

**RENY ALDO HENNE**

**CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO DAS CINZAS E DOS  
PROBLEMAS ASSOCIADOS À COMBUSTÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM  
CALDEIRA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Martha Andreia Brand.  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Viviane Aparecida Spinelli Schein

**LAGES  
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com  
auxílio do programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC

Henne, Reny Aldo

Caracterização da formação e da composição das  
cinzas e dos problemas associados à combustão da  
biomassa florestal em caldeira / Reny Aldo Henne. -  
Lages , 2018.  
114 p.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Martha Andreia Brand

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Viviane Aparecida  
Spinelli Schein

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado  
de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Florestal, Lages, 2018.

1. Biomassa florestal. 2. Processo termoquímico.  
3. Cogeração de energia elétrica. 4. Componentes da  
cinza. I. Brand, Prof<sup>a</sup>. Dra. Martha Andreia . II.  
Schein, Prof<sup>a</sup>. Dra. Viviane Aparecida Spinelli . ,  
.III. Universidade do Estado de Santa Catarina,  
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Florestal. IV. Título.


**RENY ALDO HENNE**

**CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO DAS CINZAS E DOS  
PROBLEMAS ASSOCIADOS À COMBUSTÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM  
CALDEIRA**

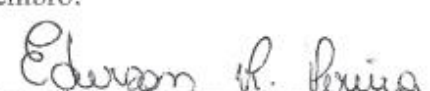
Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Florestal.

Banca examinadora:


**Orientadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Marina Andreia Brand  
Universidade do Estado de Santa Catarina

**Membro:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ederson Rodrigues Pereira  
Universidade do Estado de Santa Catarina

**Membro:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Matheus Fontanelle Pereira  
Instituto Federal de Santa Catarina – Campus Lages

Lages, 13 de julho de 2018



A minha família.

Dedico



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por conceder sabedoria, coragem, força e proteção no desenvolver deste sonho ao Espírito Santo que me acompanha em meu caminhar.

A minha namorada Patrícia Floriani de Moura, pelo amor, motivação, e a ajuda que proporcionou neste trabalho.

Aos meus filhos Eduardo e Alana que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

A todos os meus familiares, em especial a minha mãe Araci de Almeida Henne pelo amor e motivação nos momentos que falamos.

Ao Centro de Ciências Agroveterinárias CAV – UDESC, pela oportunidade de me aperfeiçoar neste importantíssimo Mestrado.

A minha professora orientadora Dr<sup>a</sup>. Martha Andreia Brand, muitas palavras podem ser mencionadas, mas inteligência, sabedoria e boa vontade resume todas as ações que teve em minha orientação. Muito Obrigado!

A professora Prof<sup>a</sup> Dra. Viviane Aparecida Spinelli Schein, por ter me ajudado nesta jornada.

Ao professor Dr. Ederson Rodrigues Pereira, por contribuir no desenvolvimento das análises.

A empresa ENGIE (Tractebel Energia – Lages), pela estrutura e apoio no o desenvolvimento deste projeto. Ao Sr. José Luiz dos Santos Dutra, por toda dedicação e auxílio, e em seu nome agradecer imensamente a equipe que ajudaram nas coletas no parque industrial.

A todos que de alguma forma participaram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.



“O futuro não é um lugar onde estamos indo, mas um lugar que estamos criando. O caminho para ele não é encontrado, mas construído e o ato de fazê-lo muda tanto o realizador quanto o destino”.

Antonie de Saint-Exupéry



## RESUMO

Existem interesses crescentes no uso da biomassa, por ser recurso renovável para fins de produção de energia elétrica, pela redução da dependência de combustíveis fósseis entre outros. Portanto, a identificação e caracterização da composição química destes combustíveis sólidos é o primeiro passo na investigação na aplicação destes recursos energéticos. Esta composição é o código fundamental e único que caracteriza e determina as propriedades, qualidades, aplicações potenciais, problemas ambientais e problemas nos equipamentos relacionados ao uso deste combustível. O objetivo deste estudo foi caracterizar a formação, composição das cinzas e os problemas associados à combustão da biomassa residual da indústria madeireira em caldeiras. O estudo foi desenvolvido em uma usina geradora de energia elétrica com capacidade de produção de 28MW hora a partir da combustão de biomassa florestal oriunda da indústria de base florestal. Foram efetuadas três coletas, inicialmente aplicado um questionário referente as condições de operação da caldeira e em seguida retiradas as amostras de cinco pontos da caldeira sendo a *Biomassa*, *Readler*, *Tremonha*, *Lavador de gases* e *Decantador*. Da biomassa foi obtida uma amostra de cinzas, por meio da calcinação da biomassa em laboratório. As análises efetuadas foram teor de umidade, composição química elementar orgânica e inorgânica, composição química imediata, poder calorífico superior, análise termogravimétrica e teste de fusão de cinzas. A biomassa apresentou teor de umidade alta, sendo ideal abaixo de 45%, as análises de composição química elementar orgânica apresentaram pequenas variações entre as coletas porém, significativas diferenças entre as amostras. A análise da composição elementar inorgânica apresentou maiores concentrações de alumínio, cálcio, ferro e silício. As análises de poder calorífico superior apresentaram reduzidas diferenças entre coletas, porém com significativas diferenças entre amostras chegando a valores altos de aproximadamente 7.000 Kcal/kg. A composição química imediata não apresentou grandes variações entre as coletas, porém, significativas diferenças quanto aos tipos das amostras. As análises de perda de massa das *cinzas* apresentaram consideráveis diferenças de perdas de massa em relação as amostras. Os testes de fusão das cinzas apresentaram características diferentes entre as amostras diferenciando os pontos de fusão de todos os demais pontos. As análises elementares das cinzas da *Tremonha*, *Lavador* e *Decantador* apresentaram ótimas propriedades energéticas, próximas as características de carvão. Por meio da quantificação dos elementos inorgânicos foi possível mapear potenciais problemas relacionados a combustão da biomassa em caldeira. Apresentou baixa formação de escória para todas as amostras; Alta formação de incrustação para *cinzas da biomassa*, *decantador*, *Readler* e baixa formação de incrustação para *tremonha* e *lavador*, quanto a viscosidade somente no *Readler* apresentou média possibilidade de formação os demais pontos apresentaram baixa possibilidade de formação de viscosidade. Provável formação de álcali para *Readler* e *cinzas da biomassa*.

**Palavras-chave:** Biomassa florestal. Processo termoquímico. Cogeração de energia elétrica. Componentes da cinza.



## ABSTRACT

There are increasing interests in the use of biomass, as it is a renewable resource for the purposes of producing electricity, reducing dependence on fossil fuels, among others. Therefore, the identification and characterization of the chemical composition of these solid fuels is the important step during the investigation of the application of these energy resources. This composition is the fundamental and unique code that characterizes and determines the properties, qualities, potential applications, environmental problems and problems in equipment related to the use of this fuel. The objective of this study was to characterize the formation, composition of the ashes and the problems associated with the combustion of the residual biomass of the wood industry in boilers. The analyzes were moisture content, organic and inorganic elemental chemical composition, immediate chemical composition, upper calorific value (PCS), thermogravimetric (TG) analysis and ash melting test. The biomass presented high moisture content, being ideal below 45%, the analysis of organic elemental chemical composition showed small variations between the collections, but significant differences between the samples. The analysis of the inorganic elemental composition showed higher concentrations of aluminum, calcium, iron and silicon. The PCS analysis presented reduced differences between collections, but with significant differences between samples reaching high values of approximately 7,000 Kcal / kg. The immediate chemical composition did not show large variations between the collections, however, significant differences as to the sample types. The mass loss analyzes of the ashes presented considerable differences of mass losses in relation to the samples. The ash melting tests showed different characteristics between the samples, differentiating the melting points of all the other points. The elemental analyzes of the ash from the Hopper, Washer and Decanter presented excellent energetic properties, close to the charcoal characteristics. Through the quantification of the elements, it was possible to map potential problems related to the ashes. The biomass presented a high moisture content, being ideal below 45%, while the differences of elemental chemical composition may be different between the samples as, among the differences between the samples. The analysis of elemental composition in the nanotechnology region combined higher concentrations of aluminum, calcium, iron and silicon. The upper calorific value tests are used to combat the differences between enterprises 7,000 Kcal / kg. The chemical absorption is not important among the samples, however, between sample means. Ash mass losses were considered as mass differences. Ash melting tests are the main characteristics among the different types of melting points at all points. Elementary particles, minerals, minerals, minerals and minerals are determined as characteristics of coal. By means of the quantification of the inorganic elements, it was possible to locate the problems related to the combustion of the biomass in the boiler. It presented low formation of slag for all the samples; High scale formation for the biomass ash, decanter, bed and low formation of scale for the hopper and washer, for a viscosity, was not found. Sustainable formation of alkalis for Readler and biomass ashes.

**Key-words:** Forest biomass. Thermochemical process. Electric power cogeneration. Ash components.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfis da análise termogravimétrica da biomassa de eucalipto.....	38
Figura 2 - Teste de fusão de cinzas.....	39
Figura 3 - Fases líquidas estáveis em equilíbrio com a fase de escória para cinzas de diferentes tipos de biomassa.....	43
Figura 4 - Fases sólidas estáveis em equilíbrio com a fase de escória para cinzas de madeira.....	43
Figura 5 - Representação esquemática dos pontos de coleta das amostras da caldeira.....	54
Figura 6 - Pontos de coleta de amostras.....	57
Figura 7 - Fluxograma da preparação e análises realizadas para as amostras de cinzas.....	59
Figura 8 - Fluxograma da preparação e análises da amostra de Biomassa.....	60
Figura 9 - Fluxograma da preparação e análises das cinzas calcinadas da biomassa.....	61
Figura 10 - Composição química elementar inorgânica das amostras de cinzas.....	75
Figura 11 - Composição química na forma de óxido das cinzas.....	78
Figura 12 - Análise Termogravimétrica (TG) e (DTG) das amostras de cinzas e biomassa.....	87
Figura 13 - Temperaturas de fusão das cinzas nos diferentes pontos de coleta.....	91



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química estrutural da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes.....	32
Tabela 2 -	Composição química elementar de diferentes componentes e fontes energéticas.....	33
Tabela 3 -	Composição química (%) das cinzas de diferentes biomassa lignocelulósica.....	33
Tabela 4 -	Composição química imediata de diferentes tipos de biomassa.....	35
Tabela 5 -	PCS de componentes da parede celular, biomassa e outros combustíveis...	36
Tabela 6 -	Temperatura de fusão de cinzas das amostras.....	41
Tabela 7 -	Temperatura mínima endotérmica de alguns tipos de biomassa.....	42
Tabela 8 -	Dados operacionais da caldeira Dedini da usina geradora de energia estudada.....	55
Tabela 9 -	Descrição das amostras utilizadas para análise da biomassa e das cinzas...	56
Tabela 10 -	Parâmetros de operação da caldeira durante as coletas das amostras.....	69
Tabela 11 -	Teor de umidade na base úmida (%) da biomassa e das cinzas coletados...	70
Tabela 12 -	Composição química orgânica das amostras de biomassa e das cinzas.....	72
Tabela 13 -	Composição média elementar inorgânica (%) das amostras das cinzas.....	74
Tabela 14 -	Composição elementar inorgânica (%) na forma de óxidos das amostras de cinzas.....	77
Tabela 15 -	Poder calorífico superior (kcal/kg) da biomassa e das cinzas.....	81
Tabela 16 -	Composição química imediata (% da massa seca) da biomassa e das cinzas.....	83
Tabela 17 -	Coeficiente de correlação de Pearson para as variáveis analisadas.....	84
Tabela 18 -	Estágios das curvas TG das cinzas.....	90
Tabela 19 -	Comparação das temperaturas de fusão das cinzas das amostras.....	90



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Principais vantagens e desvantagens dos combustíveis de biomassa.....	31
Quadro 2 -	Parâmetros para avaliação dos índices de escória e incrustação (S&F).....	49
Quadro 3 -	Valores para conversão de elementos para óxidos.....	64
Quadro 4 -	Índices da indicação de problemas associados à combustão.....	93



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>29</b>
3.1	A BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA LIMPA.....	29
3.2	PROPRIEDADES QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DA BIOMASSA FLORESTAL E DAS CINZAS FORMADAS NA COMBUSTÃO.....	31
3.2.1	Composição química estrutural de biocombustíveis.....	32
3.2.2	Composição química elementar dos combustíveis.....	32
3.2.3	Composição química imediata.....	34
3.2.4	Poder calorífico.....	35
3.2.5	Ponto de fusão das cinzas.....	38
3.3	PROBLEMAS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DAS CINZAS DURANTE A COMBUSTÃO DA BIOMASSA.....	44
3.4	INFLUÊNCIAS DO TIPO DE COMBUSTÃO SOBRE A FORMAÇÃO DAS CINZAS E PROBLEMAS RELACIONADOS A DEPOSIÇÕES, INCRUSTAÇÕES, ESCÓRIA, CORROSÃO, EROSÃO E DEMAIS PROBLEMAS.....	50
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
4.1	LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAGEM.....	53
4.1.1	Pontos de coleta de amostras.....	56
4.2	DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, ENERGÉTICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA E DAS CINZAS.....	58
4.2.1	Composição química elementar orgânica e inorgânica.....	62
4.2.2	Composição química imediata e poder calorífico superior.....	62
4.2.3	Análise termogravimétrica.....	63
4.3	Teste do ponto de fusão das cinzas.....	63
4.4	MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO E TRATAMENTO DAS CINZAS NA COMBUSTÃO DA BIOMASSA.....	64
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	65
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>67</b>
5.1	DESCRIÇÕES DO PROCESSO DE CONVERSÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM ENERGIA TÉRMICA E ELÉTRICA.....	67
5.2	ANÁLISE DA QUALIDADE ENERGÉTICA DA BIOMASSA UTILIZADA E DAS CINZAS PRODUZIDAS NO SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA.....	70
5.2.1	Propriedades físicas, químicas e energéticas da biomassa e das cinzas.....	70
5.2.2	Análise termogravimétrica da biomassa e das cinzas.....	85
5.2.3	Teste de fusão de cinzas.....	90
5.3	MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO DE CINZAS.....	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>101</b>
6.1	QUANTO AO PROCESSO DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM ENERGIA.....	101

6.2	QUANTO AO MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO DE ENERGIA.....	102
7	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
	<b>ANEXO A - Questionário aplicado à empresa para a caracterização dos sistemas de combustão de biomassa florestal em caldeiras .....</b>	<b>113</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente há um interesse crescente no uso da biomassa para fins energéticos (RUIZ et al., 2013). As razões incluem preocupações econômicas, políticas, ambientais, bem como a necessidade de fornecimento de energia utilizando recursos renováveis, redução da dependência de combustíveis fósseis, criação de mais empregos por unidade de energia produzida e redução considerável do impacto ambiental (ABBASI, 2010).

O foco em bioenergia como uma alternativa à energia fóssil aumentou recentemente por conta de problemas do aquecimento global, originários principalmente da combustão de combustíveis fósseis. Isso porque é amplamente aceito que a combustão dos biocombustíveis não contribui para o efeito estufa devido às emissões se constituírem em CO<sub>2</sub>, configurando o ciclo neutro do carbono e contribuindo para a renovabilidade da biomassa.

A maioria dos resíduos de biomassa efetivamente disponíveis podem potencialmente ser usados como fonte de energia. Além disso, muitos tipos de biomassa podem ser cultivados como culturas energéticas para ser consumido no local de produção, eliminando a dependência de terceiros para fornecer matérias-primas para a geração de energia (CORMA et al., 2011).

Em função disso, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas em todo o mundo para aumentar a utilização da biomassa como alternativa aos combustíveis fósseis para a conversão em energia (VASSILEV et al., 2010). Outro aspecto importante está no fato da biomassa, enquanto fonte de energia, agregar valor aos países onde as fontes de combustível de biomassa prosperam, além de fornecer uma fonte de energia renovável.

No entanto, o conhecimento do comportamento do combustível é essencial para o projeto e operação dos equipamentos de combustão de forma segura, estável e eficiente (LIU et al., 2012; NUNES et al., 2016). Este conhecimento permite a adaptação das tecnologias de combustão, especialmente quando são utilizadas biomassas residuais, tanto industriais como de culturas energéticas que, pela sua composição química, têm comportamentos diferentes de outros tipos de biomassa (LIU et al., 2012).

Durante a pirólise da biomassa ocorre a formação das cinzas. Estas se constituem dos elementos inorgânicos que estão presentes na biomassa como sais. Quando estes sais são quimicamente ligados à estrutura de carbono e que resultam do processo de combustão, são denominados de cinzas naturais. As cinzas podem ainda ser agregadas à biomassa como partículas do solo mineral que foram aglutinados durante o crescimento; durante o processo de formação da casca, se elevando e se distribuindo ao longo do fuste com o processo de crescimento, ou durante a colheita, quando a madeira entra em contato com o solo e acaba

arrastando resíduos de terra e também durante o transporte. Estas são caracterizadas como cinzas de contaminação (HANSEN; NYGAARD, 2014).

Os componentes das cinzas de contaminação são homogeneamente distribuídos no combustível e são muito mais móveis do que os compostos das cinzas naturais, e, portanto, eles reagem quimicamente durante a combustão (MERLINO et al., 2012). Uma fração desses compostos formadores de cinzas é volatilizada, e torna-se parte da fase de gás (SADDAWI et al., 2012). A quantidade volatilizada, depende das características do combustível, a atmosfera que circunda a partícula e a tecnologia do combustor (VASSILEV et al., 2010). Por exemplo, uma elevada temperatura de combustão e uma atmosfera redutora melhoram a volatilização de elementos poluentes ambientalmente, tais como metais pesados (Zn, Pb, etc.) (VASSILEV et al., 2013).

Além disso, biomassas residuais de processos industriais e de culturas energéticas têm um teor mais elevado de cinzas, incluindo sódio, potássio, fósforo e cloro, sendo que um elevado teor de cinzas com baixo ponto de fusão tem maior potencial de corrosão (SHETH; BABU, 2010).

Portanto, a identificação e caracterização de produtos químicos e da composição de um determinado combustível sólido são os primeiros e mais importantes passos durante a investigação e aplicação de tal combustível. Esta composição é um código único que caracteriza aspectos fundamentais e determinam as propriedades, qualidade, aplicações potenciais e problemas ambientais relacionados com qualquer combustível. Neste contexto, os estudos das propriedades físicas e químicas, a petrografia, mineralogia e geoquímica têm sido utilizados para a caracterização dos combustíveis sólidos (VASSILEV, 2003).

Para a caracterização de combustíveis sólidos tem sido tradicionalmente usadas análises como a (1) análise imediata (porcentagem de teores de carbono fixo, matérias voláteis, cinzas e umidade); (2) análise elementar (C, O, H, S, N); (3) análise elementar das cinzas (Si, Al, Fe, Ca, S, Mg, K, Ti, Na, P, além de, ocasionalmente, Mn, Cl e oligoelementos); (4) análise petrográfica (componentes orgânicos e inorgânicos); (5) mineralógica (análise de fases minerais e inorgânicas); (6) Procedimentos de separação (diferentes frações); e (7) outras análises das cinzas do combustível em baixa temperatura ou cinzas de alta temperatura (VASSILEV, 2003). Análises idênticas ou similares também são aplicáveis para caracterização da biomassa, apesar de algumas peculiaridades e limitações (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

Com relação às cinzas, para prever e prevenir a incrustação e deposição de escórias é necessário explorar o mecanismo de formação destes compostos minerais em profundidade para a caracterização do ponto de fusão das cinzas da biomassa. Para tanto, são utilizadas técnicas

como: fluorescência de Raios-X (XRF), Análise termogravimétrica (TGA), testes do ponto de fusão das cinzas, utilização de diagrama de fases. Os resultados destas pesquisas são úteis para melhorar a eficácia operacional das plantas que utilizam biomassa em escala industrial (DU et al., 2014).

Em particular, o conhecimento acerca da formação e composição das cinzas é fundamental, pois o conteúdo mineral desempenha um papel importante na dinâmica do sistema de geração. Por meio do conhecimento da composição química e das propriedades físicas das cinzas, é possível prever a tendência para formar depósitos nos componentes da caldeira, bem como o seu potencial para causar corrosão, erosão e a abrasão. Além disso, o comportamento das cinzas no sistema é altamente dependente do combustível, especialmente quando se trata de biomassas residuais ou industriais (NUNES et al., 2016).

Neste sentido, estudos que envolvam a descrição do processo de formação das cinzas durante a pirólise da biomassa residual da indústria de base florestal em sistemas industriais de combustão e a caracterização física, química, energética e térmica dos resíduos minerais decorrentes do processo são fundamentais para a melhoria dos equipamentos de geração de energia a partir da biomassa florestal.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Caracterizar a formação, composição das cinzas e os problemas associados à combustão da biomassa residual da indústria madeireira em caldeiras.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) descrever o processo de conversão da biomassa florestal em energia térmica e elétrica em um sistema industrial;
- b) analisar a qualidade energética da biomassa utilizada no sistema de geração de energia;
- c) analisar as cinzas produzidas no sistema de geração de energia;
- d) mapear os problemas associados à geração e tratamento das cinzas na combustão da biomassa.



### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA LIMPA

A energia contida na biomassa vem originalmente do sol. Por meio da fotossíntese, o dióxido de carbono no ar é transformado em outras moléculas contendo carbono (por exemplo, açúcares) em plantas. Carboidratos são açúcares simples, formados na fotossíntese, onde a luz é absorvida pela clorofila e é convertida em energia necessária para biossintetizar carboidratos que agem como depósito de energia solar. Então armazenados em plantas são chamados de bioenergia (SAIDUR et al., 2011).

Os carboidratos (celulose e polioses), juntamente com a lignina e pequenas quantidades de lípidos, proteínas, açúcares e amidos simples, constituem a biomassa em quantidades variáveis. A biomassa também contém componentes inorgânicos e água (PISA; LAZAROIU, 2012). A combinação da celulose, polioses e lignina é denominada de lignocelulose, que compreende cerca da metade da matéria vegetal produzida na fotossíntese e representa o recurso orgânico renovável mais abundante na Terra (SAIDUR et al., 2011).

A biomassa é a quarta fonte de energia do mundo, representando aproximadamente 14% do consumo mundial de energia final. Este biocombustível tem uma participação maior do que a do carvão mineral (12%) e comparável à do gás (15%) e da eletricidade (14%). A biomassa é a principal fonte de energia para muitos países em desenvolvimento e a maior parte é não comercial (DEMIRBAS, 2005).

Na natureza, se a biomassa é deixada sobre o solo, a sua degradação é lenta. Ao contrário, quando a mesma é utilizada como combustível, o fornecimento de energia é rápido, podendo ser aproveitada nas atividades humanas (AIE, 2010). Neste sentido, o interesse pela combustão de combustíveis de biomassa para geração de energia tem aumentado nos últimos anos, principalmente devido à sua neutralidade de CO<sub>2</sub> e grande disponibilidade (WERTHER, 2000).

Referente a biomassa, quando utilizada para conversão em outros tipos de combustíveis em estados sólidos, líquidos ou gasosos (por exemplo, carvão vegetal, etanol, metano), o carbono da biomassa reage com o oxigênio do ar para formar dióxido de carbono, que é liberado para a atmosfera. Se completamente gaseificada, a quantidade de dióxido de carbono produzido é igual à quantidade que foi tomada da atmosfera durante a fase de crescimento. Portanto, não há adição líquida de CO<sub>2</sub> e a biomassa pode ser considerada como um sumidouro de carbono. Isto é conhecido como o ciclo de carbono ou de carbono de emissões zero (ABBASI, 2010;

TOCK et al., 2010; SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; KAMM, 2004; VARELA; LECHON, 1999).

Em contrapartida, quando entram em combustão, os combustíveis fósseis fazem uma adição líquida de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Assim, ao entrar em combustão grandes porções de combustíveis fósseis, isso vai levar a liberação de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> dentro de um tempo muito curto, alterando as condições atmosféricas do planeta (ABBASI, 2010; TOCK et al., 2010; SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; KAMM, 2004; VARELA; LECHON, 1999).

As duas principais fontes de biomassa são as culturas energéticas plantadas com esse fim e os resíduos. As culturas energéticas incluem culturas lenhosas e agrícolas, já os resíduos incluem componentes da madeira, restos florestais, resíduos de culturas agrícolas, esgoto, resíduos sólidos urbanos e resíduos animais (KOH; HOI, 2003; AIE, 2010; SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; BOYLE, 1996).

No processamento industrial de produtos florestais, todas as etapas geram resíduos. A porcentagem de produção de resíduos pode ultrapassar 50% da matéria-prima que entra no processo, sendo maior no processamento primário e menor nos processos secundários ou terciários da matéria-prima ou produtos (BRAND, 2010).

O processamento primário da madeira pode ser considerado como sendo a conversão das toras em produtos semiacabados, que necessariamente passarão por novo processo e manufatura para a obtenção do produto final. As principais indústrias que compõem esta categoria são as serrarias e laminadoras (BRAND, 2010).

O processamento secundário é aquele no qual os produtos oriundos da transformação primária são convertidos em produtos finais, prontos para a aplicação no usuário final. Enquadram-se nesta categoria as fábricas de painéis, as fábricas de componentes para construção civil e em alguns casos as movelarias. No entanto, alguns autores incluem todas as atividades não enquadradas na categoria de transformação primária neste item, enquanto outros ainda consideram mais uma classificação, a transformação terciária. Neste caso, se enquadrariam processos que utilizam produtos da transformação secundária para a obtenção do produto final. Desta forma, as movelarias estariam incluídas nesta classificação (BRAND, 2010).

Com base nas propriedades físicas, químicas e energéticas da biomassa é possível estabelecer um paralelo entre as vantagens e desvantagens do uso da biomassa como recurso energético como foi destacado por Saidur et al. (2011) (Quadro 1).

Quadro 1 - Principais vantagens e desvantagens dos combustíveis de biomassa.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
<p>Fonte de combustível renovável e inesgotável;</p> <p>Comumente baixo teor de cinzas, elementos traço S e N;</p> <p>Normalmente alta concentração de matéria volátil, Ca, H, Mg, O e P;</p> <p>Grande reatividade durante a conversão em energia;</p> <p>Atenuação das emissões perigosas (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>);</p> <p>Captação de alguns componentes perigosos pelas cinzas durante a combustão;</p> <p>Recurso relativamente barato;</p> <p>Diversificação do abastecimento de combustível e segurança energética;</p> <p>Criação de novos postos de trabalho;</p> <p>Uso potencial de oceanos e solos de baixa qualidade e restauração de terras degradadas;</p> <p>Redução de resíduos que contêm biomassa;</p> <p>Podem ser co-alimentados com combustíveis fósseis convencionais para reduzir as emissões;</p> <p>Benefício econômico;</p> <p>As terras utilizadas para culturas energéticas podem ser demandadas para outros cultivos, conservação, habitação, recurso ou uso agrícola;</p> <p>A utilização de resíduos reduz a deposição em aterros sanitários;</p> <p>Os biocombustíveis não competem economicamente com combustíveis convencionais (petróleo, gás, carvão);</p>	<p>Análises incompletas do ciclo de vida dos recursos de energia renováveis;</p> <p>Falta de terminologia, sistemas de classificação e padrões aceitos em todo o mundo;</p> <p>Comumente elevados conteúdos de umidade, Cl, K, Na, Mn, e alguns traços de outros elementos;</p> <p>Baixa densidade energética;</p> <p>Potencial concorrência com a produção de alimentos para consumo humano e animal;</p> <p>Odor, emissão potencial e lixiviação de componentes perigosos durante a eliminação e tratamento térmico;</p> <p>Elevados custos na colheita, coleta, transporte, e armazenamento;</p> <p>Pode contribuir muito para o aquecimento global e para a poluição na combustão direta;</p> <p>Possíveis danos ao solo e perda de biodiversidade;</p> <p>Custo maior para gerar eletricidade a partir da biomassa em comparação com o carvão.</p>

Fonte: Saidur et al. (2011).

### 3.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DA BIOMASSA FLORESTAL E DAS CINZAS FORMADAS NA COMBUSTÃO.

A identificação e caracterização da composição química de um determinado combustível sólido é o passo inicial e o mais importante durante a investigação e aplicação de tal combustível. Esta composição é o código fundamental e único que caracteriza e determina as propriedades, qualidade, aplicações potenciais e os problemas ambientais relacionados com qualquer combustível (VASSILEV et al., 2010).

Para tanto, são utilizadas análises químicas, petrográficas, físicas, mineralógicas e geoquímicas para a caracterização de combustíveis sólidos. Dentre as propriedades determinadas podem ser destacadas: a análise da composição química estrutural; análise elementar orgânica e inorgânica, composição química imediata, e outras análises das cinzas do combustível, tanto em temperaturas baixas como em altas temperaturas para caracterizar os combustíveis sólidos específicos. Análises idênticas ou similares também são aplicáveis para caracterização da biomassa, apesar de algumas peculiaridades e limitações (VASSILEV et al., 2010).

### 3.2.1 Composição química estrutural de biocombustíveis

A análise da composição química estrutural da biomassa (teores de celulose, hemicelulose e lignina) é particularmente importante no desenvolvimento de processos para a produção de outros combustíveis e produtos químicos e no estudo do fenômeno da combustão. No entanto, as quantidades dos componentes da biomassa florestal são variáveis entre as diferentes fontes deste recurso energético, como pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química estrutural da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes

<b>Biomassa Lignocelulósica</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Fonte</b>
Gimnospermas	24,40	45,80	28,00	1,70	1
Angiospermas	31,30	45,30	21,70	2,70	1
Material Residual	29,20	50,60	24,70	4,50	1
Madeira Coníferas	21,20	50,80	27,50	0,50	1
Madeira Fagáceas	31,80	45,80	21,90	0,40	1
Biomassa	20–40	40–60	10–25	NA	2

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: 1= Saidur et al., 2011; 2 = Zhang; Champagne, 2010.

### 3.2.2 Composição química elementar dos combustíveis

A composição química elementar, é um dos fatores importantes ao estudar as propriedades dos combustíveis da biomassa, principalmente quanto às porcentagens de N, S e Cl. A quantidade destes elementos indica o impacto ambiental do uso da biomassa como combustível (SAIDUR et. al., 2011). Além disso, as porcentagens de C, H, O podem ser utilizadas para estimar o poder calorífico desses combustíveis (ABBASI, 2010).

A composição dos combustíveis de biomassa e resíduos varia muito, dependendo da origem dos combustíveis. Para caracterizar a tendência de deposição do combustível, é muito importante ter conhecimento da forma como os elementos são delimitados (especificação) e seu destino de reação (MASIÁ et al., 2007b). A Tabela 2 mostra a análise elementar de diferentes tipos de combustíveis.

Tabela 2 – Composição química elementar de diferentes componentes e fontes energéticas

Combustível	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)	Fonte
Galhos de poda de <i>Pinus</i>	51,90	6,30	41,30	0,50	0,01	-	1
Cavaco <i>Pinus</i>	49,66	5,67	38,07	0,51	0,076	0,06	2
Mix Biomassa	49,59	5,79	28,87	2,43	0,74	0,09	2
Carvão Mineral	71,00	4,85	1,53	0,60	10,66	0,01	2
Carvão vegetal	81,60	3,29	14,89	0,18	0,04	-	3

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: 1 = Saidur et al., 2011; 2 = Masiá et al., 2007; 3 = Carvalho Soares et al., 2014.

Os componentes inorgânicos (cinzas) que compoem a biomassa pode ser uniformemente distribuído no combustível orgânico na forma de granulos de componentes inorgânicos nas partículas do combustível (EBERHARDT; PAN, 2013). A composição das cinzas de biomassa é fortemente dependente da espécie e da parte da planta que dá origem à biomassa. Os nutrientes disponíveis, a qualidade no solo, os fertilizantes e as condições climáticas têm impacto significativo nos teores de potássio, sódio, cloro e fósforo, especialmente nas cinzas da biomassa (Tabela 3) (SAIDUR et al., 2011).

Tabela 3 – Composição química (%) das cinzas de diferentes biomassa lignocelulósica.

<b>Combustível</b>	<b>Cavacos pinus %</b>	<b>Cavacos pinus %</b>	<b>Mistura biomassa%</b>	<b>Pellets Madeira%</b>	<b>Casca coníferas %</b>	<b>Resíduo Florestal%</b>
<b>Cl</b>	0,6	0,06	0,09	NA		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,8	67,8	34,6	4,3	4,8	11,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,6	7,0	11,3	1,3	2,8	2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,9	5,4	10,4	1,5	1,5	1,8
<b>Mn</b>	NA	-	-	5,9	-	-
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	-	0,3	0,2	-	-	-
<b>MgO</b>	3,6	2,4	2,3	8,5	5,2	4,8
<b>CaO</b>	25,7	7,9	13,1	55,9	45	40,0
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,6	1,2	1,2	0,6	0,9	0,6
<b>K<sub>2</sub>O</b>	8,2	4,5	3,1	16,8	8	9,2
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,3	0,6	0,95	0,1	-	-

<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	3,4	1,6	18	3,9	4,2	4,4
<b>SO<sub>3</sub></b>	4,2	1,2	4,6	1,3	-	-
<b>Outros</b>	-	-	-	-	27,6	25,6
<b>Fonte</b>	1	2	2	1	3	3

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: 1 = Nunes et al., 2016; 2 = Másia et al., 2007a; 3 = Saidur et al, 2011.

A composição das cinzas é dominada por SiO<sub>2</sub> e CaO, e em menor proporção por óxidos de Mg, Al, K e P. As cinzas de plantas com períodos longos reprodutivos, tais como árvores, devido ao fluxo dinâmico de nutrientes no solo, tem uma composição mineral muito diferente do que as plantas que são colhidas várias vezes por ano, como culturas energéticas ou cereais. Estes últimos contêm grandes quantidades de óxidos com pontos de fusão baixo, particularmente K e P (PENGTHAMKEERATI; SATAPANAJARU, 2015), e também contêm níveis substancialmente inferiores de metais pesados (PENGTHAMKEERATI et al., 2010).

Com base na composição química elementar das cinzas da biomassa, este combustível poder ser dividido em três grupos com base na composição das cinzas:

O primeiro grupo é formado pela biomassa com elevados teores de Ca e K e baixos teores de Si nas cinzas. Geralmente, a cinza da biomassa lenhosa é tipicamente rica em cálcio e potássio (SAIDUR et al., 2011).

O segundo grupo de biomassa é rica em Silício e com baixos teores de cálcio e potássio nas cinzas. A maioria dos combustíveis neste grupo pertence a herbáceas, ou biocombustíveis. Alguns dos combustíveis, como palhas de cereais, têm também altos teores de potássio e cloro, a casca de arroz e o bagaço têm conteúdo muito elevado de SiO<sub>2</sub> nas cinzas (SAIDUR et al., 2011).

O terceiro grupo com cinzas ricas em Ca, K e P, como exemplo cinzas de haste de girassol e colza, usados para a produção de alimentos, são exemplos de tipos de cinzas de agrobiomassa, na forma de óxidos como K<sub>2</sub>O, CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sendo os principais componentes destas cinzas.

### 3.2.3 Composição química imediata

A composição química imediata ajuda a avaliar a porcentagem de material volátil, carbono fixo e conteúdo de cinzas do combustível. Esta análise é muito importante para estudar o fenômeno de combustão da biomassa. Por exemplo, os conteúdos de cinzas em combustíveis de biomassa podem causar problemas de ignição e combustão. O ponto de fusão da cinza

dissolvida pode ser baixo, o que provoca problemas de incrustação e escorrimento. A alta volatilidade da biomassa oferece muitas vantagens como matéria-prima de combustão, além disso, o carbono fixo elevado e a matéria volátil aumenta o poder calorífico dos combustíveis de biomassa (SAIDUR et al., 2011).

O teor de cinzas de diferentes fontes de biomassa é variado, e pode ser tão baixo como 0,5%, na base seca para algumas espécies de madeira, ou até 20% para alguns cereais e resíduos agrícolas e da silvicultura, particularmente se eles são contaminados com materiais inertes, como pequenas pedras ou pó de pedra (GARBA et al., 2013). A tabela 4 mostra a composição química imediata de diferentes tipos de biomassa.

Tabela 4 – Composição química imediata de diferentes tipos de biomassa

<b>Biomassa lignocelulósica</b>	<b>Teor de carbono fixo (%)</b>	<b>Teor de materiais voláteis (%)</b>	<b>Teor de cinzas (%)</b>	<b>Fonte</b>
<i>Pinus</i>	21,70	77,30	1,00	1
Galhos de poda de pinus	15,10	82,20	2,70	1
Cavacos de pinus	21,65	72,40	5,95	2
Carvão mineral	52,09	35,41	12,50	2
Mistura de biomassa	18,14	69,36	12,49	2

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: 1 = Saidur et al., 2011; 2 = Másia et al., 2007a.

### 3.2.4 Poder calorífico

A propriedade energética que expressa a quantidade de energia disponível no combustível é o poder calorífico, sendo o poder calorífico superior (PCS) definido como a quantidade de calor total (energia térmica) que é liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de combustível (kcal/kg ou kJ/kg; kcal/m<sup>3</sup> ou kJ/m<sup>3</sup>) (BRAND, 2010).

Como este valor é teórico, para efeitos práticos é calculado o poder calorífico inferior (PCI), o qual descontada a energia necessária para liberação do hidrogênio de constituição. Para cada combustível o valor utilizado é diferente, pois este está em função da percentagem do hidrogênio contido no combustível. No caso da madeira, o valor pode variar de 5,8 a 6,2% de hidrogênio. No entanto, para efeitos práticos, utiliza-se o valor de 6% (BRAND, 2010).

O PCI, ao contrário do PCS, é a quantidade de energia disponível, quando não se considera o calor latente de condensação da umidade presente nos produtos de combustão. De maneira simplificada, pode-se dizer que o PCI se refere ao calor efetivamente possível de ser utilizado

dos combustíveis, enquanto o PCS é em torno de 10 a 20% mais elevado, resultado de sua avaliação em laboratório (BRAND, 2010).

Nos cálculos de rendimento dos sistemas de combustão podem ser adotados ambos os tipos de poder calorífico, lembrando que a eficiência requerida a PCI é superior ao valor determinado segundo o PCS. Por isso, é sempre importante deixar claro qual o poder calorífico tem empregado ao apresentar os resultados de cálculos de eficiências e perdas de calor em fornos e caldeiras (NOGUEIRA; LORA, 2003).

Segundo Brand (2010), os fatores que influenciam o poder calorífico da biomassa são basicamente:

- a) composição química da biomassa;
- b) tipo da biomassa;
- c) teor de umidade;
- d) teor de cinzas.

A característica de PCS de alguns elementos estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - PCS de componentes da parede celular, biomassa e outros combustíveis

<b>Componentes das plantas</b>	<b>Poder Calorífico superior (kcal/kg)</b>	<b>Referencia</b>
Celulose	3.797	1
Lignina	5.995	1
Amido	3.797	1
Carbono puro	8.049	1
<b>Biomassa</b>	<b>Poder Calorífico Superior (kcal/kg)</b>	<b>Referencia</b>
Casca de <i>Pinus</i>	5.116	2
<i>Pinus</i> com casca	4.700	2
<i>Pinus</i> sem casca	4.766	2
Cavacos de pinus	4.730	3
Casca de <i>Eucalyptus</i>	4.432	2
<i>Eucalyptus</i> com Casca	4.595	2
<i>Eucalyptus</i> sem Casca	4.600	2
<i>Eucalyptus saligna</i>	4.670	2
<i>Eucalyptus robusta</i>	4.774	2
Mistura de biomassa	4.397	3
<b>Outros Combustíveis</b>	<b>Poder Calorífico Superior (kcal/kg)</b>	<b>Referencia</b>
Turfa	3.439	1
Carvão vegetal	6.800	1

Coque (carvão mineral)	7.308	1
Óleo pesado	9.649	1
Óleo leve	10.055	1
Óleo diesel	10.750	1
Petróleo	10.800	1
Gás natural (kcal/m <sup>3</sup> )	8.622	1
Propano (kcal/m <sup>3</sup> )	21.997	1
Butano (kcal/m <sup>3</sup> )	28.446	1
Carvão mineral	28.550	3

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: 1 = Couto et al., 2004; 2 = Brand, 2007 e 2010; 3 = Máisia et al., 2007a.

### 3.2.4.1 Análise termogravimétrica da biomassa

Além das propriedades químicas e energéticas da biomassa e das cinzas, a análise de perda de massa é uma importante ferramenta para a qualificação de diferentes tipos de combustíveis. Esta análise é feita por meio da termogravimetria ou análise termogravimétrica TGA que é usada no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e ou tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

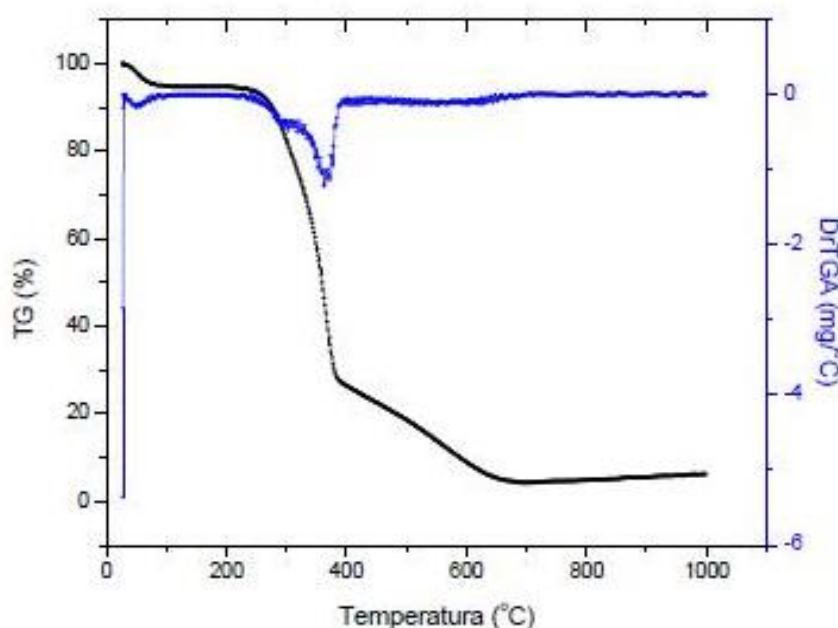
A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A TGA é uma alternativa que pode ser aplicada na determinação do desempenho energético dos combustíveis de biomassa. O TGA pode resolver quantitativamente misturas complexas devido à temperatura característica de decomposição térmica de cada componente da biomassa (BARNETO et al., 2008) em função de sua complexa composição estrutural.

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma ferramenta importante utilizada na caracterização da biomassa. É utilizada para quantificar a perda de peso de uma amostra em relação a temperatura e tempo e estudado o comportamento da decomposição e a cinética

térmica dos materiais orgânicos. Um conhecimento abrangente de cinética de volatilização durante a pirólise podem facilitar o desenvolvimento (planejamento e projeto) e operação da indústria de pirólise. Na figura 1 é apresentado o perfil de TG e DTG da amostra de eucalipto até 1000°C com as respectivas regiões de perda de massa (FÉLIX, 2017). Mostrando como referência aproximadamente na secagem entre 25°C á 250°C, volatilização 250°C a 400°C e descarbonização entre 400°C e 650°C.

Figura 1 – Perfis da análise termogravimétrica da biomassa de eucalipto



Fonte: Felix, 2017.

### 3.2.5 Ponto de fusão das cinzas

Outra propriedade fundamental das cinzas que permite o entendimento do comportamento das cinzas durante a combustão e dos problemas associados a pirólise da biomassa é o estudo do ponto de fusão das cinzas. Neste sentido, López et al., (2003) destacam que existem várias abordagens diferentes no estudo do comportamento da fusão das cinzas, e vários procedimentos que podem ser utilizados para realizar um teste de fusão de cinzas (AFT). Neste sentido, a Análise Termo-Mecânica (TMA) e a Análise Térmica Simultânea (STA) podem ser aplicadas para a caracterização das cinzas da biomassa (GUPTA et al., 2002).

A fusão das cinzas aumenta a sua tendência para se ligar às superfícies de transferência de calor, tornando a probabilidade de aderência um dos principais parâmetros na maioria dos modelos de deposição de cinzas (GUPTA et al., 2002).

A maneira como os elementos, na formação das cinzas, são ligados com o material orgânico no combustível influencia fortemente o caráter das cinzas e seu comportamento em uma caldeira. O fracionamento químico também tem sido utilizado para caracterizar esses limites e para classificar a reatividade dos componentes inorgânicos. A análise do ponto de fusão das cinzas também pode ajudar a prever o comportamento de deposição, usando a composição elementar do combustível em cálculos de equilíbrio termodinâmicos multi-fase e multi-componente (GUPTA et al., 2002).

Os cálculos de equilíbrio químico melhorado usando *FactSage* e *ChemApp* (GORT, 2004) também podem ser realizados, incluindo como entrada para o modelo, a informação sobre a reatividade da matéria inorgânica obtida a partir da lixiviação das cinzas (MASIÁ et al., 2007).

Os resultados obtidos com o teste de fusão das cinzas (AFT) para as amostras de cinzas de biomassa no estudo realizado por Werther et al., (2000) não mostraram a relação esperada entre o conteúdo de K e os valores de Temperatura de Deformação Inicial (IDT) ou Temperatura de Fluido (FT), relatados por outros autores. Provavelmente, isso foi devido a diferenças na cinza e no procedimento de preparação das amostras (MASIÁ et al., 2007b).

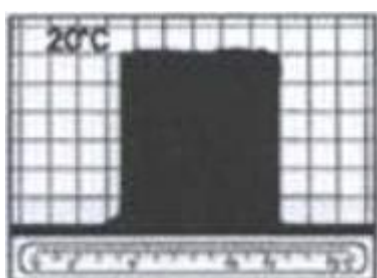
A Temperatura de fusão das cinzas é determinada pelo aquecimento lento (em torno de 8 K/min) de cones, pirâmides, ou cubos de cinzas em uma fornalha, geralmente de atmosfera redutora. Este método é denominado de método do cone e normalmente são determinadas as temperaturas de deformação inicial, de amolecimento e de fluidez (HENRIQUEZ, 2010).

Uma amostra de cinzas e escórias é retirada da fornalha e transformada em pó por algum processo de moagem. Com este pó forma-se um cone (pirâmide ou cubo) cujas dimensões são de aproximadamente 6 mm de base 13 mm de altura. No passo seguinte o cone é colocado em um forno e aquecido gradualmente. Durante o aquecimento são observadas as deformações do cone e registradas as temperaturas características (Figura 2) (HENRIQUEZ, 2010).

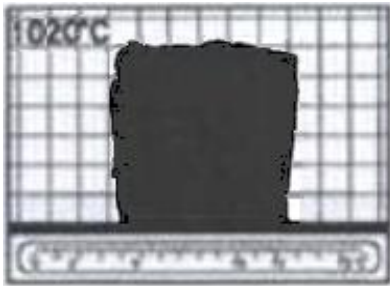
Figura 2 - Teste de fusão de cinzas

a) Forma na temperatura ambiente

Condição inicial.

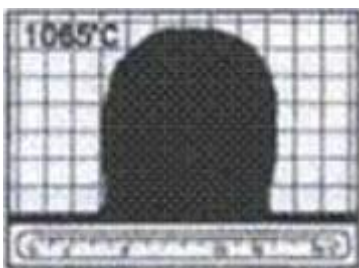


## b) Deformação inicial (DT)



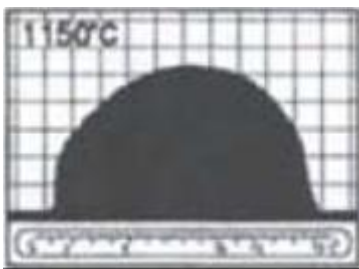
Esta é a primeira temperatura característica observada no processo de aquecimento gradual e está associada ao aparecimento de um arredondamentos e deformações no corpo de prova.

## c) Temperatura de Esfera (ST)



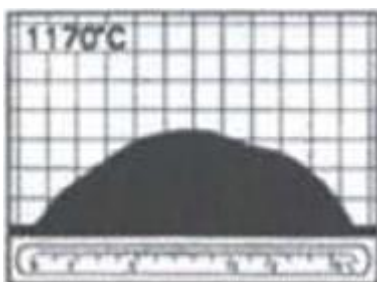
Esta é a temperatura característica observada no processo de aquecimento e está associada ao aparecimento de um arredondamento na parte superior da amostra, aparentando uma esfera.

## d) Temperatura semi-esfera (HT)



Com o aumento da temperatura a base fica mais larga e a amostra adquire um formato semi-esfera.

## e) Temperatura de fusão (FT)



Verifica-se que a amostra esparrama sobre a superfície tendendo a uma cama plana.

Fonte: Henriquez G. (2010).

Cinzas com alto valor de temperatura de fluidez são melhores em fornalhas onde a remoção das cinzas foi projetada para ser no estado sólido, enquanto que cinzas com temperatura de fluidez baixa devem ser usadas em fornalhas com remoção de cinzas na fornalha, na forma líquida. Esta condição depende fortemente da temperatura de operação da fornalha (HENRIQUEZ, 2010).

Alguns estudos demonstraram que os testes laboratoriais devem avaliar, pelo menos, duas temperaturas chave: uma temperatura em que 15% da massa se torna líquida (considerada como sendo a temperatura à qual as partículas começam a amolecer, permitindo aglomeração de depósitos de cinzas) e a uma temperatura em que 70% da massa se torna líquida (considerado como sendo a temperatura à qual a cinza flui como um líquido (MÍGUEZ et al., 2012; FRYDA et al., 2010).

Na tabela 6 é mostrada, para alguns elementos, valores de deformação como pontos de referência de testes de fusão.

Tabela 6 - Temperatura de fusão de cinzas das amostras

<b>Amostra/Temperatura °C</b>	<b>Temperatura de Esfera (ST)</b>	<b>Temperatura semi-esfera (HT)</b>	<b>Temperatura de fusão (FT)</b>
Madeira (Pinus)	1095	1210	1235
Casca de amendoim	1080	1250	1265
Casca de girassol	1225	1515	1560
Miscanthus (grama)	835	1020	1040

Fonte: Rizvi et al., 2015.

Os resultados da temperatura de fusão para amostras de biomassa não mostram uma relação clara entre o alto teor de potássio em baixas temperaturas estudadas e observadas por Werther et al. (2000) usando amostras de aveia, centeio e cevada. Pelo contrário, é interessante notar que embora o miscanthus e o amendoim tenham um conteúdo de potássio semelhantes, existe uma variação marcada em suas temperaturas de fusão. Além disso, a cinza da casca de girassol, apesar de possuir o maior conteúdo de potássio, não exibe baixas temperaturas de fusão. Por outro lado, exibe a mais alta temperaturas de fusão. Isto sugere que as temperaturas de fusão obtidas dos estudos de temperatura de fusão não podem ser expressas como uma função simples do teor de potássio para todos os tipos de biomassa (RIZVI et al., 2015).

A perda de massa associada com as cinzas de amendoim e miscanthus (grama) nesta gama de temperatura pode ser atribuída à evaporação de partículas absorvidas como umidade de compostos higroscópicos, como o  $K_2CO_3$ , que provavelmente estará presente em algumas cinzas de biomassa (RIZVI et al. (2015)).

Na região de temperatura 500–1000 °C, a perda de massa é mais provável devido à decomposição térmica do  $CaCO_3$ , particularmente entre 600 e 800 °C (RIZVI et al., 2015), tendo como reação a expressão 01.



Expressão 01.

Para estas cinzas, a perda de massa pode ser devido à evaporação de outros elementos, seja por reações dentro da cinza ou volatilização de compostos ativos. Por exemplo, o KCl é conhecido por evaporar acima de 700 °C e Du et al. (2014) encontrou alto conteúdo de K, como um dos principais elementos cristalinos presentes nas cinzas da biomassa.

Na faixa de alta temperatura (acima de 1000 °C), CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são progressivamente liberados na fase gasosa para todas as cinzas. A semelhança notável na tendência das intensidades de sinal para todos os casos sugere a ocorrência de reações semelhantes. Uma hipótese poderia ser a desidroxilação e descarbonatação de compostos de treliça em compostos minerais complexos e a destruição de suas estruturas, que pode ocorrer em altas temperaturas (RIZVI et al., 2015). Um aumento no sinal de SO<sub>2</sub>, assim como o de Cl também pode ser observado em todos os casos, principalmente acima de 1200 °C. Isso pode ser atribuído à sua liberação da decomposição de minerais complexos de alta temperatura e elementos inorgânicos nas cinzas.

As temperaturas endotérmicas mínimas das cinzas estimadas das curvas DTA são mostradas na Tabela 7. Na figura 3 a seção ascendente de inclinação da curva representa reações exotérmicas, enquanto a seção descendente inclinada é atribuída a processos endotérmicos (RIZVI et al., 2015).

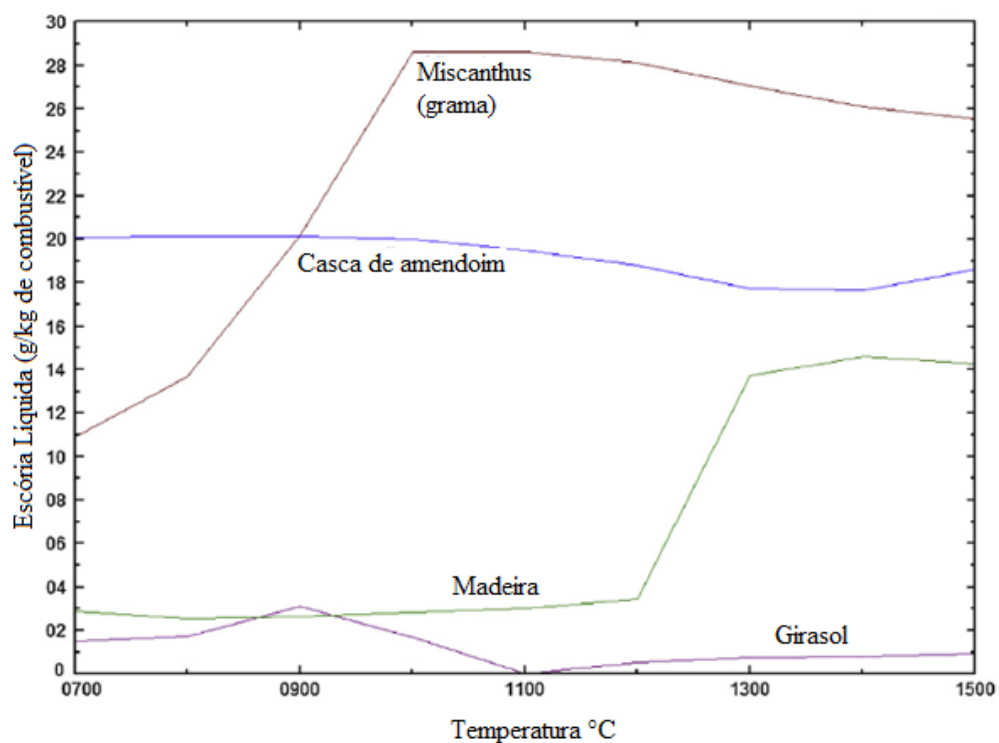
A mudança de condições exotérmicas para endotérmicas na curva é indicativo de fusão. As temperaturas endotérmicas mínimas avaliadas desta forma são muito inferiores aos correspondentes das temperaturas de deformação obtidas a partir de ensaios de fusão de cinzas. Este está de acordo com os achados de Wall et al., (1998) que usaram técnicas alternativas laboratoriais para concluir que a deformação inicial não pode ser considerada a temperatura mais baixa para as cinzas amolecerem. Por outro lado, a temperatura mínima endotérmica não pode ser automaticamente assumida como representando a temperatura em que o derretimento começa. Desde que representa os casos de iniciação de condições endotérmicas líquidas, a probabilidade de simultâneas reações exotérmicas e endotérmicas abaixo desta temperatura e vice-versa não pode ser desconsiderada (RIZVI et al., 2015).

Tabela 7 - Temperatura mínima endotérmica de alguns tipos de biomassa

Amostra de Cinzas	Temperatura Mínima Endotérmica (°C)
Madeira (pinus)	980
Casca de amendoim	1060
Casca de girassol	940
Miscanthus (grama)	750

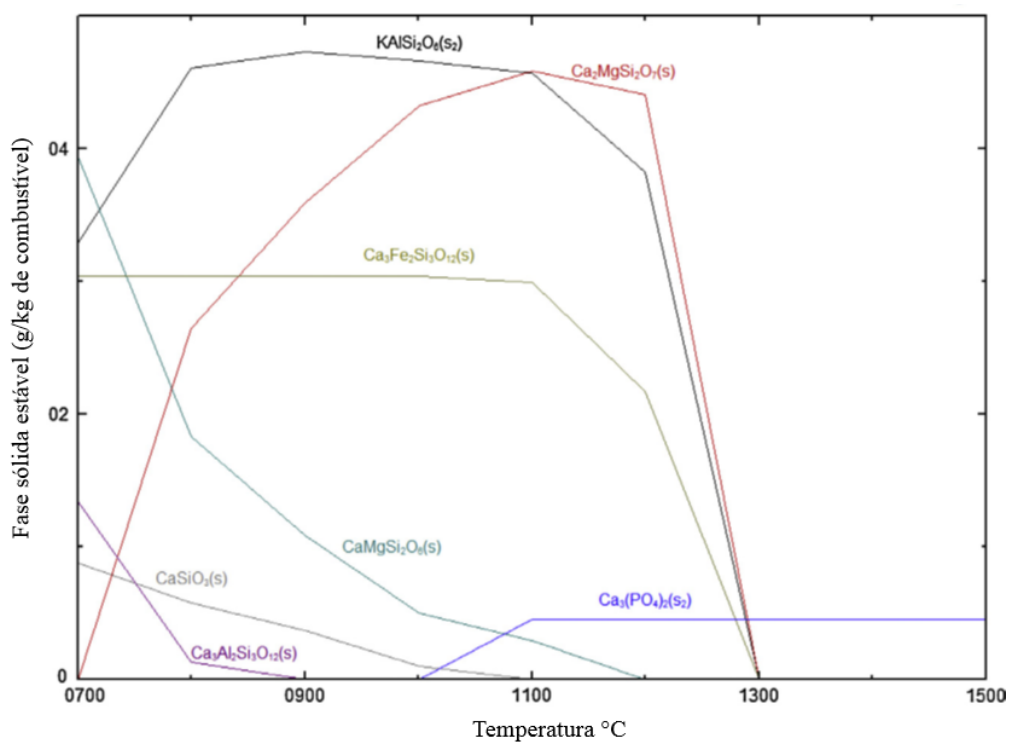
Fonte: Rizvi et al., 2015.

Figura 3 - Fases líquidas estáveis em equilíbrio com a fase de escória para cinzas de diferentes tipos de biomassa



Fonte: Rizvi et al. 2015.

Figura 4 - Fases sólidas estáveis em equilíbrio com a fase de escória para cinzas de madeira



Fonte: Rizvi et al. 2015.

### 3.3 PROBLEMAS ASSOCIADOS À FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DAS CINZAS DURANTE A COMBUSTÃO DA BIOMASSA

Durante o processo de combustão de uma partícula de combustível, o equilíbrio da fração inorgânica da cinza, que é formada, passa por uma série de transformações físicas e químicas simultâneas diante de altas temperaturas (ABRAHAM et al., 2013; NUNES, 2016), a fim de formar partículas de cinza como um resultado de processos de separação, evaporação, precipitação, nucleação e coalescência. Estas partículas têm um amplo espectro em termos de tamanho, forma e composição. Porém, isto depende de muitos fatores, principalmente da morfologia e da composição do combustível, a temperatura de combustão e o tempo de residência do combustível durante esse processo (NUNES, 2016).

Os compostos inorgânicos existentes em combustíveis de biomassa tais como óxidos alcalinos e sais, podem agravar problemas de aglomeração, deposição e corrosão nas superfícies de transferência de calor da caldeira (WERTHER et al., 2000). A deposição de partículas de cinzas nas superfícies de troca de calor e paredes refratárias das usinas de energia e a formação de fases fundidas dependem da composição da cinza e dos parâmetros térmicos, físicos e químicos locais. A fim de evitar problemas de deposição, as cinzas resultantes da combustão devem permanecer secas e pulverulentas (MASIÁ et al., 2007b).

Uma das características mais importantes de cinzas da biomassa é o seu comportamento a temperaturas elevadas, em particular o seu comportamento de fusão (WIINIKKA; GRÖNBERG; BOMAN, 2013). Portanto, a caracterização do comportamento de fusão das cinzas é, crucial, além do fato do projeto da caldeira e as condições de operação determinam fortemente a deposição de cinzas (MASIÁ et al., 2007b).

O desempenho líquido-sólido da cinza (fusão) é um fenômeno muito complexo e depende principalmente da sua composição química. Estudos mostram que, para os pontos a partir do ponto eutético, a fusão ocorre durante um intervalo de várias centenas de graus, e a influência do teor de Cl na cinza é um factor importante para a temperatura de fusão na qual os sólidos começam a amolecer. Por exemplo, as cinzas sem Cl ou com um teor muito baixo de Cl começam a fundir a 800 °C e são completamente fundidas a 1000 °C. Por outro lado, as cinzas com teor de Cl perto de 20% começam a derreter a 600 °C e são completamente fundidas a 800 °C (TEIXEIRA et al., 2012).

Ainda com relação à influência da composição química elementar das cinzas, a sílica vai derreter parcialmente ou totalmente e irá interagir quimicamente com outros componentes das cinzas, formando principalmente silicatos de metais alcalinos (K e Na), alumina-silicatos

sofrem fusão parcial ou total, carbonatos, oxalatos, cloretos e outros sais são decompostos. Os metais alcalinos e outros metais pesados serão volatilizados, as partículas sofrem fragmentação por choque térmico e rápida emissão de gases, bem como as partículas minerais vão se aderir e aglomerar (NUNES, 2016). O Cloro acima de 0,1% se torna um composto importante na interferência na velocidade de corrosão dos equipamentos (PISA; LAZAROIU, 2012).

Devido a alterações complexas entre K, Cl, P, Si e Ca, cada elemento não pode ser avaliado individualmente para entender as temperaturas de fusão e formações de deposições, sem incluir as interações entre diferentes óxidos e o equilíbrio destas composições, que também são altamente dependentes do tipo de biomassa e das condições operacionais dos parâmetros de vapor gerado, como temperatura e alimentação de ar assim influenciando o índice de corrosão pelo teor de Cl mesmo com menos de 0,1% que, por ser baixo, não é suficiente para evitar problemas nos aquecedores, como exemplo se o sistema opera com vapor de alta temperatura (PISA; LAZAROIU, 2012).

O potássio é muitas vezes ligado organicamente na biomassa que vaporiza e decompõe durante a combustão, formando óxidos, hidróxidos, cloretos e sulfatos. Essas espécies são de baixo ponto de fusão e condensam-se em paredes, tubos e partículas de cinzas volantes causando escórias e incrustações (MILES et al., 1996).

Os sulfatos serão formados principalmente a temperaturas mais baixas, causando incrustações, mas também escórias onde depósitos já formados têm regiões mais frias. Quando o potássio está presente como KCl e situado nas regiões externas de uma partícula, pode facilmente vaporizar e participar dos mecanismos de escorrimento. O enxofre pode formar sulfatos quando na combustão em combinação com o combustível, onde alcalinos e alcalinos terrosos (K, Ca) estão presentes, mas não quando estão ligados como silicatos (MILES et al., 1996).

Adicionalmente, foi observado que o  $\text{CaSO}_4$  funciona como um ligante entre as partículas em tubos superaquecedores. O cloro tem um papel importante no transporte de álcalis e na vaporização, mesmo quando os álcalis são ligados como silicatos, álcalis e cloro formam importantes indicadores de escória, mas quando o cloro não está presente, os alcalinos desempenham um papel menos importante na formação de depósitos (MILES et al., 1996).

A sílica está presente na maioria dos combustíveis de biomassa (contida no combustível ou como contaminação) e, juntamente com o álcali ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), forma um eutético a 32% de K que está próximo da quantidade alcalina comum. Como indicadores de incrustação e de escória, se pode apontar concentrações alcalinas em combinação com cloro ou sílica, concentrações de cloro em combinação com álcalis e compostos formadores de sulfato ( $\text{CaO} +$

MgO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O). Deve-se ressaltar que as composições do combustível sozinhas não podem ser utilizadas como indicador de deposição absoluta porque a escória / incrustação também depende da disposição construtiva e operação da caldeira com parâmetros de temperaturas e vazão de ar (MILES et al., 1996).

Existem alguns problemas associados à pirólise de qualquer novo combustível, visto que a tecnologia para a combustão do carvão, gás ou óleo combustível é bem conhecida (CAPEHART; TURNER; KENNEDY, 2005). Portanto, o uso de um novo combustível levanta as seguintes questões:

- a) qual a altura correta da câmara de combustão, contra o comportamento do novo combustível a ser injetado na caldeira? (Isto é crítico na combustão de resíduos urbanos);
- b) que tipo de problemas as cinzas ou resíduos podem gerar?;
- c) que modificações são necessárias nos combustores para o uso do novo combustível?;
- d) como será transportado o novo combustível para dentro das instalações?;
- e) quais problemas de armazenamento podem ser esperados?;
- f) qual será a regularidade do suprimento?.

Em termos práticos, os problemas relacionados com as cinzas nos sistemas de combustão de biomassa e caldeiras estão associados com (SOMMERSACHER; BRUNNER; OBERNBERGER et al., 2011): (1) a formação de aglomerados de cinzas parcialmente derretida, e sua influência sobre os depósitos de grelha e de escória no equipamento em altas temperaturas, (2) a formação de depósitos de cinzas em zonas de baixa temperatura das superfícies de troca em caldeiras onde existem seções convectivas, (3) a corrosão acelerada e (4) a erosão do metal no lado dos gases, pela emissão de cinzas no estado de aerossol, bem como a sua formação e controle, assim como a utilização, manuseio e eliminação de resíduos de cinzas a partir do equipamento de biomassa (NUNES et al., 2016).

Em geral, a natureza dos problemas e o seu impacto sobre o desempenho do equipamento de combustão depende das características do combustível (sobretudo o teor de cinzas e composição química), bem como a concepção e operação do equipamento de combustão e caldeiras (CHERNEY; VERMA, 2013).

Quanto à dinâmica de deposição de cinzas, quando em combustão, os combustíveis com alto teor de cinzas e composição química que promovem efeitos corrosivos sobre caldeiras, é importante reconhecer que a cinza é um fator importante a considerar na concepção de

equipamentos (LEINO et al., 2013). É necessário localizar os pontos onde as cinzas tendem a depositar e estudar o sistema de fluxo de gás com o devido cuidado. Os problemas associados com as cinzas de deposição durante a operação do equipamento ocorrem em todos os sistemas de combustão de biomassa, sendo que as seguintes situações ocorrem com mais frequência (LAMBERG et al., 2013):

- a) aglomeração de partículas de cinzas na grelha ou leito fluidizado devido a más condições de combustão, defluidização, remoção de cinzas e problemas de manuseio;
- b) a deposição de cinzas nos componentes do combustor, interferindo na estabilidade do processo;
- c) a acumulação de grandes quantidades de cinzas parcialmente ou totalmente derretidas que interferem na operação do sistema;
- d) deposição parcial ou total de fundidos de cinzas sobre as paredes prejudica a troca de calor da caldeira;
- e) acúmulos e subsequente queda de grandes depósitos da parte superior, causa riscos aos componetes do sistema de combustão.

Para a determinação dos índices de deposição, diferentes correlações são utilizadas na literatura (PRNOBIS, 2005). Para analisar a tendência de escória/incrustação das cinzas de carvão em função da composição das cinzas de carvão, em geral, são utilizadas as correlações que apresentam a forma B/A, onde B agrupa os compostos com baixa temperatura de fusão ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) e A agrupa compostos com maior temperatura de fusão ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) (PRNOBIS, 2005).

O fósforo (P) melhora o desenvolvimento de fases de baixo ponto de fusão nas cinzas volantes. Portanto, é apropriado adicionar o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em B. A nova taxa é chamada B/A (+ P). Outros índices usados são a soma dos constituintes básicos nas cinzas como  $R(B) = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  ou simplificada na forma  $R(B/A) = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  (PRNOBIS, 2005).

Esses índices são utilizados para combustíveis de biomassa, portanto, fora do campo de interferencia das correlações, apenas porque não existem outros índices disponíveis para cinzas de biomassa, já que a literatura sobre fusibilidade de cinzas de biomassa ainda é escassa (PRNOBIS, 2005).

Abaixo são expressas as equações 1, 2, 3, 4, 5, e 6 para demonstração clara dos índices acima discutidos.

**Equação 1. Índice de deposição R (B/A)**

$$R (B/A) = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$$

B = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO) Elementos de baixa temperatura de fusão.

A = (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) Elementos de alta temperatura de fusão.

**Equação 2. Índice de escória Rs**

$$Rs = (B/A) * S^d$$

(B/A) = Índice de deposição.

S<sup>d</sup> = Índice de escória base seca (dry).

**Equação 3. Índice de incrustação (F<sub>u</sub>).**

$$F_u = (B/A) * (Na_2O + K_2O)$$

(B/A) = Índice de deposição.

Na<sub>2</sub>O = Óxidos de Sódio e enxofre

K<sub>2</sub>O = Óxido de enxofre

**Equação 4. Taxa de escória (S<sub>R</sub>), Índice de viscosidade.**

$$S_R = (SiO_2 * 100) / (SiO_2 + MgO + CaO + Fe_2O_3)$$

SiO<sub>2</sub> = Óxido de silício

MgO = Óxido de magnésio

CaO = Óxido de cálcio

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Óxido de ferro

**Taxa de escória (Cl<sup>r</sup>) concentração de cloro recebido.**

**Equação 5. Índice de álcali (Al):**

$$Al = (Na_2O + K_2O) \text{ kg/GJ}$$

**Equação 6. Índice de deposição R (B/A) (+P).**

$$R (B/A)(+P) = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + P_2O_5}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$$

Quadro 2 – Parâmetros para avaliação dos índices de escória e incrustação (S&amp; F)

Índice de escória	$R_S = (B/A) S^d$ $S^d = \% \text{ de S em combustível seco}$	$R_S < 0,6$ Baixa escória $R_S \geq 0,6-2,0$ médio $R_S \geq 2,0-2,6$ alto $R_S \geq 2,6$ extremamente alto
Índice de incrustação	$F_u = (B/A) (Na_2O + K_2O)$	$F_u \leq 0,6$ baixa incrustação $F_u > 0,6-40$ alta $F_u \geq 40$ extremamente alta
Taxa de escória ou Índice de viscosidade	$S_R = (SiO_2 \cdot 100) / (SiO_2 + MgO + CaO + Fe_2O_3)$	$S_R > 72$ baixa escória $72 \geq S_R > 65$ médio $S_R \leq 65$ alta
Conteúdo de cloro	Cl <sup>r</sup> como recebido)	Cl <sup>r</sup> < 0,2 baixa escória Cl <sup>r</sup> ≥ 0,2–0,3 médio Cl <sup>r</sup> ≥ 0,3–0,5 alto Cl <sup>r</sup> > 0,5 extremamente alta
Índice de álcali	$AI = (Na_2O + K_2O) \text{ kg/GJ}$	$0,17 < AI < 0,34$ S&F Provável $AI > 0,34$ virtualmente certo a ocorrer

Fonte: Gupta et al. 1998.

Os resultados obtidos para todos os índices calculados têm de ser interpretados levando em conta as limitações de utilização desses parâmetros para os combustíveis de biomassa, MBM (Farinha de carne e osso), cama de frango e planta de pimenta. Estes exemplos de combustíveis aparecem como os mais problemáticos em relação a escórias e incrustações. Esses combustíveis também foram apontados como sendo problemáticos a partir dos testes de lixiviação de cinzas e do teste de análise termo-mecânica (TMA). Isso mostra que existe uma clara ligação entre a composição química dos combustíveis e os resultados obtidos pelas técnicas experimentais descritas acima (MASIÁ, 2007b).

Os cálculos de equilíbrio químico foram feitos e utilizados para entender a combustão da biomassa e prever a natureza dos gases, líquidos e sólidos resultantes. No entanto, pesquisas feitas até agora falharam em considerar as condições de "não equilíbrio" presentes em um processo de combustão real (isto é, tempo e contato limitados). Em vez disso, os modelos existentes foram limitados a assumir que o equilíbrio é atingido para todos os componentes do combustível, o que está longe de acontecer (GUPTA et al., 1998).

Sabe-se que parte das cinzas que entram na caldeira irá reagir com os gases de combustão, mas que outra parte irá se comportar como inerte. Isto pode ser devido a aspectos físicos, pois é a espécie localizada mais no núcleo da partícula reagirá quando a parte externa tiver derretido ou reagido (problema da camada reativa) (GUPTA et al., 1998).

Assumindo que toda a matéria introduzida num modelo é 100% disponível para a reação e é justificada apenas para a matéria orgânica, mas não para a matéria inorgânica. As espécies que estão situadas próximas ao interior do núcleo de uma partícula de combustível não serão capazes de reagir no curto tempo de residência (3-5 s) durante a combustão do combustível pulverizado. A disponibilidade de elementos também pode ser vista como um aspecto mineralógico, dependendo da forma como os elementos são delimitados, pois, algumas espécies são mais reativas do que outras (MASIÁ, 2007a).

O tamanho da partícula mineral na matriz do carvão ou biomassa também é um fator de influência importante. Esse problema é bem conhecido. Gupta et al, (1998) afirmou que em cálculos de equilíbrio para a combustão do carvão devido à hipótese de atividade unitária de todos os componentes das cinzas, a vaporização alcalina foi subestimada quando comparada aos experimentos. Até agora, a forma de determinar a disponibilidade de componentes de cinzas para fins de modelagem baseia-se apenas nas propriedades do combustível. Assim, outros efeitos como o projeto e operação de caldeira não são levados em conta (MASIÁ et al, 2007a).

### 3.4 INFLUÊNCIAS DO TIPO DE COMBUSTÃO SOBRE A FORMAÇÃO DAS CINZAS E PROBLEMAS RELACIONADOS A DEPOSIÇÕES, INCRUSTAÇÕES, ESCÓRIA, CORROSÃO, EROSÃO E DEMAIS PROBLEMAS.

O tipo de equipamento de combustão utilizado é relevante em termos do comportamento das cinzas, uma vez que as condições de combustão são diferentes, dependendo do sistema de combustão. Por exemplo, em equipamento de leito fluidizado, a fusão da cinza não é tão problemática como em equipamentos com leito fixo, em função da menor coalescência das partículas fundidas. Os detalhes de cada tipo de tecnologia de pirólise da biomassa, juntamente com os seus efeitos correspondentes, podem ser encontradas em diversas pesquisas e estudos técnicos (LI et al., 2012).

Os mecanismos de fusão e aglomeração de partículas de cinzas sobre grelhas de combustores e processos de aglomeração de partículas no leito de equipamentos com leito fluidizado circulante são muito importantes e devem ser levados em consideração quando eles são projetados (WIINIKKA; GRÖNBERG; BOMAN, 2013). O comportamento da fusão das cinzas também é um fator importante na determinação da propensão dos diferentes combustíveis para formar depósitos de escória ou cinzas de vitrificação, quer sobre a grelha ou na superfície das paredes da caldeira (NUNES et al., 2016).

O comportamento das cinzas durante a combustão está intimamente relacionado com as

características do combustível de biomassa, Por exemplo, altos teores de K, Cl e umidade e baixo teor de S, etc, levam a maiores problemas relacionados com as cinzas para quase todos os tipos de combustores quando a biomassa entra em processo de pirólise (KUMAR et al., 2015).

Segundo Kumar et al., (2015), alguns dos principais efeitos negativos do aumento da deposição de cinzas na combustão de biomassa ocorre sobre a eficiência e o funcionamento do sistema de combustão que pode ser resumido como segue:

- a) diminuição da eficiência do combustor. O aumento da deposição de cinzas, bem como as alterações nas propriedades dos depósitos das cinzas que contem compostos com baixo do ponto de fusão, tais como K, Na, S e Ca formam um tipo de revestimento nas partículas de cinza de fundo. Este revestimento que está no estado liquefeito, liga as partículas formando um conjunto, agindo como uma cola, o que conduz a aglomeração das partículas de cinza no combustor. Além disso, a deposição das cinzas fundidas ou parcialmente fundidas sobre as superfícies de troca de calor vai retardar a transferência de calor da caldeira, levando a uma diminuição da eficiência térmica do combustor, como também sua redução na capacidade de produção de energia térmica;
- b) os danos no combustor por depósitos de cinzas podem crescer à medida que o fluxo de gás de combustão for restringido, isto pode causar danos mecânicos dos componentes do combustor. Ainda, os depósitos de cinzas estão associados à corrosão a temperaturas elevadas, mesmo para grandes fornos de combustível pulverizado, a deposição de cinzas nos componentes do combustor e superfícies divergentes pode resultar em uma interferência na operação do combustor. Mais uma vez, o acúmulo e a subsequente excreção de grandes depósitos de cinzas nos pontos superiores do combustor e nas superfícies de tubos de vapor restringem o fluxo de gás e, portanto, danificam os componentes do sistema de combustão;
- c) problemas de manutenção por depósitos intensos exige prematuro desligamento para manutenção. Interrupções não planejadas são necessárias para a limpeza e descompactação necessárias para a remoção de depósitos de cinzas. Além disso, o acúmulo de montantes de depósitos de cinzas em superfícies de transferência de calor também leva a temperatura do gás de saída do combustor a aumentar, reduzindo a eficiência.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAGEM

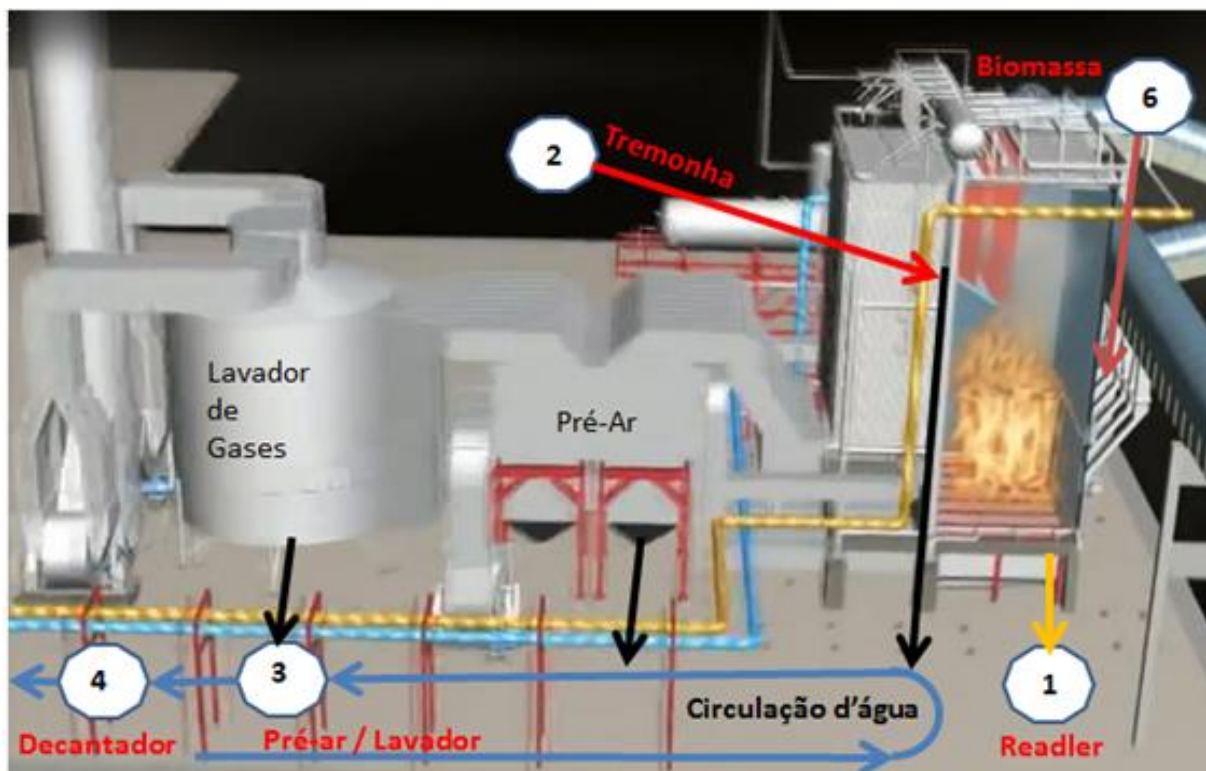
O estudo foi desenvolvido em uma usina geradora de energia elétrica com capacidade de produção de 28MW.hora a partir da combustão de biomassa florestal oriunda da indústria de base florestal. Esta indústria está situada na cidade de Lages- SC. Coordenadas geográficas 27°48'34.5"S 50°22'34.9"W.

A unidade geradora é equipada com fornalha, caldeira, superaquecedor, economizador e aquecedor de ar e foi projetada para atender a geração de energia elétrica de 28 MW.

A fornalha compreende o local onde se desenvolve a pirólise do combustível, sendo composta de 6 pontos de alimentação de biomassa ao longo da parede frontal da fornalha. Composta de grelha do tipo fixa, sendo o combustível alimentado na forma de uma camada de cerca de 30 a 40 cm no fundo da caldeira. As temperaturas no interior da fornalha variam de 900 a 1000°C.

Durante o processo de combustão, as cinzas pesadas caem por gravidade no fundo da fornalha em um selo d'água e extraída por meio de um equipamento chamado *Readler* conforme mostrado na figura 5. As cinzas leves são arrastadas pelos gases, para cima em direção aos superaquecedores, na parte superior da fornalha. Após este ponto, as cinzas passam pela *Tremonha* que é um duto referência onde também há a extração de cinzas. Seguindo, as cinzas são conduzidas ao *Pré-Ar* e *Lavador de gases*, que passam por um selo de água e são posteriormente coletadas e conduzidas à peneira rotativa que separa as cinzas grossas das cinzas finas. As cinzas finas são encaminhadas para o *Decantador*, que por sua vez bombeia o fluido com as cinzas para um filtro lavador.

Figura 5 - Representação esquemática dos pontos de coleta das amostras da caldeira



Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

A caldeira do tipo aquatubular, compreende as partes onde ocorre a mudança de fase da água do estado líquido para o vapor com capacidade de geração de vapor de 120.000 kg/h. As paredes d'água e o tambor fazem parte da caldeira. As paredes d'água se constituem de diversos tubos dispostos um ao lado do outro, revestindo as paredes da fornalha. A água circula livremente por diferença de densidade e o vapor formado é acumulado na parte superior do tambor separador.

O vapor saturado é encaminhado aos superaquecedores. A pressão de trabalho é de 65,2 Kgf/cm<sup>2</sup> controlada por sistema de automação supervisão. O superaquecedor consiste de feixes tubulares, destinados a aumentar a temperatura do vapor gerado na caldeira projetado para trabalhar com vapor superaquecido em torno de 485 °C.

O economizador pré-aquece a água de alimentação de 110 °C para 203 °C e é instalado após o superaquecedor. Isso faz com que aumente o rendimento da unidade geradora em função de minimizar o choque térmico entre a água de alimentação e a água existente no tambor.

O pré-aquecedor de ar aproveita o calor residual dos gases de combustão, pré-aquecendo o ar primário de 20°C para 225°C e o ar secundário de 20°C para 174°C, utilizados no processo de combustão do combustível. A temperatura final dos gases encaminhados para a chaminé é

fator determinante do real aproveitamento térmico da unidade geradora de vapor que fica em torno de 95°C. O teor de CO<sub>2</sub> no gás é em torno 14,81% e teor de O<sub>2</sub> no gás em torno de 5,45%.

A maior parcela de energia é absorvida nas superfícies expostas diretamente na câmara de combustão, onde predomina a troca de calor por radiação.

Na tabela 8 são apresentados os dados de projeto da unidade geradora fornecidos pelo fabricante da caldeira.

Tabela 8 – Dados operacionais da caldeira Dedini da usina geradora de energia estudada

<b>PREVISÃO DE OPERAÇÃO CALDEIRA DEDINI</b>	<b>Unidade</b>	<b>MCR (%) (Faixa de operação)</b>		
<b><u>OPERAÇÃO</u></b>		75	100	110
Produção de vapor	(kg/h)	90000	120000	132000
Pressão de operação	(kgf/cm <sup>2</sup> g)	65,2	65,2	65,2
Pressão no tambor de vapor	(kgf/cm <sup>2</sup> g)	67,5	68,8	69,4
Temperatura do vapor superaquecido	(°C)	485	485	485
Excesso de ar	(%)	35	35	35
Rendimento Térmico ao PCI	(%)	94,5	84,7	81,2
Umidade do combustível	(%)	50	50	50
Consumo de combustível	(kg/h)	38.416	53.597	57.312
<b><u>TEMPERATURA</u></b>	<b><u>(°C)</u></b>			
Água entrada do economizador		110	110	110
Água saída do economizador		191	203	207
Ar entrada do pré-aquecedor HP		20	20	20
Ar saída do pré-aquecedor HP		214	225	228
Ar entrada do pré-aquecedor LP		20	20	20
Ar saída do pré-aquecedor LP		159	174	179
Gás saída da caldeira		367	407	422
Gás saída do pré-aquecedor HP		330	367	381
Gás saída do economizador		205	231	241
Gás saída do pré-aquecedor LP		144	161	168
Gás saída do <i>lavador de gás</i> ou multiciclone		90	95	100
<b><u>PRESSÃO</u></b>	<b><u>(mmca)</u></b>			
Ar saída do pré-aquecedor HP		19	26	32
Ar saída do pré-aquecedor LP		45	51	64
Gás na fornalha		-10	-10	-10
Gás saída da caldeira		-15	-23	-27
Gás saída do pré-aquecedor HP		-20	-33	-39
Gás saída do economizador		-33	-55	-65
Gás saída do pré-aquecedor LP		-50	-85	-101
Gás saída do <i>lavador de gás</i>		-115	-195	-231
Teor de CO <sub>2</sub> no gás (% vol. - gás seco)		14,81	14,81	14,81

Teor de O <sub>2</sub> no gás (% vol. - gás seco)	5,45	5,45	5,45
---	------	------	------

Fonte: Dedini Indústria de Base, 2017.

Para a realização da análise da qualidade da biomassa florestal e das cinzas provenientes da combustão desta biomassa na caldeira foram realizadas três coletas de amostras segundo as descrições contidas na tabela 9. Na primeira coleta foi aplicado um questionário (Anexo1) para o levantamento das condições de operação da caldeira. A aplicação deste questionário objetivou a descrição do processo de conversão da biomassa florestal em energia térmica e elétrica no sistema industrial analisado.

Tabela 9 – Descrição das amostras utilizadas para análise da biomassa e das cinzas

<u><b>Denominação da amostra</b></u>	<u><b>Locais de coleta</b></u>	<u><b>Descrição da amostra</b></u>
1. <i>Readler</i>	<i>Readler</i>	Cinza pesada (Cinzas, cavacos e pedras)
2. <i>Tremonha</i>	Tremonha	Cinzas leves
3. <i>Lavador de gases</i>	Peneira rotativa	Cinzas úmidas
4. <i>Decantador</i>	Saída do filtro	Cinzas muito finas e concentradas
5. <i>Testemunha (cinza calcinada)</i>	Biomassa calcinada	Amostra tratada a 1.000°C
6. <i>Biomassa</i>	Na entrada da caldeira	Combustível

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

#### 4.1.1 Pontos de coleta de amostras

Ponto de coleta 1 (*Readler*) - No local de coleta *Readler* foram retiradas amostras geradas nas limpezas das seções das grelhas, as amostras foram compostas de cinzas, cavacos não pirolisados, pedras e resíduos primários (Figura 6a).

Ponto de coleta 2 (*Tremonha*) - No Local *Tremonha* foi obtida amostra das partículas de arraste retiradas nas altura da saída da fornalha (Figura 6b).

Ponto de coleta 3 *Lavador de gases* - As amostras foram retiradas na peneira rotativa, cinzas transportadas através de selo d'água e separadas na peneira rotativa (Figura 6c).

Ponto de coleta 4 (*Decantador*) - A amostra coletada no *Decantador* foi retirada do filtro concentrador. A amostra é de partículas muito finas e concentradas (Figura 6d).

Ponto de coleta 5 (Biomassa) – em cada coleta das cinzas foi coletada também uma amostra de biomassa que estava entrando na caldeira, tanto para análise física e energética *in natura* como para realização da calcinação em laboratório e análise posterior das cinzas (Figura 6e).

Ponta de Coleta 6 - Amostra 6 (Cinza de biomassa calcinada - *Testemunha*) – Esta amostra consistiu na calcinação da biomassa coletada antes da entrada na caldeira, em laboratório, para comparação com os valores obtidos nos pontos de coleta anteriores. A calcinação foi realizada em mufla à temperatura de 1.000°C por um período de 3 horas e 6 horas para resfriamento (Figura 6f).

Figura 6 – Pontos de coleta de amostras

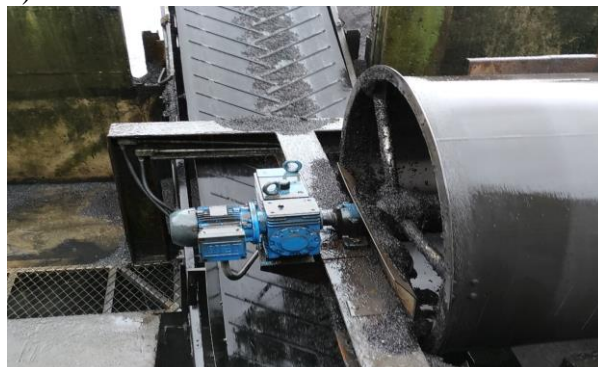
a) *Readler*



b) *Tremonha*



c) *Saída Pré ar e Lavador*



d) *Decantador*



e) Alimentação *Biomassa*f) *Calcinação de Biomassa*

Fonte: Elaborador pelo autor, 2017.

Para a composição de cada amostra foram coletados 5 kg de cada material analisado. As amostras foram condicionadas em recipiente fechado e levadas para processamento e análises nos laboratórios da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Para todas as amostras foi determinado o teor de umidade segundo a norma NBR 14929 (ABNT, 2003) na condição do material recém coletado. Após a determinação do teor de umidade, as amostras de biomassa e das cinzas do *Readler* foram moídas. Todas as amostras foram peneiradas, e utilizadas a porção que passou pela peneira de 40 e ficou retida na peneira de 60 Mesh. As amostras foram mantidas em recipiente fechado em câmara climatizada.

Parte da amostra de biomassa foi calcinada em mufla durante um período de 3 horas para aquecimento e atingir a temperatura de 1000°C e mais 6 horas mantendo a temperatura para a produção da cinza de biomassa, para posterior utilização como amostra *testemunha* nas análises químicas, energéticas e térmicas.

#### 4.2 DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, ENERGÉTICAS E TÉRMICAS DA BIOMASSA E DAS CINZAS

A sequência das análises realizadas na biomassa e nas cinzas coletadas podem ser visualizadas nos fluxogramas das Figuras 07, 08 e 09.

Figura 7 – Fluxograma da preparação e análises realizadas para as amostras de cinzas

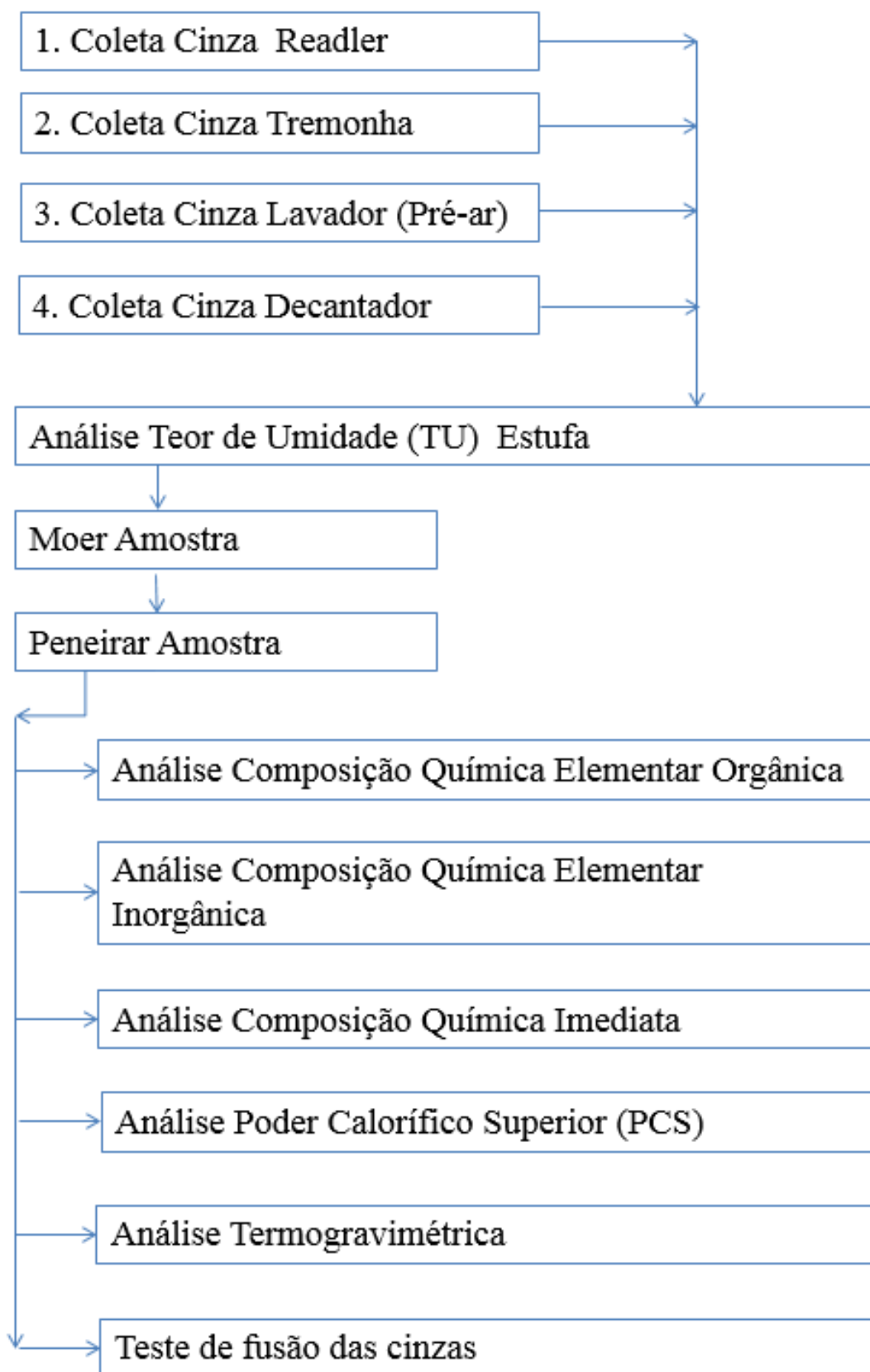


Figura 8 - Fluxograma da preparação e análises da amostra de Biomassa.

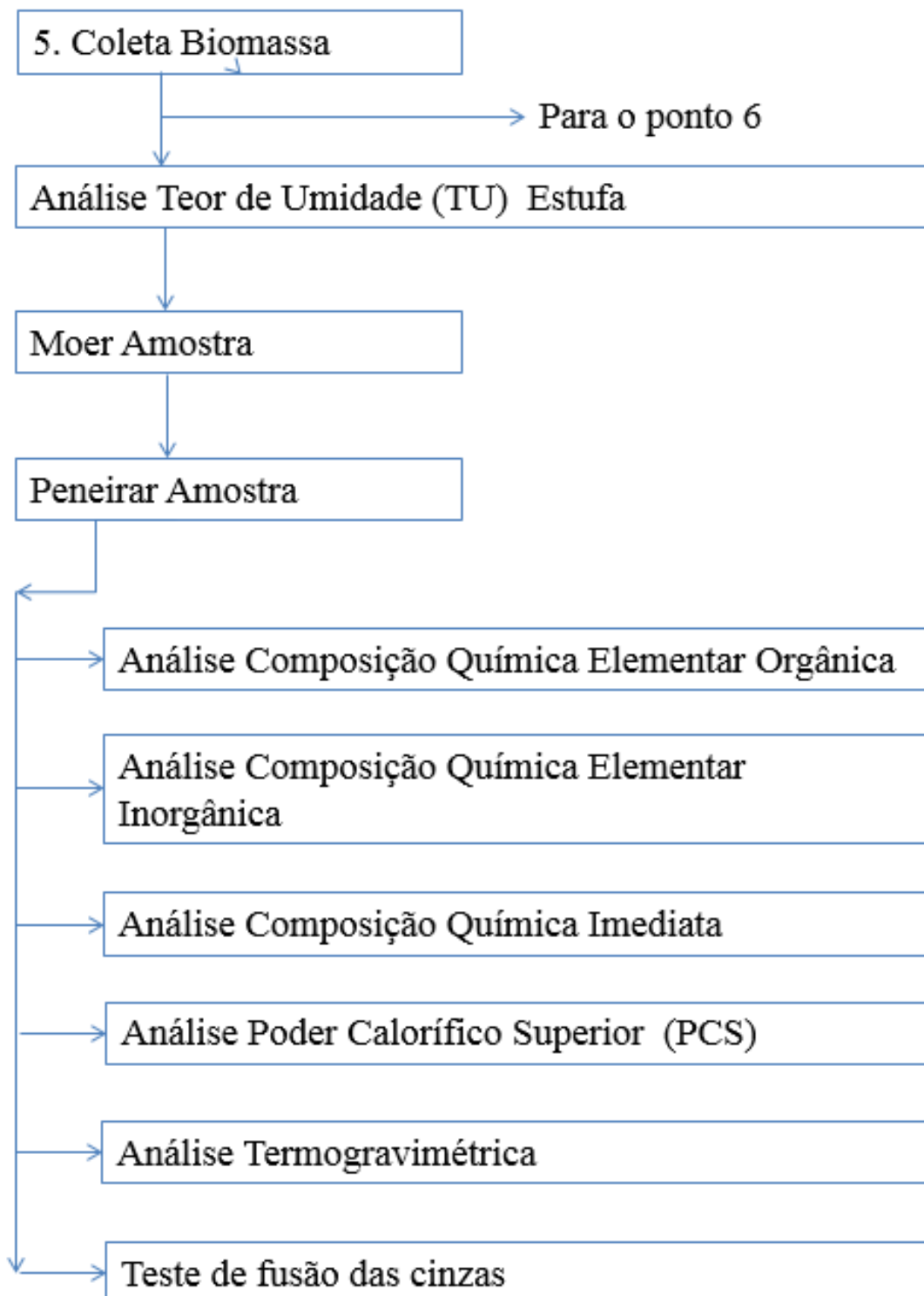
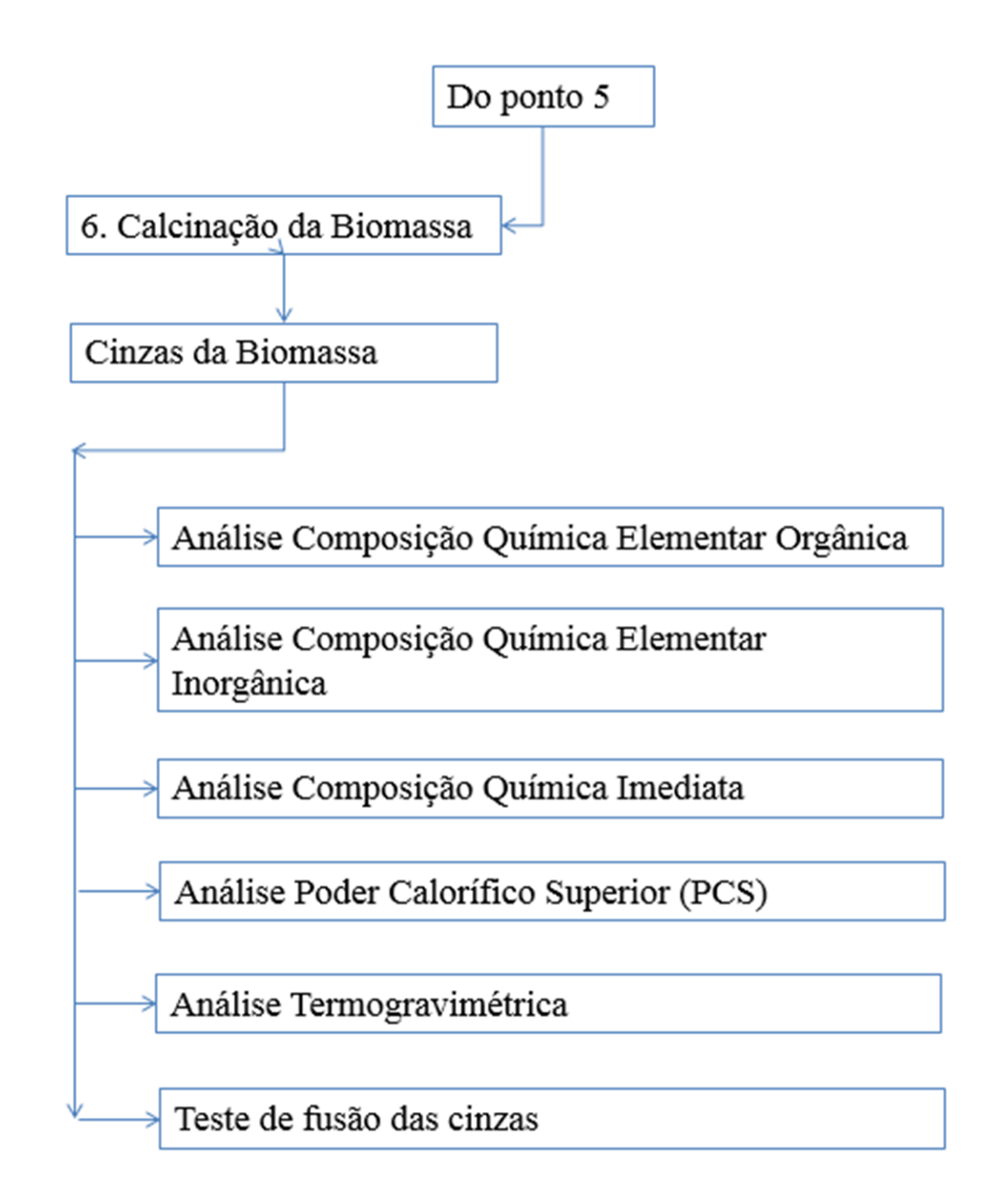


Figura 9 – Fluxograma da preparação e análises das cinzas calcinadas da biomassa



Fonte: Elaborador pelo autor, 2017.

#### 4.2.1 Composição química elementar orgânica e inorgânica.

A análise dos elementos orgânicos das amostras foi realizada em analisador elementar CHN-S da PerkinElmer, modelo 2400. Com base no método clássico de Pregl-Dumas, as amostras foram submetidas a combustão em um ambiente de oxigênio puro, os gases residuais de combustão foram medidos de forma automatizada.

Para a análise elementar inorgânica, inicialmente foram utilizadas as normas UNE-EN 15290 (EN, 2011) e UNE-EM 15297 para a preparação das amostras. No entanto, a qualidade da digestão das amostras não atingiu o nível necessário para a análise elementar. Foi observado que, após a digestão das amostras digeridas permaneceram com uma quantidade considerável de resíduos sólidos.

O procedimento adotado para a preparação prévia das amostras seguiu a metodologia (KRUG et al., 2008) que consistiu em pesar 50mg de cada amostra, acondicionar em tubos individuais 3 ml de  $\text{HNO}_3$  65%, 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, e 2 ml de HCL para digestão inicial das amostras, mantendo esta mistura durante 5 horas para reação. Em seguida, as amostras foram colocadas em Microondas Anton Paar Multiwave 3000 com curva de temperatura chegando a  $160^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Após este período as amostras foram resfriadas e transferidas para tubos calibrados de 50 ml e colocados na centrífuga para separar os materiais sólidos que ainda permaneceram na amostra.

A parte líquida foi transferida para tubos calibrados de 50 ml. Em seguida, ao material sólido foi adicionado 2 ml de HF 40% e mantido durante 5 horas para reação. Após este período foi adicionado 20 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4% para neutralização. Diluição com água deionizada até 50 ml. Estas soluções foram utilizadas para determinação elementar utilizando espectrometria de emissão óptica, com plasma individualmente acoplado (ICPOES), PerkinElmer Modelo Optima 8300.

#### 4.2.2 Composição química imediata e poder calorífico superior

A análise da composição química imediata foi realizada em balança termogravimétrica, conforme a norma ASTM 1762 (ASTM, 2007), com temperatura de  $900^\circ\text{C}$  para a determinação do teor de voláteis e  $700^\circ\text{C}$  para o teor de cinzas. A determinação do poder calorífico superior foi realizada em triplicata, de acordo com a norma DIN51900 (DIN, 2000) em uma bomba calorimétrica modelo IKA C2000.

#### 4.2.3 Análise termogravimétrica

Para realização das análises termogravimétricas foi utilizada uma balança termogravimétrica modelo TGA 2000 (Automatic Multiple Sample Termogravimetric Analyser), marca NAVAS Instruments, com capacidade para análise de 19 amostras de forma simultânea. O ensaio foi realizado com ar atmosférico, com fluxo de 2,5 L/m de ar. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C. Com os dados dos ensaios foram construídas as curvas termogravimétricas (TG) para a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira da perda de massa (DTG) para avaliar a velocidade de perda de massa.

Os resultados finais são apresentados na forma de gráficos cuja abscissa é referente a temperatura (T) e a ordenada, massa (M), sendo muitas vezes difícil extrair o ponto exato da perda de massa, pois não é sempre abrupta, mas sim, suave em muitos casos.

Uma prática encontrada é a sobreposição da curva de DTG no mesmo gráfico, que representa a derivada da primeira curva, ou seja,  $dM/dT$ , sendo considerada a temperatura de eliminação do pico.

#### 4.3 Teste do ponto de fusão das cinzas

A análise de fusibilidade foi realizada em um analisador Leitz Wetzlar Germany Ash Fusion Determinator, com monitoramento automático da deformação do cone das cinzas da biomassa. O dispositivo ajuda a aumentar o rendimento do laboratório por meio de temperaturas de fusão de cinzas predefinidas, como temperatura inicial, temperaturas de deformação inicial, temperatura de fusão, temperatura de fluidez. Essas temperaturas predefinidas foram determinadas automaticamente por softwares como funções de reconhecimento de imagem.

A temperatura de fusão das cinzas foi determinada pelo aquecimento lento, em temperatura em torno de 10 K/min, em cone das cinzas testadas com espessura de 3mm por 3 mm de altura. Este método é denominado método do cone, onde foram determinadas as temperaturas de deformação inicial, de fusão e fluidez.

O procedimento consistiu da preparação da amostra, onde as mesmas foram moídas e peneiradas para atingirem granulometria menor que 63  $\mu\text{m}$ . A amostra foi então moldada em formato de cone, cujas dimensões foram de 3mm de diâmetro e 3 mm de altura. O próximo passo foi preparar e ajustar as lâmpadas, ajustar a câmera de registro, colocar a amostra em anteparo de platina, em seguida posicioná-lo em cima de compartimento com termopar que

efetua a medida da temperatura. Este conjunto foi colocado dentro de um forno, regulada a temperatura máxima para 1500°C, sendo o aquecimento efetuado gradualmente.

Durante o aquecimento a câmera automatizada registra as deformações do cone, registrando os pontos importantes de acordo com a característica do corpo de prova em relação a temperatura.

#### 4.4 MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO E TRATAMENTO DAS CINZAS NA COMBUSTÃO DA BIOMASSA

Para a conversão de elementos para óxidos foi utilizada a norma europeia, Norma Espanhola UNE-em\_15290 (2011) com a lista de conversão de fatores conforme quadro 3.

Quadro 3 – Valores para conversão de elementos para óxidos

Al → Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	Mg → MgO	1,66	Si → SiO <sub>2</sub>	2,14
Ca → CaO	1,40	P → P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,29	Na → NaO <sub>2</sub>	1,35
Fe → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	K → K <sub>2</sub> O	1,20	Ti → TiO <sub>2</sub>	1,67

Fonte: Norma Espanhola UNE-EN-15290, 2015.

Abaixo as fórmulas dos índices calculados que foram deposição (R(B/A)), índice de escória (Rs), índice de incrustação (Fu), taxa de escória ou índice de viscosidade (Sr) e índice de álcali (Al). Foi referenciada pela literatura a taxa de escória pela presença de cloro como recebido (Cl<sup>r</sup>) este é analisado somente pela determinação da concentração dele nas amostras.

Os valores de titânio e cloro foram utilizados da literatura como referência para o trabalho e utilização nos cálculos.

##### **Equação 1. Índice de deposição R (B/A)**

$$R(B/A) = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$$

B = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO) Elementos de baixa temperatura de fusão.

A = (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) Elementos de alta temperatura de fusão.

##### **Equação 2. Índice de escória Rs**

$$Rs = (B/A) * S^d$$

(B/A) = Índice de deposição.

$S^d$  = Índice de escória base seca (dry).

**Equação 3. Índice de incrustação ( $F_u$ ).**

$$F_u = (B/A) * (Na_2O + K_2O)$$

(B/A) = Índice de deposição.

$Na_2O$  = Óxidos de sódio

$K_2O$  = Óxido de potássio

**Equação 4. Taxa de escória ( $S_R$ ), índice de viscosidade.**

$$S_R = (SiO_2 * 100) / (SiO_2 + MgO + CaO + Fe_2O_3)$$

$SiO_2$  = Óxido de silício

$MgO$  = Óxido de magnésio

$CaO$  = Óxido de cálcio

$Fe_2O_3$  = Óxido de ferro

**Taxa de escória por cloro ( $Cl^r$ ) é expressa pela própria concentração do elemento.**

**Equação 5. Índice de álcali ( $Al$ ):**

$$Al = (Na_2O + K_2O) \text{ kg/GJ}$$

$Na_2O$  = Óxidos de sódio

$K_2O$  = Óxido de potássio

Kg/GJ = massa pela energia do combustível

Para análise dos parâmetros analíticos calculados através das fórmulas acima, visando análise e controle das características das cinzas, foram adotados critérios apresentados no Quadro 2 na revisão da literatura, conforme trabalho realizado por Gupta et al. (1998).

Utilizados nas fórmulas o valor do cloro em 0,06%, valor do titânio 0,55 de Masiá et al., (2007a) e os valores de enxofre foram obtidos das análises elementares orgânicas efetuadas no laboratório.

#### 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para todas as propriedades avaliadas foram obtidas as médias e coeficiente de variação. Depois da aplicação da ANOVA foi aplicado o teste de médias pelo método Scott Knott a um nível de confiança de 95%.

Para a determinação do grau da correlação linear entre as propriedades energéticas (poder calorífico, composição química imediata e composição química elementar) e também o grau da correlação linear entre os índices de deposição e os óxidos utilizados para o seu cálculo foi utilizado o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados. Também para as propriedades energéticas foi realizada uma análise de regressão, estabelecimento de equação de ajuste e cálculo do  $R^2$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DESCRIÇÕES DO PROCESSO DE CONVERSÃO DA BIOMASSA FLORESTAL EM ENERGIA TÉRMICA E ELÉTRICA

De forma genérica, as etapas de operação da termelétrica compreendem o processamento mecânico e alimentação da biomassa, o processo de geração de vapor e limpeza da caldeira e a geração de energia elétrica. Nesta análise, porém serão descritas e discutidas as etapas de tratamento mecânico, geração de vapor e limpeza da caldeira, que posteriormente serão relacionadas com o mapeamento dos problemas associados à geração e tratamentos das cinzas.

O tratamento mecânico dos cavacos de biomassa é efetuado por meio da classificação dos mesmos em peneiras de disco, que separam os cavacos de dimensões maiores para reprocessamento em 2 picadores. Em seguida são encaminhados para armazenamento no pátio e posteriormente para o silo pulmão.

A granulometria da biomassa não é analisada com frequência pela usina, porém pela experiência na operação da planta foi observado empiricamente pelos colaboradores, que aproximadamente 20% das cinzas são geradas em decorrência da presença de casca na biomassa e os demais pela decomposição da madeira durante a combustão. Dados históricos indicam que a composição aproximada da biomassa é de 70% de cavaco, 25% de serragem e 5% casca, toretes e destopos. Em termos de espécies, a composição do combustível consiste em 99,5% de resíduos de pinus e 0,5% de resíduos de eucalipto, sendo que a origem da biomassa é de resíduos de serraria na ordem de 99%.

O consumo médio de cavacos é de 58 toneladas por hora, com teor de umidade de aproximadamente 50%. O controle da qualidade da biomassa que entra na caldeira é feito por meio da determinação do poder calorífico superior e inferior e teor de cinzas, mensalmente em amostras coletadas nos caminhões dos principais fornecedores da empresa, por laboratório credenciado.

A temperatura de pirólise, na fornalha, é de aproximadamente 1000°C, sendo 16,11 quilos de cavaco volatilizados por segundo. Portanto, a altura da camada de cavacos sobre as grelhas varia de 20 a 50 centímetros ao longo das seis seções da grelha.

A limpeza das grelhas, que dá origem aos resíduos no *Readler*, ocorre em ciclos de 8 horas. Para limpeza dos tubos na altura do superaquecedor e economizador existem seis

conjuntos de sopradores, que efetuam o ciclo de sopragem na região da *Tremonha*. O ciclo de acionamento é de um soprador por dia.

As cinzas residuais, geradas a partir da *tremonha*, até o final do processo, são fornecidas, atualmente, para produtores agrícolas e florestais, que as utilizam para a correção do pH do solo.

Quanto à geração de vapor, a temperatura de operação é de aproximadamente 440 °C, com vazão de 64000 kg/h. A temperatura da saída dos gases na chaminé é de 90 °C, e a temperatura dos gases na altura da *tremonha* é em torno de 360 °C.

Foram mencionados alguns problemas na operação e limpeza da caldeira, relacionados à:

- a) formação de pedras (*Readler*): este problema ocorre no momento da limpeza das grelhas, quando as mesmas são abertas para a passagem das impurezas e sua extração no sistema *Readler*. Há casos em que ocorre a formação de pedras grandes, que acabam impedindo o fechamento das grelhas, provocando paradas para manutenção na seção. Além do tamanho o número de pedras formadas é outra preocupação;
- b) entupimento (*Tremonha*): na altura da *tremonha* ocorrem entupimentos no descarte das cinzas. Para solucionar este problema a medida adotada foi o aumento da passagem do duto, que melhorou a passagem das cinzas e está em fase de análise. A região que apresenta maior nível de entupimento por deposição de incrustações é logo na saída da fornalha, na altura da *tremonha*, nos superaquecedores onde se formam pedras;
- c) a operação observou a redução da espessura das paredes dos tubos de fora para dentro na altura do economizador, verificada na troca de tubos e curvas nesta região durante o período de manutenção da usina;
- d) corrosão: não existe controle para a precisão das taxas de corrosão, mas estas são verificadas por meio de inspeções anuais e corrigidos os problemas por meio da substituição de tubos do pré-ar;
- e) as paredes da fornalha nunca apresentaram problemas, durante os 14 anos de operação da planta.

As manutenções corretivas de todos os problemas são feitas anualmente num período de 20 dias, durante uma parada geral.

Os dados relacionados à operação da caldeira e do sistema de combustão nos momentos de coleta das amostras estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de operação da caldeira durante as coletas das amostras

<b>Parâmetros de operação</b>	<b>Datas de coleta (2017)</b>		
<b>Caldeira à vapor e água</b>	<b>31/05</b>	<b>08/08</b>	<b>14/11</b>
Pressão Entrada Água kgf/cm <sup>2</sup>	93,06	90,19	91,03
Vazão de entrada água ton/h	66,4	91,2	89,10
Água Alimentação / °C	102,00	98,60	101,04
Água Saída Eco / °C	195,00	187,50	190,30
Vapor saída / °C	372,70	376,00	375,50
Vapor saída Super / °C	439,90	448,80	445,50
Vazão vapor (ton/h)	64,1	91,3	89,3
Pressão saída kgf/cm <sup>2</sup>	62,7	63,69	62,4
<b><u>Grupo Gerador</u></b>			
Potência ativa kW	12528,00	20976,00	20878,00
Potencia Regenerativa kW	-1008,00	5376,00	5039,00
<b><u>Subestação</u></b>			
Tensão 13,8 Kv	14,37	14,40	14,40
Tensão 138 Kv	144,26	142,72	143,60
<b><u>Turbina</u></b>			
Vapor Admissão / °C	441,30	449,00	446,20
Vapor Admissão / Bar	61,31	61,73	61,60
Vácuo / Bar	-0,774	-0,701	0,720
Velocidade Turbina / rpm	6788,00	6788,00	6788,00
Óleo após trocador / °C	45,80	44,60	45,20
Condensador / %	53,60	55,40	54,45
<b><u>Alimentação Cavacos</u></b>			
Rosca 1 Alimentação / %	4,00	11,70	10,22
Rosca 2 Alimentação / %	12,00	11,70	10,22
Rosca 3 Alimentação / %	8,00	11,70	10,00
Rosca 4 Alimentação / %	12,00	9,70	9,50
Rosca 5 Alimentação / %	8,00	8,70	8,55
Rosca 6 Alimentação / %	7,00	5,00	5,00
<b><u>Ar e Gases</u></b>			
Pressão fornalha / mmca	-5,30	-6,48	-5,63
O <sub>2</sub> Gases / %	6,40	7,00	6,12
Ar Secundário ent. / mmca	211,80	484,40	380,43
Ar Secundário ent. / °C	17,30	19,20	18,20
Ar Secundário Saída Pré-Ar/mmca	202,80	469,90	420,32
Ar Secundário Saída Pré-Ar / °C	258,60	253,10	255,43
Ar primário ent. Pré-ar / mmca	30,24	35,59	33,83
Ar primário ent., Pré-ar / °C	16,50	17,80	16,33
Ar primário Pré-ar / mmca	22,80	22,40	22,34
Ar primário Pré-ar / °C	186,30	205,30	200,45

Ventilador Ar primário / mmca	30,24	35,59	34,33
Ventilador Ar primário / °C	16,50	17,80	16,56
Ventilador Ar primário / %	34,03	46,00	35,33
Ventilador Ar secundário / mmca	211,80	484,40	394,05
Ventilador Ar secundário / °C	17,30	19,20	18,98
Ventilador Ar secundário / %	0,18	0,40	0,38
Gases Entrada Pré-Ar / °C	350,00	380,20	376,12
Gases Entrada Pré-Ar / mmca	-7,01	-17,73	-15,39
Gases saída Eco / °C	205,00	222,50	223,30
Pressão saída Eco / mmca	-24,52	-51,87	-39,51
Exaustor 1 / %	27,70	44,90	40,85
Exaustor 2 / %	27,70	44,90	40,85

Fonte: Elaborador pelo autor, 2017.

Nas três coletas foi observado que a geração de energia variou em torno de 8000Kw.h. Na primeira visita a potência gerada foi de 12 MW.h enquanto que na segunda e terceira visita a potência gerada foi de 20MW.h, aumentando assim a produção de vapor. O consumo de biomassa aumentou proporcionalmente. O ar primário teve pouca alteração, assim como a temperatura do pré-ar deste ponto. Já o ar secundário aumentou a pressão de alimentação, assim representando aumento na vazão de entrada de ar na caldeira. A temperatura dos gases no pré-ar secundário também aumentou. A vazão dos gases na saída do economizador (ECO) aumentou, a pressão de saída dos gases no ECO aumentou quase duplicando o valor. Isso mostra significativa diferença de estados na produção de energia, vapor, e das próprias cinzas geradas no que se refere as composições de carbono fixo principalmente na altura da tremonha e lavador; da quantidade das cinzas produzidas em todos os pontos pelo arraste devido ao aumento do volume de circulação de ar e gases.

## 5.2 ANÁLISE DA QUALIDADE ENERGÉTICA DA BIOMASSA UTILIZADA E DAS CINZAS PRODUZIDAS NO SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA

### 5.2.1 Propriedades físicas, químicas e energéticas da biomassa e das cinzas

As propriedades físicas, químicas e energéticas da biomassa e das cinzas são apresentadas nas Tabelas 11 à 19.

Tabela 11 - Teor de umidade na base úmida (%) da biomassa e das cinzas coletados

Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	60,14 a	53,71 b	54,75 b	56,20 C	2,15

<i>Readler</i>	37,84 a	14,76 b	26,74 b	26,45 D	12,95
<i>Tremonha</i>	0,24 a	0,19 a	0,14 a	0,19 E	19,05
<i>Lavador de gases</i>	86,76 b	94,00 a	84,44 c	88,40 A	0,59
<i>Decantador</i>	57,26 b	81,83 a	56,33 b	65,14 B	2,35
CV % amostras	16,28				

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: Médias seguidas da mesma letra são iguais estatisticamente segundo Scott Knott, a um nível de probabilidade de 5%. Para letras minúsculas a análise é na linha, e para letras maiúsculas a análise é na coluna. CV = coeficiente de variação.

O teor de umidade da *Biomassa* variou estatisticamente ao longo do tempo do estudo, porém mantendo teores próximos aos relatados pelos gestores da planta quando da aplicação do questionário e ao parâmetro de operação do fabricante da caldeira (Tabela 8). Considerando, a biomassa como combustível, quanto menor o teor de umidade, maior a eficiência energética do material (BRAND, 2010). No entanto, as caldeiras que operam com este recurso energético são projetadas para operar com teores de umidade entre 50 e 60%.

No primeiro ponto de coleta das cinzas (*Readler*) o teor de umidade das cinzas pesadas apresentou variação considerável de teor de umidade entre as coletas. Isso acontece devido a heterogeneidade do material que contém tanto cinzas como biomassa parcialmente carbonizada e contaminação como pedras, areia e outros detritos. No entanto, o teor de umidade das cinzas do *Readler* acompanharam a variação de teor de umidade da biomassa que entrou no processo de geração de energia. Tanto para a biomassa, quanto para o *Readler*, o teor de umidade nas coletas 2 e 3 foram similares entre si, diferindo da coleta 1.

Na *Tremonha*, as coletas tiveram valores similares e mais adequados ao que se esperava para o ponto, visto que se trata da cinza leve derivada da câmara de combustão.

Tanto as amostras do *Lavador de gases* quanto as amostras do *Decantador* tiveram alto teor de umidade, já esperado pelo fato das cinzas já terem passado pela água de selagem que faz o transporte e a decantação das cinzas oriundas dos pontos de extração. No entanto, entre as coletas, para o mesmo ponto de obtenção das amostras, houve variação, sendo que a segunda coleta apresentou os maiores valores de umidade. No entanto, após a passagem das cinzas pelo Decantador, o teor de umidade é reduzido de forma significativa.

A análise do teor de umidade das cinzas é importante em projetos de reaproveitamento deste resíduo, tanto dentro da planta em um sistema de reinjeção das cinzas para combustão em forma de aproveitamento do carbono residual, quanto para a retirada, transporte e uso fora da planta em outras aplicações.

De forma geral, pode-se observar que existem variações na operação da planta em função das variações verificadas no teor de umidade da biomassa que entra no sistema e das

cinzas que saem em cada fase do processo. Considerando os teores médios de umidade das amostras analisadas, a variação também é alta, pois todos os pontos de coleta variaram entre si.

Quanto à composição química orgânica das amostras (Tabela 12), o teor de carbono somente não variou entre as coletas para o *Readler*, que juntamente com as cinzas da biomassa calcinadas em laboratório apresentaram os menores valores de carbono. O maior teor de carbono foi observado na tremonha, superior a todos os demais pontos de coleta. O *lavador de gases* também apresentou altos valores. Estes dois pontos tiveram teor de carbono similares aos do carvão vegetal, obtido pela pirólise da madeira em fornos de alvenaria, tanto para uso na siderurgia, como para uso doméstico.

A composição química elementar do carvão vegetal se apresenta com 81,60 % de Teor de Carbono, 3,29% de Hidrogênio, 14,89% de teor de oxigênio, 0,22% de Nitrogênio, conforme Carvalho Soares et al., (2014).

Para o hidrogênio, as cinzas do *lavador de gases*, a biomassa e as cinzas da biomassa não tiveram variação entre as coletas. O maior valor observado foi para biomassa, como esperado, em torno de 6 a 8%, próximos dos valores relatados por Saidur et al., (2011) e Masiá et al., (2007a), que foram em torno de 6%. Da mesma forma, o teor de hidrogênio das cinzas da *tremonha* e do *lavador de gases* são similares ao carvão vegetal, como relatado por Carvalho Soares et al., (2014). Novamente, os menores valores de hidrogênio foram do *Readler*, *Decantador* e *Cinzas da biomassa*.

Como esperado, os teores de nitrogênio e enxofre foram baixos para biomassa e as cinzas derivadas de sua combustão, sendo um dos motivos pelos quais a combustão da biomassa é considerada com baixo potencial de contribuição para formação de chuvas ácidas. De forma geral, a biomassa antes da combustão foi a amostra que apresentou os maiores valores de nitrogênio e enxofre, porém ainda com valores menores que 1%.

Tabela 12 – Composição química orgânica das amostras de biomassa e das cinzas

<b>Carbono (%)</b>					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	40,61 b	35,50 c	58,76 a	44,96C	3,72
<i>Readler</i>	10,54 a	11,79 a	10,75 a	11,03D	6,11
<i>Tremonha</i>	98,20 a	96,96 a	86,46 b	93,87A	2,38
<i>Lavador de gases</i>	68,45 c	75,34 b	85,57 a	76,45B	2,78
<i>Decantador</i>	75,61 a	24,87 b	23,42 c	41,30C	1,52
<i>Cinza de laboratório</i>	8,60 a	5,98 b	8,33 a	7,64D	6,62
CV				26,30	
<b>Hidrogênio (%)</b>					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)

<i>Biomassa</i>	7,84 a	6,01 a	7,42 a	7,09A	13,45
<i>Readler</i>	0,73 b	1,09 a	0,19 c	0,67C	5,73
<i>Tremonha</i>	3,40 a	0,72 b	3,13 a	2,41B	18,68
<i>Lavador de gases</i>	2,28 a	2,38 a	2,48 a	2,38B	12,79
<i>Decantador</i>	1,90 a	0,55 c	1,08 b	1,18C	7,16
<i>Cinza de laboratório</i>	0,28 a	0,23 a	0,21 a	0,24C	27,77
CV	33,91				
Enxofre (%)					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	0,98 a	0,76 b	1,02 a	0,92A	7,47
<i>Readler</i>	0,19 a	0,15 b	0,07 c	0,14B	4,26
<i>Tremonha</i>	0,40 a	0,06 c	0,24 b	0,23B	9,89
<i>Lavador de gases</i>	0,14 b	0,19 b	0,34 a	0,22B	27,84
<i>Decantador</i>	0,24 a	0,02 b	0,06 b	0,11B	23,39
<i>Cinza de laboratório</i>	0,49 a	0,04 b	0,03 b	0,19B	13,20
CV	46,49				
Nitrogênio (%)					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	0,35 b	0,30 c	0,44 a	0,37A	4,08
<i>Readler</i>	0,00 b	0,01 b	0,03 a	0,01C	72,98
<i>Tremonha</i>	0,20 b	0,06 c	0,23 a	0,16B	4,11
<i>Lavador de gases</i>	0,09 c	0,23 a	0,15 b	0,16B	0,91
<i>Decantador</i>	0,23 a	0,06 b	0,07 b	0,12B	25,47
<i>Cinza de laboratório</i>	0,02 b	0,02 b	0,04 a	0,03C	30,62
CV	41,97				

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Quanto à composição química elementar inorgânica, pode se observar que há uma grande variação nas composições elementares das cinzas nos diferentes pontos de coleta (Figura 10). A temperatura de combustão e o tempo de exposição das cinzas dentro do equipamento, proporcionou alterações nas quantidades dos elementos químicos ao longo da passagem das cinzas derivadas da biomassa dentro da caldeira, para todos os elementos químicos, com exceção de Na e Pb que não apresentaram quantidades significativas em todas as amostras.

Em todos os pontos de coleta, os elementos químicos presentes em maior quantidade foram o Si, Fe, Al, Ca e K. Para todos os pontos de coleta e para a cinza da biomassa o elemento presente em maior quantidade foi o silício (Tabela 13).

A presença de maiores concentrações de Si, Fe e Al confirmam a alta contaminação da biomassa por agentes externos com terra, areia e pedras. Pois, segundo SAIDUR et al. (2011), a biomassa lenhosa possui elevados teores de Ca e K e baixos teores de Si nas cinzas.

O *readler* é o ponto com composição mais parecida com a biomassa que entra na caldeira, por ser o primeiro local de retirada das cinzas, e possuir material incombusto. A semelhança se dá para Si e Fe.

A *tremonha*, *lavador de gases* e *decantador* apresentaram uma redução significativa nos teores de Si, sendo semelhantes estatisticamente entre si para este elemento. Para os demais elementos não foi possível estabelecer um comportamento padrão.

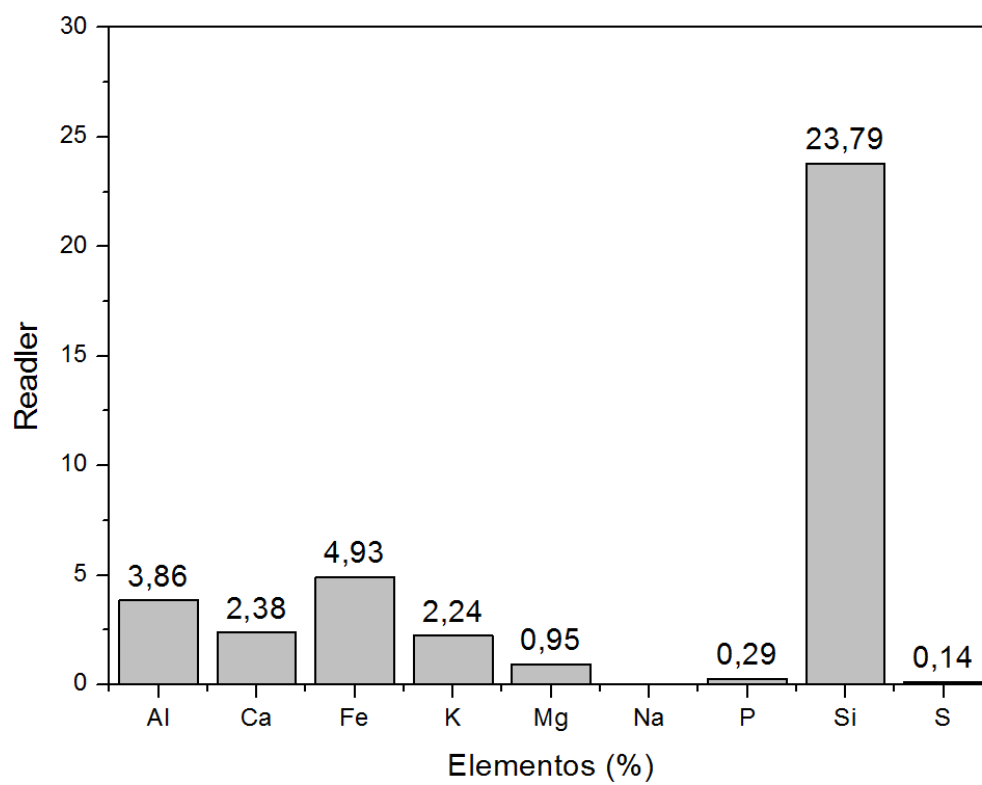
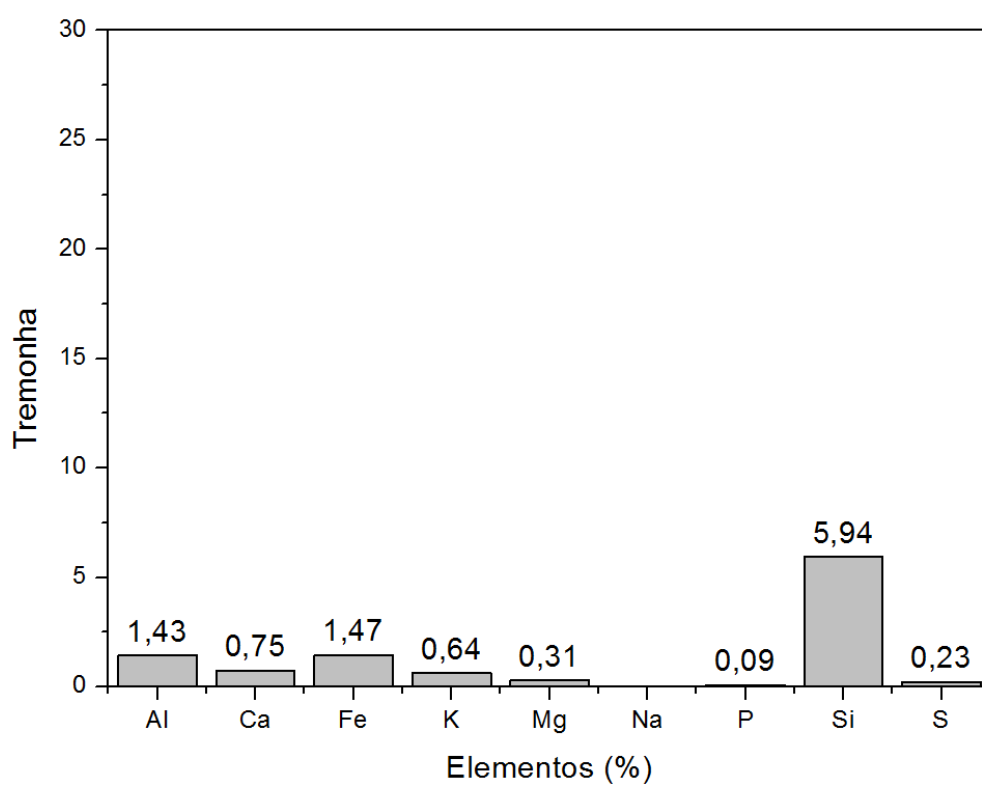
Tabela 13 – Composição média elementar inorgânica (%) das amostras das cinzas

<b>Elemento (%)</b>	<b>Pontos de coleta</b>					
	<i>Cinza da Biomassa</i>	<i>Readler</i>	<i>Tremonha</i>	<i>Lavador de gases</i>	<i>Decantador</i>	CV
Al	4,97 a	3,86 b	1,43 d	0,19 e	3,09 c	26,43
Ca	4,65 a	2,38 b	0,75 c	0,42 c	2,75 b	22,51
Cr	0,026 a	0,006 b	0,001 c	0,000 c	0,004 b	43,67
Cu	0,026 a	0,008 b	0,002 c	0,002 c	0,007 b	38,82
Fe	5,64 a	4,93 a	1,47 c	0,129 d	2,77 b	26,1
K	3,02 a	2,24 b	0,64 d	0,22 e	1,47 c	25,12
Mg	1,72 a	0,95 b	0,31 c	0,15 c	0,87 b	31,31
Mn	0,6 a	0,31 b	0,09 c	0,04 c	0,36 b	20,39
Na	0,0000 a	0,0000 a	0,0000 a	0,0003 a	0,0000 a	670,82
Pb	0,0003 a	0,0006 a	0,0004 a	0,0001 a	0,0006 a	242,24
Zn	0,028 a	0,002 b	0,006 b	0,007 b	0,028 a	58,28
P	0,74 a	0,29 c	0,09 d	0,03 d	0,47 b	22,46
Si	27,20 a	23,79 a	5,94 b	3,32 b	8,71 b	36,92

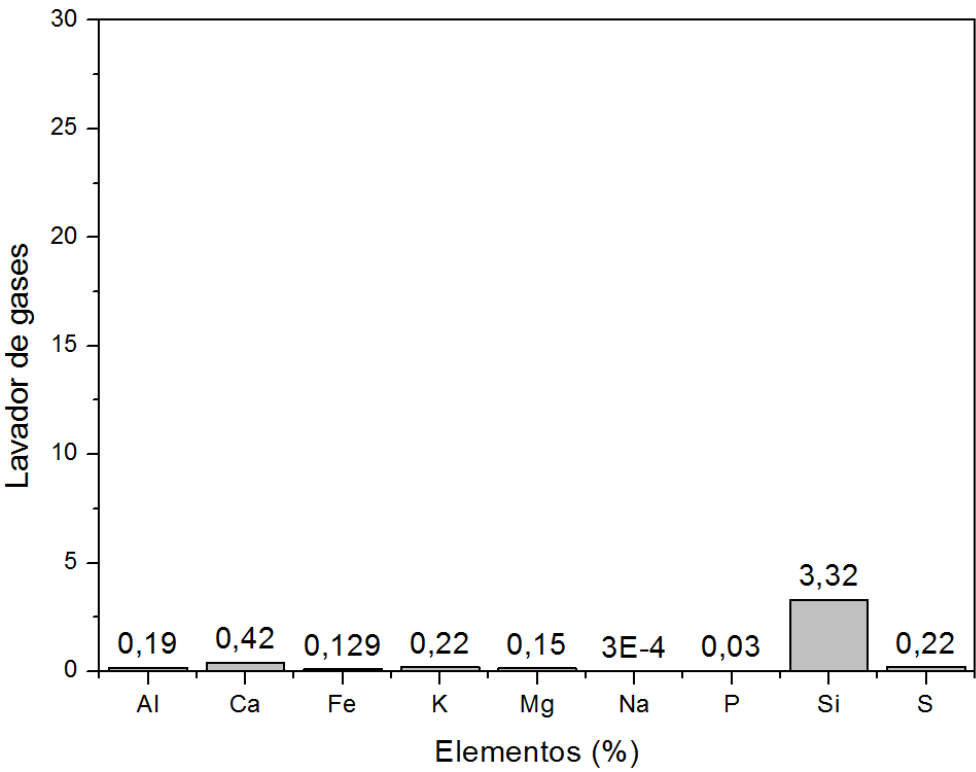
Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: Médias seguidas da mesma letra, na linha, são iguais estatisticamente segundo Scott Knott, a um nível de probabilidade de 95%. CV = coeficiente de variação.

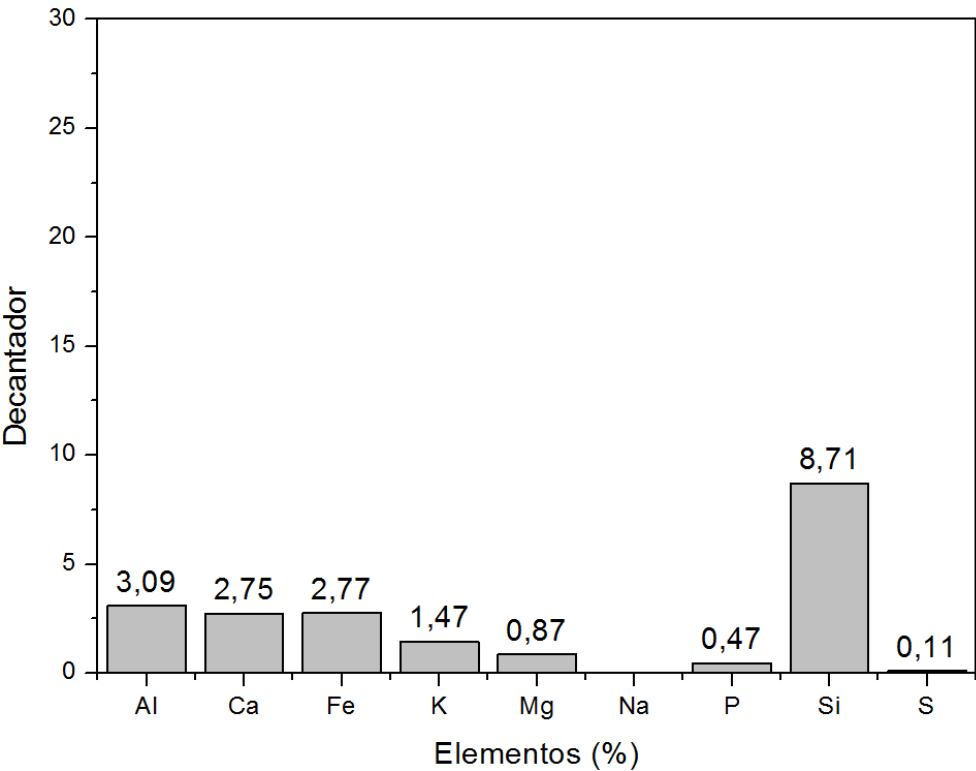
Figura 10 – Composição química elementar inorgânica das amostras de cinzas

a) *Readler*b) *Tremonha*

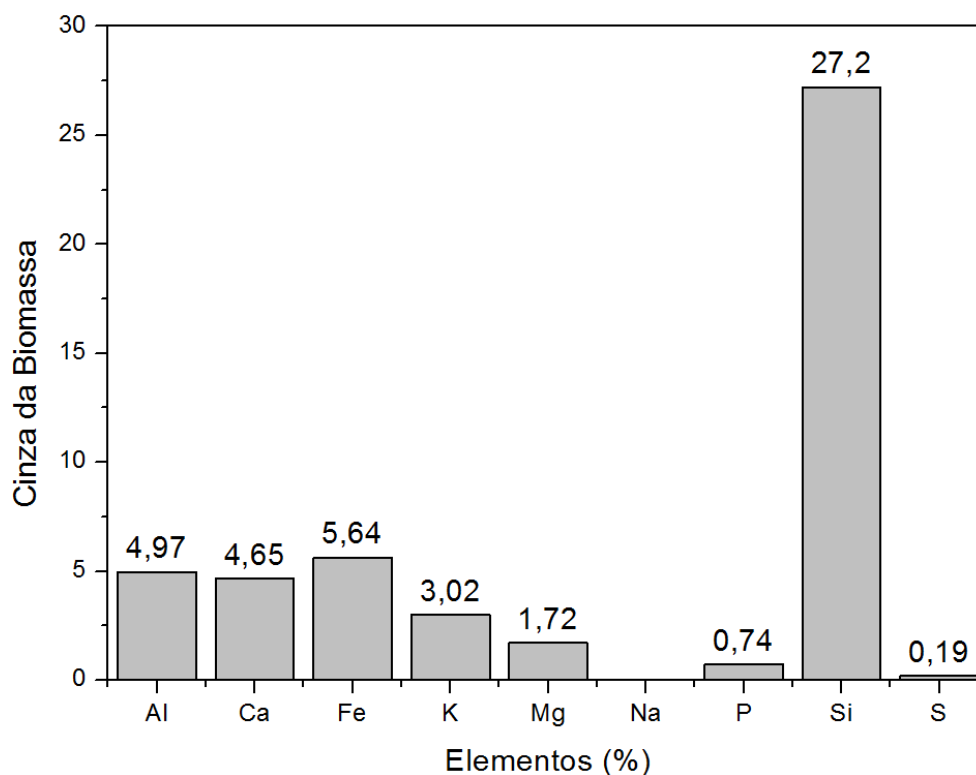
c) Lavador de gases



d) Decantador



## e) Cinzas calcinadas da biomassa



Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Na formação de óxidos, as maiores concentrações são para óxido de silício em todos os pontos de amostragem, seguido de óxido de alumínio para *Readler*, *Decantador* e *Cinzas da biomassa* (Tabela 14).

Segundo Masiá et al., (2007a) pode se observar que as cinzas de biomassa de cavacos de pinus se aproximam dos dados da *Cinza da Biomassa* que foi produzida no laboratório. No entanto, uma diferença importante entre este estudo e os dados de Masiá et al., (2007a) é o valor do óxido de sódio, em que neste trabalho foi próximo de zero, enquanto para o referido autor foi de 1,19 %.

Tabela 14– Composição elementar inorgânica (%) na forma de óxidos das amostras de cinzas

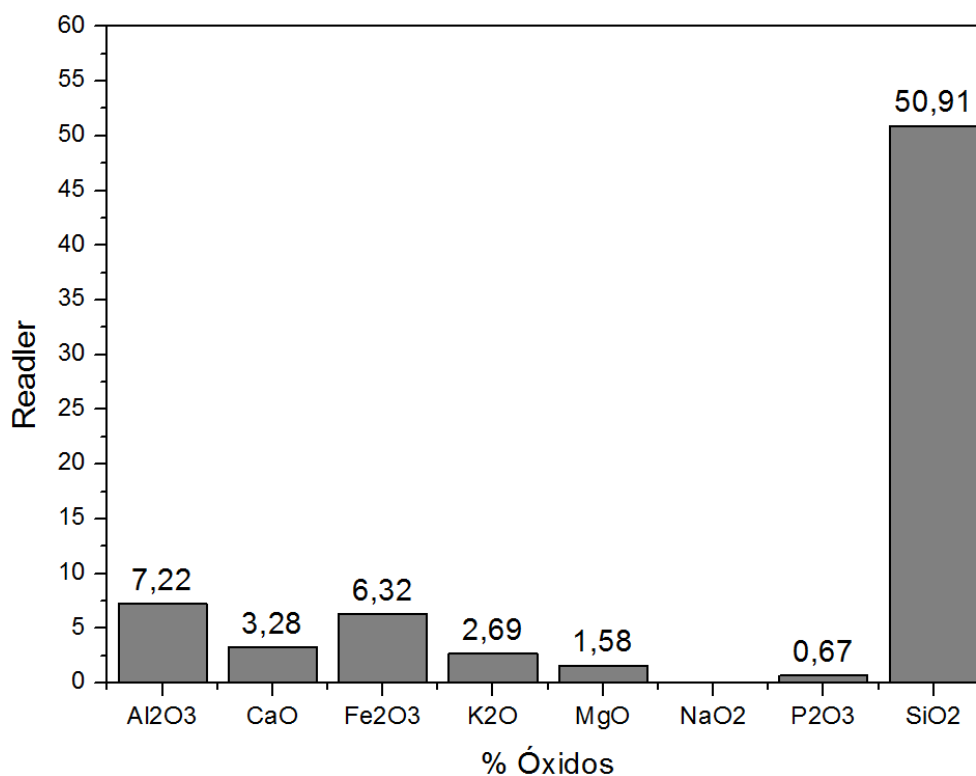
Óxidos (%)	Pontos de coleta					
	<i>Cinzas da Biomassa</i>	<i>Readler</i>	<i>Tremonha</i>	<i>Lavador de gases</i>	<i>Decantador</i>	CV
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,40 a	7,22 b	2,32 c	0,39 d	7,23 b	18,03
<b>CaO</b>	6,50 a	3,28 b	0,97 c	0,59 c	3,90 b	23,44
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,036 a	0,008 b	0,002 c	0,000 c	0,006 b	43,36
<b>CuO</b>	0,033 a	0,009 b	0,002 c	0,003 c	0,009 b	37,49

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,23 a	6,32 b	1,88 d	0,16 e	4,76 c	20,82
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,62 a	2,69 b	0,82 d	0,28 e	2,19 c	21,11
<b>MgO</b>	2,56 a	1,58 b	0,41 c	0,26 c	1,44 b	25,22
<b>MnO</b>	0,79 a	0,40 b	0,10 c	0,05 c	0,47 b	20,44
<b>NaO<sub>2</sub></b>	0,000 a	0,000 a	0,000 a	0,0004 a	0,000 a	670,2
<b>PbO</b>	0,0004 a	0,0006 a	0,0004 a	0,0001 a	0,0007 a	240,12
<b>ZnO</b>	0,035 a	0,002 b	0,008 b	0,004 b	0,032 a	57,69
<b>P<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,71 a	0,67 c	0,21 d	0,06 d	1,12 b	23,55
<b>SiO<sub>2</sub></b>	58,22 a	50,91 a	12,71 b	7,09 b	18,63 b	36,92

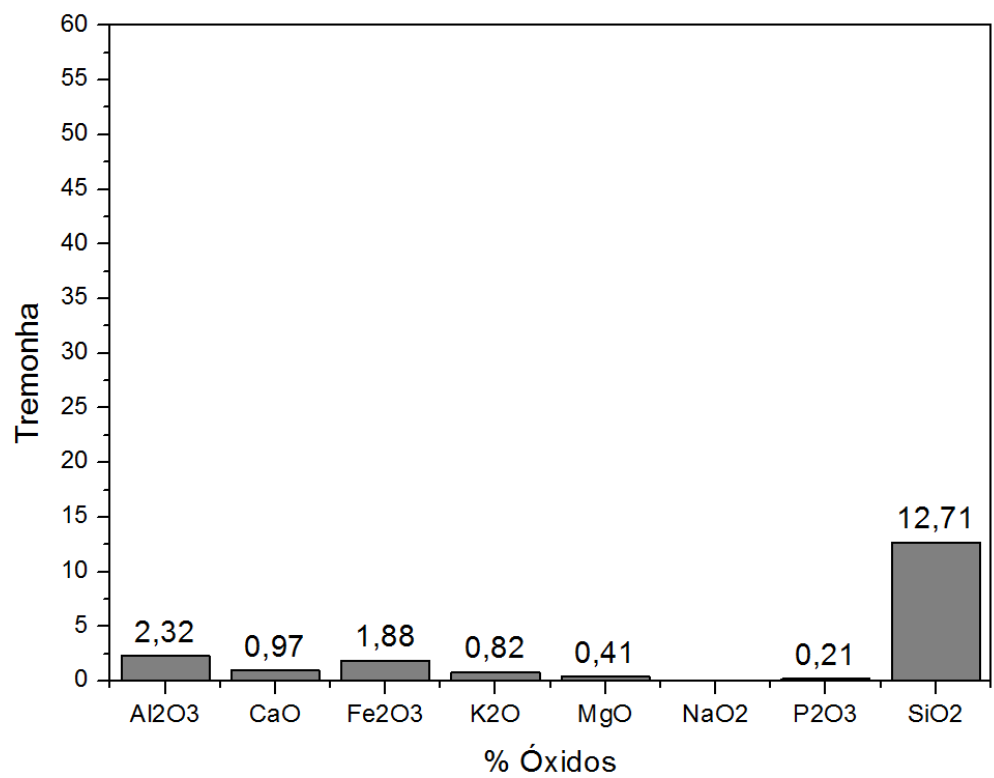
Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Figura 11 - Composição química na forma de óxido das cinzas

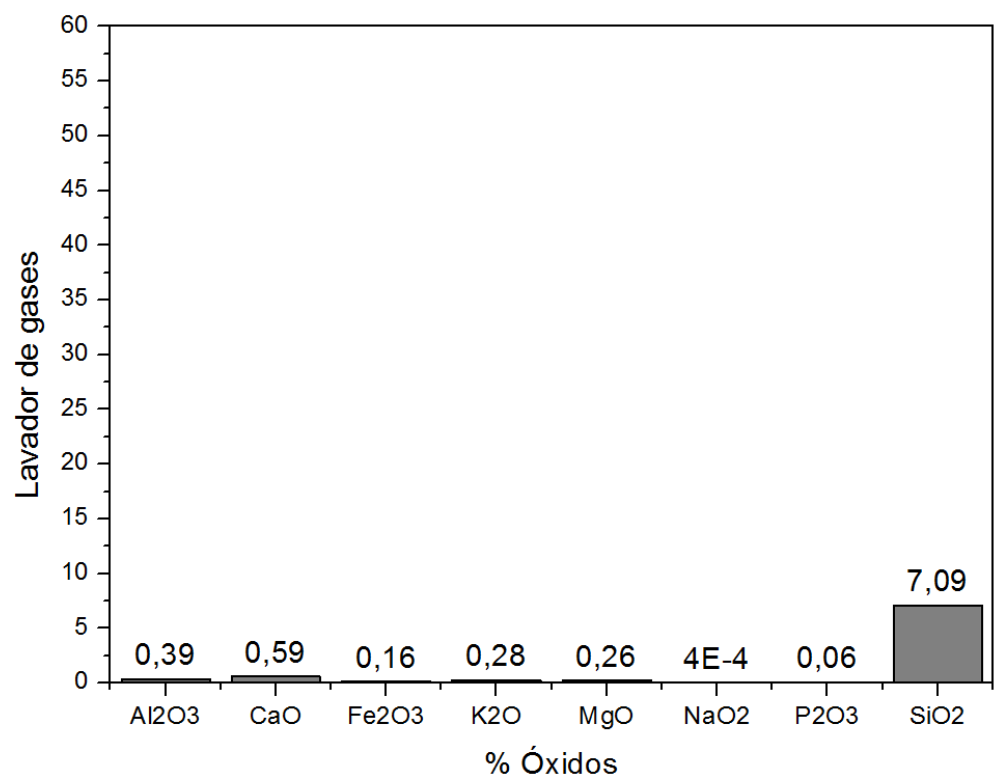
a) Óxidos *Readler*

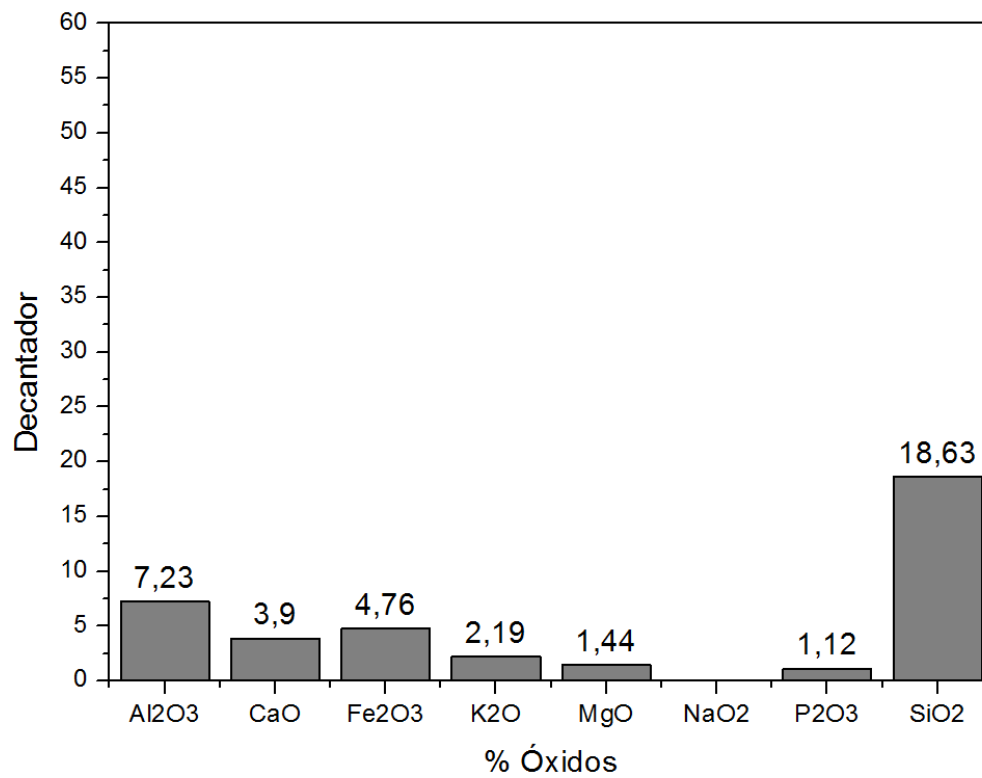
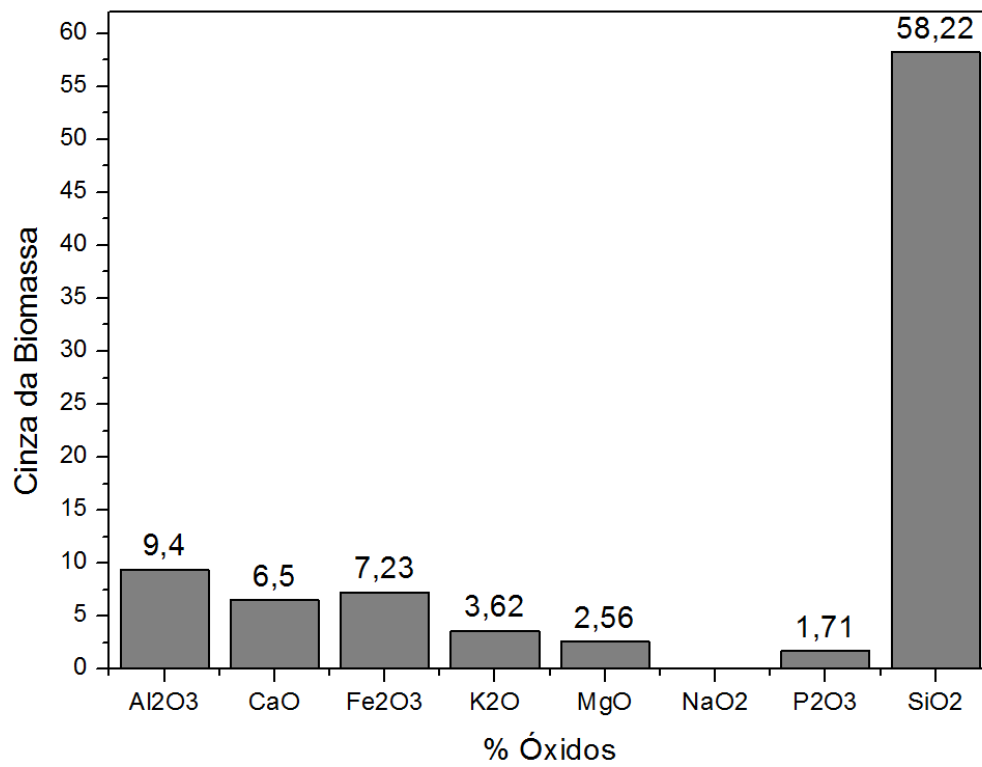


b) Óxidos *Tremonha*

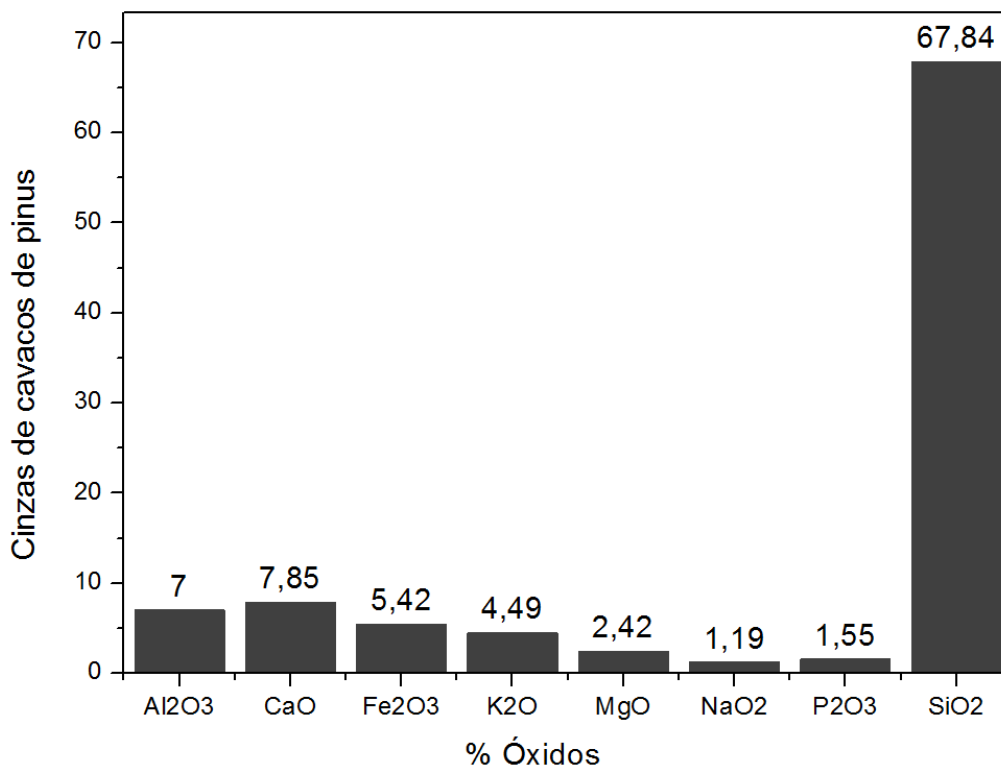


c) Óxidos *Lavador de gases*



d) Óxidos *Decantador*e) Óxidos *Cinzas calcinadas*

## f) Cinzas Calcinadas cavacos de pinus



Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: A figura 11f foi adaptada do artigo de Masiá et al. 2007a.

Os valores obtidos neste trabalho para a biomassa utilizada na geração de energia na usina são semelhantes aos observados por Masiá et. al., (2007a) figura 11 f, que também avaliou a composição de óxidos em cinzas de cavaco de pinus.

A passagem da biomassa pela caldeira, onde a mesma é convertida em cinzas, faz com que sua composição química seja alterada, sendo que em cada ponto de coleta podem ser observadas as alterações ocorridas (Tabelas 13 e 14).

A apresentação dos elementos na forma de óxidos é fundamental para os cálculos relacionados ao mapeamento dos problemas gerados pela formação e deposição das cinzas.

A biomassa apresentou poder calorífico compatível com os valores médios observados para *Pinus* com casca, conforme Brand (2007, 2010), não sendo observadas variações para esta propriedade entre as coletas realizadas (Tabela 15).

Tabela 15 - Poder calorífico superior (kcal/kg) da biomassa e das cinzas

Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
----------	----------	----------	----------	-------	--------

<i>Biomassa</i>	4777 a	4804 a	4754 a	4778 C	1,94
<i>Readler</i>	823 a	482 b	415 b	573 E	10,27
<i>Tremonha</i>	4922 b	4922 b	6282 a	5375 B	5,90
<i>Lavador de gases</i>	7180 b	7425 b	7687 a	7431 A	1,78
<i>Decantador</i>	2998 c	3967 a	3654 b	3540 D	1,85
<i>Cinza biomassa</i>	0	0	0	0 F	0
CV (%)	10,29				

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: Médias seguidas da mesma letra são iguais estatisticamente segundo Scott Knott, a um nível de probabilidade de 95%. Para letras minúsculas a análise é na linha, e para letras maiúsculas a análise é na coluna. CV = coeficiente de variação.

No *Readler*, por ser o primeiro ponto de limpeza da grelha, com a retirada das cinzas pesadas, com alto nível de contaminação por agentes estranhos, apresenta o menor poder calorífico e o maior teor de cinzas (Tabela 16). Houve variação entre as coletas para este ponto.

Na *Tremonha*, com o aumento da produção de energia (observadas nas coletas 2 e 3) (Tabela 10), houve o aumento de vazão de ar, consequentemente aumento da volatilização e que provocou a geração de mais cinzas, porém não totalmente pirolisada, explicando o maior poder calorífico, observado para este resíduo na coleta 3.

As cinzas coletadas no *Lavador de gases* apresentaram alto poder calorífico, que variou entre as coletas em função da variação na produção da caldeira. Quando houve aumento na produção, ocorreu aumento no volume dos gases gerados, elevando o arraste de materiais que sofreram pirólise, mas não combustão completa.

As cinzas do lavador de gases tem alta qualidade energética, apresentado valores de poder calorífico compatíveis com o carvão vegetal (BRAND et al., 2015; ROSA et al., 2012; NEVES et al., 2011). Isso indica, que este material recebendo o tratamento adequado, pode ser utilizado para geração de energia na própria usina ou fora dela.

No *Decantador*, o poder calorífico variou em função da produção da caldeira, sendo que o aumento da produção elevou o volume dos gases ocasionando o arraste de materiais que sofreram pirólise sem combustão completa.

A *cinza da biomassa* teve poder calorífico nulo, comprovando que a calcinação em laboratório foi eficiente, sendo que este material se constitui na testemunha para definição precisa da composição química elementar inorgânica das cinzas e serviu para a comparação com a literatura e observação das variações ocorridas nas propriedades das cinzas coletadas em diferentes pontos da caldeira.

De forma geral, a variação observada no poder calorífico dos materiais coletados em diferentes pontos da caldeira e da biomassa demonstram que o processo de combustão na

caldeira e as etapas de limpeza das cinzas contribuem para as alterações observadas entre os materiais.

Quanto à composição química imediata (Tabela 16) a biomassa e as cinzas do *Readler* e *Decantador* não tiveram alteração no teor de carbono fixo entre as coletas analisadas. Quanto ao teor de carbono fixo, as cinzas da *tremonha* e *lavador de gases* tiveram valores médios similares.

Da mesma forma que para o poder calorífico, as cinzas da biomassa tiveram sua composição quase na totalidade de cinzas, somente com traços de carbono e voláteis, comprovando a eficiência da calcinação.

Quanto ao teor de voláteis, somente a biomassa e as cinzas da *tremonha* não variaram entre as coletas. A biomassa teve sua composição química imediata esperada, compatível com os valores mencionados por Saidur et al., (2011) e Másia et al., (2007), porém com menores teores de cinzas que os mencionados pelos autores.

Para o teor de cinzas, as cinzas do *Readler* e do *Decantador* apresentaram os maiores valores, indicando que a limpeza da grelha está retirando grande parte dos contaminantes inorgânicos da biomassa durante a combustão na fornalha e que o *Decantador* está retendo as partículas mais pesadas dos compostos inorgânicos constituintes das cinzas, porém teores próximos de 30% de carbono fixo ainda permanecem nesta fração das cinzas.

Tabela 16 - Composição química imediata (% da massa seca) da biomassa e das cinzas

<b>Teor de carbono fixo (%)</b>					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	18,82 a	19,16 a	19,29 a	19,09 C	3,43
<i>Readler</i>	3,51 a	3,12 a	4,44 a	3,41 D	23,20
<i>Tremonha</i>	63,02 a	58,40 b	60,42 b	60,62 A	2,07
<i>Lavador de gases</i>	75,08 a	68,78 b	46,53 c	63,46 A	2,30
<i>Decantador</i>	29,36 a	29,51 a	29,37 a	29,42 B	1,29
<i>Cinza biomassa</i>	0,33 b	0,79 a	0,59 a	0,57 D	24,66
CV				18,53	
<b>Teor de materiais voláteis (%)</b>					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)
<i>Biomassa</i>	80,22 a	80,29 a	79,33 a	79,95 A	0,83
<i>Readler</i>	18,31 a	14,15 a	7,73 b	13,40 D	16,33
<i>Tremonha</i>	24,70 a	25,87 a	24,21 a	24,93 B	9,07
<i>Lavador de gases</i>	21,20 b	25,24 a	27,49 a	24,64 B	5,32
<i>Decantador</i>	17,19 b	21,30 a	17,26 b	18,58 C	3,19
<i>Cinza biomassa</i>	0,70 b	1,49 a	0,53 b	0,90 E	34,85
CV				9,94	
<b>Teor de cinzas (%)</b>					
Material	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Média	CV (%)

<i>Biomassa</i>	0,96 a	0,56 b	1,26 a	0,93 E	20,66
<i>Readler</i>	78,18 b	82,80 a	85,48 a	82,15 B	2,83
<i>Tremonha</i>	12,27 c	14,44 b	31,14 a	19,28 D	4,68
<i>Lavador de gases</i>	3,72 a	4,51 a	3,11 a	3,78 E	29,93
<i>Decantador</i>	53,44 a	48,94 b	48,64 b	50,34 C	1,04
<i>Cinza biomassa</i>	98,79 a	99,03 a	99,12 a	98,98 A	0,24
CV				9,68	

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: Médias seguidas da mesma letra são iguais estatisticamente segundo Skott Knott, a um nível de probabilidade de 95%. Para letras minúsculas a análise é na linha, e para letras maiúsculas a análise é na coluna. CV = coeficiente de variação.

A tabela 17, mostra os níveis de correlação entre o poder calorífico, composição química imediata e composição química elementar orgânica dos resultados obtidos neste estudo. Estas correlações são fundamentais para entender o comportamento das cinzas dentro da caldeira e para indicar possíveis usos para o resíduo gerado no processo de combustão da biomassa em caldeira.

Tabela 17 – Coeficiente de correlação de Pearson para as variáveis analisadas

Variáveis	PCS	TV	TCF	TC	C	H
PCS	-					
TV	0,47	-				
TCF	0,87	0,10	-			
TC	-0,93	-0,73	-0,73	-		
C	0,81	0,25	0,87	-0,76	-	
H	0,49	0,94	0,16	-0,71	0,33	-

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: PCS = poder calorífico superior; TV = teor de voláteis; TCF = teor de carbono fixo; TC = teor de cinzas; C = carbono elementar; H = hidrogênio elementar; O = Oxigênio elementar.

Existe alta correlação positiva entre o poder calorífico e o teor de carbono fixo e entre o poder calorífico e o teor de carbono elementar das amostras analisadas e forte correlação negativa entre o poder calorífico superior e o teor de cinzas. Visto que o poder calorífico indica o potencial energético de um recurso e a composição química imediata (Tabela 16) indica o comportamento durante o processo de pirólise de um combustível, se pode afirmar que a cinza obtida no lavador de gases se configura como um excelente combustível, pois tem alto poder calorífico, alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas (Tabela 16), podendo ser reaproveitado com recurso energético na forma de carvão vegetal. Além disso, apresenta alto valor de carbono elementar e baixo teor de hidrogênio.

O teor de voláteis teve alta correlação positiva com o teor de hidrogênio e alta correlação negativa com o teor de cinzas. Os voláteis são os compostos que entram em

combustão na forma gasosa, se constituindo em compostos de hidrocarbonetos, o que explica a alta correção entre as duas variáveis. Já o teor de cinzas que se constitui nos resíduos inorgânicos que não participaram do processo de combustão e como resíduos, sempre terão relação inversa com as propriedades energéticas da biomassa que foi o que ocorreu também com o teor de carbono, além do teor de voláteis e poder calorífico.

A alta correlação positiva entre o teor de carbono fixo e o teor de carbono elementar também era esperada, visto que o teor de carbono fixo é fração da madeira que entra em pirólise na forma de resíduo carbonífero, mas que ainda mantém seus elementos estruturais parcialmente mantidos (celulose, lignina, polioses), enquanto o teor de carbono elementar expressa a quantidade de carbono, independentemente da forma de ligação química que se encontra.

O teor de cinzas apresentou alta correlação negativa com o carbono e o hidrogênio, isso porque o teor de cinzas é formado pelos compostos inorgânicos que se ligam com o oxigênio para a formação dos óxidos e por outro lado não participam do processo de combustão como o carbono e hidrogênio.

### 5.2.2 Análise termogravimétrica da biomassa e das cinzas

O estudo da degradação das amostras das cinzas e da biomassa é uma ferramenta útil na determinação das propriedades térmicas destes materiais. Por meio destas análises é possível verificar a quantidade de material com potencial para conversão em energia térmica e o comportamento ao longo das temperaturas (Figura 12).

A biomassa, como se esperava, apresentou o primeiro estágio de perda de massa até 350°C, denominado de estágio de secagem, onde ocorre a volatilização da água e alguns extrativos. Seguindo de 350°C a 500°C, onde ocorre a combustão dos voláteis (Estágio II) e de 500°C a 1.000°C ocorre as reações de pirolise (Estágio III) até a estabilização da massa, ocorrendo a perda de massa até próximo de 100%. O maior pico de perda de massa se deu durante a combustão dos voláteis, que representa a maior proporção da massa do combustível (Tabela 18).

A análise TG e DTG mostraram significativas perdas de massa. A figura 12a, mostra a degradação térmica do *Readler*. Até a temperatura de 60 °C houve perda de massa por secagem, com perda lenta de massa até os 300 °C. Entre 300 °C e 400 °C houve uma perda abrupta de massa e uma menor taxa de perda de massa até os 850 °C chegando a degradação completa com

a manutenção de aproximadamente 80 % da massa, o que confirma o teor de cinzas médio de 82 %, demonstrado pela análise química imediata.

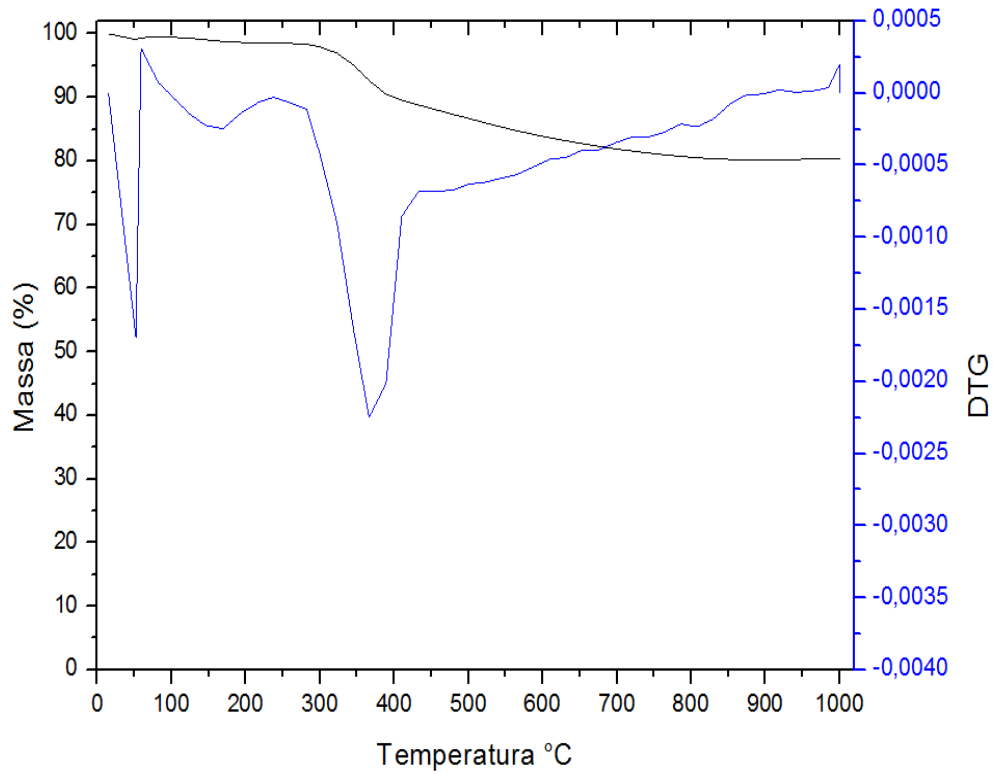
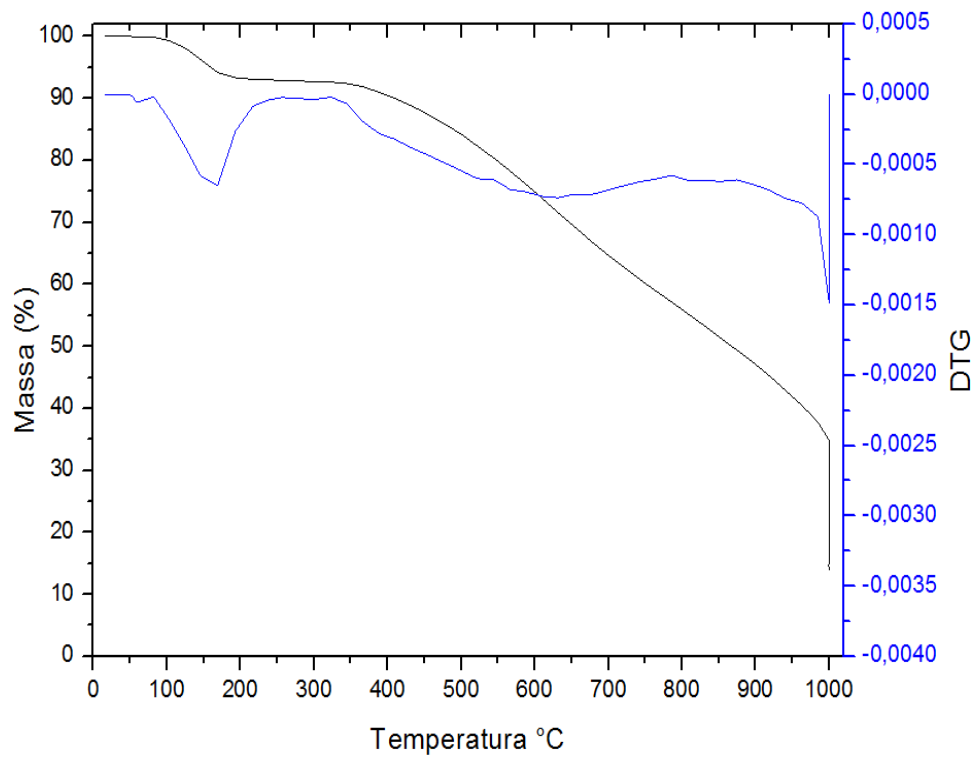
Quanto a velocidade de perda de massa, houveram quatro picos: um abaixo de 100 °C, equivalente a perda de umidade, o segundo entre 100 °C e 200 °C, correspondente a liberação de uma parte dos voláteis, o terceiro mais acentuado próximo dos 400°C, correspondente a perda de outra parte de voláteis e a quarta velocidade decrescendo acima de 400 °C na forma de descarbonização.

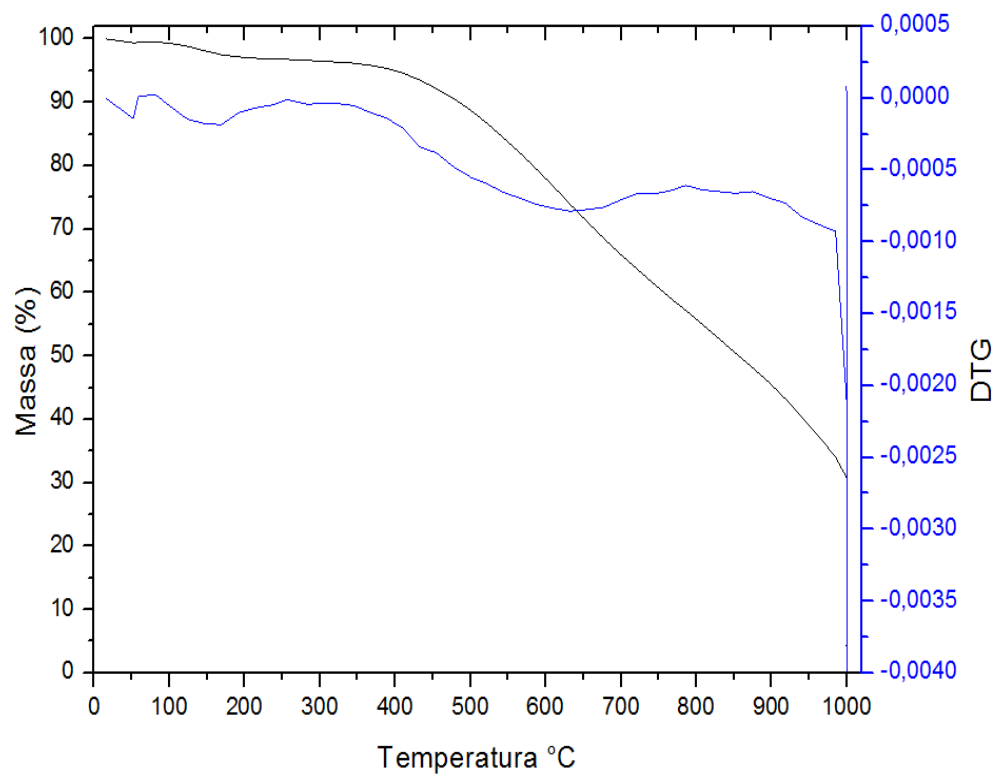
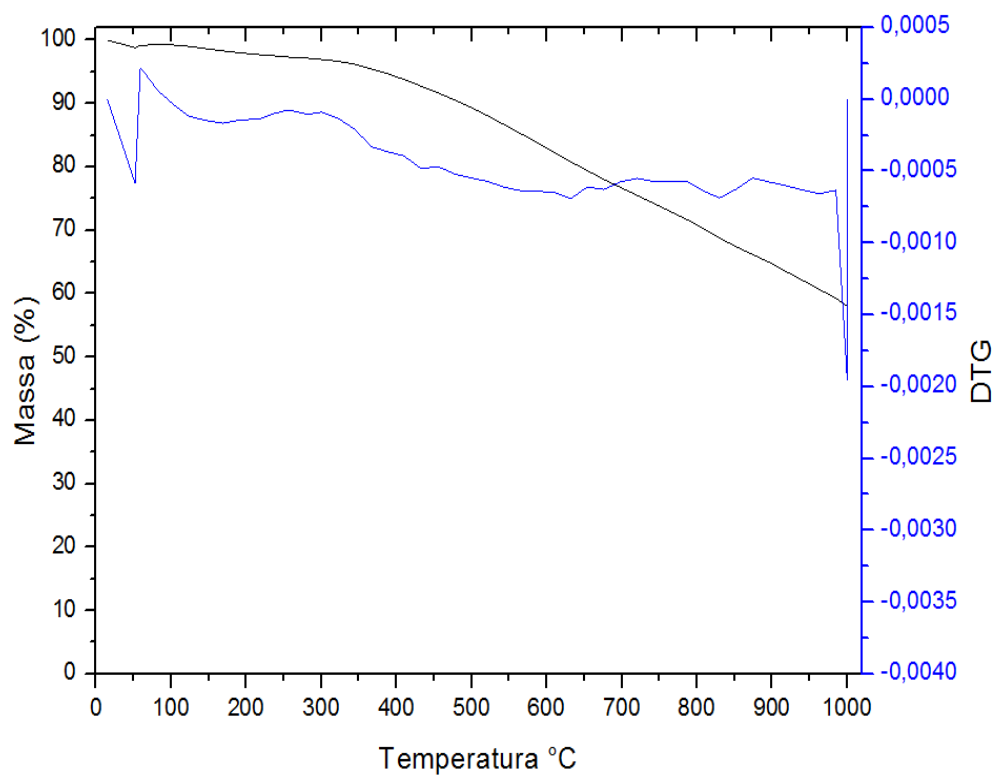
Na amostra da *Tremonha* foi observado uma perda de massa maior em comparação com o *Readler*, o primeiro pico de velocidade de perda de massa foi em 200 °C. A partir daí, tanto a perda de massa como a velocidade de perda foram reduzidas chegando à 350 °C. A partir deste ponto subindo a temperatura e a taxa de perda de massa assim como a velocidade de perda aumentaram, chegando até o ponto de 1000 °C chegando a estabilização de massa. Mas não se observou a estabilização da perda, possivelmente haveria uma perda maior a temperaturas maiores. Nesta amostra restou em torno de 15% da massa, em função do teor de cinzas ser em média 19% como observado na composição química imediata do material.

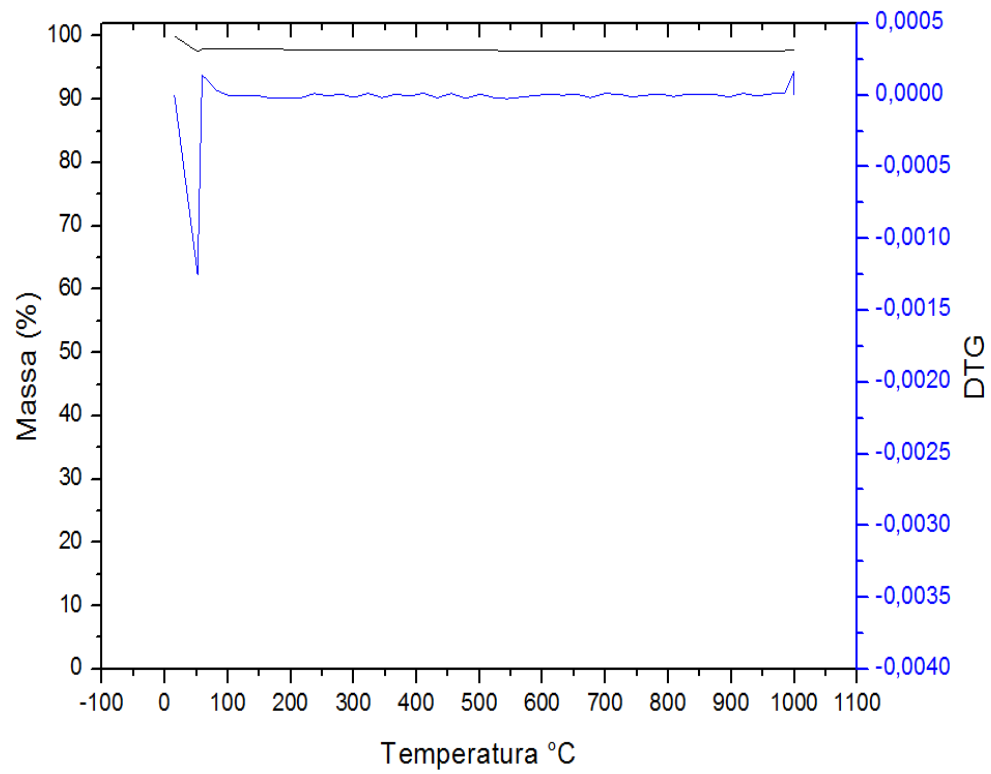
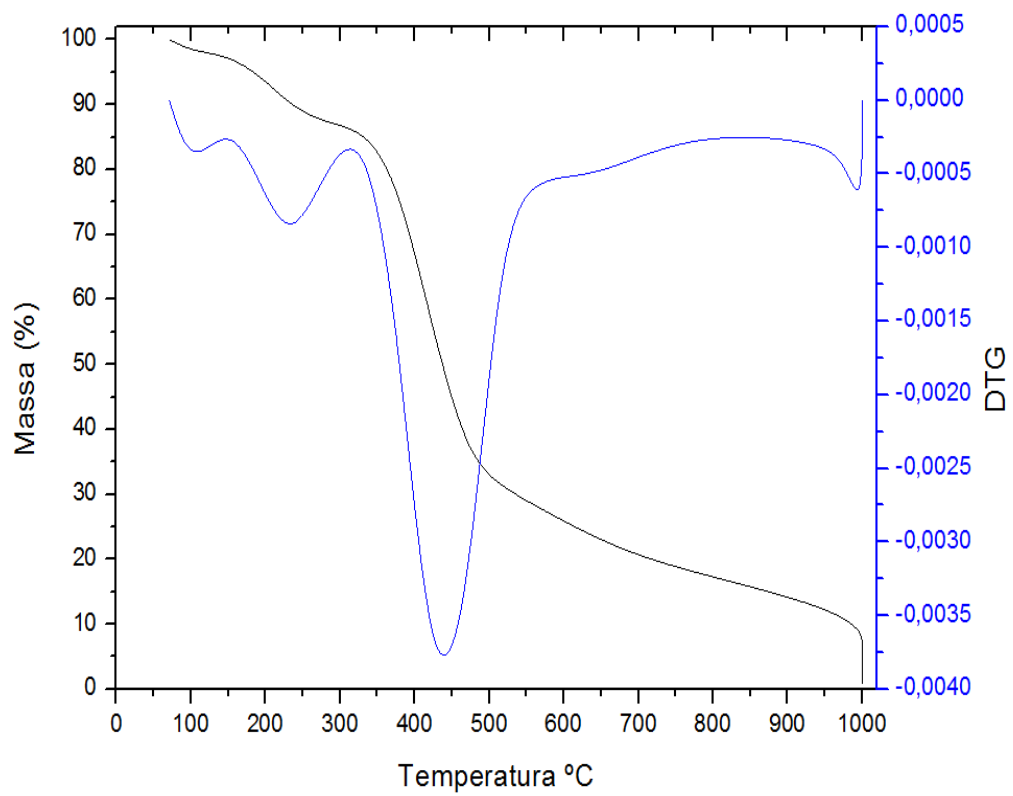
O comportamento da amostra do *Lavador de gases* foi o mais próximo da amostra da *tremonha*, visto que a composição química imediata das duas também são similares quanto do teor de voláteis e carbono fixo (Tabela 16). No entanto, os picos de velocidade de perda de massa foram menos acentuados para esta amostra.

No ponto *Decantador*, em torno de 55% da massa foi perdida, sendo compatível com o teor de cinzas observado na análise imediata. Como os teores de voláteis e carbono fixo foram mais próximos entre si para este material, a curva de perda de massa foi suave e contínua. Houve somente dois picos com maior velocidade de perda, o primeiro abaixo de 100 °C relativo a perda de umidade e no final, quando da estabilização da leitura do teor de cinzas remanescente.

Figura 12 - Análise Termogravimétrica (TG) e (DTG) das amostras de cinzas e biomassa

a) *Readler*b) *Tremonha*

c) *Lavador de gases*d) *Decantador*

e) *Cinzas Calcinadas Biomassa*f) *Biomassa*

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Assim, o comportamento da cinzas da biomassa calcinada, como era de se esperar, apresentou pouquíssima perda de massa até os 100 °C provavelmente proveniente de pequena umidade na amostra, em seguida apresentou estabilização da massa. A análise termogravimétrica somente confirma a composição química imediata e elementar orgânica registradas da amostra. A análise das cinzas calcinadas ainda servem para demonstrar que as cinzas produzidas em diferentes pontos da caldeira possuem carbono residual que tem potencial energético, tanto para uso no próprio sistema de combustão, como para usos fora da usina.

Tabela 18 - Estágios das curvas TG das cinzas

<b>Amostra</b>	<b>Estágio I</b>	<b>Estágio II</b>	<b>Estágio III</b>
<i>Readler</i>	25°C a 300°C	300°C a 400°C	400°C a 820°C
<i>Tremonha</i>	25° a 200°C	200°C a 400°C	400°C a 1.000°C
<i>Lavador</i>	25°C a 190°C	190 a 420°C	420°C a 1.000°C
<i>Decantador</i>	25°C a 90°C	90°C a 350°C	350°C a 1.000C°
<i>Cinza Biomassa</i>	25°C a 90°C	90°C a 220°C	220°C a 950°C
<i>Biomassa</i>	25°C a 350°C	350°C a 500°C	500°C a 1.000°C

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

### 5.2.3 Teste de fusão de cinzas

Na tabela 19 são apresentados os resultados do ponto de fusão das cinzas deste trabalho e a comparação com os resultados obtidos por Rizvi et al., (2015). Os valores de ST, HT e FT foram superiores neste trabalho, podendo haver diferenças nas presenças e formações de hidroxilas responsáveis pelas formações de cristais a altas temperaturas.

Tabela 19 – Comparação das temperaturas de fusão das cinzas das amostras

<b>Material</b>	<b>Temperatura de deformação (DT - °C)</b>	<b>Temperatura de esfera (ST- °C)</b>	<b>Temperatura de semi-esfera (HT - °C)</b>	<b>Temperatura de fusão (FT - °C)</b>
<i>Madeira (Pinus)<sup>1</sup></i>	-	1095	1210	1235
<i>Readler</i>	1225	1245	1282	1330
<i>Tremonha</i>	1272	1272	1282	1385
<i>Lavador de gases</i>	1208	1218	1237	1302
<i>Decantador</i>	1233	1238	1249	1283
<i>Cinza da biomassa</i>	1230	1234	1240	1261

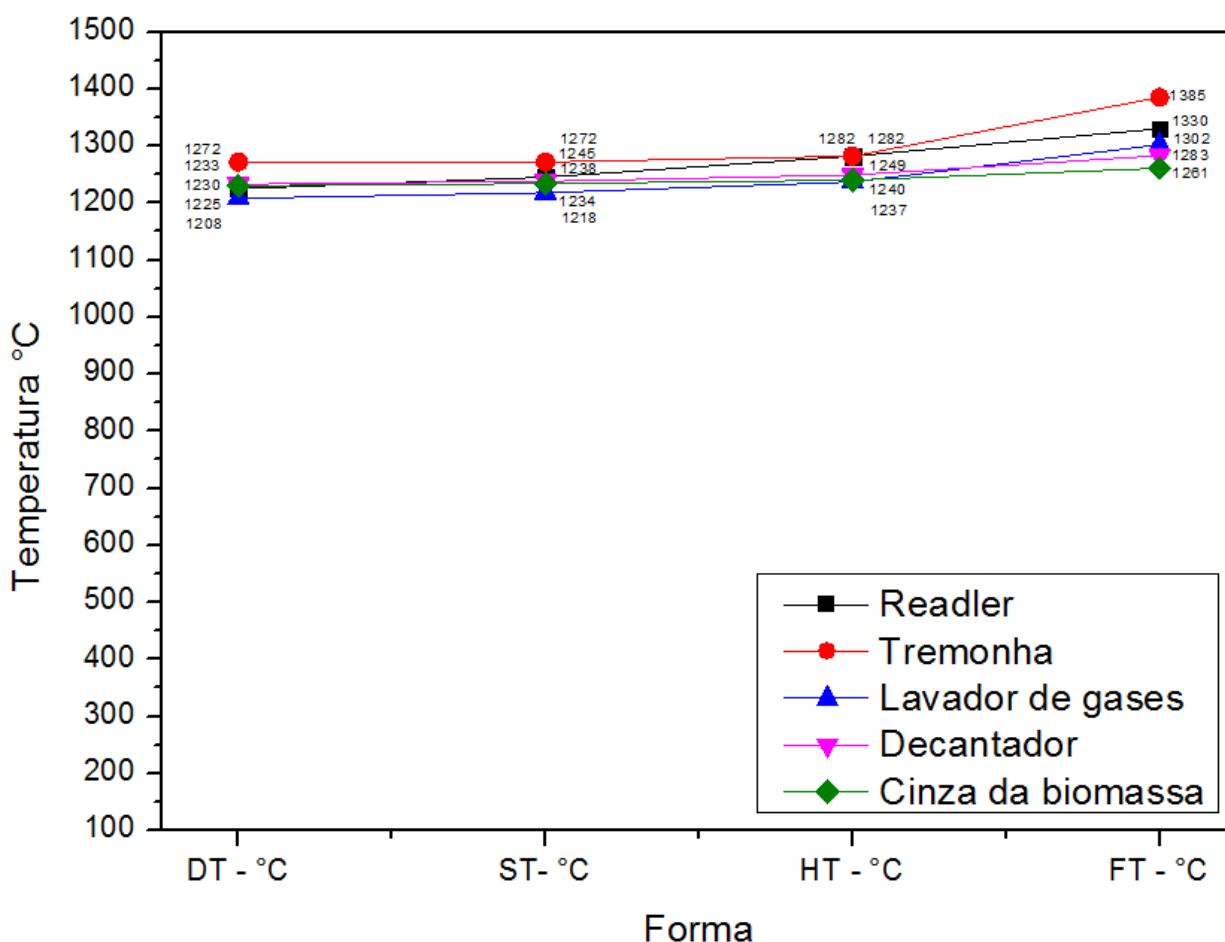
Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: Os resultados de temperatura correspondem à média de dois ou mais ensaios e estão de acordo com os limites de repetitividade estabelecidos na norma DIN 51730.

<sup>1</sup> Referencia de testes de temperaturas de fusão Fonte: Rizvi et al. (2015)

Por meio da figura 13 é possível verificar a faixa na qual ocorreu a fusão para todas as amostras analisadas, que está situada entre 1261°C e 1385°C, demonstrando que há uma pequena diferença entre o ponto de fusão de todas as amostras analisadas.

Figura 13 – Temperaturas de fusão das cinzas nos diferentes pontos de coleta



Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Conforme descrito por RIZVI et al. (2015) (figura 4), as temperaturas de fusão estão associadas à presença de elementos nas cinzas que contribuem para a formação de compostos inorgânicos como  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6(\text{S}_2)$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7(\text{S})$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{S})$  responsáveis pela faixa de fusão entre 1100°C e 1300°C. Acima destes pontos podendo ocorrer a desidroxilação e descarbonização que são processos complexos de quebras de estruturas de cristais a altas temperaturas.

No *Readler*, por haver maior quantidade de silício, o qual estabelece ligações mais isoladas e distribuídas em associação com outros componentes, ocorre a fragilização das ligações, possibilitando uma temperatura mais baixa que causa o desmoronamento das

estruturas na fase de fusão, com temperatura ligeiramente inferior a temperatura de fusão do Si que é 1414°C, e também pela quantidade reduzida de enxofre.

A *Tremonha* apresentou a maior temperatura de fusão, devido à distribuição da cadeia na formação de compostos complexos com Al, Ca, Fe, K, Mg, traços de P, Si e S, ocorre a formação de compostos com maior temperatura de fusão como:  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6(\text{S}_2)$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7(\text{S})$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}(\text{S})$  que elevam o ponto de fusão e regulam para temperatura do teste.

Já no *Lavador de gases*, o que predomina é o Si em relação aos demais componentes desta composição, podendo estar associado a ligações menos complexas  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{S})$ ,  $\text{CaSiO}_3(\text{S})$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{S})$  (Figura 4) em comparação com as amostras de temperaturas de fusão superiores.

O *Decantador*, pela composição de elementos com maiores proporções na própria composição pode ocorrer a formação de elementos com menor estabilidade como o  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{S})$  com menores proporções de  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{S})$  e  $\text{CaSiO}_3(\text{S})$ .

Nas *Cinzas de Biomassa*, por possuírem composição química elementar com maiores concentrações dos elementos, podem ocorrer formações com menores pontos de fusão como  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{S})$  e também parcelas de  $\text{CaSiO}_3(\text{S})$ , os quais podem conferir à formação temperaturas menor que 1300 °C para o ponto de fusão.

As temperaturas de fusão foram altas. Mesmo assim, como a preparação das amostras foi com calcinação prévia à 815°C, pode ter ocorrido a fuga de componentes que poderiam interferir como catalizadores no processo de fusão a temperaturas menores e que não estão mais presentes, comportamentos outros que importam no processo como estudos posteriores.

Contudo, a formação de aglomeração, de deposição e formação de pedras pode ocorrer quando na câmara de combustão as chamas alcançam camadas mais distantes, elevando as temperaturas aos níveis próximos a temperatura de fusão das cinzas da biomassa e das cinzas na saída dos gases da fornalha na região da tremonha (1200 a 1300°C). Assim, em pontos mais altos de coleta das cinzas pode-se chegar às temperaturas que provocam a fusão destas cinzas, causando obstruções em tubos de passagem dos gases da combustão.

Estes acontecimentos ocorrem geralmente quando a planta opera em carga máxima e ocorre pequenos distúrbios de combustão e oscilação de processo, gerando mais ou menos gás, levando a aumentar ou diminuir a tiragem, levando a chama para frente ou para trás do ponto de combustão.

### 5.3 MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO DE CINZAS

O Quadro 4 mostra os resultados obtidos para a determinação dos potenciais de deposição, escória, viscosidade e índice de álcali, demonstrando desta forma o mapeamento dos problemas associados à combustão da biomassa em caldeira.

Quadro 4 – Índices da indicação de problemas associados à combustão

Amostra	Coleta	Deposição R (B/A)	Escória Rs	Incrustação Fu	Viscosidade Sr	Álcali Al
<i>Readler</i>	1	0,510 a	0,10 a Baixa	1,79 a Alta	63,65 c Alta	1,02 a Ocorre
	2	0,280 c	0,04 b Baixa	0,65 b Alta	79,06 a Baixa	0,16 a Não
	3	0,407 b	0,02 c Baixa	0,90 b Alta	70,12 b Média	1,31 a Ocorre
	<b>Média</b>	<b>0,399 A</b>	<b>0,053 A Baixa</b>	<b>1,11 A Alta</b>	<b>70,94 B Média</b>	<b>1,17 A Ocorre</b>
	CV (%)	11,43	13,98	15,84	4,53	16,05
<i>Tremonha</i>	1	0,637 a	0,25 a Baixa	0,71 a Alta	54,70 b Alta	0,05 a Não
	2	0,080 b	0,00 b Baixa	0,05 b Baixa	93,57 a Baixa	0,03 b Não
	3	0,050 b	0,01 b Baixa	0,04 b Baixa	96,07 a Baixa	0,03 b Não
	<b>Média</b>	<b>0,256 A</b>	<b>0,09 A Baixa</b>	<b>0,27 C Baixa</b>	<b>81,44 B Baixa</b>	<b>0,04 C Não</b>
	CV (%)	55,77	54,53	60,30	10,35	8,33
<i>Lavador de gases</i>	1	0,113 a	0,01 a Baixa	0,03 a Baixa	91,16 b Baixa	0,009 a Não
	2	0,040 b	0,01 a Baixa	0,01 b Baixa	97,11 a Baixa	0,008 a Não

	3	0,033 b	0,01 a Baixa	0,01 b Baixa	97,23 a Baixa	0,01 a Não
	<b>Média</b>	<b>0,062 B</b>	<b>0,01 A Baixa</b>	<b>0,016 C Baixa</b>	<b>95,17 A Baixa</b>	<b>0,009 C Não</b>
	CV (%)	54,63	30,00	42,86	2,87	13,86
<i>Decantador</i>	1	0,420 a	0,10 a Baixa	0,92 a Alta	68,39 b Médio	0,17 a Provável
	2	0,287 b	0,01 b Baixa	0,63 a Alta	77,60 a Médio	0,13 a Não
	3	0,230 b	0,02 b Baixa	0,51 a Baixa	82,02 a Baixa	0,14 a Não
	<b>Média</b>	<b>0,312 A</b>	<b>0,041 A Baixa</b>	<b>0,69 B Alta</b>	<b>76,06 B Baixa</b>	<b>0,15 B Não</b>
	CV (%)	14,00	43,66	28,44	3,21	13,52
<i>Cinza da Biomassa</i>	1	0,371 a	0,18 a Baixa	1,56 a Alta	73,01 b Baixa	0,21 a Ocorre
	2	0,243 b	0,01 b Baixa	0,79 b Alta	81,49 a Baixa	0,16 b Não
	3	0,237 b	0,01 b Baixa	0,81 b Alta	81,89 a Baixa	0,17 b Provável
	<b>Média</b>	<b>0,283 A</b>	<b>0,066 A Baixa</b>	<b>1,05 A Alta</b>	<b>78,80 B Baixa</b>	<b>0,18 B Provável</b>
	CV (%)	7,25	10,17	11,65	1,85	8,34
	CVG (%)	60,02	143,78	56,91	13,45	30,13

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: <sup>1</sup> Valor utilizado de Masiá et al. (2007a).

Valor de 0,55% do Óxido de Titânio usado nos cálculos de Masiá et al. (2007a)

R (B/A) = Deposição; Rs = Escória; Fu = Incrustação; Sr = Viscosidade; Cl<sup>r</sup> = Cloro como recebido; Al = Álcali. Teor de Enxofre foi utilizado do valor da análise elementar orgânica. CV = coeficiente de variação entre as coletas; CVG = Coeficiente de variação entre as amostras, considerando de forma conjunta todas as coletas.

Nota: Médias seguidas da mesma letra são iguais estatisticamente segundo Skott Knott, a um nível de probabilidade de 95%. Para letras minúsculas indicam a diferença entre as coletas para o mesmo material analisado, na coluna. Letras maiúsculas indicam as diferenças entre as amostras analisadas, na coluna.

O índice de deposição ( $R (B/A)$ ), apresentou variações entre as coletas para cada tipo de amostra analisada. Quanto aos pontos de amostragem também apresentaram variações, isto ocorreu devido a variações dos elementos na composição das cinzas, principalmente quanto a presença de óxido de ferro e óxido de alumínio.

No índice de escória ( $R_s$ ) também houveram variações entre as coletas para cada tipo de material analisado, principalmente pela composição dos elementos de óxido de silício e enxofre. Os valores obtidos para cada tipo de amostra não apresentaram variações estatísticas, sendo que o potencial de escória foi baixo em todos os pontos de coleta e para a biomassa.

No Índice de incrustação ( $F_u$ ), houveram variações entre as coletas, com exceção do *Decantador*, e também entre os tipos de amostras analisadas. Os valores do *Readler* e da *Cinza de biomassa* foram iguais com alto potencial, bem como na *Tremonha* e no *Lavador de gases*, os valores que foram estatisticamente iguais com baixo potencial de incrustação.

Com relação ao  $F_u$ , o alto índice da biomassa provoca eventuais entupimentos com arrastes das cinzas junto às passagens de gases. No *Readler* e *Decantador* podem ocorrer entupimentos ou acúmulos de materiais nas tubulações de condução de água.

No índice de viscosidade ( $S_r$ ) ocorreu variações tanto entre as coletas como entre as amostras. Apesar de ter ocorrido diferenças estatísticas das amostras, a classificação dos índices demonstrou que o *Readler* possui médio potencial de viscosidade em comparação com os demais pontos onde o potencial é baixo. Este índice no *Readler* é importante pois com a viscosidade pode ocorrer aglomeração dos elementos gerando pedras e causando falha na manipulação da grelha. Já o valor alto da primeira coleta na *tremonha* pode ter sido provocado pelo arraste de materiais com impurezas que contribuíram para o aumento do índice de viscosidade.

Para o índice de Álcali ( $Al$ ), que envolve a formação de componentes corrosivos, houve variação entre as coletas, para a *Tremonha* e para as *cinzas da biomassa*. Entre as amostras também houve variação estatística entre os valores. Na *tremonha*, com o maior valor médio, ocorreu a formação de álcali, enquanto para a biomassa o potencial foi de provável formação, enquanto nos demais não apresentaram potencial para a formação de álcali. No *Decantador* e *Lavador de gases* é importante que não haja a formação de álcalis, pois isto contribui para a corrosão de alguns tipos de metais.

Com a combustão de biomassa, os elementos residuais transformam-se em diferentes formações de cinzas, resultantes da combustão, assim ocorre o arraste destes materiais que posteriormente são retirados no *Readler*, *Tremonha*, *Lavador* e *Decantador*. Todo este material teve passagem pela fornalha e através da geração de gases, proveniente da combustão, foram conduzidos até os pontos.

A composição química das amostras sugere que a granulometria diferencia a composição e concentração de elementos das amostras, ou seja, ocorre a diferenciação de composição em cada amostra. Com isso os comportamentos estão ligados a granulometria que por conseguinte interferem nos comportamentos de deposição.

A composição das cinzas também são influenciadas pelos contaminantes vindos junto com a biomassa como terra, pedras e outras impurezas. Estes interagem quimicamente com o combustível no sistema de pirólise, agindo como catalizadores de interferências e formando compostos químicos responsáveis por comportamentos diversos dentro do processo de combustão.

O fluxo de gases na região dos superaquecedores, economizadores e pré-ar deve levar em consideração o arraste e condição das cinzas que interferem tanto quimicamente como fisicamente no processo de degradação de tubos.

A umidade proveniente da biomassa que é gaseificada e liberada no processo de secagem, circulam no interior do equipamento e com presença de Cl formam ácido clorídrico que entra em reação com o ferro provocando corrosões, principalmente em pontos onde não há circulação intensa de gás. Ou seja, o ácido clorídrico fica depositado nos cantos umedecidos reagindo com a temperatura, provocando maior corrosão nestes pontos.

Na saída das cinzas na região do *Readler* ocorre a formação de produtos tanto básicos como ácidos, existindo a vulnerabilidade na questão da corrosão das peças, exigindo manutenções frequentes.

A região da tremonha tem a tendência de deposição das cinzas pois, já são partículas de massas maiores e que vão se concentrando pela ação da gravidade nestes primeiros pontos, logo na saída dos gases da fornalha.

As cinzas com densidades menores seguem o fluxo do gás e com tamanhos menores acabam ficando nas imediações do pré ar, em seguida para o lavador de gases.

Seguindo o processo das condições das cinzas pelo fluxo de gás, as partículas mais leves e finas são sequestradas no lavador de gás coletadas pelo anel hidráulico e encaminhados para o decantador que retém as partículas mais finas.

Nas grelhas as temperaturas de formação de aglomerados de produtos minerais (pedras) ocorrem em associação a elementos químicos presentes e temperaturas de fusão deste elementos.

O conjunto de grelhas são formados por 6 seções, estas seções são limpas a cada 4 horas de forma independente, ou seja uma a cada vez. Para efetuar esta limpeza é necessário parar de alimentar a biomassa nesta seção por um período de tempo até que baixe a cama de biomassa e os resíduos por fim são eliminados com a abertura das grelhas.

A interrupção da alimentação de biomassa na seção do conjunto de grelhas a ser submetida a limpeza, permite a combustão da camada de biomassa restante, assim concentrando os minerais e expondo-os a temperaturas mais elevadas. Neste momento ocorre o alcance das temperaturas de fusão destes materiais, formando as pedras e em seguida no momento da abertura das grelhas para extração das impurezas, estas pedras formadas ficam em região intermediária travando a abertura ou fechamento das grelhas.

As pedras também podem se formar nas bordas das camadas de cavacos em relação a seção que está sendo submetida a limpeza. Esta superfície fica exposta junto com os elementos minerais aglutinantes, iniciando assim a formação das pedras.

Quando ocorre a liberação da seção, vem o cavaco novo de alimentação para formação da nova camada, assim ocorre a redução da temperatura e faz com que solidifique os produtos aglutinados, contribuindo assim, para a formação de pedras. Conforme os testes de fusão efetuados, as temperaturas ocorrem na faixa de 1261 °C à 1385 °C.

Se o vapor de refrigeração das grelhas for saturado, é importante acompanhar o título do vapor, pois isso influencia na fração de umidade que contribuem na inserção da própria água prejudicial ao processo.

Essa umidade que acaba entrando na fornalha pelo combustível e pelo vapor, pode se concentrar em determinadas bolhas e penetrar nos refratários, que são porosos, e com as oscilações de temperaturas causam pressões internas nas peças de refratário vindo a romper as camadas de refratário que protege as paredes da fornalha.

Para se efetuar uma análise mais profunda dos pontos que oferecem problemas de deposições mais intensas é necessário identificar a região e coletar a amostra do ponto específico e efetuar as análises de composições químicas elementares e demais análises para identificar com maior precisão a formação destas aglomerações de deposições.

O alcance da altura das chamas em relação a formação de incrustações é importante ser determinado, pois tem interferência diretamente proporcional às temperaturas expostas para estes elementos das cinzas, principalmente na altura do superaquecedor e logo em seguida na

altura da tremonha. Isso influencia nos ajustes de ar secundário ou terciário quando for acessório da caldeira.

A sopragem de limpeza com vapor saturado também ajuda na limpeza mecânica de parte destas cinzas, mas a fração de umidade pode reagir no processo adiante e formar aglutinantes em associação a outros elementos químicos e causar formações de deposições e escória. Podendo ser isso a explicação para redução dos processos de sopragem e continuação das superfícies sem acúmulos de deposições e também manter a integridade do economizador por mais tempo, pois estará menos suscetível a umidade que provoca corrosões de fora para dentro nos tubos.

O controle destes desgastes por medições de espessura de tubos nas inspeções é um ponto importante para mapear este fenômeno ao longo da vida da caldeira. Este evento poderá ser associado às composições químicas, temperaturas, e elementos externos como o vapor de sopragem e outros.

Os processos de manutenção e limpeza são períodos importantes para a retirada de informações através de amostragens, fotos e análises químicas das peças substituídas, identificando tipos de ataque que podem ser esclarecidos através do contorno das condições de trabalho.

A qualidade do ar de combustão, ar primário e secundário são importantes pontos, não somente pela temperatura, mas quanto a umidade que participa na inserção de água no processo de combustão. Assim exige mais energia para a secagem, tanto do cavaco quanto do próprio ar que influenciam no rendimento do sistema.

Foram encontrados ótimos poderes caloríficos das cinzas da tremonha e lavador em comparação a da biomassa. Portanto, é de grande importância estudar o tempo de liberação desta energia para formar a curva exotérmica destas amostras e estudar o reaproveitamento destas energias.

Na saída dos gases da chaminé não foram coletadas amostras para análises, mas é ponto potencial de análise de energia térmica e estudo de partículas de cinzas, caso o tenham.

As alterações de produção interferem nas vazões de ar e gases, consequentemente com a vazão de gás variando ocorre também a variação do perfil de temperatura ao longo da passagem destes gases carregando as cinzas.

A distribuição de cinzas na passagem pelo processo possui a dinâmica dos gases em relação a pressão, temperatura e condução das cinzas, que ligadas à gravidade faz a distribuição das cinzas durante a na passagem pelos dutos e saída nos pontos.

O aumento de produção de energia interfere na circulação de ar e água pelos tubos que interagem na temperatura dos gases no momento das transferências de calor nos equipamentos, pré ar e economizador.

No perfil de distribuição dos gases, tanto transversal quanto longitudinal, podem ocorrer fluxos preferenciais por interferências de deposições de escória o que também acarreta em redução de rendimento nas trocas de calor, além do arraste de energia térmica para fora do sistema.

É importante o conhecimento da temperatura dos gases na câmara de combustão ou nas regiões seguintes como na *Tremonha*, *pré-ar*, *lavador de gases* e saída da chaminé, ou seja em qualquer ponto da caldeira. Isso porque a energia residual associada ao fluxo de gases com as cinzas ocorre de forma conjugada com o calor específico médio destes. As cinzas carregam energia e saem do sistema pelo anel de água.

A qualidade do combustível de biomassa e a homogeneidade tem a função de garantir uma chama regular dentro da câmara de combustão, consequentemente uma transferência de calor bem distribuída, associada ao comportamento das grelhas e a própria tiragem dos gases de combustão.

A presença das paredes d'água na fornalha mantém o equilíbrio do ambiente de combustão entre 900 °C e 1000 °C (informação recebida do questionário). Entretanto, a concentração de oxigênio pode fazer variar estas temperaturas em locais pontuais que podem experimentar altas temperatura para a madeira.

Na Tabela 20 é apresentada a comparação entre os valores encontrados por Masiá et al., (2007a) para os índices de deposição para as cinzas do cavaco de pinus sem contaminantes em relação ao valores encontrados nas análises das amostras de cinzas do *Readler*, *Tremonha*, *Lavador de gás*, *Decantador* e *Cinzas da Biomassa* retiradas da caldeira.

Tabela 20 - Comparativo dos valores de deposição para os valores obtidos neste trabalho com a literatura

<b>Amostras / Índices</b>	<b>R (B/A)</b>	<b>Rs</b>	<b>Fu</b>	<b>Sr</b>	<b>Al</b>
<i>Cinzas Cavaco de Pinus</i> <sup>1</sup>	0,280	0,020 Baixa	1,610 Alta	81,22 Baixa	0,170 Provável
<i>Readler</i>	0,399	0,053 Baixa	1,110 Alta	70,94 Média	1,170 Provável
<i>Tremonha</i>	0,256	0,009 Baixa	0,270 Baixa	81,44 Baixa	0,040 Não
<i>Lavador de Gás</i>	0,062	0,010 Baixa	0,016 Baixa	95,17 Baixa	0,009 Não
<i>Decantador</i>	0,312	0,041 Baixa	0,690 Alta	78,24 Baixa	0,150 Não
<i>Cinzas de Biomassa</i>	0,283	0,066 Baixa	1,050 Alta	78,82 Baixa	0,180 Provável

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

Nota: <sup>1</sup> Valor utilizado sublinhado de Masiá et al. (2007a).

Valor de 0,55% do Óxido de Titânio usado nos cálculos de Masiá et al. (2007a)

R (B/A) = Deposição; Rs = Escória; Fu = Incrustação; Sr = Viscosidade/; Cl<sup>r</sup> = Cloro como recebido; Al = Álcali

Para a verificação da influência de cada elemento no cálculo dos índices de deposição foi realizada a correlação de Pearson, apresentada na Tabela 21.

A Deposição é influenciada de forma positiva e mais intensa pela presença dos óxidos de ferro, alumínio, e potássio, seguida de uma correlação positiva, mas menos intensa com o óxido de magnésio e cálcio, e influenciada negativamente, porém com um nível de correlação baixo pela presença dos óxidos de silício e sódio. Portanto, o elemento mais importante estatisticamente calculado pelo método de Pearson, para a expressão da deposição foi o ferro.

O índice de escória teve correlação positiva, porém baixa com os óxidos de potássio, magnésio, ferro, alumínio e cálcio. A correlação alta e positiva foi somente com o enxofre. Teve correlação negativa, sendo mais alta com o óxido de silício, mas muito baixo com o óxido de sódio. Assim, o elemento mais importante para cálculo do índice de incrustação foi o enxofre.

Para o índice de incrustação, os óxidos de alumínio, ferro, potássio, e magnésio, apresentaram, através dos cálculos de Pearson, correlação forte e positiva com os valores obtidos, sendo o óxido de cálcio menos expressivo, apesar da relação positiva. Os teores de óxido de sódio e silício tiveram correlação fraca com o índice e negativa.

Para o índice de viscosidade, o óxido de ferro apresentou a maior correlação, sendo negativa, como também foram negativas as correlações com os óxidos de cálcio e de magnésio. A única correlação positiva foi com o óxido de silício.

O índice de Álcali foi mais influenciado, e de forma positiva, pela presença positiva do óxido de potássio e de forma negativa e menos expressiva pela presença do óxido de sódio.

Tabela 21 - Correlação de Pearson para os Índices de deposição

	<b>R(B/A)</b> <b>Deposição</b>	<b>RS</b> <b>Escória</b>	<b>Fu</b> <b>Incrustação</b>	<b>Sr</b> <b>Viscosidade</b>	<b>Al</b> <b>Álcali</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,53	0,22	0,85		
<b>CaO</b>	0,39	0,18	0,75	-0,42	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,59	0,24	0,86	-0,61	
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,52	0,26	0,88		0,41
<b>MgO</b>	0,46	0,26	0,84	-0,48	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-0,19	-0,08	-0,17		-0,10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-0,40	-0,41	-0,02	0,40	
<b>S</b>		0,72			

Fonte: Elaborador pelo autor, 2018.

## 6 CONCLUSÃO

### 6.1 QUANTO AO PROCESSO DE CONVERSÃO DA BIOMASSA EM ENERGIA

O processo de conversão da biomassa florestal em energia térmica e elétrica possui variações decorrentes das demandas de energia elétrica. Com o aumento da produção de energia elétrica, aumenta a produção de energia térmica consequentemente aumenta o consumo de biomassa, aumenta a alimentação de ar para combustão, assim maiores vazões de gases provenientes da combustão são formados, assim resultando em maiores arrastes de cinzas.

Como houve ocorrência de redução das espessuras das paredes dos tubos de fora para dentro é possível que o aumento da velocidade dos gases, associado aos arrastes de cinzas, tenham provocado erosão nos tubos compartilhados com os índices de deposições.

Quanto ao acúmulo de materiais entre os tubos, foi constatado que esse problema é bastante reduzido, tanto pelo mapeamento dos problemas realizado neste estudo, quanto pelas informações da empresa que indicaram necessidade baixa de sopragem dos tubos pelos sopradores de vapor.

A biomassa apresentou teor de umidade alto. Observou-se pequenas variações entre as coletas, porém entre amostras as diferenças de composição química elementar orgânica foi mais acentuada, principalmente nos teores de carbono e hidrogênio.

O poder calorífico superior das cinzas foi alto, em comparação ao da biomassa, sendo os maiores na *Tremonha* e *Lavador de gases*. Quanto à composição química imediata, as cinzas da *tremonha* e *Lavador de gases* apresentaram altos teores de carbono, teor de voláteis baixos e teores de cinzas baixos.

Os teores de cinzas foram altos para o *Readler* e também para o *Decantador*. Quanto às análises de perda de massa das cinzas, as amostras da *Tremonha* e *Lavador de gás*, apresentaram as maiores perdas.

As cinzas da biomassa utilizadas na caldeira possuem em suas composições a predominância de silício, ferro, cálcio e potássio. Na forma de óxido, predominam o óxido de alumínio, óxido de cálcio, óxido de ferro, óxido de manganês e óxido de silício.

As composições elementares inorgânicas das cinzas analisadas em diferentes pontos de coleta tiveram maiores concentrações de alumínio, cálcio, ferro e silício, embora todas as amostras tivessem diferentes composições. As análises elementares das cinzas da *Tremonha*, *Lavador de gás* e *Decantador* se apresentaram próximas das características do carvão vegetal. As composições químicas imediatas das amostras também se apresentaram com significativas

diferenças. Para as composições químicas imediatas, das cinzas da *Tremonha* e do *Lavador de gases* apresentaram valores próximos ao carvão vegetal. Já os valores da Biomassa acompanharam dados próximos à literatura. As características das cinzas das amostras *Tremonha*, *Lavador* e *Decantador* apresentaram potenciais formas de combustível, com altas concentrações de carbono, poder calorífico elevado, ultrapassando até mesmo os valores de biomassa, com altos teores de carbono fixo, quantidades de voláteis, ainda que as composições elementares tenham variado de ponto para ponto das amostras.

## 6.2 QUANTO AO MAPEAMENTO DOS PROBLEMAS ASSOCIADOS À GERAÇÃO DE ENERGIA

O mapeamento dos problemas associados às cinzas foi possível em função dos cálculos das composições químicas elementares.

O mapeamento apontou baixos teores de formação de escória, ficando somente o *Readler* com alto potencial de incrustação, mostrando que neste ponto podem se formar deposições e possíveis pedras. Os demais pontos apresentaram baixos potenciais de incrustações.

Para a viscosidade à temperatura, o *Readler* apresentou médio potencial, sendo os demais pontos com baixo potencial, reforçando a questão de formação de pedras na região do *Readler*.

Quanto a formação de álcali, este ocorre no *Readler* e *Decantador*, resultando no ataque a alguns tipos de metais nestas regiões, pelo efeito da reação da água com os óxidos, metais alcalinos ou terra-alcalinos.

A biomassa move geradores termoelétricos, no entanto, uma parcela desta energia térmica é perdida. Ainda assim é a solução para muitos problemas de resíduos de madeira produzidos na indústria. Estes resíduos tornam-se combustíveis importantes para os processos de aquecimento. Entretanto, existem alguns problemas intrínsecos ao processo que, como visto, podem ser analisados para estudos de melhorias e adequações.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados coletados possibilitarão estudos mais aprofundados em diversas áreas como:

- a) na área ambiental: no que se refere a composição das cinzas e efeitos positivos do uso deste resíduo ao meio ambiente;
- b) na área térmica: relativa à verificação da possibilidade de reinjeção destas cinzas apesar da umidade decorrente da extração das cinzas, bem como a criação de catalizadores;
- c) quimicamente: de forma a pesquisar se há produtos que possam ser reprocessados e extraídos, bem como o desenvolvimento de produtos através da utilização destes elementos.

Pontos importantes a serem também considerados em futuros estudos são as análises de comportamentos de fusão das misturas eutéticas ao longo dos pontos de amostragens com as características de operação.

É de grande importância a quantificação das cinzas, de forma a mensurar as produções e verificar a quantidade de energia térmica que poderia ser reaproveitada.



## REFERÊNCIAS

ABBASI T, Abbasi S.A. Biomass energy and the environmental impacts associated with **its** production and utilization, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 919-937, 2010.

ABRAHAM, R. et al. Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. **Fuel**, v. 109, p. 366-372, 2013.

AUSTRALIAN INSTITUTE OF ENERGY (AIE). **Fact sheet 8: biomass**. [S.l: s.n.], 2010. Disponível em: <[http://www.aie.org.au/AIE/Documents/FS8\\_BIOMASS.pdf](http://www.aie.org.au/AIE/Documents/FS8_BIOMASS.pdf)>. Acesso em: 14 jan. 2018..

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). “**Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**” D 1762-84. 2013. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 14929: madeira: determinação do teor de umidade de cavacos: método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2003. 3 p.

BARNETO A. G. et al. Effects of the composting and the heating rate on biomass gasification. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 2, p. 951-957, 2008.

BOYLE G. **Renewable energy: power for a sustainable future**. Oxford University Press, 1996.

BRAND M. A. et al. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico comercializado na região serrana sul de Santa Catarina. **Revista Árvore**, v. 39, n. 6, 2015.

BRAND M. A. Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem. 2007.

\_\_\_\_\_. **Energia de biomassa florestal**. Editora Interciência, 2010.

\_\_\_\_\_. **Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem**. 2007.

CARVALHO SOARES, V. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, 2014.

CAPEHART B. L.; TURNER W. C.; KENNEDY W. J. **Guide to energy management**, 5th ed, The Fairmont Press; 2005.

CHERNEY J. H.; VERMA V. K. Grass pellet Quality Index: A tool to evaluate suitability of grass pellets for small scale combustion systems. **Applied energy**, v. 103, p. 679-684, 2013.

CORMA A. et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 10, p. 2375-2378, 2011.

COUTO L. C. et al. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

DEMIRBAS A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in energy and combustion science**, v. 31, n. 2, p. 171-192, 2005.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN). “**Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the isoperibol or static-jacket calorimeter, and calculation of net calorific value**”, Berlin DIN 51900: 2. 2003.

DU S. et al. Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash. **Fuel**, v. 117, p. 1281-1287, 2014.

EBERHARDT T. L.; PAN H. Analysis of the fly ash from the processing of wood chips in a pilot-scale downdraft gasifier: Comparison of inorganic constituents determined by PIXE and ICP-AES. **Biomass and bioenergy**, v. 51, p. 163-168, 2013.

FÉLIX C. R. de O. et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762017000500409](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000500409)>. Acesso em 12/06/2018.

FRYDA, L. et al. Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1889-1902, 2010.

GARBA, M. U. et al. Modelling of deposit formation and sintering for the co-combustion of coal with biomass. **Fuel**, v. 113, p. 863-872, 2013.

GORT D. **Improved chemical equilibrium calculations of biomass**. MSc thesis. ET-2170. TU Delft. The Netherlands. December 2004.

GUPTA, R. P. et al. Computer-controlled scanning electron microscopy of minerals in coal—implications for ash deposition. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 6, p. 523-543, 1998.

\_\_\_\_\_. The fate of inorganic matter in biomass during combustion and its implications on cofiring. In: **19th annual international Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh USA**. 2002.

HANSEN U. E.; NYGAARD I. Sustainable energy transitions in emerging economies: The formation of a palm oil biomass waste-to-energy niche in Malaysia 1990–2011. **Energy Policy**, v. 66, p. 666-676, 2014.

HENRIQUEZ G. – Apostila de Combustíveis – Departamento de Engenharia Mecânica – CTG – UFPE 2010.

KAMM J. A new class of plants for a biofuel feedstock energy crop. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 113, n. 1-3, p. 55-70, 2004.

KOH M. P.; HOI W. K. Sustainable biomass production for energy in Malaysia. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, n. 5, p. 517-529, 2003.

KRUG, Francisco J. et al. Métodos de preparo de amostras. **Ed, Ed Piracicaba**, 2008.

KUMAR A. et al. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530-539, 2015.

LAMBERG H. et al. Fine particle and gaseous emissions from a small-scale boiler fueled by pellets of various raw materials. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 7044-7053, 2013.

LEINO T. J. et al. Experiences from a novel sensor for fireside corrosion monitoring during grate combustion of corn stover/wood chip blends. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 10, p. 5653-5662, 2013.

LI L. et al. Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash. **Journal of hazardous materials**, v. 233, p. 41-47, 2012.

LIU X. et al. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: effect of organic loading rate. **Waste management**, v. 32, n. 11, p. 2056-2060, 2012.

LÓPEZ C. H. et al. Overview of actual methods for characterization of ash deposition, ECI conference on Heat exchanger fouling and cleaning Fundamentals and applications, Santa Fé, New Mexico, 2003, Paper 38.

MASIÁ, A. A. T. et al. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 11-12, p. 1071-1081, 2007a.

\_\_\_\_\_. Use of TMA to predict deposition behaviour of biomass fuels. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2446-2456, 2007b.

MERLINO G. et al. Shifts of microbial community structure during anaerobic digestion of agro-industrial energetic crops and food industry byproducts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 9, p. 1302-1311, 2012.

MILES T. R. et al. Boiler deposits from firing biomass fuels. **Biomass and bioenergy**, v. 10, n. 2-3, p. 125-138, 1996.

MÍGUEZ, J. L. et al. Review of technology in small-scale biomass combustion systems in the European market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3867-3875, 2012.

MOTHÉ, C. G.; de AZEVEDO A. D. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002.

NEVES T. A. et al. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319, 2011.

NORMA ESPAÑOLA. **Determinación de elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na y Ti. 2011-11-29, 75.160.10 / Combustibles sólidos, CTN 164 - BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS, UNE-EN 15290. 2011.**

NORMA ESPAÑOLA. **Determinación de elementos minoritarios As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V y Zn. 2011-12-07, 75.160.10 / Combustibles sólidos, CTN 164 - BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS, UNE-EN 15297. 2011.**

NOGUEIRA L. A. H.; LORA E. E. S. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. 2. E. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems: a review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235-242, 2016.

PENGTHAMKEERATI, P.; SATAPANAJARU, T. Analysis and modeling of column operations on reactive dye removal onto alkaline-treated biomass fly ash. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 227-234, 2015.

PENGTHAMKEERATI, P. et al. Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 34-40, 2010.

PISA I.; LAZAROIU G. Influence of co-combustion of coal/biomass on the corrosion. **Fuel processing technology**, v. 104, p. 356-364, 2012.

PRNOBIS M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 375-383, 2005.

RIZVI T. et al. Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 141, p. 275-284, 2015.

ROSA R. A. et al. Qualidade do carvão vegetal para o consumo doméstico. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. 2, 2012.

RUIZ, Héctor A. et al. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35-51, 2013.

SAMI, M.; ANNAMALAI, K.; WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in energy and combustion science**, v. 27, n. 2, p. 171-214, 2001.

SADDAWI A. et al. Commodity fuels from biomass through pretreatment and torrefaction: effects of mineral content on torrefied fuel characteristics and quality. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 11, p. 6466-6474, 2012.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SAMI M.; ANNAMALAI K.; WOOLDRIDGE M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in energy and combustion science**, v. 27, n. 2, p. 171-214, 2001.

SHETH P. N.; BABU, B. V. Production of hydrogen energy through biomass (waste wood) gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10803-10810, 2010.

SOMMERSACHER P.; BRUNNER T.; OBERNBERGER I. Fuel indexes: a novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 1, p. 380-390, 2011.

TEIXEIRA P. et al. Uncertainty estimation to evaluate mass balances on a combustion system. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 17, n. 2, p. 159-166, 2012.

TOCK J. Y. et al. Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 798-805, 2010.

VASSILEV S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase—mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, 2013.

\_\_\_\_\_. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 2, p. 271-281, 2003.

\_\_\_\_\_. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VAN LOO S.; KOPPEJAN, J. The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing; Earthscan: London/Sterling, VA, 2008; p xix, 442.

VARELA M.; LECHON Y.; SAEZ R. Environmental and socioeconomic aspects in the strategic analysis of a biomass power plant integration. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 5, p. 405-413, 1999.

WALL T. F. et al. Coal ash fusion temperatures—new characterization techniques, and implications for slagging and fouling. **Progress in energy and combustion science**, v. 24, n. 4, p. 345-353, 1998.

WERTHER J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in energy and combustion science**, v. 26, n. 1, p. 1-27, 2000.

WIINIKKA H.; GRÖNBERG, C.; BOMAN, C. Emissions of heavy metals during fixed-bed combustion of six biomass fuels. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 1073-1080, 2013.

ZHANG L.; XU C. C.; CHAMPAGNE P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010.



## **ANEXO A - Questionário aplicado à empresa para a caracterização dos sistemas de combustão de biomassa florestal em caldeiras.**

Questionário para empresa.

Qual a temperatura de combustão dentro da fornalha?

Qual o tempo de residência do combustível na caldeira?

Qual é o intervalo de tempo de limpeza da grelha e como está é feita?

Qual o teor de umidade médio da biomassa usada na geração de energia?

Qual a composição da biomassa que entra em combustão na caldeira?

Qual o modelo de grelha da fornalha?

Quantidade de biomassa que entra em combustão por hora?

Quais são os tipos de problemas gerados da caldeira relacionados a cinza escória, deposições, incrustações?

Qual a taxa de corrosão dos componentes do sistema de combustão (manutenção das caldeiras)?

De quanto em quanto tempo é feita parada da caldeira, e quais componentes são substituídos?

Região que apresenta maior problema?

Intervalo de parada do equipamento?

Regime de sopragem dos sopradores?

Qual a origem da biomassa?

Como é o tratamento mecânico do cavaco?

Existem análises da biomassa?

Qual o teor de umidade médio?

Qual a composição da biomassa em termos de granulometria?

Qual o tipo de grelha?

Quais os principais problemas gerados na caldeira em relação a cinza com escória, deposições e incrustações?

Qual a taxa de corrosão dos componentes do sistema de combustão?

Como são tratadas as cinzas residuais dos sistema e qual o fim?

Qual a altura da camada?

Como é a alimentação do cavaco na fornalha?

### Vapor

Qual a temperatura de saída do vapor da caldeira?

Qual a produção de vapor?

Temperatura na saída da chaminé?

Qual a temperatura na *Tremonha*?

Com quantas peneiras e quantos picadores trabalham?

O que a casca interfere?

Qual é a composição do cavaco?

Problemas na grelha?

Sopragem com vapor?