou-se um estudo das possíveis correlações existentes entre as emissões de CO, NO_x e SO₂, em relação ao conteúdo de N e S presente nos lodos, assim como, a correlação entre TOC e CO.

Conforme KHAN *et al.* (2009), o conteúdo da matéria volátil influencia na formação de NO_x. Geralmente, para um mesmo queimador, com uma biomassa com conteúdo homogêneo de nitrogênio; uma maior quantidade de matéria volátil, diminui a formação de NO_x. Comparando a relação entre as biomassas LCAE/LCAE com LCAE/LSC, quando o conteúdo de N é similar e o percentual de matéria volátil é superior, o teor de NO_x foi reduzido à 50%, conforme apresentado na Tabela 32. Em adição, ocorre uma redução na formação de NO_x, quando o conteúdo de N e de matéria volátil aumentam, conforme a relação entre LCAE/LCAE com LCAE/LSC.

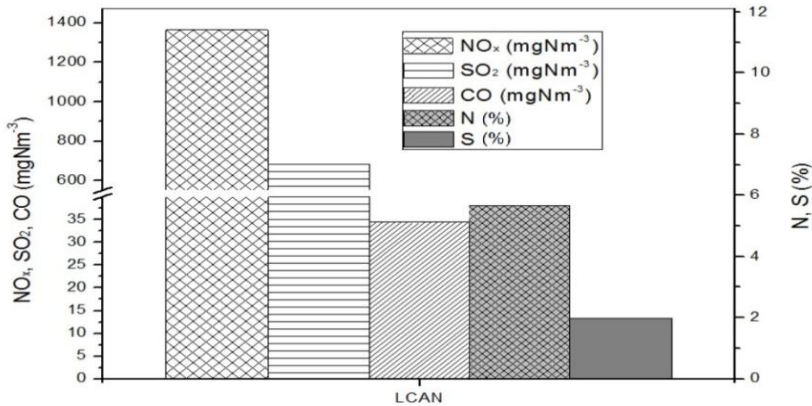
Tabela 32 - Relação entre os lodos de esgoto sanitário LCAE, LCAE e LSC no conteúdo de nitrogênio, matéria volátil e NO_x formado.

| Relação entre as biomassas | N (%) | Matéria Volátil (%) | NO_x (mg Nm^{-3}) |
|----------------------------|-------|---------------------|---------------------------------------|
| LCAE/LCAN | 1,5 | 1,1 | 1,6 |
| LCAN/LSC | 1,5 | 1,5 | 0,8 |
| LCAE/LSC | 2,3 | 1,6 | 1,2 |

Entretanto, quando a concentração de nitrogênio aumenta e o percentual de matéria volátil permanece praticamente inalterado, a concentração de NO_x aumenta, conforme a relação entre LCAE/LSC e LCAE/LSC. Diversas correlações, para a compreensão da formação de NO_x e N_2O , foram detalhadas por WERTHER (1999). Merece destaque, a combustão de lodos de esgoto secos em estágios combinados de combustão. Os resultados demonstram que a redução de NO_x é superior a quatro vezes, quando há mudança na concentração do oxigênio no fluxo gasoso. Segundo VIRMOND. (2011), a combustão estagiada pode ser descrita como um primeiro estágio contendo uma zona de combustão primária rica em combustível e, portanto, com baixa disponibilidade de O_2 e baixa temperatura de pico; e no segundo estágio, a injeção de ar secundário para completar a queima do combustível.

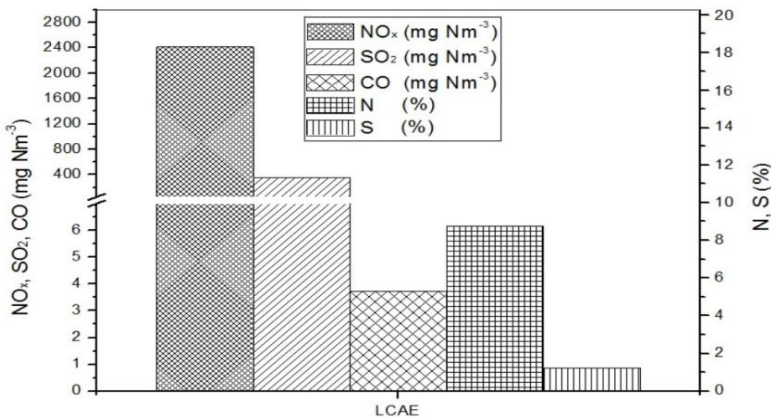
Em relação às emissões de SO_2 , observou-se um aumento, seguindo a tendência das amostras (LCAE < LCAE < LSC), possivelmente devido ao uso do mesmo sistema de calagem (com baixa reposição de cal) no lavador de gases, como observado nas Figuras 23, 24 e 25, e também devido às amostras LCAE, LCAE e LSC possuírem quantidades crescentes de enxofre em sua composição (1,23; 1,98 e 2,60%, respectivamente). As emissões de SO_2 são extremamente dependentes do percentual de enxofre presente em sua composição. Além disso, conforme RIBEIRO (2002), a relação do teor de enxofre com as emissões de SO_2 , testadas com carvão, segue uma tendência praticamente linear. Na extração das amostras LCAE foi verificada a presença de enxofre na forma S_8 , enquanto que nos lodos LCAE e LSC não foram verificados a presença da mesma.

Figura 23 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LCAN a $O_{2\text{ ref}} = 7\%$.



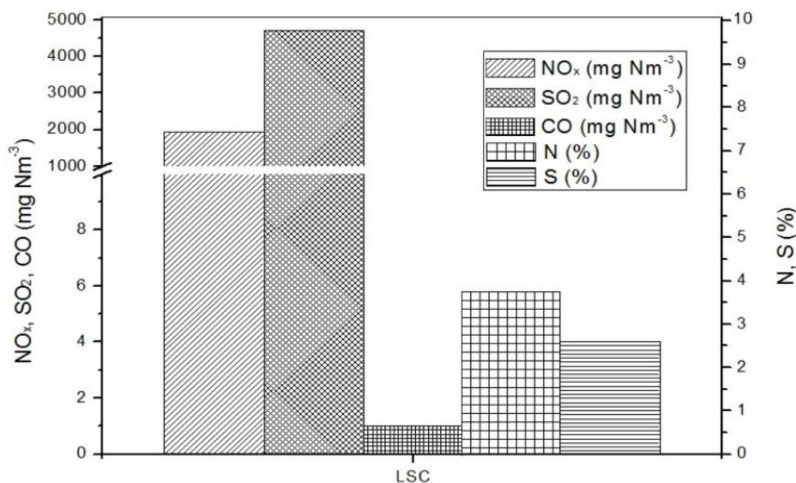
Para os lodos de esgoto estudados, a relação do teor de nitrogênio e as emissões de NO_x possuem uma relação de 250 vezes entre o teor na biomassa (%) e o total emitido ($mg Nm^{-3}$). Essa relação, embora válida apenas para LCAE e LCAN (Figuras 23 e 24), possibilita estimar a quantidade de NO_x emitido para a atmosfera, seguindo as mesmas condições de operação, dimensionamento, propriedades da biomassa, entre outros. Porém, vale ressaltar que para LSC (Figura 25), o efeito foi de 500 vezes entre o teor na biomassa (%) em relação ao aumento da emissão de NO_x . Segundo LANS *et al.* (1998), o aumento de 1 a 2% no teor de nitrogênio pode resultar na formação de aproximadamente 50% a mais de NO.

Figura 24 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LCAE a $O_{2\text{ ref}} = 7\%$.



Observado por FLORIANI (2007), a formação de SO_2 e NO_2 durante a combustão de diversas biomassas segue uma relação com a quantidade elementar de enxofre e nitrogênio. O mesmo autor observou também que altas temperaturas de combustão, aliadas à baixa recirculação dos gases e excesso de ar, tornam a formação de CO variável. Tal fato é atribuído a possível diminuição do tempo de residência e à mistura insuficiente entre o ar e o combustível

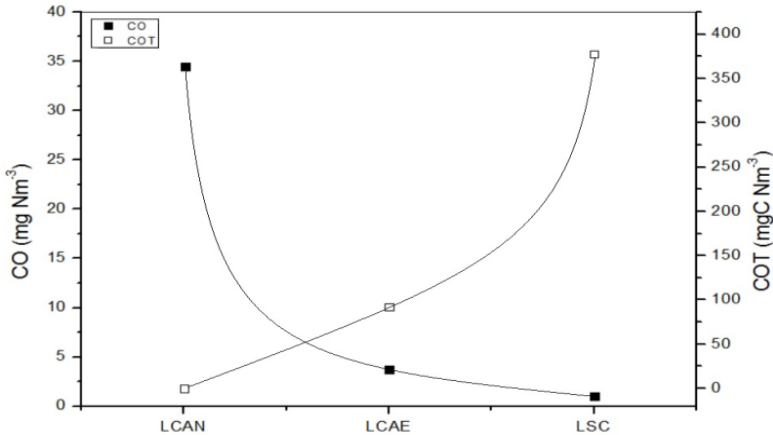
Figura 25 - Comparação das composições e emissões obtidas do lodo LSC a O_2 ref = 7%.



A Figura 26 mostra a relação entre o TOC e a concentração de CO. Observa-se que com o aumento do TOC ocorre a diminuição da concentração de CO.

Uma correlação descrita é o aumento da concentração de carbono orgânico total, com a diminuição da concentração de CO nas emissões, conforme demonstrado na Figura 26. Pois, em teoria, com a diminuição das emissões de CO, o processo tende a aumentar a eficiência de combustão e por consequência diminuir as emissões de TOC.

Figura 26 - Relação entre as emissões de CO e TOC das biomassas LKAN, LCAE e LSC a $O_{2,ref} = 7\%$.



KHAN *et al.* (2009), ressalta que as razões para a formação de CO deveria-se ao tempo restrito de residência, temperatura, e difusão das reações controladas devido a composição do combustível (alta concentração de cinzas). Além disso, comparando a combustão de biomassa com a combustão do carvão, a concentração de CO emitida das biomassas em combustores podem ser mais altas quando queimadas em unidades de pequena escala, destinado à combustão de carvão e não modificadas para biomassa ou co-combustão, devido aos ajustes necessários da relação ar/combustível.

5.4 Análise das cinzas

Após o aproveitamento energético dos lodos de esgoto, juntamente com o acompanhamento das emissões formadas no processo, é necessário verificar o resíduo sólido gerado. As cinzas constituem um conjunto complexo de metais, que estavam presentes nos lodos de esgoto.

Dependendo da composição das cinzas, elas poderiam ser utilizadas em diversos segmentos da indústria e da agricultura. Para tais aplicações, faz-se necessária a determinação dos metais concentrados nas cinzas do processo de conversão térmica dos lodos de esgoto.

Na primeira etapa, foi qualitativamente identificado o perfil dos metais presentes e na segunda etapa, a determinação quantitativa de alguns elementos encontrados. Em seguida, foi verificada a

possibilidade de utilização e/ou disposição do material conforme as normas vigentes.

5.4.1 Análise qualitativa

Na análise qualitativa, alguns elementos foram identificados nas cinzas dos lodos de esgoto sanitários LKAN, LCAE e LSC através do ensaio por fluorescência de *raios-X*. A Tabela 33 apresenta os elementos identificados como elementos majoritários, elementos em pequena quantidade e elementos traços.

Tabela 33 - Análise qualitativa por fluorescência de *raio-X* das cinzas de LKAN, LCAE e LSC.

| Distribuição qualitativa dos elementos | |
|--|--|
| LKAN | |
| Elementos majoritários | Ca, Fe, P, Si, Al |
| Elementos em pequeno percentual | K, Ti, Zn, Cu, S |
| Elementos traços | Na, Mg, Cr, Mn, Ni, Rb, Sr, Zr |
| LCAE | |
| Elementos majoritários | Ca, Fe, P, Si, Al |
| Elementos em pequeno percentual | K, Ti, Zn, Cu, S |
| Elementos traços | Na, Mg, Cl, Cr, Mn, Ni, As, Rb, Sr, Zr |
| LSC | |
| Elementos majoritários | Ca, Fe, Cu, Cl |
| Elementos em pequeno percentual | Ti, Zn, Si, Mn, K, S |
| Elementos traços | Mg, S, Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr, Zr |

Entre os resultados encontrados, destacam-se como majoritários o cálcio e o ferro, presentes em todas as amostras estudadas, provenientes da utilização de sais férricos e cal durante o tratamento de águas residuárias. Outros elementos comumente encontrados foram o silício e o alumínio (óxidos), que foram atribuídos aos materiais trazidos pelas águas pluviais, limpeza de ruas e erosão do sistema de tubulação. Além disso, um alto percentual de fosfatos foi demonstrado, possivelmente devido ao uso de detergentes domésticos (MERINO *et al.* 2005;

WZOREK, 2012). Tais composições são similares aos resultados obtidos das análises qualitativas realizadas nos lodos de esgotos sanitários LCAE, LCAE e LSC demonstrados na Tabela 33.

Considerando o elevado teor de enxofre nos lodos de esgoto sanitário (1,2-2,6%) e seus altos níveis medidos nas emissões (SO_2), considerável concentração de enxofre permanece nas cinzas do processo de combustão.

Entre as principais diferenças qualitativas, pensando em um futuro aproveitamento dos lodos de esgotos, destaca-se alto teor de fosfatos encontrado nas amostras LCAE e LCAE. Essas amostras possuem maior resistência para utilização, como matéria-prima, na fabricação de cimentos Portland ou em substituição parcial de cimento na produção de argamassas (MERINO *et al.* 2005).

Os elementos Cd, Co, Cr, Mn e Ni presentes nas análises qualitativas, necessitam, fundamentalmente, determinação quantitativa para assegurar a destinação das cinzas, pois, são elementos com elevada toxicidade.

5.4.2 Análise quantitativa

Com o perfil dos metais identificados na Tabela 33, foram investigados alguns metais, conforme demonstrado na Tabela 34. Para a quantificação, os parâmetros analíticos de qualidade foram verificados assegurando a determinação. Inicialmente foram determinadas a equação da reta, o coeficiente de correlação e o limite de detecção para análise de metais nas cinzas das biomassas LCAE, LCAE e LSC.

Considerando os valores encontrados, exceto para o elemento cádmio, para o qual o valor de prevenção é menor que o limite de detecção determinado, os demais metais podem ser determinados abaixo do valor de referência de qualidade e de prevenção, conforme demonstra a Tabela 16.

A Tabela 35, demonstra que a eficiência de recuperação dos elementos analisados, utilizando a metodologia de extração proposta, não apresenta perdas significativas por volatilização da amostra, suficientemente para comprometer a quantificação. Além disso, as recuperações dos elementos Cr, Cu, Zn e Mn apresentam valores entre 85 – 110%, enquanto os elementos Ni e Co apresentaram valores de aproximadamente 70%.

Tabela 34 - Equação de reta, coeficiente de correlação e limite de detecção.

| Elementos | Equação da reta | r | L.D (mg kg ⁻¹) |
|-----------|----------------------------|--------|-------------------------------|
| Cr | $y = 0,034253x - 0,000068$ | 0,9999 | 3,0 |
| Cu | $y = 0,092671x - 0,000187$ | 0,9999 | 5,0 |
| Zn | $y = 0,363257x + 0,001589$ | 0,9998 | 14,6 |
| Mn | $y = 0,150862x - 0,000181$ | 0,9999 | 2,4 |
| Ni | $y = 0,119573x - 0,000391$ | 0,9996 | 3,0 |
| Co | $y = 0,088000x + 0,000033$ | 0,9994 | 4,0 |
| Cd | $y = 0,418080x + 0,000441$ | 0,9998 | 5,0 |
| Pb | $y = 0,038174x - 0,000305$ | 0,9999 | 4,0 |

Devido a problemas de estabilidade do elemento chumbo no MRC, não foi possível obter o seu percentual de recuperação na amostra.

Tabela 35 - Recuperação dos elementos na metodologia.

| Elementos | Determinado (mg kg ⁻¹) | Alvo (mg kg ⁻¹) | Recuperação (%) |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| Cr | 217,2 | 198,2 | 109,6 |
| Cu | 110,6 | 112,8 | 98,0 |
| Zn | 186 | 210 | 88,6 |
| Mn | 132 | 131,8 | 100,2 |
| Ni | 84 | 120,6 | 69,7 |
| Co | 37 | 50 | 74,0 |
| Cd* | < L.D | < L.D | < L.D |
| Pb | - | - | - |

A Tabela 36, mostra que as cinzas das biomassas LCAN, LCAE e LSC apresentaram concentrações distintas para a maioria dos elementos. A concentração de Cr para LCAN e LCAE é cerca de quatro vezes maior do que a indicada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), enquanto que para LSC esta abaixo do valor referenciado. Uma variação de 36 - 87 mg kg⁻¹ ocorre na concentração de Cu, onde o limite estabelecido é de 35 mg kg⁻¹ e o de prevenção de 60 mg kg⁻¹. Para o elemento Zn, os valores apresentam-se acima do valor de referência de qualidade, porém abaixo do valor de prevenção.

Os valores de concentração para Ni são menores do que o valor de referência de qualidade, porem deve-se ter cuidado devido à toxicidade desse elemento CETESB, (2005).

Tabela 36 - Análise quantitativa dos elementos traços presentes em lodos e cinzas dos lodos LKAN, LCAE e LSC.

| Elementos | Lodo 1 ¹ (mg kg ⁻¹) | Lodo 2 ² (mg kg ⁻¹) | LKAN (mg kg ⁻¹) | LCAE (mg kg ⁻¹) | LSC (mg kg ⁻¹) |
|-----------|---|---|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Cr | 66-2.021 | 106-380 | 177 | 174 | 8,5 |
| Cu | 80-2.300 | 80,0-800,0 | 87,3 | 36,0 | 58,3 |
| Zn | 354-640 | 2.432-6.100 | 164 | 118 | 134 |
| Mn | - | - | 47,2 | 35,9 | 39 |
| Ni | 37-179 | 16,0-50,0 | 10,4 | 3,9 | < L.D |
| Co | - | 10,9-40,0 | < L.D | < L.D | < L.D |
| Cd | 2,3-10,0 | - | < L.D | < L.D | < L.D |
| Pb | 26-465 | 20,0-49,5 | < L.D | < L.D | < L.D |

Fonte: 1 - SHIN *et al.* (2005); 2 - OTERO *et al.* (2002).

5.5 Análise de material incombusto nas cinzas

Foram amostradas cinzas dos lodos de esgotos sanitários durante os testes, a fim de verificar a eficiência da conversão térmica da biomassa devido à razão ar/combustível utilizada. As cinzas da biomassa LSC apresentou percentual médio de material incombusto de 7,0%, enquanto outros lodos de esgoto sanitário, como por exemplo, LKAN (2,0%) e LCAE (14,3%), conforme apresentado por BORK (20011). Entre os fatores principais estão os processos de tratamento de efluentes utilizados, a origem e a composição dos lodos de esgoto sanitário e por consequência das cinzas obtidas.

6 CONCLUSÃO

Seguem as conclusões desta tese:

1. Os resultados da caracterização dos lodos de esgoto sanitário indicam um potencial energético para a sua utilização como fonte alternativa de energia.
2. As metodologias adaptadas para a coleta, extração e determinação analítica se mostraram adequadas - para um diagnóstico rápido das emissões - para estimar a concentração de BTEX e PAHs, com baixo custo e mais simples, durante as etapas de otimização do combustor ciclônico na queima de lodo de esgoto sanitário.
3. Através do diagnóstico rápido das emissões de BTEX (TOC), as emissões da amostra LCAN indicam um ajuste adequado dos parâmetros e da configuração do combustor com as propriedades desse lodo no processo de incineração. Entretanto, as amostras LCAE e LSC necessitam de novos ajustes no processo e/ou no combustor ciclônico, para minimizar a formação e/ou maximizar a degradação desses compostos.
4. As emissões de PAHs, através do diagnóstico rápido, indicam um ajuste adequado dos parâmetros e da configuração do combustor com as propriedades desse lodo no processo de incineração, para as amostras LCAN, LCAE, LSC. Entretanto, a mínima presença desses compostos nas amostras, indica a possível formação de dioxinas e furanos.
5. A partir dos ensaios de combustão dos lodos sanitários, foi observado que as emissões de NO_x apresentaram concentrações superiores aos limites estabelecidos, necessitando de ajustes no processo de combustão. Para SO_x , as emissões apresentaram concentrações superiores aos limites estabelecidos (280 mg Nm^{-3}), exceto para LCAE com referência à Danish EPA ($560,0 \text{ mg Nm}^{-3}$), indicando a necessidade de melhoria no sistema de lavagem dos gases, contendo alto teor de enxofre no lodo.
6. As caracterizações das cinzas formadas evidenciaram uma alta concentração de Cr nas amostras LCAN e LCAE, juntamente com a presença de Cu; alertam para a possibilidade de que os resíduos analisados não sejam oriundos apenas de domicílios.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar a coleta e a determinação analítica por laboratório acreditado, com o objetivo de determinar a concentração dos compostos, e posteriormente, a certificação do combustor para o lodo de esgoto sanitário LCAN, após minimizar as emissões de NO_x e SO_x .
- b) Realizar a combustão de biomassas juntamente com outros combustíveis sólidos, como por exemplo, o carvão, na tentativa de reduzir as emissões de PAHs nas emissões utilizando apenas biomassas.
- c) Aprofundar o estudo das emissões de BTEX e PAHs em diferentes tipos de biomassas, correlacionando-as.
- d) Aplicar diferentes formas de amostragem e relacionar a influência de cada sistema na concentração final dos compostos.
- e) Compilar dados suficientes para a viabilização de um banco de dados, com vistas a desenvolver um software (modelagem computacional) para a previsibilidade de formação de BTEX e PAHs, considerando a contribuição de cada fator.
- f) Investigar, nos lodos brutos, a presença de elementos altamente tóxicos (e voláteis), como por exemplo, o Hg, pois, há indícios de que haja contaminação do esgoto.

8 REFERÊNCIAS

17. BImSchV - Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen (**17ª Regulamentação para o Cumprimento da Lei Federal Alemã de Controle das Emissões: Regulamentação sobre a combustão e co-combustão de resíduos e materiais combustíveis semelhantes**), 17.BImSchV, Bundesanzeiger, Bonn/Alemanha, de 14 de Agosto de 2003 (em Alemão).

ABNT NBR 10004:2004, **Resíduos sólidos – Classificação**. ed. 2, p. 71, 31/05/2004.

ADDINK, R., BAKKER, W. C. M., OLLIE, K., **Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon fly ash mixture**. Environmental Science Technology, vol. 29, p. 2055-2058, 1995.

ALBINET, A.; TOMAZ, S.; LESTREMAU, F. **A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples**. Science of the Total Environment, vol. 450–451, p. 31-38, 2013.

ALBINET, A. *et al.* **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles área (South of France): Concentrations and sources**. Science of the Total Environment, vol. 384, p. 280-292, 2007.

ALTWICKER, E, R. **Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and *de novo* reactions**. Chemosphere, vol. 33, n. 10, p. 1897-1904, 1996.

AMEUR-BOUDDABBOUS, I. *et al.* **Transverse approach between real world concentrations of SO₂, NO₂, BTEX, aldehyde emissions and corrosion in the Grand Mare tunnel**. Journal of Environmental Sciences, vol. 24, n. 7, p. 1240-1250, 2012.

AMODIO, M. *et al.* **Particulate PAHs in two urban áreas of Southern Italy: Impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality**. Environmental Research, vol. 109, p. 812–820, 2009.

ANDRADE, S. J. *et al.* **Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil.** *Atmospheric Environment*, vol. 44, n. 24, p. 2913-2919, 2010.

ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** Agência Nacional de Energia Elétrica, p. 236, ed. 3, 2008. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>> Acesso ANEEL. **Banco de informações de geração.** Capacidade de geração do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica, atualizado em 14 de março de 2014. Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>> Acesso

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Resolução RE nº 899**, de 29/05/2003.

ASTM D3683. American Society for Testing and Material: **Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption.** Annual Book of ASTM Standards, 2011.

ASTM D3686. American Society for Testing and Material: **Standard practice for sampling atmosphere s to collect organic compound vapors (activated charcoal tube adsorption method).** Annual Book of ASTM Standards, vol. 11, p. 234-240, 2013.

ASTM. D5373. American Society for Testing and Material: **Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.** 2008.

ASTM. D2015. **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter.** 2000.

ASTM. E1131. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.** 2003.

ASTM. E830. **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel.** Reaprovada 2004.

ASTM. E897. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel.** Reaprovada 2004.

BAXTER, L. IEA **Bioenergy Task 19 meeting**, Goldcoast, Australia. 2000.

BEZZON, G.; IVENGO, C. A. **Carvão vegetal derivado de resíduos agroflorestais: uma alternativa energética**. Grupo combustíveis alternativos, São Paulo, 1999.

BIOMASSA & BIOENERGIA, **Uso contínuo de termelétricas emergenciais deve encarecer energia no Brasil**. Economia, 13 de Março de 2014. < http://www.biomassabioenergia.com.br/noticia/uso-continuo-de-termeletricas-emergenciais-deve-encarecer-energia-no-brasil/20140313165401_G_221> Acesso: Março 2014.

BHARGAVA, A. *et al.* **Exposure risk to carcinogenic PAHs in indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India**. Atmospheric Environment, vol. 38, p. 4761-4767, 2004.

BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

BRASIL. **Programa Estadual de Tratamento e Reciclagem de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal e de uso culinário**. Lei n.5065, Rio de Janeiro. de 5 de julho de 2007a.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Matriz energética nacional 2030**. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, p. 254, 2007. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne_2030/PlanoNacionalDeEnergia2030.pdf>. Acesso em: Março 2014.

BRASIL. Câmara dos Deputados. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Ed. 2, Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012.

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

BRITO, J. O. **Expressão da produção florestal em unidades energéticas**. CONGRESSO FLORESTAL PANAMERICANO, 1;

CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, Curitiba: UFPR, v. 3, p. 280-282, 1993.

CASELLI, M. *et al.* **Assessment of the impact of the vehicular traffic on**

BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). Chemosphere, vol. 81, p. 306-311, 2010.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E. **Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** Novembro. 2005.

CHAN, L. Y. *et al.* **Preliminary measurements of aromatic VOCs in public transportation modes in Guangzhou, China.** Environment International, vol. 29, p. 429-435, 2003.

CHANNIWALA, S, A. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,** vol. 81, p. 1056-1057, 2001.

CHEESEMAN, C.R.; VIRDI, G.S. **Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash.** Resources, Conservation and Recycling. vol. 45, p. 18-30, 2005.

CHEN, J. C. **Emission characteristics of PAHs, benzene and phenol group hydrocarbons in O₂/RFG waste incineration processes.** Fuel. vol. 87, p. 2787-2797, 2008.

CHEN, L.; LIN, D. F. **Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material.** Construction and Building Materials. vol. 23, p. 3312-3320, 2009.

CHEUNG, W. H.; LEE, V. K. C.; MCKAY, G. **Minimizing dioxin emissions from integrated MSW thermal treatment.** Environmental Science Technology, vol. 41, 2007.

CHIANG, P. C. *et al.* **Identification of toxic PAH compounds in emitted particulates from incineration of urban solid wastes.** Journal of Hazardous Materials, vol. 31, p. 29-37, 1992.

CHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse.** New Delhi: Tata McGraw-Hill, 1987.

CIEŚLIK, B. M.; NAMIEŚNIK, J.; KONIECZKA, P. **Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods.** J. Clean. Prod, xxx, p. 1-15, 2014.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 316 de 2002. **Gestão de resíduos e produtos perigosos**, 2002.

CONDE, F, J. *et al.* **Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion.** Analytica Chimica Acta, vol. 524, p. 287-294, 2004.

CONSUEGRA, A. D. S. A. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂.** 148 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. **Desenvolvimento e aplicação de método gc-ms/ms para análise simultânea de 17 hpas em material particulado atmosférico.** Eclética Química, vol. 33, n. 4, p. 69-78, 2008.

DANISH EPA - **Guidelines for Air Emission Regulation: Limitation of Air Pollution from Installations.** Environmental Guidelines, n.1, 2002.

DEMEESTERE, K. *et al.* **Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, vol. 1186, p. 348-357, 2008.

DEMIREL, G. *et al.* **Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment.** Science of the Total Environment, vol. 473-474, p. 537-548, 2014.

DENG, W. *et al.* **Emission characteristics of dioxins, furans and polycyclic aromatic hydrocarbons during fluidized-bed combustion of sewage sludge.** Journal of Environmental Sciences, vol. 21, p. 1474-1752, 2009.

DOMEÑO, C. *et al.* **A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods.** *Analytica Chimica Acta*, vol. 569, p. 103-112, 2006.

DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** rev. 04, p. 1-19, Jul 2011.

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. **Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 176, n. 1-3, p. 870-877, 2010.

ERAKHRUMEN, A. A. **Review Article, Biomass Gasification: Documented Information for Adoption/Adaptation and Further Improvements toward Sustainable Utilisation of Renewable Natural Resources.** *Renewable Energy*, p. 8, 2012.

ESPLUGUES, A. *et al.* **Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and determinants in a cohort of one-year old children in Valencia, Spain.** *Science of the Total Environment*, vol. 409, p. 63-69, 2010.

EUROPEAN COMMISSION, **Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries.** *Integrated Pollution Prevention and Control*, 2006.

ESEN, F.; TASDEMIR, Y.; VARDAR, N. **Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey.** *Atmospheric Research*, vol. 88, p. 243-255, 2008.

EVERAERT, K.; BAEYENS, J. **The formation and emission of dioxins in large-scale thermal processes.** *Chemosphere*, vol. 46, p. 439-448, 2002.

FIEDLER, H. **Dioxins and Furans (PCDD/PCDF).** *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3, Part O Persistent Organic Pollutants, cap 6, p. 123-201, 2003.

FLORIANI, S. L. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em**

escala piloto. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, Disponível em: <http://www.gasification.org/page_1.asp?a=85>. Acesso em: MARÇO 2014.

GALLEGO, E. **VOCs and PAHs emissions from creosote-treated wood in a field storage área.** Science of the Total Environment. vol. 402, p. 130 - 138, 2008.

GAUTAM, S. *et al.* **Air Pollution in Calcutta During Winter - a Three Year Study.** Current Science, vol. 75, p. 123-138, 1998.

GHAYAL, M, S.; PANDYA, M, T. **Microalgae biomass: a renewable source of energy.** International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application. Energy Procedia, vol. 32, p. 242-250, 2013.

GOMES, G, M, F. **Aspects for a cleaner production approach for coal and biomass use as a decentralized energy source in southern Brazil.** Journal of Cleaner Production, vol. 47, p. 85-95, 2013.

GOTTSCHALK, J.; BUTTMANN, P. **A modern flue-gas cleaning system for waste incineration plants.** Waste Incineration. ABB Review 1, p. 29-36, Suécia, 1996.

GREGORIS, E. **Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols.** Science of the Total Environment, vol. 476-477, p. 393-405, 2014.

GRONLI, M. G. **A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass.** The norwegian university of science and technology, Norway, 1996.

GRUBBS, F. E. **Procedures for detecting outlying observations in samples.** Technometrics, vol. 11. n. 1. 1969.

- GUO, H. *et al.* **Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong.** Atmospheric Environment, vol. 37, p. 73-82, 2003.
- HALL, J.E.; DALIMIER, F. **Waste management—sewage sludge: survey of sludge production, treatment, quality and disposal in the EC.** EC Reference No: B4-3040/014156/92, Report No: 3646, 1994.
- HIGMAN, C.; BURGT, M. D. **Gasification**, Estados Unidos: Elsevier, ed. 2, 2008.
- HSIEH, L.; YANG, H.; CHEN, H. **Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of diferente industrial parks in Southern Taiwan.** Journal of Hazardous Materials, A128, p. 106-115, 2006.
- JAYARAMAN, K.; GÖKALP, I. **Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge.** Energy Conversion and Management, vol. 89, p. 83-91, 2015.
- JENKINS, B, M. **Gasification characteristics of a major California residue derived fuels.** PhD Thesis, University of California, Davis, 1980.
- JENKINS, B.; EBELING, JM. **Correlation of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion.** Symposium energy for biomass and waste, p. 371, 1985.
- JOSE, H. J. **ZurReaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid.** 100 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – RWTH Aachen, 1989.
- JURDÁKOVÁ, H. *et al.* **Determination of gasoline and BTEX in water samples by gas chromatography with direct aqueous injection.** Petroleum & Coal, vol. 47, n. 3, p. 49-53, 2005.
- KAPSHE, M. *et al.* **Analysing the co-benefits: case of municipal sewage management at Surat, India.** J. Clean. Prod, vol.58, p.51-60, 2013.

KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A. S. **Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries.** Waste Management, vol. 32, p. 1186-1195, 2012.

KEYMEULEN, R. *et al.* **Benzene, toluene, ethyl benzene and xylenes in ambient air and Pinus sylvestris L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia.** Atmospheric Environment, vol. 35, p. 6327-6335, 2001.

KHAN, A, A. **Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies.** Fuel Processing Technology, vol. 90, p. 21-50, 2009.

KHODER, M. I. **Ambient levels of volatile organic compound of Greater Cairo.** Atmospheric Environment, vol. 41, p. 554-566, 2007.

LANCAS, F. M. *et al.* **Refrigerated sorptive extraction: determination of BTEX in water samples.** Journal of Chromatographic Science, vol. 47, p. 812-816, 2009.

LANS, R. P. V. D. *et al.* **Influence of coal quality on combustion performance.** Fuel, vol. 77, n. 12, p. 1317-1328, 1998.

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

LAVRIC, E, D.; KONNOV, A, A.; RUYCK, J, D. **Dioxin levels in wood combustion-a review.** Biomass and Bioenergy, vol. 26, p. 115-145, 2004.

LAZAROV, B. **Optimisation steps of an innovative air sampling method for semi volatile organic compounds.** Atmospheric Environment. vol. 79, p. 780-786, 2013.

LEE, S. C. *et al.* **Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong.** Chemosphere, vol. 48, p. 375-382, 2002a.

LEE, S. C.; HO, K. F. **Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong.** The Science of the Total Environment, vol. 289, p. 145-158, 2002b.

LEE, S. C. *et al.* **Seasonal trend of particulate PAHs at Gosan, a background site in Korea between 2001 and 2002 and major factors affecting their levels.** Atmospheric Research, vol. 82, p. 680-687, 2006.

LENICEK, J. *et al.* **Polycyclic aromatic hydrocarbons at "Program Teplice" sites in the Czech Republic.** Toxicological and Environmental Chemistry, vol. 58, n. 1-4, p. 25-32, 1997.

LI, LEI. *et al.* **Pollution characteristics and health risk assessment of benzene homologues in ambient air in the northeastern urban area of Beijing, China.** Journal of Environmental Sciences, vol. 26, p. 214-223, 2014.

LIAUD, C.; NGUYEN, N. T.; NASREDDINE, R.; LE CALVÉ, S. **Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air.** Talanta, vol. 127, p. 33-42, 2014.

LIBRENTI, E.; CEOTTO, E.; CANDELLO, M.; **Biomass characteristics and energy contents of dedicated lignocellulose crops.** Biomass and Waste, p. 7-8, 2010.

LIM, J. S. *et al.* **A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, p. 3084-3094, 2012.

LISOUZA, F. A.; OWUOR, O. P.; LALAH, J. O. **Variation in indoor levels of polycyclic aromatic hydrocarbons from burning various biomass types in the traditional grass-roofed households in Western Kenya.** Environmental Pollution, vol. 159, n. 7, p. 1810-1815, 2011.

LIU, Y. *et al.* **Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artifact.** Chemosphere, vol. 62, n. 11, p. 1889-1898, 2006.

LIU, S. *et al.* **Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural and urban areas of the North Chinese Plain.** Environmental Pollution, vol. 156, p. 651-656, 2008.

LIU, J. *et al.* **Diurnal and nocturnal variations of PAHs in the Lhasa atmosphere, Tibetan Plateau: Implication for local sources and the impact of atmospheric degradation processing.** Atmospheric Research, vol. 124, p. 34-43, 2013.

LIU, L. *et al.* **Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review.** Journal of Environmental Sciences, vol. 19, p. 1-11, 2007.

LOO, S, V.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion & co-firing.** FISH Books, ed. hearthscan, p. 442, USA, 2008.

LÜ, H. *et al.* **Indoor and outdoor carbonyl compounds and BTEX in the hospitals of Guangzhou, China.** Science of the Total Environment, vol. 368, p. 574-584, 2006.

MA, W. *et al.* **Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China.** Chemosphere, vol. 79, p. 441-447, 2010.

MA, W. *et al.* **Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games.** Environmental Pollution, vol. 159, p. 1794-1801, 2011.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. **Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion.** Energy Conversion and Management, vol. 75, p. 425-430, 2013.

MAGRINHO, A.; SEMIAO, V. **Estimation of residual MSW heating value as a function of waste component recycling.** Mechanical Engineering Department, ed. elsevier, Portugal, 2008.

MAHESHWARI, R. C. **Utilization of rice husk as fuel.** PhD Thesis, Agricultural Engineering Department, IIT, Kharagpur, 1975.

MAJUMDAR, D.; MUKHERJEEA, A, K.; SEN, S. **BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City.** Journal of Environmental Protection, vol. 2, p. 11-20, 2011.

MALISZEWSKA-KORDYBACH, B. **Review Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment. Part A: PAHs in Air Polish.** Journal of Environmental Studies, vol. 8, n. 3, p. 131-136, 1999.

MARTINS, C. A.; FERREIRA, M. A. **Considerações sobre a formação de NO_x na combustão**. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Paraíba, 18 a 21 de agosto de 2010.

MEIQING, L. *et al.* **Study of the heavy metals residual in the incineration slag of textile dyeing sludge**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 45, p. 1814-1820, 2014.

MENÉDEZ, J. C. F. *et al.* **Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography**. Analytica Chimica Acta, vol. 415, p. 9-20, 2000.

MENICHINI, E. **Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome**. Chemosphere, vol. 69, p. 422-434, 2007.

MENZIE, C. A.; POTOCKI, B. B.; SANTODONATO, J. **Exposure to carcinogenic PAHs in the environment**. Environmental Science Technology, vol. 26, p. 1278-1284, 1992.

MILES, T. R. **Biomass preparation for thermochemical conversion**. In: Bridgwater AV. Thermochemical processing of biomass, London: Butterworths, 1984.

Ministério de Minas e Energia. **Matriz energética nacional 2030**. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, p. 254, 2007. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne_2030/PlanoNacionalDeEnergia2030.pdf>. Acesso em: Março 2014.

Ministério de Minas e Energia. **Um marco histórico – 10 milhões de brasileiros saíram da escuridão**. Programa Luz para Todos, p. 140, 7 de abril de 2010. Disponível em <

<https://www.mme.gov.br/luzparatodos/Asp/publicacoes.asp>> Acesso em: Março 2014.

Ministério de Minas e Energia. **Plano Decenal de Expansão de Energia PDE 2021**. Núcleo de Estudos Estratégicos de Energia / SPE/MME. Brasília, 2011.

Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013**. Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: <

http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf>. Acesso em: Novembro 2014.

MISSIA, D. A. *et al.* **Indoor exposure from building materials: A field study.** Atmospheric Environment, vol. 44, n. 35, p. 4388-4395, 2010.

MOURA, B. S. **Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica.** UFRRJ, 2010.

MÜLLER, J. F. *et al.* **PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia.** Chemosphere, vol. 43, p. 507-515, 2001.
MURENA, F. **Air quality nearby road traffic tunnel portals: BTEX monitoring.** Journal of Environmental Sciences, vol. 19, n. 5, p. 578–583, 2007.

MYANMAR. Ministry of Science and Technology. **Geology of fuels.** cap 4. p. 35-44. Disponível em
<http://www.most.gov.mm/techuni/media/MIN_02012_p2chap4.pdf>
Acesso em: Abril 2013.

NIELSEN, T. **Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city.** Atmospheric Environment, vol. 30, n. 20, p. 3481-3490, 1996.

NISBET, I. C. T.; LA GOY, P. K. **Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).** Regulatory Toxicology Pharmacology, vol. 16, p. 290-300, 1992.

OBERNBERGER, L. **Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente.** Schriftenreihe “Thermische Biomassenutzung”, Band I. Graz, Österreich: dbv-Verlag der Technischen Universität Graz, 1997.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. **Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior.** Biomass and Bioenergy, vol. 27, p. 653-669, 2004.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. **Chemical Properties of Solid Biofuels—Significance and Impact**. Biomass Bioenergy, vol. 30, p. 973-982, 2006.

ODABASI, M.; ONGAN, O.; CETIN, E. **Technical note. Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles**. Atmospheric Environment, vol. 39, p. 3763-3770, 2005.

ODABASI, M. *et al.* **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air**. The Science of the Total Environment, vol. 227, p. 57-67, 1999.

OGADA, T.; WERTHER, J. **Combustion characteristics of wet sludge in a fluidized bed: Release and combustion of the volatiles**. Fuel, vol. 75, p. 617-626, 1996.

OLIE, K.; VERMEULEN, P. L.; HUTZINGER, O. **Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerators in the Netherlands**. Chemosphere, vol. 6, p. 445-459, 1977.

OLIVEIRA, R. D. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono**. São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, J. L. *et al.* **Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 21, p. 52-58, 2013.

OLKIEWICZ, M. *et al.* **Direct liquid-liquid extraction of lipid from municipal sewage sludge for biodiesel production**. Fuel Processing Technology, vol. 128, p. 331-338, 2014.

ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. **Commuter exposure to BTEX in public transportation modes in Bangkok, Thailand**.

Journal of Environmental Sciences, vol. 22, n. 3, p. 397-404, 2010.

ORECCHIO, S. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles**. Atmospheric Environment, vol. 45, p. 1888-1895, 2011.

ORECCHIO, S.; MANNINO, M, R. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC–MS analysis, distribution and sources.** Atmospheric Environment, vol. 42, p. 1801-1817, 2008.

ORECCHIO, S. **Analytical method, pattern and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the stone of the Temples of Agrigento (Italy).** Journal of Hazardous Materials, vol. 176, p. 339-347, 2010.

OTERO, M. *et al.* **Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS.** Biomass and Bioenergy, vol. 22, p. 319-329, 2002.

PARRA, M. A. *et al.* **Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain.** Atmospheric Environment, vol. 42, p. 6647-6654, 2008.

PIMPISUT, D.; JINSART, W.; HOOPER, M. **Ambient Air Levels and Sources of BTEX at a Petrochemical Complex in Thailand.**

Proceedings of the 2nd Regional Conference on Energy Technology Towards a Clean Environment. 12-14. February. Phuket. Thailand. 2003.

PROSAB, Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, <<http://www.finep.gov.br/prosab/lodo.htm>>. Acesso em dezembro 2014.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. C. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. **The impact of air pollution on health, economy, environment and agricultural sources.** Air Pollution Control in Municipal Solid Waste Incinerators, cap. 26, p. 331-358, 2011.

RAMÍREZ, N. *et al.*, **Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air.** Talanta, vol. 82, p. 719-727, 2010.

RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. **Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples.** Trends in Analytical Chemistry, vol. 28, n. 3, 2009.

RAVEENDRAN, K.; KHILART, G. A. **Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics**. Fuel, vol. 74, n. 12, p. 1812-22, 1995.

REED, T.; DESROSIERS, R. **The Equivalence ratio: the key to understanding pyrolysis, combustion and gasification of fuels**. 1979.

REIS, L. G. T. **Study of passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas phase using Amberlite XAD resins as filling materials of semipermeable membranes**. Microchemical Journal, vol. 110, p. 494–500, 2013.

RIBANI, M. *et al.* **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química. Nova, vol. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. P. R. A. **Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termelétrica**. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

ROIG, N. *et al.* **Longterm amendment of Spanish soil with sewage sludge: effects on soil functioning**. Agric. Ecosyst. Environ, vol. 158, p. 41-48, 2012.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S.V.; ROTHMAN, H. **Industrial Uses of Biomass Energy: the example of Brazil**, 2000.

SAYED, M. H. A.; MADANY, I. M.; BUALI, A. R. M. **Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions**. Construction and Building Materials. vol, 9, p. 19-23, 1995.

SAMARAS, P.; KARAGIANNIDIS, A.; SCHRAMM, K.-W. **Selected engineered thermal processes involving waste streams in Greece and related dioxin emissions**. Technological Education Institution of West Macedonia, Department of Pollution Control Technologies, 2008.

SÁNCHEZ, N. E. **Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS)**. Fuel, vol. 107, p. 246-253, 2013.

SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. **Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural**, Produção, v. 22, n. 2, p 309-321, 2012.

SCHMIDT, T. C. *et al.* **Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply**. Water Research, vol. 38, p. 1520-1529, 2004.

SEGGIANI, M.; VITOLO, S.; BELLINI, A. **Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier**. Fuel, vol. 93, p. 486–491., 2012.
SEMA. Resolução N° 041/02. 61 p. 2002.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. Energia no meio rural. 2003, Disponível em:
<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC000000022000000200022&script=sci_arttext>. Acesso em: Abril 2013.

SHIN, H. S.; KWON, O. S. **The Simultaneous Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, o,m,p-Xylenes and Total Petroleum Hydrocarbons in Soil by GC-FID after Ultra-Sonication**. Bulletin Korean Chemical Society, vol. 21, n. 11, p. 1101-1105, 2000.

SHIN, P-H. *et al.* **Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production**. Cement and Concrete Research, vol. 35, p.2110-2115, 2005.

SHIYUAN, L. *et al.* **Integrated drying and incineration of wet sewage sludge in combined bubbling and circulating fluidized bed units**. Waste Management, vol. 34, p. 2561-2566, 2014.

SLEZAKOVA, K. **Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications**. Microchemical Journal, vol. 99, p. 51-59, 2011.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC Method Development**. Wiley-Interscience, New York, ed.2, 1997.

SOBRINHO, P. A. **Tratamento de esgoto e produção de lodo**. Biosólidos na Agricultura, São Paulo, SABESP, p. 7-40, 2001.

SUN, P. *et al.* **Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods.** Chemosphere, vol. 62, p. 265-274, 2006.

SUSIN, R. C. **Estudo sobre a fotodegradação de compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida.** 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SUTHAR, S. **Pilot-scale vermireactors for sewage sludge stabilization and metal remediation process: comparison with small-scale vermireactors.** Ecol. Eng, vol. 36, p. 703-712, 2010.

TANG, P.; ZHAO, Y.; XIA, F. **Thermal behaviors and heavy metal vaporization of phosphatized tannery sludge in incineration process.** Journal of Environmental Sciences, vol. 20, p. 1146-1152, 2008.

TAO, S. **A directional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass.** Environmental Pollution, vol. 156, p. 435-441, 2008.

TILLMAN, D, A. **Wood as an energy resource.** New York: Academic Press, 1978.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A. **Correlação canônica das características químicas e físicas de clones de Eucalyptus grandis e Eucalyptus saligna.** Cerne, Lavras, vol. 9, n. 1, p. 66-80, 2003.

TUROVSKIY, I. S.; MATHAI, P. K. **Wastewater Sludge Processing.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

U.S. EPA. Compendium method 0010 – **Modified method 5 sampling train.** U.S. Environmental Protection Agency, rev 0, 1986.

U.S. EPA. Compendium method 0030 - **Volatile organic sampling train.** U.S. Environmental Protection Agency, rev 0, 1986.

U.S. EPA. FEDERAL REGISTER - **Federal Plan Requirements for Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators Constructed On or Before December 1, 2008, and Standards of Performance for New Stationary Sources: Hospital/Medical/Infectious Waste**

Incinerators. Rules and Regulations Environmental Protection Agency, vol. 78, n. 92, part III, p. 28, 2013. Disponível em: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-05-13/pdf/2013-09427.pdf>. Acesso em: Abril 2014.

U.S. EPA. Compendium Method TO-13A - **Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, U.S. Environmental Protection Agency, ed. 2, 1999.

U.S. EPA. Compendium Method TO-14 - **Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography**. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, U.S. Environmental Protection Agency, ed. 2, 1999.

U.S. EPA. Compendium method TO 17 - **Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tube**. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, U.S. Environmental Protection Agency, ed. 2, 1999.

U.S. EPA. Method 8260B - **Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. Environmental Protection Agency Code of Federal Regulation, rev. 2, 1996.

U.S. EPA. Compendium method 0023A - **Sampling method for polychlorinated dibendo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources**. U.S. Environmental Protection Agency Code of Federal Regulation, rev. 1, 1996.

U.S. EPA. M16 - **Monitoring volatile organic compounds (VOCs) in stack gas emissions**. U.S. Environmental Protection Agency. Technical Guidance Note (Monitoring), 2009.

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

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

U.S. EPA. Compendium Method 01 - **Stationary Source Sampling Methods Method 1 - Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources**. U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

VAN JAARSVELD, J. A.; VAN PUL, W. A. J.; De LEEUW, F. A. A. M. **Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region**. Atmospheric Environment, vol. 31, p. 1011-1024, 1997.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. 265 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

VIRMOND, E. *et al.* **Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes**. Waste Management, vol.32, p. 1952-1961, 2012.

WAKELIN, T.; BEAUCHEMIN, P. A.; TAMPIER, M. **Emissions from Wood-Fired Combustion Equipment**. ENVIROCHEM SERVICES INC and Ministry of Environment Emissions, Report-July Canad, 2008.

WANNAZ, E. D. **Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris***. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 1, p. 1028-1035, 2013.

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

WIKNER, E. **Modeling Waste to Energy systems in Kumasi**. Institutionen för Energi och Teknik, Sveriges Lantbruks Universitet, p. 1401-5765, Ghana, September, 2009.

WILD, S. R.; JONES, K. C. **Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget**. Environmental Pollution, vol. 88, p. 91-108, 1995.

WILLIAMS, P. T. **Simultaneous control of acid gases and NOx from waste incinerator flue gases**. Energy & Resources Research Institute, The University of Leeds, UK, 2000.

WILS, A. **Reduction of fuel side costs due to biomass co-combustion.** Journal of Hazardous Materials, vol. 207-208, p. 147-151, 2012.

WGOPAH, **Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).** Position Paper, Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, July 27, 2001.

WORLD COAL ASSOCIATION, **Coal in the Global Energy Supply.** COAL MATTERS, p. 4. 2012, Disponível em:

<<http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics>> Acesso em: Março 2014.

WZOREK, M. **Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge.** Fuel Processing Technology. vol. 104, p. 80-89, 2012.

YASUHARA, A. *et al.* **The role of metals in dioxin formation from combustion of newspapers and polyvinyl chloride in the incinerator.** Chemosphere, vol. 58, p. 891-896, 2005.

ZHANG, Y.; MU, Y.; LIU, J.; MELLOUKI, A. **Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambiente airo f Beijing, China.** Journal of Environmental Sciences, vol. 24, p. 124-130, 2012.

ANEXOS

Anexo 1 - Emissões medidas durante o teste de combustão da amostra LSC.

| Teste | Horário | O ₂ [%] | CO [mg Nm ⁻³] | CO ₂ [%] | C _x H _y [ppm] | NO [mg Nm ⁻³] | NO _x (NO*1,53+NO ₂) [mg Nm ⁻³] | SO ₂ [mg Nm ⁻³] | T _{gás} [°C] | T _{amb} [°C] | Efic. [%] | λ |
|--------------|---------|-----------------------|------------------------------|------------------------|--|------------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------|
| P1 | 11:30 | 7,30 | 26,00 | 12,80 | 0,00 | 1118,00 | 1710,54 | 6316,00 | 863,00 | 26,00 | 60,10 | 1,52 |
| P1 | 11:52 | 6,50 | 15,00 | 13,70 | 0,00 | 991,00 | 1516,23 | 7523,00 | 860,00 | 28,00 | 63,00 | 1,43 |
| P1 | 12:05 | 6,00 | 10,00 | 11,10 | 0,00 | 1046,00 | 1600,38 | 8473,00 | 868,00 | 28,00 | 54,60 | 1,40 |
| P1 | 12:20 | 7,30 | 9,00 | 10,20 | 0,00 | 1219,00 | 1865,07 | 6909,00 | 865,00 | 29,00 | 51,60 | 1,52 |
| P1 | 13:05 | 7,60 | 2,00 | 9,90 | 0,00 | 1270,00 | 1943,10 | 9031,00 | 860,00 | 31,00 | 50,60 | 1,57 |
| P1 | 13:56 | 6,90 | 25,00 | 10,40 | 0,00 | 1131,00 | 1730,43 | 8710,00 | 870,00 | 29,00 | 50,30 | 1,48 |
| P1 | 14:36 | 7,00 | 1,00 | 10,30 | 0,00 | 1423,00 | 2177,19 | 9744,00 | 884,00 | 33,00 | 51,30 | 1,50 |
| P1 | 15:20 | 7,20 | 1,00 | 10,20 | 0,00 | 1555,00 | 2379,15 | 8597,00 | 888,00 | 28,00 | 50,30 | 1,52 |
| P1 | 15:56 | 9,10 | 3,00 | 8,80 | 0,00 | 1821,00 | 2786,13 | 5984,00 | 876,00 | 28,00 | 44,10 | 1,76 |
| P1 | 16:00 | 7,30 | 7,00 | 10,20 | 0,00 | 2040,00 | 3121,20 | 7164,00 | 903,00 | 28,00 | 49,40 | 1,52 |
| Média | | 7,22 | 9,90 | 10,76 | 0,00 | 1361,40 | 2082,94 | 7845,10 | 873,70 | 28,80 | 52,53 | 1,52 |
| P2 | 11:38 | 8,00 | 7,00 | 12,20 | 0,00 | 1073,00 | 1641,69 | 6188,00 | 68,00 | 27,00 | 97,90 | 1,59 |
| P2 | 12:14 | 13,70 | 5,00 | 5,30 | 0,00 | 1083,00 | 1656,99 | 3680,00 | 45,00 | 29,00 | 98,30 | 2,89 |
| P2 | 12:26 | 7,00 | 5,00 | 10,30 | 0,00 | 1152,00 | 1762,56 | 7820,00 | 59,00 | 30,00 | 98,30 | 1,50 |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------------|-------------|--------------|-------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| P2 | 12:58 | 7,20 | 3,00 | 10,20 | 0,00 | 1187,00 | 1816,11 | 9509,00 | 58,00 | 32,00 | 98,50 | 1,52 |
| P2 | 13:35 | 7,30 | 1,00 | 10,20 | 0,00 | 1134,00 | 1735,02 | 8954,00 | 57,00 | 31,00 | 98,50 | 1,52 |
| P2 | 14:03 | 9,70 | 1,00 | 8,30 | 0,00 | 948,00 | 1450,44 | 7293,00 | 60,00 | 30,00 | 98,30 | 1,85 |
| P2 | 14:30 | 6,60 | 1,00 | 10,60 | 0,00 | 1090,00 | 1667,70 | 9669,00 | 57,00 | 33,00 | 98,70 | 1,46 |
| P2 | 15:22 | 7,40 | 1,00 | 10,10 | 0,00 | 1425,00 | 2180,25 | 9209,00 | 48,00 | 28,00 | 98,80 | 1,54 |
| P2 | 15:44 | 7,00 | 0,00 | 10,40 | 0,00 | 1399,00 | 2140,47 | 8874,00 | 43,00 | 29,00 | 99,20 | 1,50 |
| P2 | 16:04 | 6,60 | 2,00 | 10,60 | 0,00 | 1796,00 | 2747,88 | 7793,00 | 38,00 | 30,00 | 99,60 | 1,46 |
| Média | | 8,05 | 2,60 | 9,82 | 0,00 | 1228,70 | 1879,91 | 7898,90 | 53,30 | 29,90 | 98,61 | 1,68 |
| P3 | 12:33 | 6,90 | 2,00 | 10,40 | 0,00 | 1112,00 | 1701,36 | 7632,00 | 28,00 | 30,00 | - | 1,49 |
| P3 | 13:16 | 7,40 | 3,00 | 10,10 | 0,00 | 1337,00 | 2045,61 | 8859,00 | 26,00 | 31,00 | - | 1,54 |
| P3 | 14:16 | 7,20 | 1,00 | 10,20 | 0,00 | 1411,00 | 2158,83 | 3224,00 | 27,00 | 31,00 | - | 1,52 |
| P3 | 14:20 | 7,20 | 1,00 | 10,20 | 0,00 | 1292,00 | 1976,76 | 3054,00 | 26,00 | 31,00 | - | 1,51 |
| P3 | 14:23 | 7,00 | 0,00 | 10,40 | 0,00 | 1157,00 | 1770,21 | 3266,00 | 27,00 | 31,00 | - | 1,49 |
| P3 | 14:28 | 6,70 | 0,00 | 10,60 | 0,00 | 1120,00 | 1713,60 | 3257,00 | 31,00 | 32,00 | - | 1,46 |
| P3 | 15:34 | 7,20 | 0,00 | 10,70 | 0,00 | 1394,00 | 2132,82 | 3385,00 | 25,00 | 29,00 | - | 1,51 |
| Média | | 7,09 | 1,00 | 10,37 | 0,00 | 1260,43 | 1928,46 | 4668,14 | 27,14 | 30,71 | - | 1,50 |

Anexo 2 - Emissões medidas no teste de combustão da amostra LSC
corrigidas para $O_{2ref} = 7\%$.

| <i>Teste</i> | <i>Horário</i> | <i>Recirc.</i> | <i>CO</i> | <i>CO₂</i> | <i>C_xH_y</i> | <i>NO_x</i> | <i>SO₂</i> |
|--------------|----------------|----------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | [<i>m Nm⁻³</i>] | [<i>%</i>] | [<i>ppm</i>] | [<i>mg Nm⁻³</i>] | [<i>mg Nm⁻³</i>] |
| P1 | 11:30 | N | 26,57 | 13,08 | < L.Q. ¹ | 1748,00 | 6454,31 |
| P1 | 11:52 | N | 14,48 | 13,23 | < L.Q. | 1463,95 | 7263,59 |
| P1 | 12:05 | N | 9,33 | 10,36 | < L.Q. | 1493,69 | 7908,13 |
| P1 | 12:20 | N | 9,20 | 10,42 | < L.Q. | 1905,91 | 7060,29 |
| P1 | 13:05 | N | 2,09 | 10,34 | < L.Q. | 2030,10 | 9435,37 |
| P1 | 13:56 | N | 24,82 | 10,33 | < L.Q. ¹ | 1718,16 | 8648,23 |
| P1 | 14:36 | N | 1,00 | 10,30 | < L.Q. | 2177,19 | 9744,00 |
| P1 | 15:20 | N | 1,01 | 10,35 | < L.Q. | 2413,63 | 8721,59 |
| P1 | 15:56 | N | 3,53 | 10,35 | < L.Q. | 3277,80 | 7040,00 |
| P1 | 16:00 | N | 7,15 | 10,42 | < L.Q. | 3189,55 | 7320,88 |
| Média | | | 9,92 | 10,92 | < L.Q. | 2141,80 | 7959,64 |
| P2 | 11:38 | N | 7,54 | 13,14 | < L.Q. | 1767,97 | 6664,00 |
| P2 | 12:14 | N | 9,59 | 10,16 | < L.Q. | 3177,79 | 7057,53 |
| P2 | 12:26 | N | 5,00 | 10,30 | < L.Q. | 1762,56 | 7820,00 |
| P2 | 12:58 | N | 3,04 | 10,35 | < L.Q. | 1842,43 | 9646,81 |
| P2 | 13:35 | N | 1,02 | 10,42 | < L.Q. | 1773,01 | 9150,07 |
| P2 | 14:03 | N | 1,24 | 10,28 | < L.Q. | 1797,01 | 9035,58 |
| P2 | 14:30 | N | 0,97 | 10,31 | < L.Q. | 1621,38 | 9400,42 |
| P2 | 15:22 | N | 1,03 | 10,40 | < L.Q. | 2244,38 | 9479,85 |
| P2 | 15:44 | N | 0,00 | 10,40 | < L.Q. | 2140,47 | 8874,00 |

| | | | | | | | |
|--------------|-------|---|-------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|
| P2 | 16:04 | N | 1,94 | 10,31 | <L.Q. | 2671,55 | 7576,53 |
| Média | | | 3,25 | 10,61 | <L.Q. | 2079,85 | 8470,48 |
| P3 | 12:33 | N | 1,99 | 10,33 | <L.Q. | 1689,29 | 7577,87 |
| P3 | 13:16 | N | 3,09 | 10,40 | <L.Q. | 2105,78 | 9119,56 |
| P3 | 14:16 | N | 1,01 | 10,35 | <L.Q. | 2190,12 | 3270,72 |
| P3 | 14:20 | N | 1,01 | 10,35 | <L.Q. | 2005,41 | 3098,26 |
| P3 | 14:23 | N | 0,00 | 10,40 | <L.Q. | 1770,21 | 3266,00 |
| P3 | 14:28 | N | 0,00 | 10,38 | <L.Q. | 1677,65 | 3188,67 |
| P3 | 15:34 | N | 0,00 | 10,86 | <L.Q. | 2163,73 | 3434,06 |
| Média | | | 1,01 | 10,44 | <L.Q. | 1943,17 | 4707,88 |

Anexo 3 - Guia para a seleção do sorvente.

| Sorventes para Tubo Amostrador | Faixa aproximada de volatilidade dos analitos | Max. Temp | Superfície Específica (m ² .g ⁻¹) | Exemplos de analitos |
|---|--|--------------|--|---|
| CarbotrapC® CarbopackC® Anasorb® GCB2 | n-C ₈ até n-C ₂₀ | >400 | 12 | Alquil benzenos e alifáticos na faixa de volatilidade a partir n-C até n-C. |
| Tenax® TA | bp 100 °C até 400 °C n-C ₇ até n-C ₃₆ | 350 | 35 | Aromáticos exceto benzeno, Componentes apolar (bp > 100 °C) e compostos polares menos voláteis (bp > 150 °C). |
| Tenax GR | bp 100 °C até 450 °C n-C ₇ até n-C ₃₀ | 350 | 35 | Alquil benzenos, PAHs e PCBs em fase de vapor e inclusos analito para Tenax TA. |
| Carbotrap® CarbopackB® Anasorb® GCB1 | (n-C ₄) n-C ₅ até n-C ₁₄ | >400 | 100 | Adequado para uma larga faixa de VOCs incluindo centonas, álcoois e aldeídos (bp > 75 °C) e todos os compostos apolares contidos na faixa de volatilidade especificada. |
| Chromosorb® 102 | bp 50 °C – 200 °C | 250 | 350 | Adequado para uma larga faixa de VOCs incluindo compostos oxigenados e formas halogenadas, exceto menos voláteis do que cloreto de metileno. |
| Chromosorb 106 | bp 50 °C – 200 °C | 250 | 750 | Adequado para uma larga faixa de VOCs incluindo hidrocarbonetos from n-C até n-C. Bom para compostos oxigenados voláteis. |
| Porapak Q | bp 50 °C – 200 °C n-C ₅ até n-C ₁₂ | 250 | 550 | Adequado para uma larga faixa de VOCs incluindo compostos oxigenados. |
| Porapak N | bp 50 °C – 150 °C | 180 | 300 | Especificamente selecionados para nitrilas |

| n-C ₅ até n-C ₈ | | | voláteis, acrilonitrilas, acetonitrila e propionitrila. Também boa para piridina, e álcoois voláteis desde EtOH, MEK, etc. |
|---|--|-------|--|
| Spherocarb* | -30 °C - 150 °C C ₃ até n-C ₈ | > 400 | 1.200 |
| Carbosieve SIII*® Carboxen 1000*® Anasorb® CMS* Peneira Molecular Zeolite 13X** | -60 °C - 80 °C | 400 | 800 |
| Carvão Coconut* | 80 °C - 50 °C | > 400 | > 1.000 |

**Significativamente hidrofílico. Fonte: Adaptado de U.S. EPA. TO 17 (1999).

Anexo 4 – Guia para o uso dos sorventes.

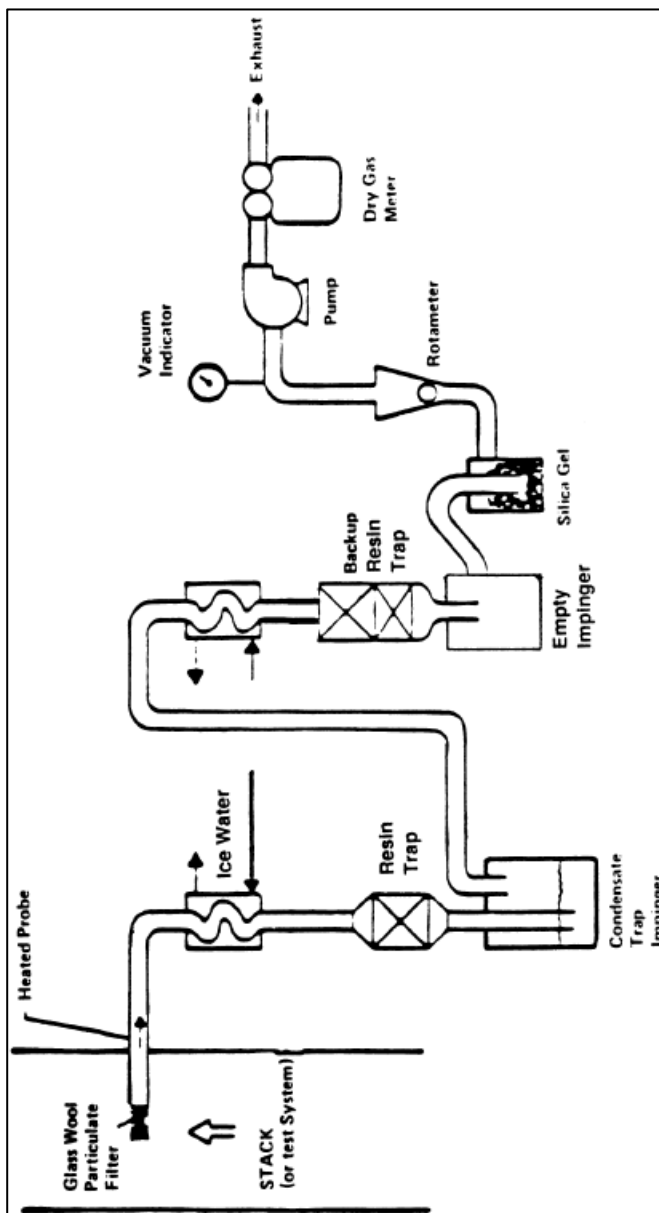
| Sorventes para Tubo Amostrador | Temperatura Máxima (°C) | Hidrofóbico | Temperatura do gás para | | Empacotamento de armazenagem recomendado |
|--------------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|--|---|
| | | | Condiccionamento (°C) | Temperatura do gás para dessorção (°C) | |
| CarbotrapC® | | | | | |
| CarbopackC® | | | | | |
| Anasorb® GCB2 | >400 | sim | 350 | 325 | Tenax® ou Carbopack C® |
| Tenax® TA | 350 | sim | 330 | 300 | Tenax® |
| Tenax GR | 350 | sim | 330 | 300 | Tenax® |
| Carbotrap® | | | | | |
| CarbopackB® | | | | | |
| Anasorb® GCB1 | >400 | sim | 350 | 325 | Tenax ou Carbopack B® |
| Chromosorb® 102 | 250 | sim | 250 | 225 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou Chrom. 102 |
| Chromosorb 106 | 250 | sim | 250 | 250 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou Chrom. 106 |
| Porapak Q | 250 | sim | 250 | 225 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou Porapak Q |
| Porapak N | 180 | sim | 180 | 180 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou Porapak N |
| Spherocarb* | >400 | não | 400 | 390 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou Spherocarb |

| | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|--|
| CMS tais como CSIII*® Carboxen 1000*® Anasorb® CMS* | 400 | não | 350 | 325 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou CMS sozinho |
| Peneira molecular Zeólita 13X** | 350 | não | 330 | 300 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap ou CMS sozinho |
| Tenax / CB : comb. | | | | | |
| Tubo Tipo 1 | 350 | sim | 330 | 300 | Tenax |
| Carb B / CMS* comb. Tubo Tipo 2 | 400 | não | 350 | 325 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap |
| Carb. 300 tipo* comb. Tubo Tipo 3 | 400 | não | 350 | 325 | Duplo-empacotamento CB com CMS trap |

Fluxo do gás para condicionamento 100 mL min⁻¹. Fluxo do gás para dessorção 30 mL min⁻¹. * Estes sorventes apresentam retenção de água. Os volumes de amostragem seguros devem ser reduzidos por um fator de 10 quando a amostragem é realizada em humidade relativa elevada (> 90%). ** Significativamente hidrofílica. Não utilizar em atmosfera com alta humidade ao menos que tampas com membrana de silicone possam ser equipadas, para fins de monitoramento de difusão. CB é pequena para Carboxen B e CMS é pequena para peneira molecular com carbono.

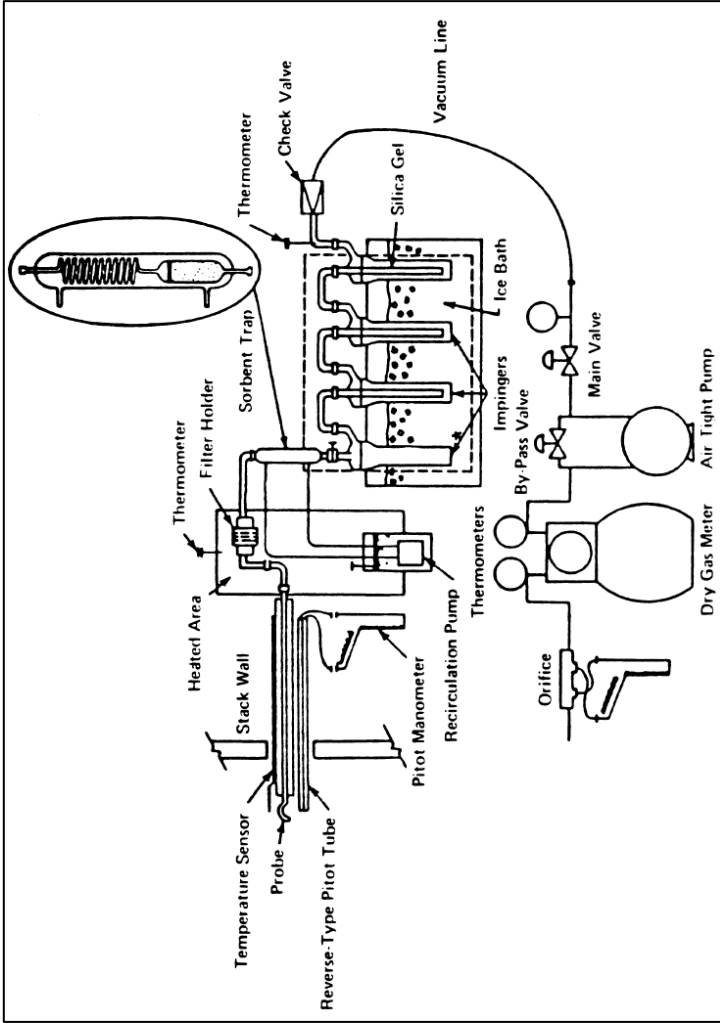
FONTE: Adaptado de U.S. EPA. TO 17 (1999).

Anexo 5 - Esquema do aparato de amostragem para compostos orgânicos voláteis.

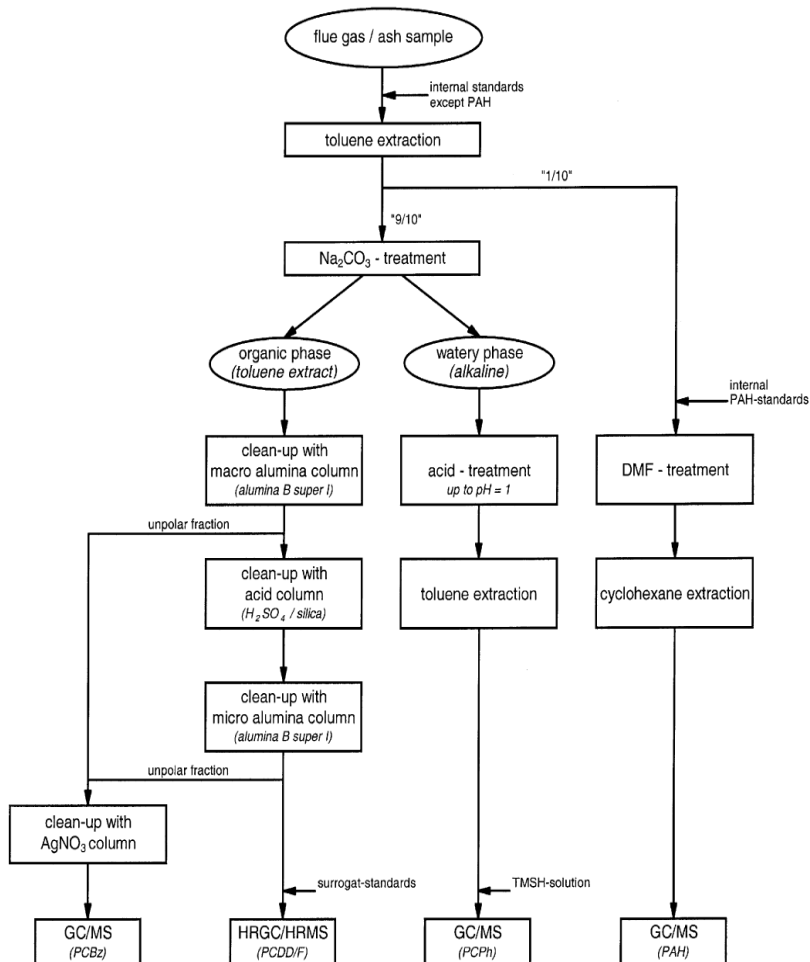


Fonte: U.S. EPA. 0030 (1986).

Anexo 6 – Aparato de amostragem para a coleta de compostos orgânicos semivoláteis.



Fonte: U.S. EPA. 0010 (1986).

Anexo 7 – Procedimento de *clean up* da amostra.

Fonte: LAUNHARDT (2000).