



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

KELLY ROBERTA DE PALMA

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ESTRUTURAL E
TÉRMICA DO BAGAÇO E DA PALHA DA CANA-DE-
AÇÚCAR E DE SEUS PELLETS CONSIDERANDO AS
CARACTERÍSTICAS DE FUSIBILIDADE DE SUAS CINZAS**

Campinas

2020

KELLY ROBERTA DE PALMA

**Estudo da composição química, estrutural e térmica do bagaço e da palha
da cana-de-açúcar e de seus pellets considerando as características de
fusibilidade de suas cinzas**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutora em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA KELLY ROBERTA DE
PALMA E ORIENTADA PELO PROFESSOR
EDSON TOMAZ E COORIENTADA PELA
PROFESSORA MARIA APARECIDA
SILVA.

Campinas
2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P18e Palma, Kelly Roberta de, 1974-
Estudo da composição química, estrutural e térmica do bagaço e da palha da cana-de-açúcar e de seus pellets considerando as características de fusibilidade de suas cinzas / Kelly Roberta de Palma. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Edson Tomaz.

Coorientador: Maria Aparecida Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biomassa. 2. Bagaço da cana. 3. Cana-de-açúcar - Palha. 4. Energia. 5. Energia - Fontes alternativas. I. Tomaz, Edson, 1963-. II. Silva, Maria Aparecida, 1955-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of chemical, structural and thermal composition of sugarcane bagasse and straw and their pellets considering the fusibility characteristics of their ashes

Palavras-chave em inglês:

Biomass

Sugarcane bagasse

Sugarcane straw

Energy

Energy - Renewable sources

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Aparecida Silva [Coorientador]

Sarita Candida Rabelo

Waldir Antonio Bizzo

Marcelo Modesto da Silva

Adriano Viana Ensinas

Data de defesa: 20-10-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8846-2319>

Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4536387939894626>

Folha de Aprovação da Defesa de Tese de Doutorado defendida por KELLY ROBERTA DE PALMA em 20 de outubro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Dra. Maria Aparecida Silva - Presidente e Co-Orientadora
FEQ / UNICAMP
(Videoconferência)

Dra. Sarita Candida Rabelo
Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP – Botucatu
(Videoconferência)

Dr. Waldir Antonio Bizzo
FEM / UNICAMP
(Videoconferência)

Dr. Marcelo Modesto da Silva
Universidade Federal do ABC
(Videoconferência)

Dr. Adriano Viana Ensinas
Universidade Federal de Lavras - MG
(Videoconferência)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese inteiramente à minha mãe Vera Lúcia
(sempre presente em minha memória e coração).

AGRADECIMENTOS

Deus o mentor de todos os meus caminhos, a Ele sempre será o diário e maior agradecimento pelo viver, por cada amanhecer com saúde e disposição para encarar essa vida, que nada mais é que uma grande oportunidade de aprendizado, uma viagem rumo ao incerto, onde o percurso, embora tortuoso e difícil, pode ser muito alegre, proveitoso e de muitas boas novas.

Aos meus estimados orientadores, Profa. Cida e Prof. Edson, a quem minha admiração somente cresce e o agradecimento não cabe nem em infinitas linhas. Muito obrigada por me abrirem as portas, por acreditarem em meu trabalho, sem vocês nada disso seria possível. Muito obrigada por me orientarem com perfeita maestria, fazendo com que o caminho ficasse bem mais fácil do que realmente era.

Ao meu supervisor de estágio sanduíche, Prof. Antonio Soria Verdugo, a você serei eternamente grata por me aceitar como visitante na UC3M, permitindo assim que esse trabalho fosse realizado em sua totalidade. Muito obrigada pela acolhida, pela ajuda, pelos ensinamentos e pela confiança. Também agradeço a todos os professores, em particular ao Prof. Nestor e ao Prof. Luis Miguel que me acompanharam mais de perto, a todos os colaboradores e estudantes do grupo ISE do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos da Universidade Carlos III de Madri, deixo aqui, a todos vocês meu muito obrigada por terem sido tão acolhedores e solícitos, deixaram muitas boas marcas em meu coração. Um agradecimento em especial para Cristina que, além de ter me acolhido e ajudado em tudo que precisei, tornou-se minha amiga, amizade que levarei por toda minha vida. Também aos meus parceiros de sala tenho muito a agradecer pela amizade e companheirismo, obrigada Haotong e Iman.

À banca examinadora pelo enriquecimento do trabalho e, em particular, ao Prof. Waldir Antonio Bizzo e Profa. Sarita Candida Rabelo por acompanharem o trabalho desde o início.

À FEQ pela possibilidade da realização do doutorado e por permitir o tempo de afastamento ao exterior pelo programa PDSE.

Ao meu amado filho João que aceitou embarcar comigo nessa grande “aventura”, foi muito corajoso e compreensivo, amor maior não há. Muito obrigada meu filho, meu amigo e grande companheiro, a você toda gratidão, obrigada por existir e ser a melhor parte de minha vida.

À minha família, meu pai José Roberto e sua esposa Maria Elisa, minha irmã Patrícia e meus sobrinhos, Rafa e Rê, meu irmão Beto e minha cunhada Fernandinha, minha tia Maria (com saudade), minhas primas, Fer e Mi, e priminhas, Antonella e Isabella, a vocês também não cabem palavras para agradecer por serem e fazerem parte da minha vida, pelo amor compartilhado, pela vida compartilhada, por me entenderem, me apoiarem e estarem sempre comigo, muito obrigada.

À minha querida amiga e salvadora Adriana, quem cuida com muito amor e dedicação do João e de mim me ajudando em muitas tarefas diárias e me deixando mais “livre” para dedicação a esse trabalho, serei eternamente grata a você.

A minha fiel seguidora Lilly, companheira de tantas e tantas madrugadas e fins de semana, ao meu lado em todo e cada momento desse caminho, a você, minha filha de quatro patas, o meu muito obrigada por me acompanhar e, por vezes, me tirar a concentração, pois era necessária uma pausa para brincar e descansar.

As minhas amadas amigas e companheiras fieis de vida, amigas de toda vida e para toda a vida, muito obrigada por serem quem são e me aceitarem como sou. Obrigada por compreenderem minha ausência nesse período. Muito obrigada a vocês Ana, Elaine, Elisete e Simone, vocês nem imaginam a importância que têm em minha vida, amizade verdadeira é um bem muito raro.

Aos meus colegas de trabalho, a quem tenho muita alegria e orgulho em compartilhar os dias e crescer junto, muito obrigada Adilson, Celso, Eliana, Hugo e Lucélia e a todos os estagiários e bolsistas que passaram durante todo esse tempo, com quem aprendi e troquei experiências, obrigada por estarem comigo nessa jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A energia é inquestionavelmente necessária para a economia de uma nação, seja esta desenvolvida ou em ascensão, e para a qualidade de vida de sua população. Entretanto, a forma como a energia é transformada deve ser discutida e pensada de forma local e global, seja por questões econômicas e/ou ambientais. As fontes de energia provenientes de combustíveis fósseis estão sujeitas à sua finitude, a questões econômicas e, principalmente, ambientais. Alternativas a essas fontes têm sido empregadas, assim, o uso de fontes renováveis já está estabelecido. Os países procuram utilizar seus recursos disponíveis e viáveis, sejam esses a força dos ventos, das águas, aproveitamento da energia do sol, utilização de resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos. A biomassa é uma dessas alternativas renováveis e factíveis em praticamente todo planeta, sendo que, entre elas, a madeira e seus rejeitos são os mais amplamente utilizados. Os resíduos agrícolas da cultura da cana-de-açúcar e da agroindústria de açúcar e álcool são apontados como boa alternativa para energia por queima direta, embora a sua plena utilização ainda se depare com problemas de logística, devido ao volume, e problemas operacionais relacionados principalmente à fração inorgânica durante a conversão térmica em equipamentos dimensionados para outros combustíveis sólidos. Para aproveitar esse recurso tão importante para o Brasil é necessário estudar as propriedades químicas e térmicas da sua fração inorgânica, bem como a viabilização de transporte. A proposta deste trabalho é caracterizar as frações orgânicas do bagaço e da palha e de seus pellets em duas coletas, 2015 e 2016; estudar a composição química de suas cinzas por EDS e DRX e seus comportamentos de fusão por AF700 e modelagem termodinâmica por FactSage, bem como propor misturas a serem peletizadas. Como resultados foram obtidos maior poder calorífico (18 MJ/kg) e menor teor de cinzas (4,5%) para o bagaço comparado com a palha, 17 MJ/kg e 9,5%. Além disso, observou-se diferenças composicionais em suas cinzas, em ambos o Si é o maior elemento inorgânico presente, seguido por Al e Fe, embora na palha sejam ainda maiores estes teores para Si e Fe, também na palha foram observados mais compostos amorfos comparados ao bagaço, diferenças essas que levaram a distintos comportamentos de fusão, tendo a palha menores temperaturas de deformação inicial (DT) de 733°C quando comparada ao bagaço 2015 e 2016 (777 e 917°C), mas a palha teve sua DT aumentada quando misturada com bagaço 2015 e 2016 (841 e 885°C) e ao ser adicionado 1% de Al₂O₃ (930°C), enquanto que para as amostras de bagaço, os preparos se mostraram pouco promissores na melhora do comportamento de fusão. Com os resultados obtidos foi possível uma melhor compreensão do comportamento de fusão das cinzas das biomassas, indicando que a diferença composicional e cristalina dos

componentes de cada biomassa são atores importantes na fusão durante os processos de conversão térmica. Com esse entendimento, foi possível traçar caminhos para minimizar os efeitos indesejados no processo, como incrustações, o que pode viabilizar e potencializar o mercado dessas biomassas em queima direta para obtenção de energia.

ABSTRACT

Power is unquestionably necessary for the economy of a nation, developed or developing one, and for the population life quality. However, the way that the energy is generated must be discussed and thought out locally and globally, due to economic and/or environmental issues. The energy sources from fossil fuels are subject to finitude, due to economic and, mainly, environmental issues. Alternative energy sources have been used so the use of renewable sources is already established. The countries usually employ their most available sources, as wind and water power, solar energy, agricultural, agro industrial or urban wastes. Biomass is one of these renewable energy sources and feasible alternative in practically all around the world, and among them, wood and its waste are the most widely used. Sugar cane crops waste and the sugar and alcohol production waste are pointed out as a great alternative for power generation by direct burning, although their use still face logistical problems. Predominantly, due to the volume, and operational problems mainly related to the inorganic fraction during thermal conversion in equipment designed for other kind of solid fuels. However, to take advantage of these very important sources, it is necessary to study the inorganic fraction chemical and thermal properties. This work aims were to characterize the organic fractions of bagasse, straw and their pellets, in two samplings, 2015 and 2016; to study the chemical composition of their ashes by EDS and XRD, as well as, to study the ash melting behavior by AF700 and by FactSage thermodynamic modeling, and even to propose mixtures to be pelletized. Results showed higher high heat value (18 MJ/kg) and lower ash content (4,5%) for bagasse compared to straw, 17 MJ/kg and 9,5%. In addition, there are quantitative differences in their ashes, Si is the largest inorganic element present in both, followed by Al and Fe, although in the straw these levels are even higher for Si and Fe, also in the straw more amorphous compounds were observed compared to bagasse, differences that can led to different fusion behaviors. The straw showed lower deformation temperature (DT 733°C) compared to bagasse 2015 and 2016 (777 and 917°C), but the straw had its DT increased when mixed with bagasse 2015 and 2016 (841 and 885°C) and when 1% Al₂O₃ is added (930°C), while bagasse samples only showed slightly improvement in the ash melting behavior when mixtured with additives. With these results it was possible to better understand the melting behavior of the biomass ashes, indicating that the compositional and crystalline differences of the components of each biomass are important actors in the melting during the thermal conversion processes. With this understanding, it was possible to trace paths to minimize the undesired effects in the

process, such as incrustations, which make the market for these biomasses feasible increasing their potential for obtaining energy in direct burning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.....	26
Figura 2.2 Usinas a biomassa (vermelhas) e hídricas (azuis UHE, roxas PCH e verdes CGH) em operação no território brasileiro (ANEEL SIGA, 2020).	28
Figura 2.3 Série histórica da produção da cana por região no território brasileiro (Conab, Safras 2019).....	28
Figura 2.4 Mapa brasileiro das áreas plantadas com cana (em hectares) e biomas brasileiros.	29
Figura 2.5 Componentes básicos de uma caldeira com fornalha de grelha, onde (A) coletor de cinzas, (B) fornalha, (C) câmara de combustão, (D) evaporadores, (E) superaquecedor, (F) economizador, (G) pré-aquecedor, (H) (I) saída de gases e chaminé.....	32
Figura 2.6 Esquema de queimador de leito fluidizado (Gómez et al., 2003).	33
Figura 2.7 Mapa de paisagens e tipo de solo (IBGE, 1986).....	36
Figura 2.8 Corte transversal do colmo da cana (A), colmo aumentado em 30x (B)	37
Figura 2.9 Corte transversal de colmo de monocotiledônea.	37
Figura 2.10 Série histórica nacional de área de plantio e a produção de cana-de-açúcar	38
Figura 2.11 Cadeia produtiva da cana-de-açúcar (MME EPE, 2007).....	39
Figura 2.12 Histórico e projeção do conteúdo energético das frações da cana-de-açúcar	39
Figura 2.13 Produção e consumo mundial de pellets de madeira para aquecimento residencial (Mton) e as rotas de exportação (EPC, 2018).....	42
Figura 2.14 Mapa de produtores de pellets de biomassa no Brasil (Garcia et al., 2020).	43
Figura 2.15 Série histórica de valores energia (cêntimo de euro/kWh) para diferentes fontes de energia (Pro>>pellet, 2020).....	45
Figura 2.16 Esquema de combustão em leito fixo de biomassa e formação de cinzas	49
Figura 2.17 Esquema de queimador de leito fixo e regiões de ocorrência do <i>slagging</i> e do <i>fouling</i> (Li et al., 2017).	51
Figura 2.18 Mecanismos propostos para a ocorrência da sinterização (Visser et al., 2001)....	53
Figura 2.19 Diagrama binário para K ₂ O-SiO ₂ (FactSage, 2017).	55
Figura 2.20 Diagrama binário para CaO-SiO ₂ (FactSage, 2017).	56
Figura 2.21 Diagrama binário para FeO-SiO ₂ (FactSage, 2017).....	56
Figura 2.22 Aditividade em componentes de biomassa por TGA.....	66
Figura 2.23 Ilustração de diferentes tipos de volume e de poros.	67
Figura 2.24 Área superficial específica total	68

Figura 2.25 Esquema de cones de cinzas para estudo das temperaturas características de fusão (A) Cone de cinza antes da queima, (B) DT, (C) ST, (D) HT e (E) FT	69
Figura 3.1 Esquema da primeira etapa de homogeneização/quarteamento empregando-se o homogeneizador tipo Riffle da Fritsch.	73
Figura 3.2 Esquema da composição química estrutural da biomassa e os produtos e subprodutos da hidrólise dos carboidratos.	78
Figura 3.3 Cones de cinzas de bagaço moldados e prontos para análise.....	87
Figura 3.4 Imagem dos cones de cinzas durante análise por AF 700.....	87
Figura 4.1 Micrografias do bagaço: caráter fibroso 100x (A), corpos silicosos 1000x (B), uma estrutura em espiral do sistema vascular 1000x (C), células de parênquima 1000x (D), poros da parede do xilema 2200x (E) e referência de células de tecidos vegetais (F).....	89
Figura 4.2 Micrografias do pellet de bagaço 2015: estrutura fibrosa 500x (A e B).....	90
Figura 4.3 Micrografias da palha 2015: caráter fibroso 100x (A), corpos silicosos 1300x (D) e detalhes do tecido vegetal 500x, 2000x, 500 e 1000x (B, C, E e F).....	91
Figura 4.4 Micrografia do pellet de palha 2015: estrutura fibrosa 500x (A e B).....	92
Figura 4.5 Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o bagaço 2016 (A) e a palha 2015 (B).	97
Figura 4.6 Difratoogramas de raios X obtidos para CMC (A), B15 (B), PB15 (C), P15 (D) e PP15 (E).	98
Figura 4.7 Sinal de DSC para B15 (A), PB15 (B), P15 (C) e PP15 (D).	101
Figura 4.8 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para o B15 e TGA (C) e DTG (D) para o B16.....	103
Figura 4.9 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para o PB15 e TGA (C) e DTG (D) para o PB16.	105
Figura 4.10 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para a P15 e TGA (C) e DTG (D) para a PP15... ..	106
Figura 4.11 Variação da taxa de conversão (da/dt) na pirólise (A) (C) e na combustão (B) (D) do B16 e P15, respectivamente, empregando-se diferentes taxas de aquecimento (β).	108
Figura 4.12 Gráfico de Arrhenius para processo de pirólise do B16 (A) e P15 (B).....	109
Figura 4.13 Energia de ativação (A e D), fator pré-exponencial (B e E) e constante de velocidade (C e F) no processo de pirólise e combustão, respectivamente, para B16 (traçado verde) e para o PB16 (pontilhado azul).....	109
Figura 4.14 Energia de ativação (A e D), fator pré-exponencial (B e E) e constante de velocidade (C e F) no processo de pirólise e no processo de combustão, respectivamente para palha (traçado verde) e seu pellet (pontilhado azul).....	110
Figura 4.15 Imagens obtidas por microscopia óptica com luz incidente, em campo escuro e com aumento de 200x para: CB15 (A), CB16 (B) e CP15 (C e D).	111

Figura 4.16 Difractogramas de raios X das cinzas do bagaço 2015 (A) e do bagaço 2016 (B).	115
Figura 4.17 Difractograma de raios X para a amostra de cinza da palha 2015.....	115
Figura 4.18 Curva de distribuição de fases para a amostra de CB15 obtidas por FactSage...	116
Figura 4.19 Distribuição de fases das espécies da escória líquida presentes na amostra CB15 obtidos por FactSage.	118
Figura 4.20 Curva de distribuição de fases para a amostra de CP15 obtidas por FactSage...	119
Figura 4.21 Distribuição de fases das espécies da escória líquida presentes na amostra de cinzas de palha 2015 obtidos por FactSage.	121
Figura 4.22 TGA/DSC da CB15 sinal de TGA (A) e de DSC (B).....	133
Figura 4.23 Imagens das CB15 submetidas a temperatura de 575°C a 1000x (A), 815°C a 1000x (B), 1000°C a 1000x (C), 1100°C a 1000x (D) e 1200°C a 1000x (E) e a 500x (F).	134
Figura 4.24 Imagens das CP15 submetidas a temperatura de 575°C a 1000x (A), 815°C a 1000x (B), 1000°C a 1000x (C), 1100°C a 1000x (D) e 1200°C a 500 (E) e a 1000x (F).	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Dados da literatura de propriedades térmicas de biomassas diversas (% bs).....	30
Tabela 2.2 Composição química estrutural de biomassas reportadas na literatura (% bs)la)....	40
Tabela 2.3 Valores limites para alguns dos parâmetros exigidos pelo ENplus e estabelecidos na norma ISO 17225.	44
Tabela 2.4 Origem e processo de formação das cinzas da biomassa.	46
Tabela 2.5 Elementos inorgânicos e sua função/atuação na planta da cana.....	47
Tabela 2.6 Composição química das cinzas de biomassas reportadas na literatura	48
Tabela 2.7 Propriedades físicas, fisico-químicas e químicas e suas influências no processo de queima da biomassa.....	61
Tabela 2.8 Resultados de temperaturas de fusibilidade de cinzas de biomassas diversas.....	71
Tabela 3.1 Codificação das amostras utilizadas neste trabalho.....	75
Tabela 3.2 Análises realizadas para a caracterização das biomassas e de suas cinzas.....	76
Tabela 4.1 Resultados da análise química estrutural das biomassas da cana-de-açúcar.	92
Tabela 4.2 Resultados obtidos nas análises elementar, imediata e de poder calorífico.	93
Tabela 4.3 Resultados da análise elementar por EDS em % mássica normalizada e base seca.	95
Tabela 4.4 Resultados de área superficial específica, tamanho médio e volume específico de poros, volume absoluto e densidade real obtidos experimentalmente.....	96
Tabela 4.5 Resultados avaliados a partir dos termogramas obtidos para as biomassas em estudo.	105
Tabela 4.6 Resultados em % mássica e normalizados obtidos por EDS para os compostos das cinzas das amostras das biomassas da cana-de-açúcar.....	112
Tabela 4.7 Algumas das principais espécies encontradas na simulação termodinâmica com as suas temperaturas de formação e extinção para cinzas do bagaço 2015, usando FactSage. ...	117
Tabela 4.8 Principais espécies encontradas nas cinzas da palha 2015 pela simulação termodinâmica e suas temperaturas de formação e extinção, segundo FactSage.....	120
Tabela 4.9 Resultados obtidos experimentalmente por AF 700 da Leco para as biomassas em estudo.....	122
Tabela 4.10 Coeficientes de correlações de Pearson entre as concentrações dos compostos e as AFT's para o bagaço 2015, bagaço 2016 e seus pellets.....	124
Tabela 4.11 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de cada composto e as AFT's para bagaço e palha e seus pellets.....	125

Tabela 4.12 Coeficientes de correlação de Pearson entre as razões de concentrações de compostos e suas AFT's para todas as biomassas e seus pellets.....	126
Tabela 4.13 Resultados das AFT's para as cinzas do B16 e de seu pellet e das cinzas das misturas preparadas a partir do B16.	127
Tabela 4.14 Resultados de composição obtidos por EDS para as cinzas dos preparos com B16.	128
Tabela 4.15 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de óxidos e as AFT's para os preparos da série do bagaço 2016.	128
Tabela 4.16 Coeficientes de correlação entre as razões de concentrações dos óxidos e as DT's para os preparos da série do bagaço 2016.	129
Tabela 4.17 Resultados por AF700 das cinzas da palha 2015, de seu pellet e das cinzas dos preparos com palha 2015.....	130
Tabela 4.18 Resultados de composição obtidos por EDS para as cinzas dos preparos da série da palha 2015.	131
Tabela 4.19 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de óxidos e as DT's para os preparos da série da palha 2015.	131

ABREVIATURAS E SIGLAS

A = cinzas (ash)

ASTM = American Society for Testing and Materials

AFT = teste de fusibilidade de cinzas (ash fusion test)

AFT's = temperaturas características de fusibilidade de cinzas

ANEEL = Agência Nacional de Energia Elétrica

B15 = amostra de bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2015

B16 = amostra de bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2016

PB15 = amostra de pellet bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2015

PB16 = amostra de pellet bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2016

bs = base seca

bsla = base seca livre de cinzas

CB15 = cinzas de bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2015

CB16 = cinzas de bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2016

CGH = Central geradora hidrelétrica

CMC = celulose microcristalina

Conab = Companhia Nacional de Abastecimento

COP = Conferência Das Partes

CPB15 = cinzas de pellet bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2015

CPB16 = cinzas de pellet bagaço de cana-de-açúcar coletada em 2016

CP15 = cinzas da palha da cana-de-açúcar coletada em 2015

CPP15 = cinzas de pellet da palha da cana-de-açúcar coletada em 2015

DAEM = Modelo de energia de ativação distribuída (distributed activation energy model)

DOU = Diário Oficial da União

DRX = difração de raios X

DT = temperatura de deformação inicial (deformation temperature)

DSC = calorimetria diferencial de varredura

DTG = derivada da curva termogravimétrica

EDS = energia dispersiva de raios X

EPC = European Pellet Council

FT = temperatura de fluido (fluid temperature)

GGE = gases de efeito estufa

HPLC = cromatografia líquida de alta resolução

HMF =hidroximetilfurfural
HT = temperatura hemisférica
ICP OES = Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido
IEA = International Energy Agency
IEMA = Instituto de Energia e Meio Ambiente
IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO = International Organization for Standardization
MEV = microscopia eletrônica de varredura
MMA = Ministério de Meio Ambiente
MME = Ministério de Minas e Energia
MO = microscopia óptica
NREL = National Renewable Energy Laboratory
P15 = amostra de palha da cana-de-açúcar coletada em 2015
PP15 = amostra de pellet da palha da cana-de-açúcar coletada em 2015
PCH = Pequena central hidrelétrica
PCI = poder calorífico inferior
PCS = poder calorífico superior
SIGA = Sistema de Informações de Geração da ANEEL
ST = temperatura de amolecimento
TCD = detector de condutividade térmica
TGA = análise termogravimétrica
U = umidade
UHE = Usina hidrelétrica
V = voláteis

SUMÁRIO

Dedicatória.....	5
Agradecimentos	6
Resumo	8
Abstract.....	10
Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	15
Abreviaturas e Siglas	17
1 Introdução	22
2 Revisão bibliográfica	25
2.1 Biomassa.....	25
2.2 Biomassa para geração de energia.....	26
2.3 Processos de conversão térmica de biomassa.....	30
2.3.1 Combustão da biomassa	31
2.3.2 Pirólise da biomassa	33
2.4 Parâmetros cinéticos nos processos de combustão e pirólise de biomassa	34
2.5 Cana-de-açúcar	36
2.5.1 Bagaço e palha da cana-de-açúcar e seus <i>pellets</i>	40
2.6 Cinzas da biomassa.....	46
2.6.1 Problemas associados às cinzas durante as conversões térmicas	50
2.7 Modelagem termodinâmica para predição de comportamento de fusão de cinzas	58
2.8 Caracterização de biomassas e suas cinzas.....	60
2.8.1 Teor de umidade	62
2.8.2 Teor de cinzas.....	62
2.8.3 Teor de voláteis	63
2.8.4 Teor de carbono fixo.....	63
2.8.5 Composição elementar	63

2.8.6	Análise por Difração de Raios X.....	64
2.8.7	Análises Térmicas.....	65
2.8.8	Picnometria a gás hélio.....	66
2.8.9	Área superficial específica e tamanho específico de poros por adsorção física de N ₂	67
2.8.10	Testes de fusibilidade de cinzas.....	68
3	Materiais e Métodos.....	72
3.1	Materiais.....	72
3.1.1	Homogeneização e quarteamento - preparo das amostras para análises	72
3.1.2	Preparo das misturas.....	74
3.1.3	Preparo das cinzas das amostras.....	74
3.2	Métodos.....	75
3.2.1	Análise morfológica e microanálise elementar	76
3.2.2	Análise da composição química estrutural.....	77
3.2.3	Análise Elementar.....	81
3.2.4	Análise imediata.....	82
3.2.5	Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI).....	83
3.2.6	Área superficial específica, volume específico de poros e tamanho de poros	84
3.2.7	Densidade absoluta.....	85
3.2.8	Análise por Difração de Raios X.....	85
3.2.9	Análises térmicas.....	85
3.2.10	Análise termogravimétrica para estudo de parâmetros cinéticos	86
3.2.11	Estudo da previsão do comportamento de fusão das cinzas por modelagem termodinâmica	86
3.2.12	Testes de fusibilidade.....	86
4	Resultados e discussão.....	88
4.1	Morfologia das biomassas	88
4.2	Propriedades químicas, físico-químicas e térmicas das biomassas da cana-de-açúcar	92

4.3 Propriedades químicas e térmicas das cinzas das biomassas da cana-de-açúcar	111
5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	139
Referências bibliográficas	141
Apêndice I – Modelo cinético	155
Apêndice II – Curvas analíticas e cromatogramas do bagaço e da palha (HPLC).....	160
Apêndice III – Correlações entre EDS e DT para as amostras de bagaço.....	165
Apêndice IV – Correlações entre EDS e DT para as amostras de palha	169

1 INTRODUÇÃO

A energia é tema de extrema importância desde os primórdios da civilização, visou a sobrevivência da espécie, sendo que a forma de obtenção e utilização variou, desde então, de acordo com a disponibilidade e necessidade.

Promover a melhora da qualidade de vida, possibilitando acesso a energia elétrica a populações mais pobres de todo mundo, com a possibilidade de uso de materiais combustíveis mais limpos e de baixo custo deveria ser premissa nas plataformas governamentais. Neste sentido, a utilização de resíduos agrícolas ou agroindustriais são boas alternativas para queima e conversão de energia por sua disponibilidade, acessibilidade e sustentabilidade.

Embora seja inquestionável a importância da energia para melhorar a qualidade de vida de uma população, a conversão de energia e seu consumo estão intimamente ligados a problemas ambientais, de caráter regional e global, questões tais, são temas de preocupação e discussões mundiais, que visam garantir a conversão de energia, mas de forma que a degradação causada não ameace a saúde humana, o equilíbrio ecológico e a diversidade biológica (Goldemberg e Villanueva, 2003).

Mundialmente vem se buscando alternativas energéticas em substituição às fontes de combustíveis fósseis, sejam biocombustíveis, energia eólica, nuclear ou fotovoltaica, e isso se deve principalmente à pressão mundial em se pensar globalmente nos efeitos dos gases emitidos e nas mudanças climáticas. Essa pressão foi convertida em compromissos assumidos por 195 países que assinaram o acordo de Paris na Conferência das Partes em 2015 (COP 21), no qual assumiram o compromisso de redução das emissões dos gases de efeito estufa com metas a serem atingidas até 2025.

O Brasil, signatário da COP 21, apresenta competitividade mundial por ser um país com grande potencial produtor de biomassa, devido à sua importante atividade agrícola e também por ser o principal produtor mundial de cana-de-açúcar e sua expressiva produção de açúcar e etanol, além de outros produtos, como o bagaço e a palha, os quais podem ser reutilizados para conversão de energia devido ao potencial energético contido (MME EPE, 2007).

Neste contexto, a biomassa apresenta a grande vantagem de ser fonte de energia renovável que pode ser estocada e armazenada e, para efeitos de logística e conveniência de

transporte, a biomassa pode ser processada na forma de pellets, mostrando se ainda mais vantajosa.

Dentre as principais características dos pellets em relação à sua matéria prima destacam-se o maior poder calorífico, maior densidade, menor umidade e variação higroscópica, fácil manuseio e armazenamento, o que torna o produto final muito vantajoso se comparado à matéria-prima. Além disso, pode-se controlar sua qualidade, seja pelo teor de umidade e/ou de cinzas, como pela aplicação de aditivos que melhorem suas propriedades térmicas e mitiguem problemas durante o processo de conversão térmica (Garcia et al., 2018A).

Com a possibilidade da peletização, esses recursos renováveis podem ser utilizados em locais mais distantes e até remotos no Brasil, o que levará a um grande benefício social, possibilitando levar energia renovável e independente de usinas hidrelétricas, para comunidades que ainda vivem sem eletricidade. Segundo o censo 2010 (IBGE, 2010), aproximadamente 730 mil domicílios brasileiros (~1,3%), totalizando cerca de 3 milhões de pessoas, não possuem energia elétrica, sendo 250 mil destes localizados na região Norte e 340 mil na região Nordeste.

Um estudo realizado pelo Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA, 2019) para levantamento da estimativa da exclusão de energia elétrica na Amazônia, mostrou que entre 2011 e 2017, através do Programa luz para todos, a energia elétrica chegou para cerca de 800 mil habitantes, embora ainda mais de 2 milhões de brasileiros continuam sem eletricidade.

O emprego de pellets de biomassa tem sido amplamente utilizado no mercado nacional e mundial, mas estão principalmente convencionados ao uso de pellets de madeira, os quais tem composição química e comportamento de queima já bem conhecidos, inclusive com requisitos bem estabelecidos de qualidade, e que diferem muito quando comparados aos pellets de outras biomassas, como do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (AEOBIM, 2015).

São conhecidos os benefícios e vantagens na utilização da biomassa para conversão de energia através de sua queima direta, embora ainda exista um grande obstáculo tecnológico para o aumento do seu uso, que se refere a problemas operacionais durante a combustão, os quais geralmente estão associados ao comportamento de fusibilidade das cinzas formadas durante a conversão termoquímica, causando diferentes tipos de problemas técnicos como os relacionados a incrustações ou depósitos nas superfícies internas dos equipamentos que podem provocar paradas não programadas no processo produtivo e também à diminuição da vida útil destes, devido à corrosão (Etiegni, 1991).

Visando um maior aproveitamento do recurso nacionalmente produzido e do seu grande potencial para conversão de energia através da queima direta, o estudo aprofundado das características composicionais e comportamentos de queima do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, bem como de seus pellets, principalmente relacionado à sua fração inorgânica, têm tamanha importância e relevância e ainda poucos estudos reportados.

A investigação detalhada da composição química da fração inorgânica da biomassa através do emprego de técnicas de análise qualitativa e semiquantitativa por EDS e DRX, o qual também traz indicações da forma na qual os elementos se apresentam, leva a um conjunto de informações úteis para a predição do comportamento de fusão das cinzas seja por modelagem matemática ou por índices empíricos.

Também o emprego experimental de ferramenta analítica para obtenção das temperaturas características de fusão das cinzas é de grande importância para a avaliação do comportamento da fração inorgânica da biomassa durante a conversão térmica. A associação das temperaturas características de fusão com a composição química das cinzas pode levar ao entendimento dos problemas relacionados à queima da biomassa e suas cinzas e a possibilidade de propor soluções para minimização dos mesmos.

O tema desse trabalho está direcionado ao uso da biomassa da cana, bagaço e palha, como fonte de energia para conversão por combustão direta e geração de eletricidade nas termelétricas em substituição às fontes fósseis, dessa forma, ao longo de todo trabalho serão trazidas abordagens sobre a peletização e sobre a matriz elétrica, pois são questões que impactam diretamente o objetivo do estudo.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo geral estudar o comportamento de fusão das cinzas do bagaço e da palha da cana-de-açúcar associando-o com a composição química e estrutural. Como objetivos específicos visou-se comparar as propriedades entre as biomassas e entre as biomassas e seus pellets, bem como comparar características entre duas coletas em anos distintos, 2015 e 2016. Além disso, visou propor possíveis misturas entre as biomassas ou misturas de biomassa com aditivos minerais que viabilizem e/ou melhorem seus usos como combustíveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre as biomassas, de forma específica da biomassa da cana-de-açúcar, de sua disponibilidade e seus subprodutos, levando-se ao conhecimento de suas propriedades térmicas e cinéticas e também dos problemas associados à utilização para conversão de energia através de processos termoquímicos, relacionando-os com as cinzas produzidas durante estes processos e suas características físicas, químicas e físico-químicas.

2.1 Biomassa

O conceito de biomassa passa por muitas esferas do conhecimento, levando a diferentes definições, sendo que, para os fins deste trabalho, define-se a biomassa como todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica de fonte vegetal ou animal que possa ser utilizada para conversão de energia, sendo considerada fonte indireta de energia solar (Cortez et al., 2008).

A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável, visto que a sua reposição na natureza pode ser realizada de maneira controlada e em prazos relativamente curtos, o que não ocorre em relação aos combustíveis fósseis, energia não renovável, que necessitam de longo período de tempo e de condições ambientais específicas.

De acordo com sua origem, a biomassa pode ser classificada como: biomassa florestal (madeira, galhos e raízes), biomassa agrícola (resíduos de culturas como arroz, soja e cana-de-açúcar, entre outras) e biomassa oriunda de rejeitos urbanos e industriais (Cortez et al., 2008).

Pode-se encontrar na Figura 2.1 um diagrama com uma outra forma de categorização da biomassa e os processos de conversão energética em que estão envolvidas.

O Brasil, devido sua expressiva produção agrícola, apresenta, conseqüentemente, um grande potencial gerador de resíduos agrícolas e agroindustriais a serem aproveitados em processos de conversão de energia, como exemplos destes estão a casca de arroz, casca de café, casca de castanhas, sabugo e palha de milho, bagaço da laranja e palha e bagaço da cana-de-açúcar. E devido sua extensão territorial, o reflorestamento para produção de biomassa também tem sua importância, como o caso de cultivos de eucalipto, pinus e bambu, além do uso de resíduos florestais e não florestais, como o de podas e galhos de árvores e uso de madeiras de reciclagem (Dinardo-Miranda et al., 2008).

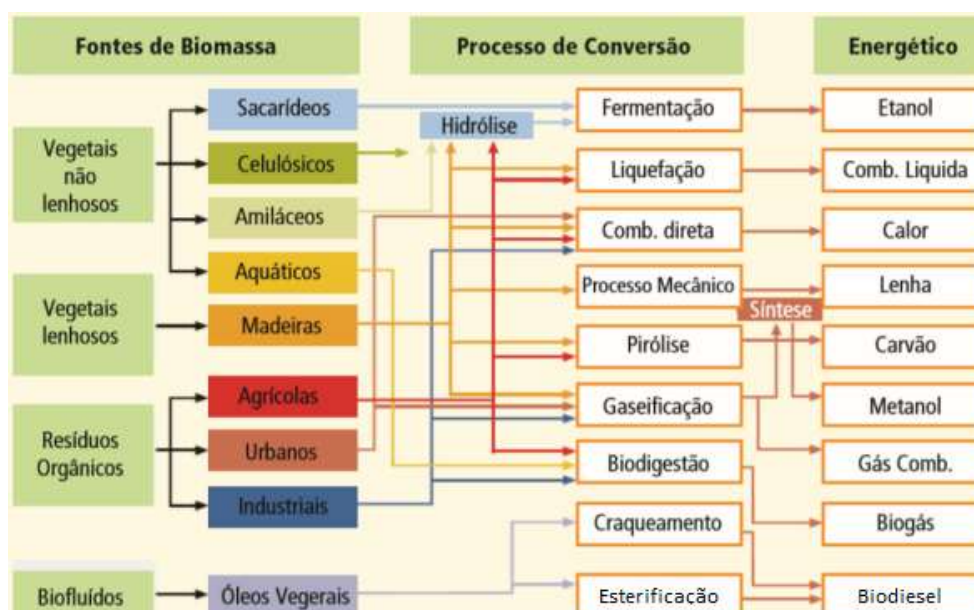


Figura 2.1 Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa (ANEEL, 2008).

A biomassa de estudo neste trabalho refere-se aos resíduos da produção de açúcar e álcool de cana-de-açúcar, sendo eles o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, tratados neste trabalho apenas como bagaço e palha. Esses resíduos são de grande interesse e importância devido às grandes quantidades em que são gerados e por sua representatividade no setor sucroenergético.

2.2 Biomassa para geração de energia

Com relação à visão mundial, encontra-se a busca por bioenergia como alternativa à energia proveniente de combustíveis fósseis devido aos problemas ambientais e preocupações associadas as mudanças climáticas ligadas a emissões dos gases do efeito estufa (GEE).

Na COP 21, Conferência das Partes, realizada em novembro de 2015, 195 países assinaram o acordo no qual assumiram o compromisso de redução das emissões dos gases de efeito estufa e suas metas de compromisso tem seu início marcado para 2020 e devem ser cumpridas até 2025 (MMA, 2016). Em 2019, na COP 25, foram discutidos os andamentos destes compromissos e a palavra de ordem foi de "aumento na ambição" para os signatários atingirem suas metas firmadas no Acordo de Paris.

Sendo assim, o mundo precisa de importantes mudanças ambientais e novos rumos para sustentabilidade, adotando ações como, por exemplo, cessar a queima de combustíveis fósseis, investir em fontes de energia renováveis e pensar no controle e na redução do desmatamento.

O Brasil, que é um signatário do Acordo das Partes, tem por compromisso firmado no Acordo de Paris, reduzir até 2025 suas emissões de gases do efeito estufa em 37%, tendo como base suas emissões de 2005 (MMA, 2016). Programas nacionais como o “Luz para Todos”, criado em 2003 pelo Ministério de Minas e Energia, tem por metas o uso de biomassa para geração de energia elétrica em regiões rurais isoladas da Amazônia (Rendeiro et al., 2008), outros incentivos fiscais, como redução de impostos para produtores rurais que utilizem resíduos agrícolas para conversão de energia são indicadores da movimentação brasileira (MME, 2018).

Embora o Brasil, no que se refere a energia elétrica, já tenha uma matriz composta principalmente por fontes renováveis, ainda assim existe a preocupação por desenvolvimento de novas fontes. Segundo o Balanço Energético Nacional realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (BEN EPE, 2019), a energia elétrica instalada e em operação no Brasil é principalmente gerada por fontes hídricas (63,5%) e fóssil (16,1%), estando a biomassa na terceira posição, representando 8,8%.

Na categoria de fontes da biomassa estão o bagaço de cana-de-açúcar (73%), seguido pela lenha, carvão vegetal e resíduos florestais (20%), como os principais combustíveis utilizados. Dentre as usinas termelétricas em operação no Brasil e que empregam biomassa, destacam-se as usinas no setor sucroenergético, as indústrias de papel e celulose, algumas agroquímicas e outros em menores escalas (BEN EPE, 2019).

No Brasil, as termelétricas também têm sido empregadas nos setores residenciais para substituir parte da geração hidrelétrica, principalmente em tempos de estiagem, sendo outra grande possibilidade de uso de biomassa em substituição ao gás e/ou óleo (MME, 2020). As termelétricas têm sido basicamente utilizadas para balanceamento do sistema energético.

O mapa da Figura 2.2 traz a indicação das usinas a biomassa e hídricas em operação no território brasileiro (ANEEL SIGA, 2020).



Figura 2.2 Usinas a biomassa (vermelhas) e hídricas (azuis UHE, roxas PCH e verdes CGH) em operação no território brasileiro (ANEEL SIGA, 2020).

A título de comparação, tem-se os EUA com uma matriz de energia elétrica predominantemente composta por fontes não renováveis, gás e carvão em sua maioria, sendo que no ano de 2019 as fontes renováveis representaram 17% do total, dos quais apenas 1,4% foram referentes ao uso de biomassa (US EIA, 2020).

No cenário mundial, o Brasil tem um grande atrativo e competitividade por ser um grande gerador de biomassa lignocelulósica e um dos fomentadores dessa geração deve se a ser o principal produtor mundial de cana-de-açúcar. Na Figura 2.3 pode-se observar que a cana é plantada em todas as regiões brasileiras, provendo assim todo o território brasileiro com essa biomassa, embora as maiores produções estejam concentradas nas regiões Sudeste e Centro-Oeste e a menor produção na região Norte que, devido à escala, está quase imperceptível na figura (Conab, Safras 2019).

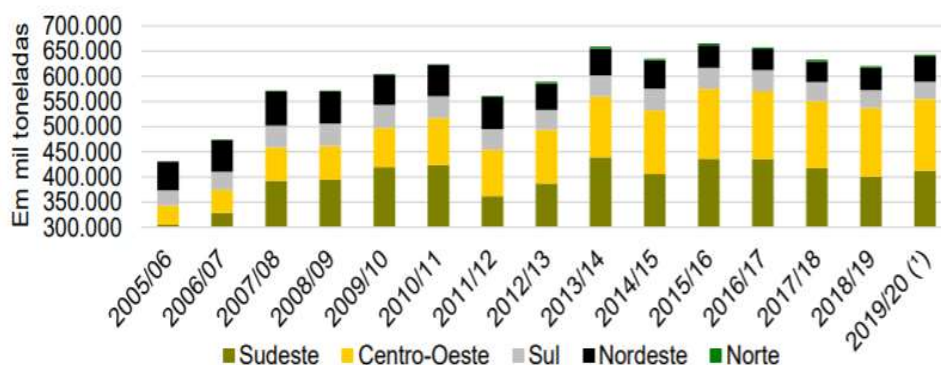


Figura 2.3 Série histórica da produção da cana por região no território brasileiro (Conab, Safras 2019).

A safra nacional de cana-de-açúcar 2019/2020, segundo dados da Conab (CONAB Safras, 2019), foi de 622 milhões de toneladas de produção numa área de 8,4 milhões de hectares. Segundo divulgação de dados espaciais da Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço dos EUA (NASA Mapas, 2017), em estudo que mapeou a terra cultivável em todo planeta, a área destinada a lavouras no Brasil corresponde a 7,6% do seu território e a cultura da cana-de-açúcar ocupa uma área que representa pouco menos do que 1% do território nacional, portanto não compete com outras culturas, nem tampouco com as florestas e outros biomas naturais.

Na Figura 2.4 pode ser vista uma representação gráfica das áreas das principais florestas e biomas nacionais e da cultura da cana, ilustrando assim a pequena porção do território ocupado por essa cultura (IBGE, 2017). No mapa da Figura 2.4 as áreas de cultivo da cana estão representadas por círculos de cor marrom e quanto maior o tamanho do círculo maior a área plantada, como traz na legenda do mapa, além disso, demais biomas são mostrados no mapa, estando representada a floresta Amazônica na cor verde, a Mata Atlântica na cor rosa, o Cerrado na cor roxa, a Caatinga em azul claro e Pampa em azul céu.

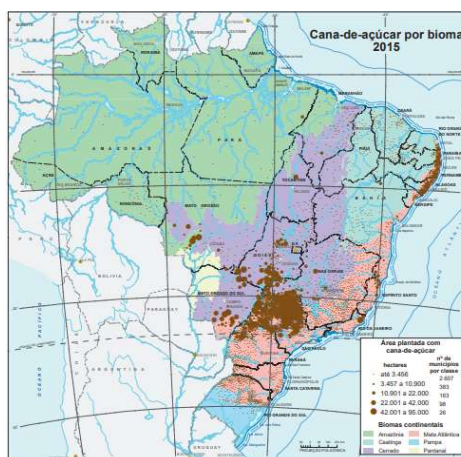


Figura 2.4 Mapa brasileiro das áreas plantadas com cana (em hectares) e biomas brasileiros. (IBGE, 2017).

Com relação às propriedades combustíveis, na Tabela 2.1 encontram-se resultados publicados na literatura nacional e mundial para o bagaço e a palha da cana e outras biomassas de interesse energético e nela podem ser observadas as grandes variações obtidas nos parâmetros das distintas biomassas.

Tabela 2.1 Dados da literatura de propriedades térmicas de biomassas diversas (% bs).

Biomassas	V	A	C fixo	C	H	O	N	S	PCS (MJ/kg)	Referência
Bagaço da cana-de-açúcar	87,4	2,9	6,7	41,3	5,8	49,4	0,6	0,2	17,2	Bizzo et al., 2014
Bagaço da cana-de-açúcar	85,5	2,1	12,4	48,8	5,9	43,0	0,2	0,06	-	Wether et al., 2000
Bagaço da cana-de-açúcar	85,0	2,6	12,4	40,6	6,6	49,7	0,3	0,3	18,2	Jacome, 2018
Palha da cana-de-açúcar (folhas secas)	78,3	5,7	16	49	5,7	45	0,1	0,1	18,4	Jacome, 2014
Palha da cana-de-açúcar	74,0	16,4	13,0	43,2	6,7	33,2	0,3	0,2	18,0	Pérez et al., 2013
Palha da cana-de-açúcar	81,0	4,4	14,6	40,0	6,6	48,3	0,4	0,2	18,7	Jacome, 2018
Casca de pinheiro	-	0,8	-	52,3	6,3	40,5	0,1	0,0	21,0	Reed em Ripoli e Ripolli 2009
Casca de arroz	-	15,5	-	38,5	5,7	39,8	0,5	0,0	15,4	
Palha de arroz	-	19,2	-	39,2	5,1	35,8	0,6	0,1	15,2	
Serragem (pellet)	-	1,0	-	47,2	6,5	45,4	0,0	0,0	20,4	
Madeira (pellet)	83,3	0,8	8,5	53,8	6,7	-	0,2	0,02	-	Clery et al., 2018
Palha de trigo	78,6	5,1	5,9	48,5	7,3	-	0,5	0,05	-	
Espiga de milho	-	2,4	-	46,2	7,6	42,3	1,2	0,3	26,3	Lee em Ripoli e Ripolli 2009
Espiga de milho	81,2	2,0	16,8	46,8	5,8	44,7	0,5	0,01	-	Vassilev et al., 2013
Casca de arroz	62,8	18,0	19,2	40,4	5,0	35,8	0,7	0,07	-	
Cavaco de madeira	82,0	0,8	17,2	46,8	6,1	46,2	0,01	0,001	-	
Macroalga marinha	50,5	23,6	25,9	31,9	4,6	33,8	1,6	1,9	-	
Semente de girassol	76,0	3,1	20,9	48,8	5,3	41,6	1,1	0,03	-	
Casca de nozes	59,3	2,8	37,9	48,4	6,0	41,2	1,3	0,09	-	
Pinus	78,0	2,1	20,0	47,4	5,4	44,7	0,7	-	-	Rizvi et al., 2015
Casca de amendoim	77,2	3,5	19,3	46,0	5,5	43,1	2,3	-	-	
Semente de girassol	77,1	3,0	19,9	49,1	5,6	41,0	1,7	-	-	
Miscanthus	80,2	3,9	16,0	46,8	5,4	43,2	1,0	-	-	

Além das vantagens ambientais e econômicas, a biomassa é a única fonte de energia renovável que pode ser estocada e armazenada, para efeitos de logística e conveniência de transporte a biomassa pode ser processada na forma de pellets, mostrando-se ainda mais vantajosa.

2.3 Processos de conversão térmica de biomassa

O aproveitamento da biomassa para conversão de energia pode ser feito por meio da combustão direta, pirólise, liquefação, gaseificação, digestão e fermentação, como mostrado no diagrama da Figura 2.1, sendo brevemente discutidos nessa seção, devido à relação com o tema de estudo, exclusivamente os processos de combustão e de pirólise.

2.3.1 Combustão da biomassa

O processo de combustão consiste na liberação de energia na forma de calor, obtido através da quebra de ligações químicas das moléculas do combustível na presença de oxidante que, devido às colisões moleculares com radicais livres formados no meio reacional, se rearranjam em ligações de menor valor energético levando à formação dos produtos e a liberação de calor (Barreto et al., 2008).

A queima da biomassa é a transformação de sua energia estocada na forma de carboidratos e lignina e é amplamente utilizada para produção de calor, energia mecânica ou geração de eletricidade. A combustão da biomassa gera gases quentes em temperaturas tipicamente na faixa de 800 a 1000°C, dependendo do queimador e das condições de queima empregados. Além disso, a escala das plantas de combustão podem ser desde muito pequenas (residenciais) até larga escala industrial em faixa de 100 a 3000 MW (Dell-Antonia, 2013).

No início da combustão, a biomassa, uma vez introduzida numa região para queima, troca calor por radiação e convecção com os gases quentes ao seu redor e se aquece. Quando a superfície da partícula de biomassa atinge a temperatura de saturação da água presente na mesma, inicia-se a etapa de secagem. Após esta etapa, ao receber aquecimento contínuo, a biomassa começa a sofrer degradação ou decomposição térmica, dando início a etapa de pirólise ou volatilização, sendo que a fração volátil da biomassa se decompõe em gases e vapores orgânicos. Uma vez que os gases da pirólise são liberados e se difundem em direção ao oxigênio sofrem ignição e a queima acontece; somente após a etapa de devolatilização, os gases O₂, CO₂ e H₂O entram em contato com a superfície e interior das partículas da biomassa, dando início à fase da queima do carbono fixo (Cortez et al., 2008).

Clery et al. (2018) examinaram a temperatura das partículas de três diferentes biomassas durante o processo de combustão, o estudo foi conduzido em pellets de madeira, pellets de palha de trigo e de pellets da torta da produção de azeitona, sendo que as temperaturas durante a combustão foram medidas através de análise térmica por imagem. Observaram que durante a etapa de devolatilização as partículas atingiram temperaturas entre 850 a 900°C, enquanto que no estágio de combustão do carvão, identificado por reações exotérmicas que causam aumento contínuo na temperatura, observaram temperatura de equilíbrio em torno de 1100°C.

No processo da oxidação do carbono fixo e a consequente combustão do material carbonáceo, as partículas da biomassa sofrem diminuição de seu tamanho, também o material

inorgânico contido sofre oxidação e então são formadas as cinzas, as quais dependendo da composição química do combustível podem fundir e criar um isolamento térmico na partícula carbonácea, dificultando sua queima completa (Lackner et al., 2010).

Os processos de combustão podem ocorrer em diferentes tipos de queimadores, desde fornos simples, os *horseshoe*, fornos de leito fixo com grelha basculante ou rotativa, até sistemas mais complexos de leito fluidizado (Cortez et al., 2008).

A combustão em leito fixo pode ocorrer em fornalhas de grelha fixa ou móvel, de forma geral, a biomassa é empilhada sobre a grelha, a qual atua como um reservatório de calor mantendo a combustão e promovendo a ignição (Cortez et al., 2008).

Os sistemas de leito fixo são normalmente compostos por uma câmara de combustão de material refratário que apresenta em sua base uma grelha sobre a qual o combustível é alimentado. Segundo Salgueiro (2014), esse tipo de sistema funciona usualmente entre as temperaturas de 900 a 1200°C e excesso de ar entre 10 a 25 % (m/m). Nestes sistemas, o ar primário passa pela grelha, entrando em contato com o combustível onde se dá a secagem, pirólise, gaseificação e oxidação do combustível. Na Figura 2.5 é mostrado um esquema de caldeira de forno com grelha (Batista, 2015).

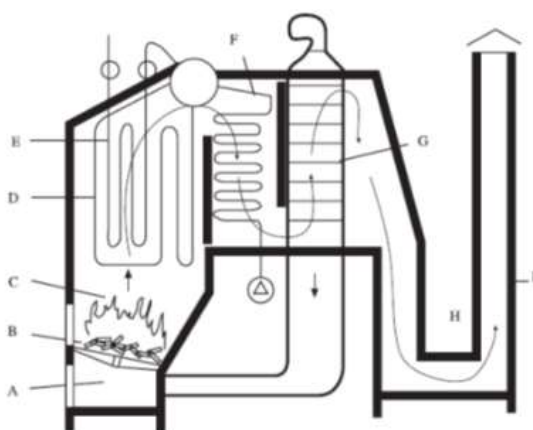


Figura 2.5 Componentes básicos de uma caldeira com fornalha de grelha, onde (A) coletor de cinzas, (B) fornalha, (C) câmara de combustão, (D) evaporadores, (E) superaquecedor, (F) economizador, (G) pré-aquecedor, (H) (I) saída de gases e chaminé.

(Adaptado de Batista, 2015).

Os sistemas de combustão em leito fluidizado normalmente são compostos por uma câmara que permite a injeção do ar na zona inferior, um leito de material particulado inerte,

uma zona livre onde ocorre a combustão em fase gasosa e um sistema a jusante que pode incluir ciclones, sistemas de recirculação de ar e câmara secundária de combustão (Cortez et al., 2008).

Neste sistema, o ar primário entra no leito em sentido ascendente, produzindo um leito fluidizado, proporcionando a interação entre as partículas inertes quentes e o combustível, o que promove uma distribuição homogênea da temperatura e melhora eficiência da combustão a menores temperaturas, segundo Salgueiro (2014), tipicamente as temperaturas encontradas são de 800 a 900°C. Na Figura 2.6 encontra-se uma ilustração de queimador de leito fluidizado (Gómez et al., 2003).

Segundo van Loo e Koppejan (2008), a temperatura de operação de grandes usinas, onde algumas das matérias-primas de biomassa são queimadas, geralmente varia entre 850 e 1000°C e as temperaturas máximas encontradas na zona de combustão dos queimadores de grelha são geralmente da ordem de 1000 a 1200°C.

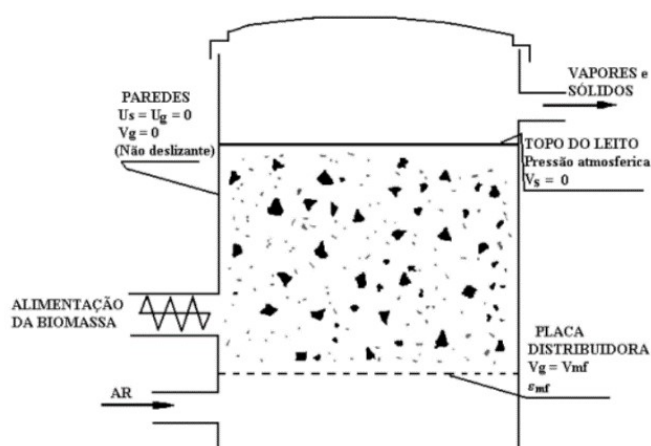


Figura 2.6 Esquema de queimador de leito fluidizado (Gómez et al., 2003).

2.3.2 Pirólise da biomassa

A pirólise ocorre com o aquecimento da biomassa em presença controlada de oxigênio e tem como produtos compostos combustíveis gasosos, líquidos e sólidos, sendo estes gases condensáveis e incondensáveis, bio-óleo e biocarvão.

A termoconversão implica na ruptura da ligação carbono-carbono e na formação das ligações carbono-oxigênio. Além de ser um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, entre outros. Esses

produtos primários se combinam entre si para formação de moléculas mais complexas, tais como ésteres e produtos poliméricos (Cortez et al., 2008).

2.4 Parâmetros cinéticos nos processos de combustão e pirólise de biomassa

Análise termogravimétrica e o emprego de modelos cinéticos têm sido amplamente utilizados para estudos cinéticos em processos de conversão térmica de biomassa e para a concepção adequada dos reatores (Wang et al., 2017).

Os modelos cinéticos permitem a obtenção de parâmetros da equação de Arrhenius, como energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A), que são de importância para o desenvolvimento de processos de conversão térmica.

O conceito desses parâmetros tem sua base na Teoria das Colisões que foi desenvolvida e é empregada para gases, onde uma reação somente ocorre entre duas moléculas se houver colisão e se a colisão possuir uma energia cinética mínima, que representa a energia mínima requerida para que ocorra a reação (energia de ativação E), além da energia, a teoria também engloba a frequência com que as colisões entre as moléculas ocorrem, sendo representada pelo fator de frequência (A) (Atkins e Jones, 2012).

Embora baseados na Equação de Arrhenius, é importante salientar que para reação de sólidos não faz sentido o uso dos termos fator de frequência e ordem de reação, por isso são empregados os termos "fator pré-exponencial" e "termo expoente", respectivamente, evitando assim erros conceituais (Gaur e Reed, 1995).

Muitos modelos podem ser aplicados para determinação dos parâmetros cinéticos, ou seja, a energia de ativação e o fator pré-exponencial, tais como: o modelo de etapa única (Coats e Redfern, 1964), o modelo de reações paralelas (Anca-Couce et al., 2014), o modelo de três pseudocomponentes (Li et al., 2008), o modelo de abordagem seccional (Lin et al., 2013), o Modelo de Energia de Ativação Distribuída (DAEM) (Vand, 1943) e/ou métodos isoconversionais (Wang et al., 2017), como o método Friedman (Friedman 1963), o método Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (Ozawa 1965; Flynn e Wall, 1966), o método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger 1956; Akahira e Sunose, 1971), e o método de Vyazovkin (Vyazovkin e Dollimore, 1996).

Dentre esses modelos cinéticos, foi mostrado que o DAEM obtém resultados precisos que descrevem a decomposição por pirólise de vários combustíveis sólidos, como carvão (Miura 1995; Günes e Günes, 2008; Li et al., 2009), carvão vegetal (Várghegyi et al., 2002), xisto betuminoso (Wang et al., 2009), polímeros (Wanjun et al., 2005), resíduos

hospitalares (Yan et al., 2009), lodo de esgoto (Soria-Verdugo et al., 2013; Soria-Verdugo et al., 2017), microalgas (Ceylan e Kazan, 2015; Soria-Verdugo et al., 2018) e várias espécies de biomassa lignocelulósica (Cai e Liu, 2008; Sonobe e Worasuwanarak, 2008; Shen et al., 2011; Fiori et al., 2012, Soria-Verdugo et al., 2014; Palma et al., 2019).

O DAEM também foi usado para descrever a cinética de combustão de várias amostras de biomassa (Fernandez-Lopez et al., 2016; Bach et al., 2017; Fernandez et al., 2018; Korobeinichev et al., 2013; Palma et al., 2019).

DAEM assume que a pirólise ou combustão ocorrem através de inúmeras reações paralelas independentes com diferentes energias de ativação e a distribuição de energia de ativação dessas reações pode ser descrita por uma função contínua. DAEM não requer pressupostos e ajuste de modelo matemático para obter os parâmetros cinéticos, requer apenas um conjunto de dados experimentais obtidos com ao menos três perfis de aquecimento diferentes e tem sido amplamente utilizado devido à sua simplicidade e precisão (Miura, 1995; Miura et al., 1998; Cai et al., 2014; Soria-Verdugo et al., 2015).

A adaptação da equação de Arrhenius para o DAEM simplificado é apresentada na Equação 2.1:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E} + 0,6075 \frac{E}{RT} \quad (2.1)$$

A adaptação da equação de Arrhenius é válida apenas para aumentos lineares na temperatura, ou seja, para valores constantes de β . No entanto, a derivação das equações de Arrhenius obtidas aplicando o DAEM simplificado para perfis de temperatura parabólicos e exponenciais podem ser encontrados em Soria-Verdugo et al. (2016).

A Equação 2.1 desenvolve uma relação linear entre $\ln(\beta/T^2)$ e $(1/T)$ com a inclinação de $(-E/R)$. Miura e Maki (1998) propuseram um procedimento de linearização dos dados das diferentes taxas de aquecimento no gráfico de Arrhenius e obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial, sendo a inclinação e a interceptação, respectivamente

Assim, o DAEM consiste em solucionar a expressão da Equação 2.1 para os valores experimentais, de forma a obter o valor de energia de ativação médio, a ordem da reação e o fator pré-exponencial, maiores detalhes estão apresentados no Apêndice I.

2.5 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma cultura de regiões tropical e subtropical, tem metabolismo de fotossíntese C4 e rápido crescimento, podendo atingir até 5 metros de altura em 12 a 18 meses. A sua composição química e física pode variar dependendo da variedade, do tipo de solo, do período da safra, das condições climáticas e de irrigação, dos fertilizantes e dos controles das pragas empregados (Dinardo-Miranda et al., 2008).

O solo de cultivo da cana-de-açúcar no território brasileiro é na sua maioria o latossolo, como pode ser visto no mapa do Atlas Geográfico da Figura 2.7 (IBGE, 1986), sendo esse representado nas áreas em amarelo. Os latossolos são formados pelo processo denominado latolização, que consiste basicamente na remoção da sílica e das bases trocáveis após processo de transformação dos minerais primários constituintes. Sendo assim, a sílica e as bases trocáveis (em particular Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) são removidas do sistema, levando ao enriquecimento do solo com óxidos de ferro e de alumínio, conferindo a sua característica coloração que varia de vermelha escura a amarelada (Santos et al., 2018).

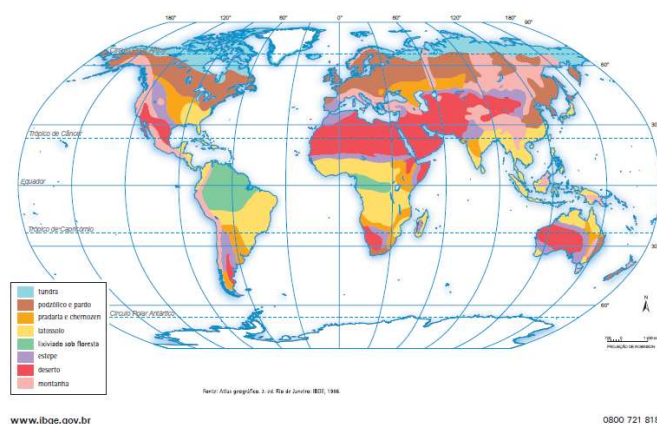


Figura 2.7 Mapa de paisagens e tipo de solo (IBGE, 1986).

Morfologicamente, a cana-de-açúcar é composta por partes subterrâneas (raízes e rizoma) e aéreas (colmo, folhas e flores). As raízes fixam o vegetal ao solo, de onde retiram, principalmente água e sais minerais (Glyn, 2004).

Seu colmo é cilíndrico, reto, fibroso e rico em açúcar e, portanto, a parte mais importante da planta. É formado por entrenós que estão unidos por nós, lugar de onde brotam as folhas. Na Figura 2.8 (A) mostra-se um corte transversal de colmo da cana e (B) uma imagem do corte com aumento de 30x, na qual observam-se as células de parênquima.

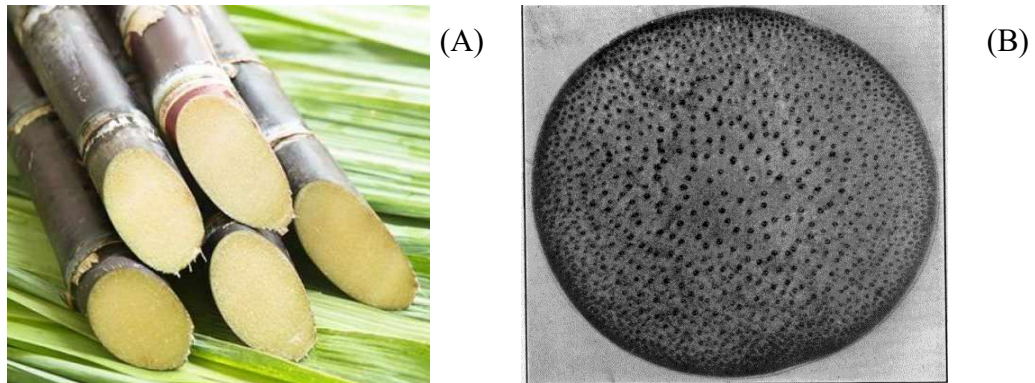


Figura 2.8 Corte transversal do colmo da cana (A), colmo aumentado em 30x (B) (Artschwager, 1925).

Suas folhas são lineares, largas, agudas e cortantes. Apresentam uma nervura na veia central e sua cor é verde, podendo variar de tonalidade de acordo com a variedade e as condições de desenvolvimento da planta (Santos et al., 2010).

A Figura 2.9 mostra uma seção transversal do colmo na região internodal de uma monocotiledônea, como exemplo a cana, sendo que a parte mais externa representa o córtex, que é composto de várias camadas de células lignificadas de paredes espessas, que dão força e proteção aos tecidos internos, comumente conhecidos como fibras. Na parte interna, observam-se vasos do sistema vascular, xilema e floema, e o tecido fundamental ou parênquima (Dinardo-Miranda, 2008).

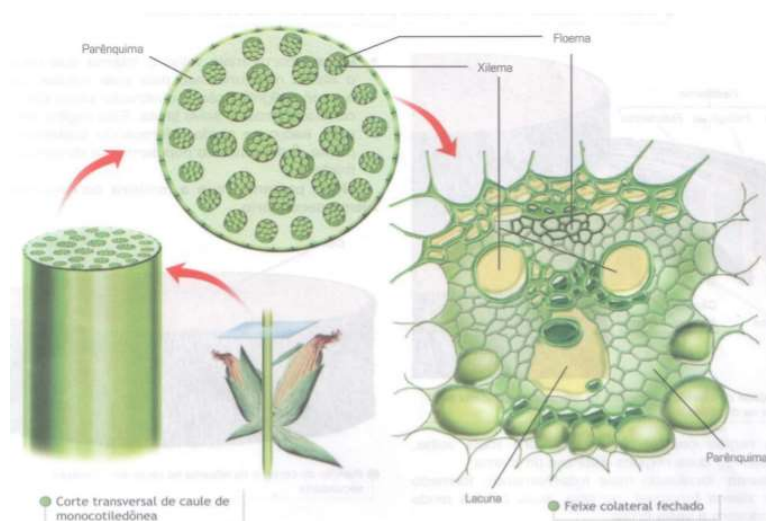


Figura 2.9 Corte transversal de colmo de monocotiledônea. (UDC, 2020).

O cultivo da cana-de-açúcar e a produção de seus derivados está intimamente ligado à própria história e ao desenvolvimento do Brasil. Primeiramente, transformada em açúcar, a cana-de-açúcar ocupou um importante papel na economia, porém somente no século XX, o Brasil enxergou no etanol uma opção energética viável e com a criação do Pró-álcool, programa desenvolvido no começo da década de 1970 com intuito de diminuir a dependência externa de petróleo, estimulou a produção de etanol para combustível veicular (Hofsetz e Silva, 2010).

De acordo com o relatório da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2018), a produção de cana-de-açúcar está entre as maiores culturas do mundo, sendo que a produção mundial em 2017 foi de 1,8 bilhões de toneladas e o Brasil, como o maior produtor mundial, foi responsável por aproximadamente 760 milhões de toneladas, cerca de 42% da produção mundial.

Com a expressiva produção de cana-de-açúcar, também são geradas grandes quantidades de resíduos, de 1 tonelada de cana-de-açúcar, produz-se 250 kg de bagaço com 50% de umidade e cerca de 160 kg de palha em massa seca (Carvalho et al., 2017). A Figura 2.10 traz uma série histórica da produção e área de cultivo de cana-de-açúcar nos últimos 15 anos no Brasil, a produção nacional de cana-de-açúcar da safra 2019/2020 foi de 622 milhões toneladas, gerando cerca de 156 milhões de toneladas de bagaço, com umidade de aproximadamente 50% (CONAB Safras, 2019).

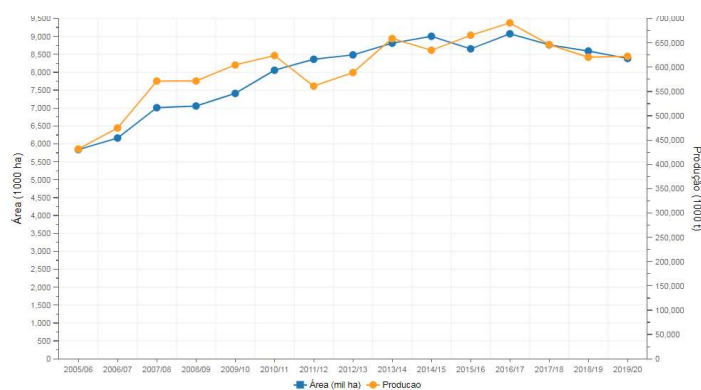


Figura 2.10 Série histórica nacional de área de plantio e a produção de cana-de-açúcar (CONAB Safras, 2019).

A cana-de-açúcar se destaca entre as diversas culturas agrícolas e vem sendo considerada como uma das matérias-primas mais importantes por sua diversidade de materiais produzidos, sendo etanol, açúcar, energia, cachaça, caldo de cana, rapadura, além de seus

subprodutos, que podem ser totalmente reutilizados (MME EPE, 2007). A Figura 2.11 mostra um diagrama ilustrativo com os principais produtos e subprodutos oriundo da cana.

Na Figura 2.12 é mostrado o potencial energético das principais frações da cana-de-açúcar em uma série histórica e projeção apresentada pela Empresa de Pesquisas Energéticas, ligada ao Ministério de Minas e Energia do governo federal brasileiro, no documento Potencial de Recursos Energéticos no Horizonte 2050 (MME EPE, 2018). Com os dados da figura pode-se notar a relevância das frações bagaço e palha em conteúdo energético, ultrapassando o caldo utilizado para produção do etanol.

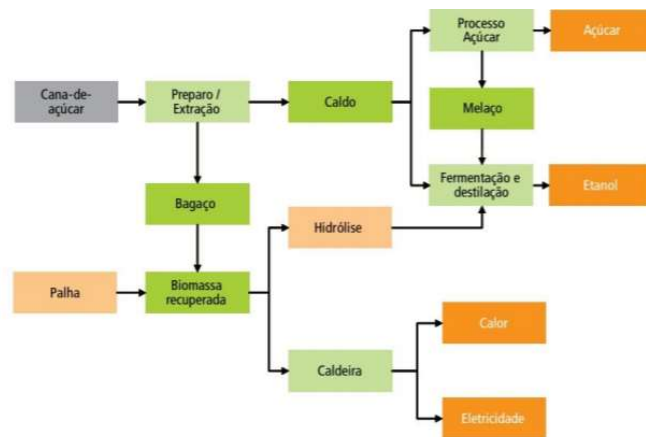


Figura 2.11 Cadeia produtiva da cana-de-açúcar (MME EPE, 2007).

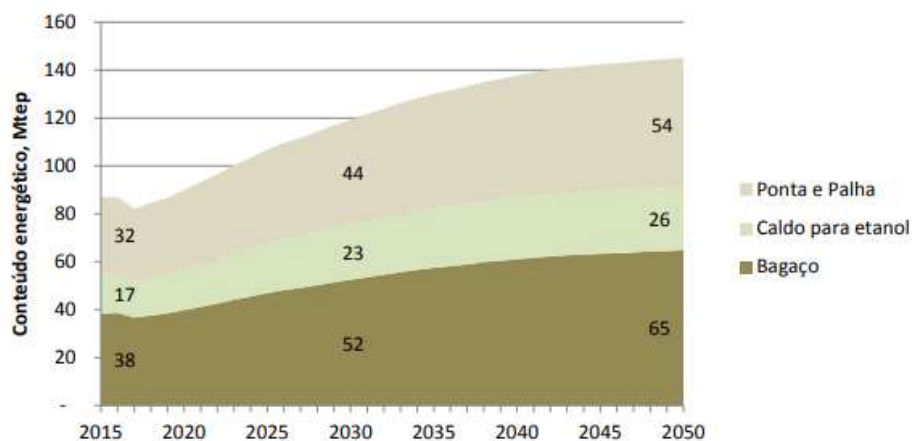


Figura 2.12 Histórico e projeção do conteúdo energético das frações da cana-de-açúcar (MME EPE, 2018).

2.5.1 Bagaço e palha da cana-de-açúcar e seus *pellets*

O bagaço da cana-de-açúcar é definido como sendo o resíduo fibroso proveniente da extração do caldo da cana-de-açúcar por moagem ou difusão. A quantidade produzida depende do teor de fibra da cana processada, apresentando, em média, 46% de fibra e 50% de umidade (Ripoli e Ripoli, 2009).

Com o Decreto Federal nº 2661/98 (DOU, 1998) que estabeleceu o fim gradativo da queima das folhas da cana-de-açúcar para posterior colheita, a palha da cana-de-açúcar aparece como mais um subproduto atrativo para geração de energia. O aproveitamento integral da cana com melhoras no processo de colheita, permite otimizar o balanço energético da usina, de forma a aumentar a quantidade de biomassa disponível para ser utilizada na geração de energia.

A palha da cana-de-açúcar é considerada como sendo toda a parte aérea da planta menos os colmos industrializáveis, representam, desta forma, as folhas verdes e secas mais as ponteiros. O tecido vegetal da palha de cana apresenta os mesmos componentes macromoleculares que o bagaço, entretanto, as propriedades físico-mecânicas, geométricas, térmicas e energéticas são diferentes (Dinardo-Miranda et al., 2008).

Quimicamente o bagaço e a palha são compostos por celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos, água e material inorgânico, embora apresentem diferenças quantitativas em sua composição estrutural. Na Tabela 2.2 são encontrados alguns dos resultados de trabalhos publicados na literatura a respeito da composição estrutural do bagaço e da palha e demais biomassas.

Tabela 2.2 Composição química estrutural de biomassas reportadas na literatura (% bsla).

Biomassa	Hemiceluloses	Celulose	Lignina	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	28,1	43,4	22,2	Rocha et al., 2015
Bagaço de cana-de-açúcar	32,1	37,0	21,1	Maeda et al., 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	33,5	42,6	23,8	Monavari et al., 2011
Bagaço de cana-de-açúcar	24,0	35,2	22,9	Bizzo et al., 2014
Bagaço de cana-de-açúcar	28,6	44,2	23,2	Carrasco et al., 2005
Palha de cana-de-açúcar	33,3	39,8	21,6	Rueda-Ordóñez e Tannous, 2015
Palha de cana-de-açúcar	27,1	33,5	25,8	Costa et al., 2013
Palha de cana-de-açúcar	31,6	41,9	26,5	Silva et al., 2010
Cavaco de madeira	32,7	45,2	22,1	Vassilev et al., 2013
Casca de arroz	31,6	43,8	24,6	
Macroalga marinha	65,5	28,5	6,0	

Um estudo interlaboratorial com objetivo de caracterizar a composição estrutural do bagaço da cana-de-açúcar brasileira foi conduzido em 2010 por Sluiter et al. (2016). Amostras de bagaço foram coletadas na Usina Santa Lúcia, em Araras/SP, enviadas e analisadas pelo *National Bioenergy Center* (NBC) do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), dos Estados Unidos, e por 8 centros de pesquisa brasileiros; como resultados obtiveram teores médios e (desvios padrão) de 42,3% (1,7%) para celulose, 25,1% (2,1%) para hemiceluloses, 21,3% (1,4%) para lignina total e 6,7% (0,9%) para extrativos totais.

Santana e Okino (2007) visando a caracterização estrutural de 36 espécies de madeira da floresta amazônica, encontraram valores de hemiceluloses na faixa de 16 a 26%, celulose na faixa de 42 a 54% e lignina entre 27 e 36%. Comparativamente ao estudo da composição estrutural do bagaço da cana-de-açúcar, os resultados obtidos por Santana e Okino (2007) indicam que algumas espécies de madeiras estudadas apresentam maiores teores de celulose e todas as espécies apresentam maiores teores de lignina.

O bagaço tem sido tradicionalmente empregado para geração do vapor requerido nas usinas de açúcar e álcool, bem como na geração de energia elétrica (Bizzo et al., 2014) e a palha, mais recentemente, também vem sendo empregada para esses fins. Devido aos custos com transporte, a utilização do bagaço e da palha é feita principalmente localmente e nas proximidades das plantações da cana, mas com o processamento destes resíduos na forma de pellets, sua utilização em escala nacional e mundial se torna uma possibilidade, descentralizando e aumentando a utilização desse recurso que é abundante no Brasil e de grande potencial energético.

Dentre as principais características dos *pellets* em relação a sua matéria-prima, destacam-se o maior poder calorífico, maior densidade, menor umidade e variação higroscópica, fácil manuseio e armazenamento, o que torna o produto final muito vantajoso se comparado à matéria-prima (Garcia et al., 2018).

Além disso, com a peletização, pode-se controlar as propriedades físicas e químicas, como a umidade, o teor de cinzas e possíveis ajustes na composição de elementos com adição de aditivos, sejam estes para fins de melhoramento energético, como para minimizar problemas associados à fusibilidade das cinzas (ISO 17225, 2014).

O processo de peletização, de forma resumida, envolve as etapas de limpeza primária para remoção de objetos estranhos, secagem para ajuste na umidade, moagem, peneiramento, compactação, resfriamento e distribuição (Wittaker e Shield, 2017).

O mercado mundial de pellet para aquecimento residencial movimentou em 2018 cerca de 53 milhões de toneladas de pellets de madeira, o que representou um aumento de 14% em relação ao consumo de 2017 (EPC, 2018).

A Figura 2.13 traz informações referentes aos anos de 2017 e 2018 dos produtores, consumidores e as respectivas quantidades em mega toneladas de pellets de madeira para setor de aquecimento, sendo o consumo representado nas barras de cor verde e o consumo nas barras de cor laranja, além disso, são apresentados as rotas e os volumes de exportação, que são indicados nas setas na cor marrom.

A denominação EU28 representa os 28 países membros da União Europeia, na ocasião da publicação do relatório o Reino Unido ainda era membro, atualmente são 27 e englobam a Alemanha, Áustria, Bélgica, Bulgária, Croácia, Chipre, Dinamarca, Eslováquia, Eslovênia, Espanha, Estônia, Finlândia, França, Grécia, Hungria, Irlanda, Itália, Letônia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Países Baixos, Polônia, Portugal, República Checa, Romênia e Suécia.

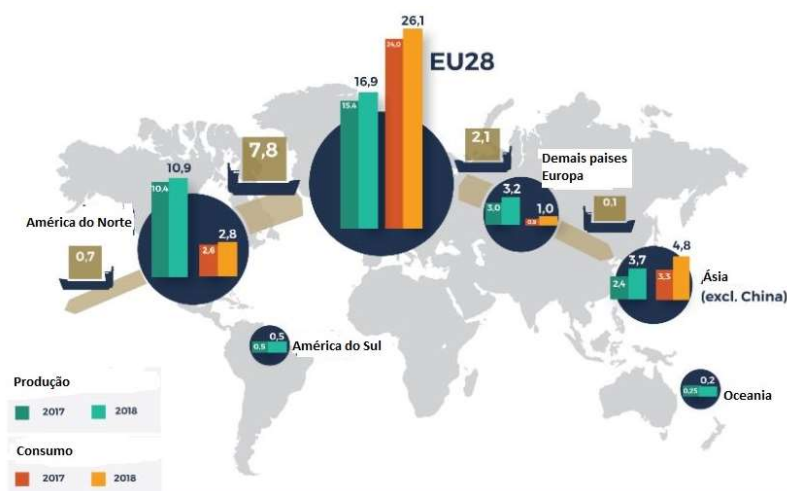


Figura 2.13 Produção e consumo mundial de pellets de madeira para aquecimento residencial (Mton) e as rotas de exportação (EPC, 2018).

Em se tratando de mercado nacional, o Brasil possui cerca de 30 produtores de pellets de biomassa, que estão distribuídos, majoritariamente, nas regiões Sul e Sudeste e, em menor escala, na região Nordeste. As plantas de produção de pellets são mostradas no mapa da Figura 2.14, no qual cada produtor está representado por um símbolo na forma de um balão e quando o mapa é acessado on-line, por ser iterativo, ao clicar neste símbolo são mostradas informações em relação ao produtor, seus produtos, local da planta, entre outras.

Em 2019, a produção de pellet no Brasil foi de cerca de 500 mil toneladas, representando apenas 1,4% do produzido mundialmente, e o mercado nacional consumiu 39% desta produção, sendo o restante da produção destinada à exportação (SIGA ANEEL, 2020).

Os pellets no Brasil são produzidos majoritariamente de madeira, 54,8% são feitos de pinus, 29,5% de Acácia Negra, 2,5% de bagaço de cana-de-açúcar, 1,8% de casca de amendoim, 1% de eucalipto e 0,4% de casca de café. Onze dos produtores brasileiros possuem o selo de qualidade *ENplus*, dentre eles, dez na categoria A1 e um na categoria A2 (SIGA ANEEL, 2020).

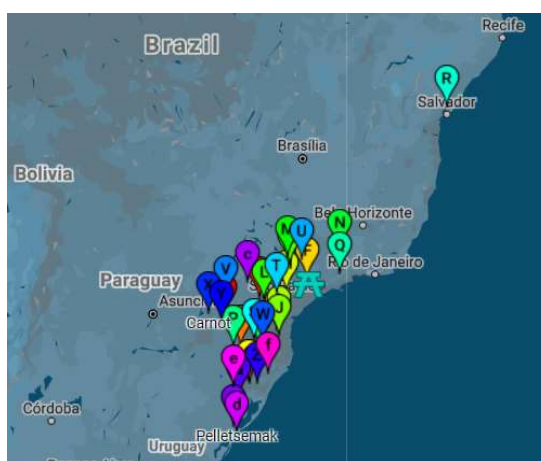


Figura 2.14 Mapa de produtores de pellets de biomassa no Brasil (Garcia et al., 2020).

No Brasil ainda não existe norma para padronização de pellets, entretanto, em âmbito mundial existem diversas normas vigentes, tais como a austríaca (ONORM), a italiana (Pellet Gold), a norte-americana (PIF), a alemã (DINPlus), a canadense (CANPlus) e a européia (EN ISO), tais normas instituem parâmetros de controle, níveis de aceitação e classifica os pellets em classes de qualidade de acordo com o tipo da biomassa e o setor de utilização.

A norma EN ISO 17225-2014 é dividida em 8 partes, sendo a parte dois dedicada a requisitos para os pellets de biomassas lenhosas e a parte 6 dedicada para os pellets de biomassas não lenhosas, onde são consideradas as biomassas de origem herbácea, de árvores frutíferas, resíduos agrícolas e misturas entre as diversas biomassas. Além da classificação do tipo de biomassa, também se estabelece a classificação por setor de uso, como residencial (A), comercial (B) e industrial (I) (ISO, 2014).

Em 2010 foi criado o selo *ENplus*, que foi originado para certificação de qualidade para pellets de madeira para o mercado de aquecimento. O objetivo era obter um fornecimento de produto com qualidade consistente e os principais grupos-alvo foram os produtores de pellets de madeira e os comerciantes de pellets. As classes de qualidade *ENplus* são baseadas na ISO 17225-2, embora os requisitos do produto *ENplus* exceda aos recomendados na norma (EPC, 2015).

São três as classes de qualidade definidas para os pellets de madeira para uso residencial e comercial, *ENplus A1*, *ENplus A2* e *ENplusB*. Na classe A1 são considerados somente caules das árvores, na classe A2 podem também ser incluídos os restos das madeiras processadas e na classe B são incluídos também galhos e restos de poda, madeira processada, entre outros resíduos do processamento. A principal diferença entre as três classes está nos níveis de cinzas, cloro e enxofre (EPC, 2015).

Alguns dos parâmetros de controle, bem como, os limites exigidos pelo *ENplus* e os recomendados na norma ISO 17225, encontram-se resumidos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Valores limites para alguns dos parâmetros exigidos pelo *ENplus* e estabelecidos na norma ISO 17225.

Propriedades	Pellet de biomassa lenhosa (<i>ENplus</i> , 2015)			Pellet de biomassa lenhosa (ISO 17225, 2014)			Pellet de biomassa não lenhosa (ISO 17225, 2014)	
	A1	A2	B	I1	I2	I3	A	B
% umidade	≤ 10			≤ 10			≤ 12	≤ 15
% cinzas (bs)	≤ 0,7	≤ 1,2	≤ 2,0	≤ 1	≤ 1,5	≤ 3,0	≤ 6	≤ 10
% durabilidade	≥ 98	≥ 97,5		≥ 97,5 ≤ 99	≥ 97 ≤ 99	≥ 96,5 ≤ 99	≥ 97,5	≥ 96
PCS (MJ/kg)	≥ 16,5			≥ 16,5			≥ 14,5	
% aditivos	≤ 1,8			≤ 3,0			≤ 5	≤ 5
% N	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 0,3		≤ 0,6	≤ 1,5	≤ 2
% S	≤ 0,04	≤ 0,05		≤ 0,05			≤ 0,2	≤ 0,3
% Cl	≤ 0,02		≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,3
DT (°C)	≥ 1200	≥ 1100		a ser estabelecido			a ser estabelecido	

Dentre os parâmetros listados na Tabela 2.3, o PCS é definido como o poder calorífico superior; a durabilidade é definida como a medida da resistência dos combustíveis densos (pellets e briquetes) à choques e/ou abrasão como consequência dos processos de manuseio e transporte (BSI EN 15210-1, 2009). Já a DT representa a temperatura de

deformação inicial e é um importante parâmetro de processo, pois é um indicador do início da formação do *slagging* ou *fouling* nos processos de conversão térmica.

Em uma análise geral, os materiais de biomassa não lenhosas possuem maior teor de cinzas, cloro, nitrogênio e enxofre, também apresentam elementos formadores de cinzas que levam a apresentarem temperatura de fusão mais baixa em comparação com a maioria das biomassas lenhosas, o que pode levar a formações de depósitos nos queimadores. Estes problemas estão normalmente relacionados a biomassas com alta concentração de K e Si e baixas concentrações de Ca (ISO 17225-6, 2014).

Em relação ao custo-benefício, o pellet se mostra vantajoso não somente ambientalmente, mas também economicamente frente a outros combustíveis fósseis. Segundo levantamento de preços de energia, em cêntimos de euro por kWh, para diferentes fontes de energia pela Pro>>>pellet, que é uma associação austríaca de produtores de pellets de madeira, produtores de caldeiras e afins, é observada a vantagem econômica do pellet frente aos demais combustíveis de fontes não renováveis ao longo dos anos. Isso pode ser observado na Figura 2.15 (Pro>>>pellet, 2020), onde é mostrada uma série histórica de preços médios anuais de energia para aquecimento no período de 2000 a 2020.

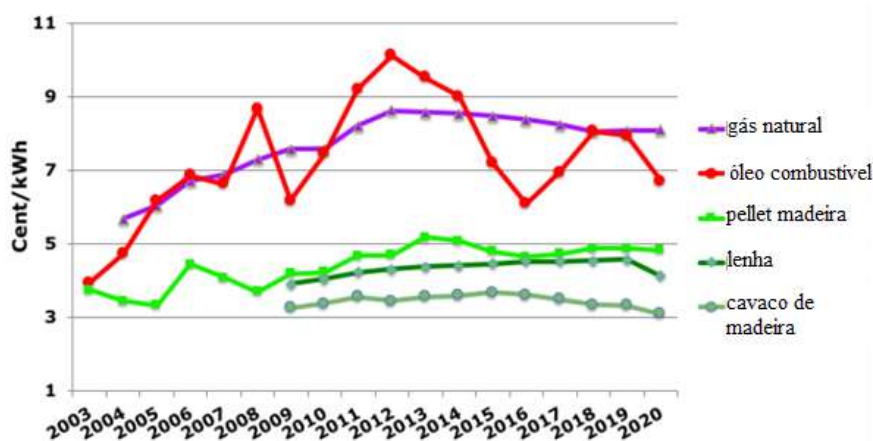


Figura 2.15 Série histórica de valores energia (cêntimo de euro/kWh) para diferentes fontes de energia (Pro>>>pellet, 2020).

Em pesquisa no mercado nacional, o valor da tonelada do pellet de pinus varia entre R\$550,00 e R\$800,00 e do pellet de casca de café em torno de R\$500,00.

Pellets de bagaço de cana-de-açúcar produzidos no Brasil tiveram suas propriedades energéticas, físicas e químicas estudadas por Almeida et al. (2017) e como

resultados foram obtidos valores médios (em massa seca) para PCS de 17 MJ/kg, durabilidade de 98,2%, 5,5% de umidade, 8,7% de cinzas e teores de S, Cl e N de 0,02%, 0,02% e 0,28%, respectivamente.

Em se tratando de emissões ambientais, Hoffelder (2011) estudou comparativamente as emissões de GEE para atmosfera no uso de pellet de bagaço de cana-de-açúcar em substituição ao óleo combustível na industrialização da cana-de-açúcar, tendo por base somente a etapa do consumo de combustível, e utilizou como ferramenta a Análise de Ciclo de Vida. Como resultado obteve que o uso do pellet do bagaço emitiu três vezes menos GEE comparado às emissões do óleo combustível.

2.6 Cinzas da biomassa

A porção de material inorgânico presente na biomassa, a qual levará à formação das cinzas durante a conversão térmica, pode ser proveniente de diferentes origens, sendo que Vassilev et al. (2013) classificaram essa porção de acordo com sua origem, conforme apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Origem e processo de formação das cinzas da biomassa.

Origem	Processo de formação	Local de formação	Período de formação	Mecanismos de formação propostos
Primária	Natural	Biomassa	Durante crescimento	-
Secundária	Antropogênica	Instalações de combustão	Durante combustão	Novas fases minerais formadas por reações de sólidos, líquidos ou gases por processos de absorção, adsorção, aglomeração, carbonatação, cristalização, decomposição, vaporização, vitrificação, oxidação, fusão, dissociação entre outros.
Terciária	Natural	Nos armazéns e rede de operações de transporte	Durante transporte e armazenamento	Incorporações de impurezas minerais

Durante a combustão, o aumento da temperatura em presença de O₂ leva à perda da maior parte do material orgânico e água, ficando um material remanescente, composto principalmente pelos compostos inorgânicos, denominado de cinzas. As cinzas podem ter uma composição muito variável, que depende diretamente do tipo de biomassa (origem primária) e do sistema de combustão usado (origem secundária), sendo formada por misturas complexas de material inorgânico (amorfo e cristalino) e, em menores concentrações, por material orgânico de combustão incompleta.

Também pode, eventualmente, apresentar umidade ou fases condensadas nas inclusões e/ou em pequenos poros da matéria orgânica e inorgânica. Os tamanhos das partículas de cinzas de biomassa são muito variáveis e estão compreendidos em intervalos que variam desde 10 a 50 nm até mais de 1 a 2 mm (Vassilev et al., 2013).

Com relação aos compostos inorgânicos incorporados durante o crescimento da planta estão os minerais que constituem os macronutrientes e os micronutrientes da biomassa, estes são obtidos do solo de cultivo e dos fertilizantes que são adicionados ao solo, de forma a fornecer os elementos necessários ao seu crescimento. Além destes minerais, outros podem ser somados devido às impurezas incorporadas durante o processo de colheita, transporte e processamento, os quais também contribuirão para a formação das cinzas durante o processo de combustão. Sendo que as cinzas totais, originárias das três diferentes origens mostradas na Tabela 2.4, serão tratadas neste trabalho apenas por cinzas.

Cada um dos elementos minerais presentes possuem uma função ou atuação na planta da cana (Dinardo-Miranda et al., 2008), sendo essas relacionadas, de forma resumida, na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Elementos inorgânicos e sua função/atuação na planta da cana.

Elemento químico	Função
N	É constituinte das proteínas e faz parte da molécula de clorofila ligando-se ao Mg. Também é essencial para atividade enzimática que fixa CO ₂ do ar e na falta de N a cana perde rendimento e perde acúmulo de fitomassa
P	Participa da fotossíntese e da divisão celular, conseqüentemente do crescimento
K	É o macronutriente mais extraído do solo pela cana e pode ser acumulado em quantidades excessivas sem causar toxidez à planta. A maior parte do K fica no colmo (~55%) e o restante nas folhas, sendo que permanecem na palhada mesmo após o corte. É absorvido e ajuda no perfilhamento e produtividade. Na planta atua como ativador enzimático, participando de processos metabólicos relacionados à fotossíntese. O K não está ligado ou faz parte de algum composto específico, portanto não tem função estrutural
Cl	Tem papel fundamental na reação de fotossíntese, pois participa da fotólise da água
Cu	É um dos micronutrientes mais importantes e atua no processo de fotossíntese
Fe	Faz parte de várias enzimas e é responsável pela síntese de clorofila
Mn	Participa da respiração, fotossíntese e multiplicação celular
Mo	Tem ação direta na enzima redutase do nitrato, sendo importante para a fixação do N
Zn	É também um dos micronutrientes mais importantes, ele afeta diretamente o crescimento, pois é essencial na síntese do triptofano, que é responsável pelo crescimento celular
Si	Não é considerado um nutriente, nem tão pouco estrutural, ele é considerado um elemento funcional. Normalmente é absorvido na forma de ácido e é transportado através do xilema. O ácido monossilícico depois de absorvido é depositado principalmente nas paredes das células da epiderme, o que confere resistência a pragas e fortalece a estrutura. Quanto mais Si mais ereta as folhas e assim realizam a fotossíntese de forma mais eficiente

Os macronutrientes da cultura da cana-de-açúcar são P, K, Ca, Mg e S, enquanto que os micronutrientes são B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn. Importante considerar que a cana-de-açúcar possui uma enorme capacidade de remoção de Si do solo, mesmo ele não sendo considerado como nutriente (Dinardo-Miranda et al., 2008), portanto esse estará presente na mesma. Dessa forma, todos os elementos inorgânicos que fazem parte da composição da cana-de-açúcar podem estar presentes nas cinzas na sua forma original ou transformados após reações provocadas pela combustão.

Quando observada a composição das cinzas das diferentes biomassas elas se apresentam qualitativamente muito semelhantes, mas a proporção entre os componentes presentes varia amplamente de biomassa para biomassa. A diferença de composição, principalmente quantitativa, pode ser observada na Tabela 2.6, a qual traz dados reportados na literatura da composição das cinzas de biomassas diversas.

Tabela 2.6 Composição química das cinzas de biomassas reportadas na literatura (resultados em % mássica e base seca).

Biomassa	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Cl	Referência
Bagaço cana	46,8	14,6	11,12	4,9	4,6	1,6	3,6	7,0	3,9	-	2,0	-	Werther et al., 2000
Bagaço cana	46,6	17,7	14,1	4,5	3,3	0,8	2,1	4,2	2,7	-	2,6	-	ECN, 2018
Bagaço cana	35,1	14,0	14,2	7,1	5,3	0,5	3,2	12,0	4,7	-	2,0	-	Jacome, 2018
Palha cana	21,7	11,0	10,4	16,0	5,7	1,0	5,6	17,4	4,2	-	1,5	1,4	Pérez et al. 2013
Palha cana	46,4	15,3	7,6	12,4	5,8	0,1	4,3	3,0	2,6	0,3	1,88	0,03	
Palha trigo	66,2	0,2	0,3	9,2	1,7	0,2		11,0		0,1	-		Clery et al. 2018
Pinus	68,2	7,0	5,5	7,9	2,4	1,2	1,2	4,5	1,6	-	0,55	-	Masiá et al, 2007
Palha de milho	50,0	5,1	2,5	14,7	4,5	0,2	1,8	18,5	2,4	-	1,0	-	
Casca de arroz	89,9	1,0	0,4	1,4	0,5	0,2	1,3	4,2	0,6	0,3	0,02	0,2	Vassilev et al., 2013
Espiga de milho	36,7	0,8	1,5	2,1	2,0	0,3	3,4	47,6	4,8	0,07	0,06	0,7	
Cavaco de madeira	5,5	0,5	0,4	62,6	7,5	0,1	0,8	18,0	2,5	2,1	0,03	0,1	
Macroalga marinha	5,6	1,0	0,7	22,1	7,7	14,1	28,5	7,6	1,0	0,02	0,03	11,8	
Semente de girassol	1,5	0,1	1,3	38,1	11,9	0,2	11,4	49,8	6,5	0,07	0,01	1,6	
Casca de nozes	2,8	0,5	0,4	15,6	3,8	0,1	2,0	49,3	2,4	0,05	0,05	0,4	
Pinus	45,2	10,6	5,9	20,0	4,6	1,4	0,5	9,8	1,3	-	0,6	-	Rizvi et al., 2015
Casca de amendoim	35,3	8,2	3,2	9,9	5,1	1,3	0,8	30,9	4,5	-	0,8	-	
Semente de girassol	3,2	0,5	0,9	27,2	15,2	0,2	2,4	45,1	5,3	-	0,03	-	
Miscantus	49,6	0,5	0,4	8,0	2,9	2,4	0,1	30,5	5,8	-	0,01	-	

Existem diferenças entre as cinzas formadas na combustão na zona da base e na zona superior da câmara de combustão. É usual distinguirem-se dois tipos (Salgueiro, 2014): cinzas de fundo e cinzas volantes.

Cinzas de fundo (*bottom ash*): Esse tipo de cinzas encontra-se nas zonas mais baixas da grelha ou junto ao leito (no caso de combustão em leito fluidizado) misturadas com o material inerte inicial. Constitui a fração de partículas de cinza de dimensões mais grosseiras.

Cinzas volantes (*fly ash*): A sua formação ocorre por volatilização dos componentes inorgânicos e subsequente nucleação ou condensação na superfície de outras partículas. Esse tipo de cinzas apresenta tipicamente uma granulometria mais fina, sendo normalmente separadas da fase gasosa por sistemas de controle nas saídas da câmara de combustão, como sistemas de lavadores de gases, ciclones, filtros mangas e precipitadores eletrostáticos. As cinzas volantes também podem se depositar ao longo do sistema de combustão, nas zonas de troca de calor. Uma pequena fração de cinzas mais finas pode ser emitida pelas chaminés por escapar ao sistema de controle.

A Figura 2.16 mostra uma dinâmica de formação de cinzas durante a queima da biomassa em fornos de leito fixo (Costa et al., 2013).

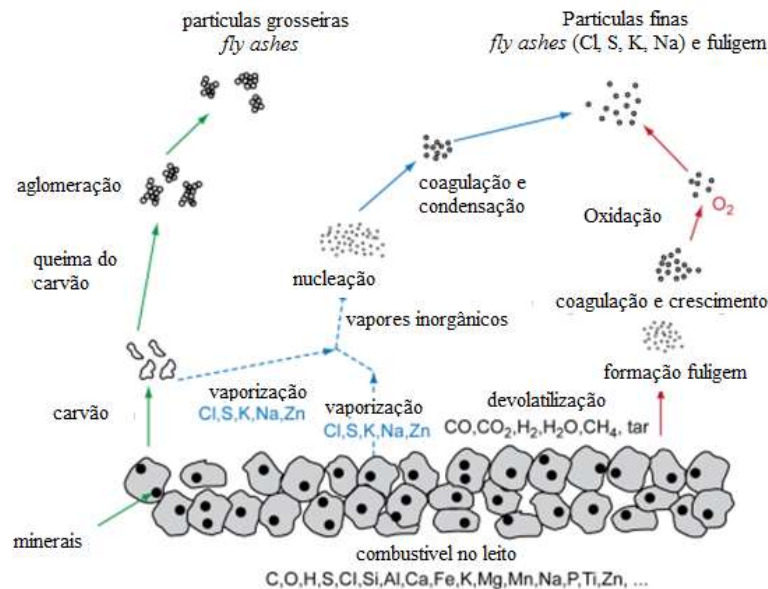


Figura 2.16 Esquema de combustão em leito fixo de biomassa e formação de cinzas (Costa et al., 2013).

2.6.1 Problemas associados às cinzas durante as conversões térmicas

Os principais problemas associados às cinzas em processos de combustão são relacionados às incrustações ou depósitos nas superfícies internas dos equipamentos que podem provocar paradas não programadas no processo e também a diminuição da vida útil dos equipamentos (Etiegni e Campbell, 1991).

A quantidade e distribuição dos vários elementos que formam as cinzas e as condições operacionais do queimador afetam fortemente o tipo de cinzas formadas durante o processo de queima, que por sua vez afetará o comportamento de deposição (Electrowatt-Ekono, 2005).

Quando as cinzas são formadas e nas temperaturas a que são submetidas, acabam por formar depósitos de materiais nas superfícies de transferência de calor dos sistemas de combustão, dificultando a troca térmica. Entende-se que com o aumento da temperatura ocorre a volatilização dos compostos inorgânicos mais voláteis, normalmente compostos de K, Na, S, Cl, Cd e Zn, os quais são transportados pelos gases de combustão e podem condensar e aderir, quando em contato com as paredes das superfícies mais frias, levando à formação de depósitos. Esse tipo de depósito é conhecido como *fouling* (Biedermann e Obernberger, 2005).

O *fouling* ocorre em zonas de transferência de calor mais frias da caldeira, onde se verifica resfriamento e condensação rápida de compostos gasosos, com formação de depósitos sobre essas superfícies. Este problema está associado principalmente às cinzas volantes.

Depósitos de *fouling* e corrosão foram observados durante a queima de palha de trigo em queimador de grelha de 25 MWth de capacidade, segundo Belanga e Ruiz (2013), a palha utilizada continha 1% de K, 0,4% de Cl e 0,15% de S e, com auxílio de modelagem termodinâmica por HSC, encontraram que o Cl_2 (g) foi a principal espécie a ativar o mecanismo de corrosão. Além desse resultado, observaram depósitos nos tubos dos superaquecedores, os quais se formaram por deposições em três camadas distintas e, com análise por difração de raios-X, observou-se o KCl como o composto majoritário na camada mais próxima ao tubo, na camada intermediária, além de KCl, também foi encontrado K_2SO_4 e na camada mais externa e também a mais densa, foram encontrados compostos ricos em Si.

Outro tipo comum de depósito ou incrustação é o *slagging*, que é causado pela cinza produzida e amolecida, ou seja, fundida ou semifundida. Isso se deve à presença de elementos químicos que diminuem a temperatura de fusão das cinzas e sua formação ocorre principalmente nas zonas mais quentes dos queimadores, regiões próximas às paredes em

contato direto com a chama. Esses depósitos são constituídos por compostos de cinza que foram aquecidos acima de suas temperaturas de amolecimento e que se agregam progressivamente (Fagerström et al., 2014).

Em outras palavras, a formação do *slagging* está fortemente relacionada às propriedades de fusão das cinzas e é afetada pela composição química das cinzas, bem como, pela temperatura de combustão. Este problema está associado principalmente às cinzas de fundo. Para Miles et al. (1996), são depósitos muito viscosos que normalmente resultam da combustão de biomassas ricas em Si, K, Na e P.

Para ilustrar os efeitos, encontra-se na Figura 2.17 um esquema de queimador de leito fixo e regiões de ocorrência do *slagging* e do *fouling* (Li et al., 2017).

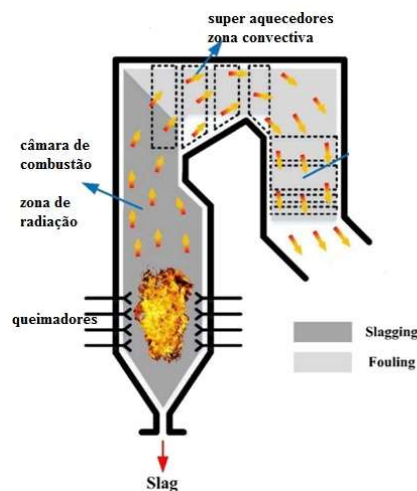


Figura 2.17 Esquema de queimador de leito fixo e regiões de ocorrência do *slagging* e do *fouling* (Li et al., 2017).

Para Öhman et al. (2004), o processo de formação do *slagging*, durante a queima de pellets de madeira em aquecedores residenciais, é iniciado quando espécies K gasosas reagem com o Si durante as fases de devolatilização e da queima do carvão, resultando na formação de silicatos ricos em K que se fundem, segundo Steenari e Lindqvist (1998), em temperaturas na faixa de 700 a 1000°C. Por outro lado, Novakovic et al. (2009) observaram que os metais alcalino-terrosos, especialmente Ca, demonstraram reduzir o *slagging* na combustão de madeira, sugerindo que o Ca reagiria com o silicato de K amolecido levando à formação de silicatos de Ca, que apresentam maiores temperaturas de fusão.

Estudo conduzido em Belize (Electrowatt-Ekono, 2005), utilizando modelagem termodinâmica por FactSage, correlacionou a composição química das cinzas do bagaço e da palha da cana-de-açúcar com a formação do *slagging*. Para a cinza do bagaço, o composto majoritário encontrado foi SiO₂ (~75%), seguido por CaO (~10%) e Al₂O₃ (~6%), teores menores que 2% foram obtidos para K₂O, MgO e Fe₂O₃ e concentração na ordem de 0,02% para Cl; enquanto que para a cinza da palha foram obtidos os valores de 41% de SiO₂, 26% de K₂O, 16% de CaO e teor de Cl muito superior (~16%). Esta diferença quantitativa na composição química elementar observada entre o bagaço e a palha levou a resultados bem distintos de comportamento de fusão, sendo para as cinzas do bagaço foi estimado que 13% das cinzas se fundem à 1100°C, enquanto que para as cinzas da palha a estimativa foi de 71% de fusão na mesma temperatura.

Estudos com palha de trigo, palha de arroz e madeira mostraram a influência da concentração de compostos específicos na tendência à formação do *slagging*. Para a madeira, que é rica em Ca, maiores teores de CaO coincidem com as maiores temperaturas de fusão; enquanto que as palhas, ricas em Si, os maiores teores de SiO₂ levaram a maiores temperaturas de fusão, embora, entre as palhas, a de trigo apresentou menores temperaturas que a de arroz, o que foi associado a maiores concentrações de K₂O (Thy et al., 2005).

Biedermann e Obernberger (2005) observaram tendência ao *slagging* e à sinterização em menores temperaturas nas cinzas de cereais, palhas e grãos ao serem comparadas às cinzas de madeiras e atribuíram este comportamento à menores concentrações de Ca e altas concentrações de K (> 7%) encontradas.

Niu et al. (2010) estudaram experimentalmente o comportamento de fusão de cinzas de talos de algodão e talos de trigo e associaram suas baixas DT's, 630 e 730°C, com os altos níveis de K₂O, 47 e 35%, respectivamente.

Sintering é um outro problema causado pelas cinzas durante a conversão térmica do combustível, este usualmente é enfrentado em instalações de leito fluidizado, onde as partículas do material do leito, geralmente constituído por sílica ou outro material inerte, sofrem aglomeração com cinzas amolecidas ou fundidas levando à sinterização (Steenari e Lindqvist, 1998), mas também podem ocorrer entre as partículas de cinzas formadas. A Figura 2.18 apresenta dois mecanismos propostos para a ocorrência da sinterização (Visser et al., 2001).

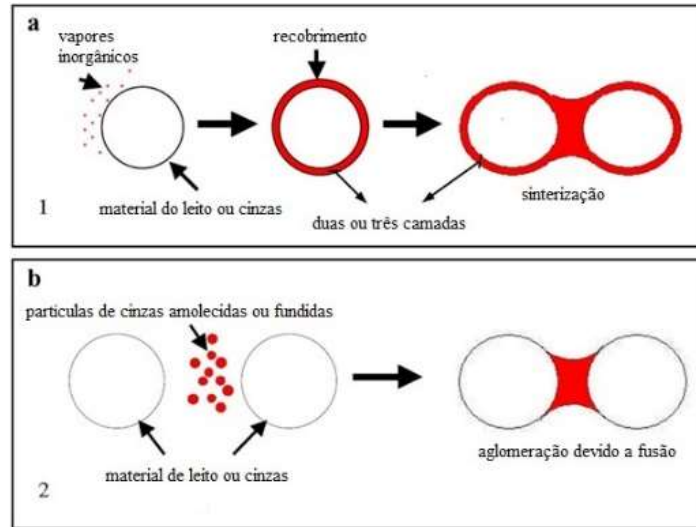


Figura 2.18 Mecanismos propostos para a ocorrência da sinterização (Visser et al., 2001).

A corrosão de alta temperatura é outro problema que pode ocorrer nos equipamentos de combustão, normalmente quando se queima combustíveis altamente alcalinos ou que contêm altos teores de cloro e enxofre na sua composição. A corrosão pode ocorrer devido ao ataque do Cl_2 gasoso sobre as superfícies metálicas contendo ligas de ferro e cromo que normalmente compõem as paredes das câmaras ou pela formação de ácido clorídrico ou sulfúrico em contato com a umidade (Frandsen, 2004; Belanga e Ruiz, 2013).

Importante salientar que o carvão foi e é ainda mundialmente o combustível mais empregado na geração de energia elétrica (IEA, 2019) e os problemas aqui reportados também são observados na sua queima, como reportados de forma ampla na literatura (Gupta et al., 1998, He et al., 2008, Li et al., 2009, Song et al., 2009, Teixeira et al., 2014, Chakravarty et al., 2015).

Dessa forma, os problemas enfrentados nas conversões térmicas como slagging, fouling e corrosão de alta temperatura, bem como os estudos termodinâmicos e correlações empíricas para suas predições foram desenvolvidos para aplicação em carvão, mas nos últimos anos têm sido usados, reformulados e adaptados para biocombustíveis (Pronobis, 2005, Sommersacher et al., 2012, Plaza, 2013).

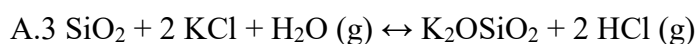
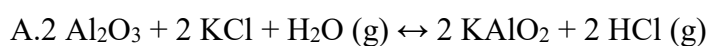
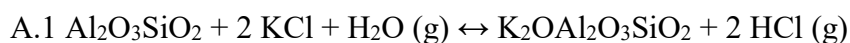
Aditivos tem sido empregado como forma de mitigar os problemas aqui relatados, esses são normalmente usados em misturas com biomassas que apresentam baixa temperatura de fusão de cinzas. Os aditivos podem agir por diferentes mecanismos promovendo a redução dos problemas, sendo por captura de espécies "problemas" via reação química ou adsorção

física e/ou química e também elevando a temperatura de fusão das cinzas pela adição de compostos inertes e com alto ponto de fusão (Wang et al, 2012).

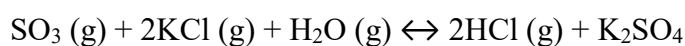
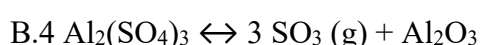
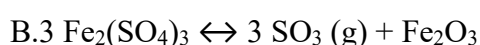
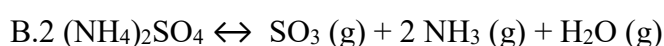
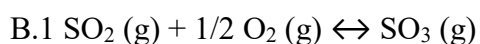
Portanto, os aditivos podem ser entendidos como um grupo de compostos químicos que mudam a composição química das cinzas, levando à redução dos problemas associados ao comportamento de fusão das mesmas. Dentre os aditivos mais utilizados estão a sílica, a alumina, o caulim, a dolomita, o óxido de cálcio, o carbonato de cálcio e o óxido de magnésio; entretanto seus usos e as proporções em que são adicionados na biomassa ainda é tema que merece atenção e estudo devido à complexidade e particularidades composicionais da fração inorgânica de cada biomassa.

As principais reações entre os aditivos e a biomassa são listadas a seguir (Vassilev et al., 2013):

A Grupo de Aluminossilicatos: o principal efeito é a captura do potássio no composto KCl.



B Grupo de aditivos a base de S: o principal efeito do S é converter KCl em K₂SO₄.



C Grupo de aditivos a base de cálcio: o Ca²⁺ pode reagir com silicatos de potássio e quanto mais silício disponível para reagir com cálcio, maior formação de compostos de silicatos de cálcio, que por apresentarem maiores pontos de fusão elevam a temperatura de fusão das cinzas.



O sistema binário K₂O-SiO₂ pode levar à formação de compostos com temperaturas de fusão entre 600 e 700°C, alguns silicatos de potássio estão presentes como líquidos viscosos nas típicas temperaturas atingidas durante os processos de combustão (700 a 1000°C), levando a problemas de *fouling* e/ou *slagging* (Wang et al., 2012). Portanto, a dinâmica reacional com

a formação de outros silicatos é um fator importante no comportamento de fusão. Na Figura 2.19 é possível verificar as fases de acordo com as proporções entre esses dois compostos (FactSage, 2017).

Pelo diagrama binário apresentado na Figura 2.19 para o sistema K_2O-SiO_2 é possível observar que o *slagging* pode acontecer em temperaturas muito baixas, a partir de $600^\circ C$.

O comportamento termodinâmico se apresenta diferente para cada sistema estudado, a exemplos dos sistemas binários SiO_2-CaO e SiO_2-FeO , para os quais os diagramas são mostrados nas Figuras 2.20 e 2.21 (FactSage, 2017).

Pelo diagrama binário do sistema SiO_2-CaO observa-se que o *slagging* pode ocorrer em temperaturas superiores a $1440^\circ C$, enquanto que no sistema SiO_2-FeO a fase *slag* acontece em temperaturas inferiores, acima de $1180^\circ C$.

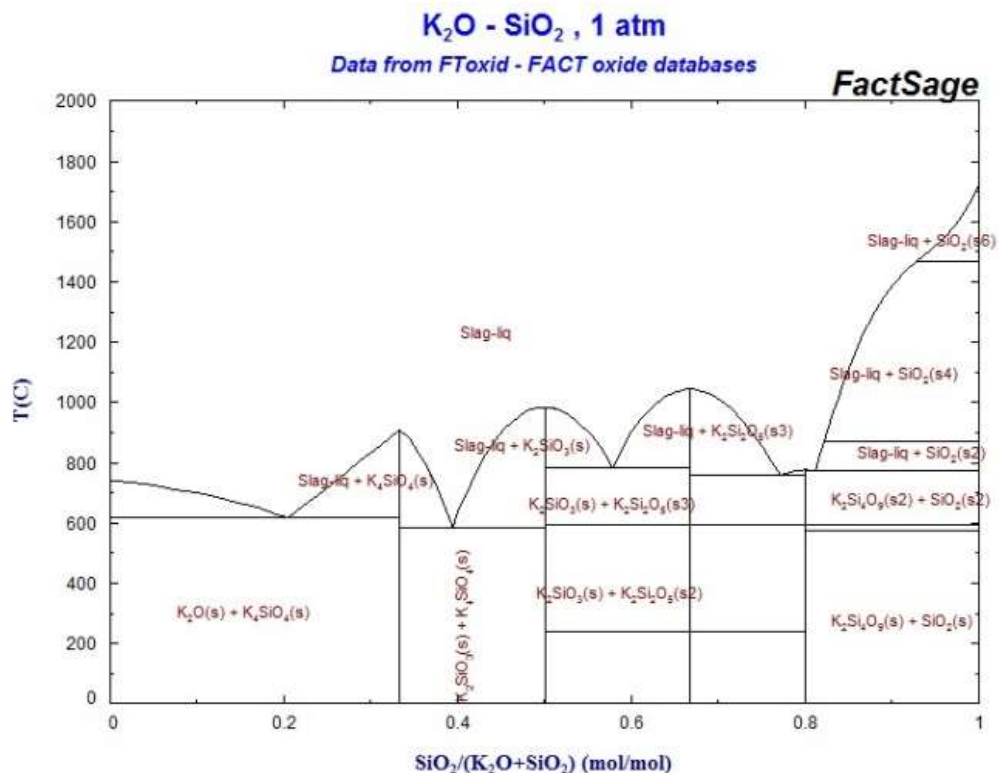


Figura 2.19 Diagrama binário para K_2O-SiO_2 (FactSage, 2017).

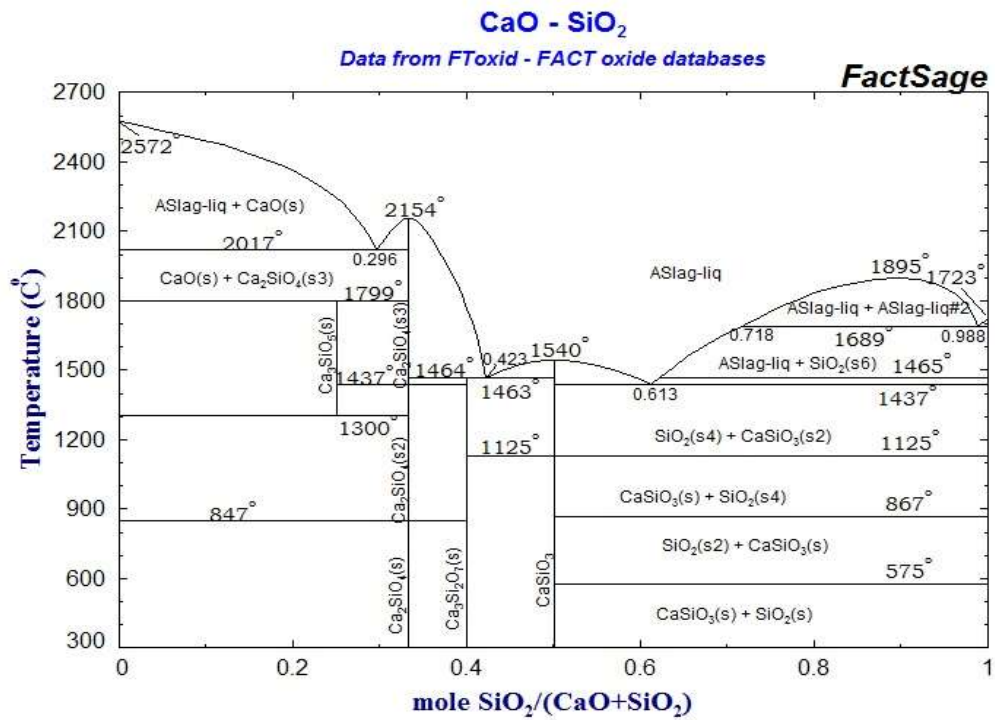


Figura 2.20 Diagrama binário para CaO-SiO₂ (FactSage, 2017).

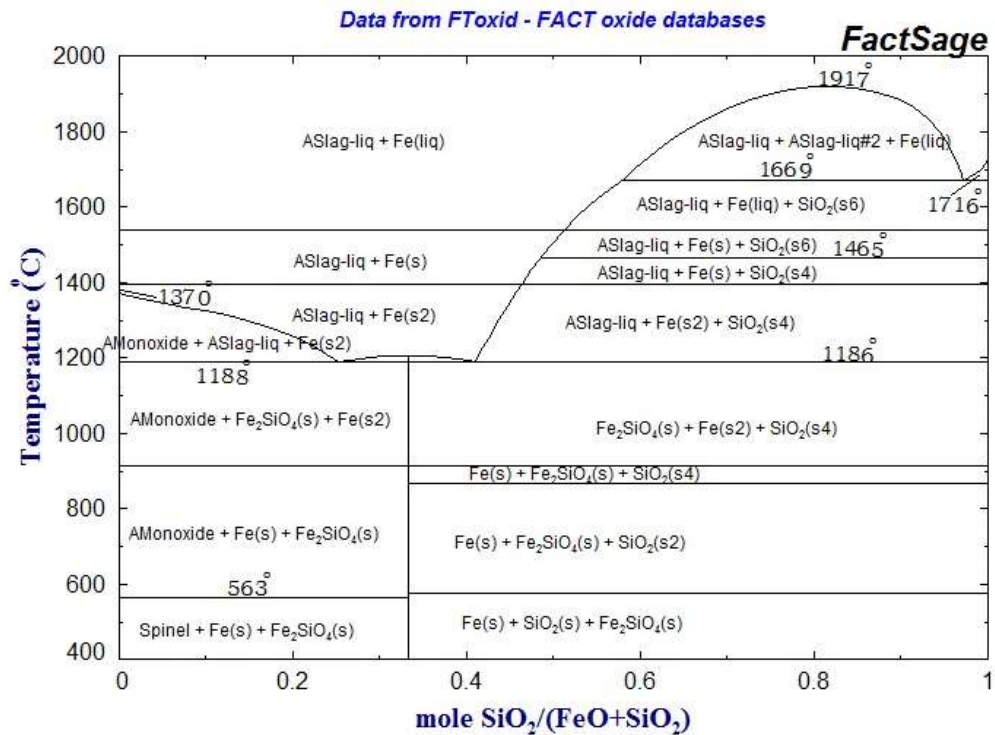


Figura 2.21 Diagrama binário para FeO-SiO₂ (FactSage, 2017).

Na Noruega, a palha e a casca da cevada são uns dos principais resíduos agroindustriais gerados e utilizados para geração de energia elétrica. Wang et al. (2012) realizaram um estudo sobre a influência da adição de caulim e CaCO_3 a essas biomassas e o comportamento de fusão de suas cinzas, tipicamente ricas em Si e K, durante a conversão térmica. Foram observados aumentos em todas as temperaturas de fusão das cinzas, para a casca da cevada a DT foi aumentada de 950°C para 1250°C com a adição de 4% de caulim e para 1050°C com 4% de CaCO_3 , similar tendência foi verificada para a palha da cevada, a qual teve sua DT aumentada de 860°C para 1100°C quando adicionado 4% de caulim e para 1000°C com 4% de CaCO_3 .

Schmitt e Kaltschmitt (2013), objetivando melhoras no comportamento de fusão da palha de trigo, estudaram pellets feitos de misturas de palha de trigo com madeira em diferentes proporções e não obtiveram melhoras significativas no comportamento de fusão, a sinterização de 100% da palha pura foi reduzida somente a 80% em algumas misturas. Sendo assim, adicionaram a estas misturas até 2% de aditivos minerais (caulim e $\text{Ca}(\text{OH})_2$), observando então uma grande diminuição no grau de sinterização, sendo obtida 20% de sinterização com emprego de caulim, e entre 20% e 40% de sinterização com o emprego do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Carroll e Finnan (2015) utilizaram a turfa da Irlanda, rica em Si, Ca e Mg, e o caulim como aditivos ao miscanthus, rico em Si e K, e observaram diminuição na formação do *slagging* em temperaturas em torno de 900°C em caldeiras de pequeno porte.

Estudo conduzido em pellets de madeira dos EUA, de palha de trigo da Inglaterra e de torta da produção de azeitonas da Europa com adição de cinzas volantes oriundas da combustão de carvão mineral, que é um aluminossilicato, foi realizado no intuito de mobilizar o potássio e mitigar os problemas de *slagging* e *fouling* nas caldeiras que queimam biomassa. O estudo foi acompanhado por análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massas, sendo que os gases liberados durante o aquecimento em condição de combustão foram direcionados ao espectrômetro de massas e analisados. Como resultados observaram K^+ sendo liberado em temperaturas abaixo de 500°C , relativo ao potássio associado à fração orgânica (hemiceluloses), e também acima de 700°C , relativo ao K^+ associado a fração inorgânica. Em todos os casos observou-se a redução do K^+ liberado nos pellets contendo aditivo (Clery et al, 2018).

Matús et al. (2018) estudaram adição de lodo da indústria de papel e celulose aos pellets de palha de trigo; o lodo contém cerca de 28% de CaO , 3% de Al_2O_3 , 5% de SiO_2 , além

de grande quantidade de fibras de celulose (50%). Obtiveram com adição de 10% do lodo na biomassa um aumento na DT de 799°C para 1080°C e pouca diferença no poder calorífico, de 17 MJ/kg para 16,5 MJ/kg, em contrapartida o teor das cinzas praticamente dobrou, passou de 6% para 11%.

Os aditivos são alternativas para mitigar problemas, mas deve-se ressaltar que seu uso deve ser o mínimo possível e se necessário, pois o emprego destes pode levar a outros efeitos indesejados, como o aumento no teor de cinzas, possível redução no PCS, além de problemas de grindabilidade (IEA Task 32, 2015).

Grindabilidade ou moabilidade é o parâmetro que indica o quão fácil o combustível é triturado, quanto maior o índice de grindabilidade, menores são os requisitos de energia e mais fino o tamanho das partículas, indicando ser um combustível de fácil moagem ou desagregação (ASTM D409, 2016).

2.7 Modelagem termodinâmica para predição de comportamento de fusão de cinzas

Cálculos de equilíbrio termodinâmico em altas temperaturas são muito utilizados para prever comportamentos químicos em sistemas complexos. Estes cálculos, normalmente baseados na minimização da energia livre de Gibbs do sistema, são realizados por meio de softwares que possuam os dados termodinâmicos das fases de interesse no estudo (IEA Task 32, 2015).

Assumindo que o equilíbrio é atingido, esses modelos provêm informações sobre as fases formadas, suas proporções e composições, além da atividade individual de cada componente e suas propriedades termodinâmicas para uma ampla faixa de temperatura e pressão. Essa ferramenta pode ser útil para prever tendência na formação de *fouling* baseada na condensação de fases e espécies fundidas formadas ao longo da zona convectiva nos sistemas de combustão quando os gases resfriam. Também é igualmente útil para prever tendência ao *slagging* e aglomeração baseada na formação de óxidos líquidos (*slagging*) na zona de radiação dos sistemas de combustão em função da temperatura, pressão e composição.

Algumas limitações podem ser destacadas, pois a reprodução adequada do comportamento de queima do combustível nas instalações durante a combustão depende de dados de entrada e da base de dados disponível e selecionada nos modelos termodinâmicos. Decisões críticas devem ser tomadas antes dos cálculos e um conhecimento detalhado do sistema químico é de fundamental importância para um melhor emprego dessa ferramenta. As principais limitações ou riscos de uso dessa ferramenta são (Teixeira et al., 2014):

- durante a combustão nem todos os reagentes ou reações atingem equilíbrio ao mesmo tempo, o equilíbrio depende do grau de mistura entre os reagentes e o tempo de residência. Se os cálculos incluírem formação de compostos ou fases termodinamicamente muito estáveis que são cineticamente proibidas dentro da escala de tempo dos processos de combustão, inevitavelmente levarão a resultados errados;

- a variação na composição do combustível e o gradiente de temperatura que ocorre nos queimadores não são considerados no modelo, sendo esse efeito especialmente crítico no caso de biomassa, pois possuem alto teor de compostos voláteis;

- somente reações químicas são consideradas, absorção, nucleação, adsorção estão fora do escopo;

- se a base de dados considerada não contiver as espécies possíveis de ocorrerem no sistema, dificilmente bons resultados serão obtidos.

Sendo assim, os resultados do modelo são diretamente dependentes das espécies envolvidas, da temperatura, da pressão e da base de dados escolhida, por exemplo, os modelos contam com base de dados de componentes puros, de óxidos, de sais entre outros. Os produtos de reação devem incluir compostos de diferentes estados físicos, ou seja, gases, sólidos puros, líquidos puros, *slag*-sólido ente outros (Teixeira et al., 2014).

Em se tratando dos problemas associados às cinzas, os resultados são analisados em termos da problemática das quantidades dos compostos, seu estado físico e concentração. É comum avaliar a quantidade de fusão presente nas cinzas formadas quando os gases de combustão resfriam e condensam formando compostos sólidos ou depósitos, essa formação de depósito nas superfícies dos queimadores implica que as partículas de cinzas condensadas tinham certa quantidade de líquido ou *slagging* (Teixeira et al., 2014).

Estes modelos têm sido empregados para caracterização avançada de combustíveis sólidos para obter informações sobre comportamento de fusão de cinzas, de espécies inorgânicas volatilizadas e liberadas na fase gás, bem como, para estudos de corrosão durante os processos de conversão térmica (Bale et al., 2002; Bale et al., 2016). Dentre os softwares utilizados o mais comumente empregado é o FactSage, embora existam outros, como exemplo o HSC.

Como entradas para os programas são necessárias informações da composição química da biomassa ou de sua cinza e a composição dos gases, ou seja, em que condições ocorrem a conversão (Bale et al., 2002).

Estudo desenvolvido pela Electrowatt-Ekono (2005) mostra o uso de diagramas binários K_2O-SiO_2 e ternários $CaO-K_2O-SiO_2$, como ferramenta útil na predição do comportamento de fusão de cinzas de biomassa. Nesse trabalho foi empregado o software FactSage para os cálculos termodinâmicos. Com diagrama binário K_2O-SiO_2 , construído a partir da composição química das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, obteve-se que o K_2O diminui a fusão do SiO_2 , devido à formação de silicatos de potássio, que apresentam fusão a temperaturas inferiores a $750^\circ C$. Alguns exemplos de diagramas de sistemas binários obtidos com a ferramenta FactSage foram mostrados nas Figuras 2.19 a 2.21.

Chakravarty et al. (2015) utilizaram modelagem por FactSage para estudar o comportamento de fusão de cinzas de três tipos de carvão utilizados como combustível na Índia. Os dados obtidos de composição química indicaram como constituintes majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , enquanto o Al_2O_3 apresentou concentração similar nos três carvões ($\sim 21\%$), o SiO_2 e o Fe_2O_3 apresentaram grandes variações, estando o teor de SiO_2 entre 48 e 62% e o teor de Fe_2O_3 entre 5 e 21%. Pelos resultados obtidos, observaram que até a temperatura de $1150^\circ C$ os três carvões se comportaram de forma similar e apresentaram, nesta temperatura, entre 12 a 18% de formação de *slagging*. A partir desta temperatura, os comportamentos se diferenciaram e o carvão com o maior teor de SiO_2 mostrou menor formação de *slagging*.

A modelagem termodinâmica oferece uma maneira rápida de obter as tendências de formação/transformação dos componentes no combustível conforme a temperatura de combustão aumenta. Contudo, deve-se ter em mente que, nos sistemas de combustão real, com composições de combustível e com temperaturas variáveis, os estados de equilíbrio dificilmente fornecerão valores exatos do que ocorrerá nos queimadores. No entanto, análises de equilíbrio podem dar uma estimativa sobre os mecanismos dos elementos em sistemas de combustão e seus comportamentos durante as conversões térmicas.

2.8 Caracterização de biomassas e suas cinzas

A identificação e caracterização química de um combustível sólido é a etapa inicial e a mais importante para investigação da aplicação desse combustível. A composição é o que fundamenta e determina as propriedades, qualidade, potencial de aplicação e os problemas ambientais relacionados a esse combustível (Vassilev et al., 2010, Saidur, 2011).

A qualidade e as características da biomassa para fonte de energia podem variar muito de acordo com sua origem e tratamento ou pré-tratamento a que foi submetida. Um dos

exemplos da influência do pré-tratamento é a secagem, o qual influencia o teor de umidade do material.

As diferentes propriedades da biomassa determinam qual é o processo de conversão adequado, bem como as possíveis dificuldades que nele podem surgir. De acordo com as suas propriedades, um tipo de biomassa pode ser excluído de ser usada numa determinada tecnologia de conversão, quer por razões técnicas, quer por razões ambientais (Khan et al., 2009).

De forma resumida, estão apresentadas na Tabela 2.7 características físicas, físico-químicas e químicas da biomassa e suas influências no processo de queima.

Tabela 2.7 Propriedades físicas, físico-químicas e químicas e suas influências no processo de queima da biomassa.

Propriedades	Influências
Umidade	Tempo de armazenamento e a perda de massa, PCI e temperatura de ignição
Voláteis	Comportamento de decomposição térmica
Cinzas	Emissão de aerossóis, manipulação e utilização/eliminação das cinzas
Ponto de fusão das cinzas	Formação de depósitos, incrustações, aglomerados
Densidade mássica	Transporte e logística
Densidade de partículas	Decomposição térmica
Área superficial	Decomposição térmica
Dimensões e Distribuição granulométrica	Secagem, formação de aerossóis
Partículas finas	Segregação, perdas no transporte, formação de aerossóis
Poder calorífico inferior e superior (PCI e PCS)	Dimensionamento do equipamento
Carbono	PCS
Hidrogênio	PCI e PCS
Nitrogênio	Emissões de NO _x
Oxigênio	PCS e balanceamento da quantidade de ar
Potássio	Formação de aerossóis, utilização das cinzas
Sódio	Formação de aerossóis, utilização das cinzas
Cálcio	Utilização das cinzas
Fósforo	Utilização das cinzas
Magnésio	Utilização das cinzas
Cloro	Formação de HCl, corrosão, emissão de dioxinas e furanos
Metais alcalinos	Aglomerção no leito
Metais pesados	Emissões, formação de aerossóis, impedimento de utilização das cinzas
Silício	Abrasão

Fonte: adaptação de Pinto, 2011.

2.8.1 Teor de umidade

Teor de umidade pode ser definido como a massa de água contida na biomassa, a qual pode ser avaliada pela diferença entre as massas de uma amostra, antes e logo após ser submetida à secagem (umidade intrínseca) (ASTM 1756, 2015).

O teor de umidade do combustível tem uma influência significativa no comportamento do processo de combustão, na temperatura adiabática do processo e no volume de gases produzidos. Quanto mais úmido o material combustível, mais tempo de residência é necessário para que ocorra uma secagem adequada do material antes do processo de devolatilização e combustão (Cortez et al., 2008).

2.8.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas de um material corresponde à fração inorgânica total não combustível, que permanece no final da sua combustão. Este teor, nos combustíveis derivados de biomassa pode variar entre 0,5 % (relação mássica em base seca), no caso de combustíveis derivados de biomassa de madeira, a maiores que 10 % (relação mássica em base seca), no caso de biomassa do tipo de cereais e palha (Jenkins et al., 1998).

Rocha et al. (2012) reportaram valor médio de teor de cinzas estruturais de 3,5% para o bagaço de cana-de-açúcar. Menandro et al. (2017) estudaram 156 amostras de palha de cana-de-açúcar entre folhas secas e pontas e reportaram teor de cinzas estrutural entre 3,8 e 5,6%.

No entanto, estas porcentagens sofrem alterações principalmente em função do teor de contaminantes inorgânicos que a biomassa possa conter, isso porque, ela pode sofrer contaminação de material inorgânico durante os processos de transporte, manuseio e processamento.

O teor do material inorgânico de um combustível é determinante na definição do tipo de tecnologia de combustão a se adotar e posteriormente no transporte e armazenamento das cinzas produzidas. Assim, os combustíveis com baixo teor em cinzas são mais adequados para a valorização energética, do que os combustíveis com elevado teor de cinzas, porque os primeiros simplificam o processo de combustão, transporte, armazenamento, utilização e eliminação de cinzas (van Loo e Koppejan, 2008).

Os teores de cinzas mais elevados levam, geralmente, a maiores emissões de partículas, e a adoção de técnicas de controle da poluição do ar (filtros e precipitadores)

adequadas, podendo, ainda, provocar problemas na transferência de calor para o trocador (Cortez et al., 2008).

Embora o teor de cinzas seja importante, não é o único fator no processamento responsável pelos problemas relacionados aos aglomerados e fusões nas partes internas dos queimadores e até de poluição, isso se deve principalmente à composição de cada material combustível empregado.

2.8.3 Teor de voláteis

Os combustíveis derivados de biomassa possuem um teor elevado em matéria volátil. A fração de voláteis consiste na porção da biomassa sólida que é liberada para a fase gasosa em resultado da sua decomposição térmica durante o aquecimento, esses são hidrocarbonetos, e outros gases, tais como, H_2 , CO e CH_4 . Durante este processo de aquecimento a biomassa decompõe-se em gases voláteis e em carbonizado sólido (Quaak et al., 1999).

2.8.4 Teor de carbono fixo

O carbono fixo é o resíduo combustível que permanece após a liberação do material volátil, excluindo-se as cinzas e umidade.

2.8.5 Composição elementar

Em termos de composição elementar, a biomassa é composta essencialmente por três elementos, o carbono (30 a 60 % mássica bs), o oxigênio (30 a 40 % mássica bs) e o hidrogênio (5 a 6 % mássica bs); nitrogênio, enxofre e cloro também podem ser encontrados em quantidade geralmente inferior a 1% em matéria seca, mas ocasionalmente bem acima (Jenkins et al., 1998). Esses elementos formam arranjos complexos de celulose, hemiceluloses e lignina. No entanto, a biomassa é constituída ainda por minerais, extrativos e água.

A quantidade destes compostos presentes na biomassa, depende do seu estado de desenvolvimento e tipo de tecido ou estrutura, se folhas, caules, flores ou outras, e varia de espécie para espécie (Jenkins et al., 1998).

A composição elementar influencia diretamente o comportamento durante o processo de combustão. Durante a combustão, o carbono e o hidrogênio, que são combustíveis e contribuem para aumentar o poder calorífico, são oxidados, por via de reações exotérmicas, levando à formação de CO_2 e vapor de água. A presença de carbono em formas parcialmente oxidadas na biomassa, é razão do poder calorífico superior (PCS) de biomassa ser menor

quando comparado com o carvão. Já o oxigênio presente diminui o poder calorífico do material e também a quantidade teórica necessária para queima, sendo o restante necessário fornecido por injeção de ar. Dessa forma, o conhecimento do teor de oxigênio permite o dimensionamento do fluxo de comburente no processo de combustão (Jenkins et al., 1998).

O teor de nitrogênio contido na biomassa levará à emissão de NO_x durante o processo de combustão, embora também deva ser considerada a formação térmica de NO_x pela presença do N_2 do ar em altas temperaturas (Sommersacher et al., 2012).

Sommersacher et al. (2012) estudaram biomassas como madeiras, resíduos agrícolas e industriais e encontraram níveis de N entre 0,06 a 10% em base seca e observou-se experimentalmente que com o aumento desse, aumenta-se também a emissão de NO_x . Com isso, propuseram uma classificação para combustível de biomassa em baixo N < 0,4%, combustíveis de médio N de 0,4 a 1% e combustíveis de N elevado entre 1 a 10%.

2.8.6 Análise por Difração de Raios X

É muito importante conhecer a estrutura cristalina e a microestrutura de um material para poder entender suas propriedades. Uma das técnicas de análise estrutural e microestrutural mais empregadas para identificar os diferentes materiais é a difração de raios X, com esta pode-se conhecer a forma em que um composto está presente na amostra. Como exemplo, é possível distinguir se o SiO_2 está na forma amorfa (vidro) ou cristalina sendo como quartzo, tridimita ou crisobalita. Entretanto, esta técnica apresenta algumas limitações, como identificar o material amorfo presente na amostra, bem como, a sensibilidade limitada que permite apenas a identificação de fases presentes acima de cerca de 2 a 3% em massa (Salgueiro, 2014).

Estudos por difração de raios-X foram conduzidos para cinzas obtidas a 550°C de pellets de palha de trigo e de madeira e como resultados encontraram como principais compostos KCl , SiO_2 , CaSO_4 , CaCO_3 , K_2SO_4 , KOH , KSiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e Fe_2O_3 , sendo majoritário no pellet de palha o KCl e no pellet de madeira o CaCO_3 (Teixeira et al., 2014).

Jacome (2018) estudou biomassas da cana-de-açúcar, o bagaço e a palha, e preparou cinzas em diferentes temperaturas, 450 , 600 , 750 e 900°C , para avaliação da composição e as possíveis modificações nessas composições provocadas pelo aumento da temperatura. Para as cinzas do bagaço da cana, observou o quartzo como principal componente e esse presente em todas as temperaturas de preparo, sendo que outras fases se tornam evidentes com o aumento da temperatura, como a crisobalita a partir de 750°C e kalsilita, um aluminossilicato de K ou Na, em 900°C . Já para as cinzas da palha da cana os compostos presentes foram quartzo também

como majoritário, seguido de silvita (KCl), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), arcanita (K_2SO_4) e hematita (Fe_2O_3); com o aumento da temperatura outras fases foram observadas, sendo a kalsilita a partir de 750°C e wollastonita (CaSiO_2) e a kaliofilita, que é um feldspatóide, a partir de 950°C .

2.8.7 Análises Térmicas

As análises térmicas permitem que uma ou mais propriedades físicas da substância ou de produto de reação sejam medidas como função da temperatura, ou do tempo, enquanto é submetida à temperatura controlada.

Quando um material é sujeito a alguma alteração de temperatura através das análises térmicas é possível quantificar variáveis de estado como temperatura, massa, volume, as quais são necessárias para determinar propriedades do material ou do processo, sendo essas entalpia de transição, capacidade calorífica, expansividade térmica, ou mudanças nas propriedades do material, sendo variações na estrutura e composição química como a fusão, amolecimento, derretimento, oxidação, cristalização, decomposição, transição, expansão e sinterização (Jacome, 2014).

Análises térmicas diferenciais (TGA ou DSC) são muito aplicados para detectar eventos e reações endotérmicas ou exotérmicas (Gaur e Reed, 1995), sendo muito empregadas para determinação da estabilidade térmica de biomassas.

Análise termogravimétrica foi empregada para avaliar o efeito de aditividade em amostras multicomponentes, sendo estudada uma amostra de *populus deltoide* natural e uma mistura sintética dos componentes presentes nessa planta e nas proporções mais próximas a que se apresenta na natureza. Para o preparo da mistura, 46,5% de celulose, 23,5% de lignina e 30% de xilana foram misturadas mecanicamente e os termogramas obtidos, tanto da mistura como da planta, foram comparados e obtido resultado similar em ambas, como mostrado na Figura 2.22, sugerindo que, ao menos nesse caso estudado, há pouca ou nenhuma interação entre os componentes de forma que possa afetar suas temperaturas de volatilização (Gaur e Reed, 1995).

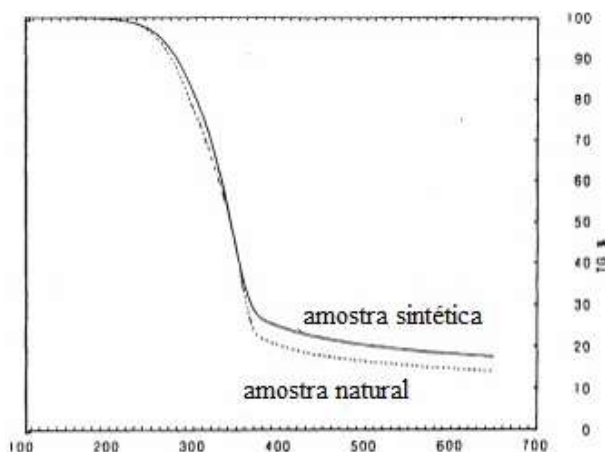


Figura 2.22 Aditividade em componentes de biomassa por TGA.

2.8.8 Picnometria a gás hélio

O picnômetro a gás determina a densidade real e o volume verdadeiro ou absoluto de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Comumente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho de suas moléculas, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor (Webb e Orr, 1997).

A principal vantagem deste método reside na sua capacidade para medir apenas o volume absoluto, ou seja, desconta-se do volume total todos os poros (a menos que estes sejam fechados ou inacessíveis ao gás). Na Figura 2.23 pode-se observar os diferentes tipos de volumes e de poros.

É importante salientar que o volume absoluto ou verdadeiro refere-se ao volume do esqueleto da partícula e difere do volume da partícula, como ilustrado na Figura 2.23, implicando também que a densidade medida por picnometria a gás hélio não representa a densidade da partícula, pois a densidade da partícula inclui o volume de poros.

A densidade da partícula é um parâmetro de importante conhecimento para os processos de conversão térmica de combustíveis sólidos, pois combustíveis com maior densidade de partícula apresentam maior tempo de queima (Teixeira et al., 2017).

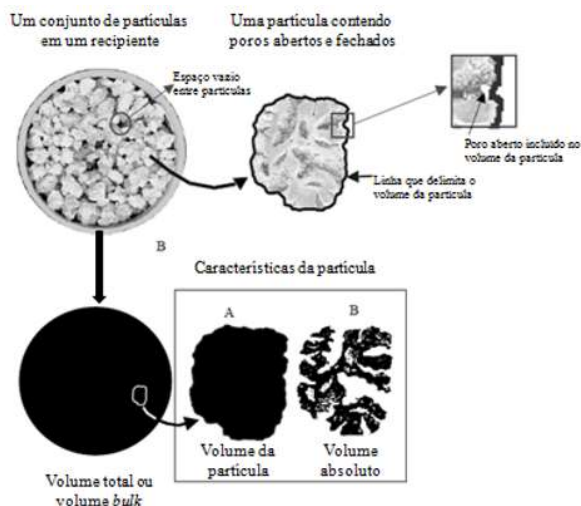


Figura 2.23 Ilustração de diferentes tipos de volume e de poros.
(Adaptado de Webb e Orr, 1997).

2.8.9 Área superficial específica e tamanho específico de poros por adsorção física de N_2

A adsorção em sólidos é um fenômeno muito importante em química. Quando um sólido é exposto a uma determinada pressão de gás, geralmente essa pressão diminui, indicando que parte das moléculas do gás foram adsorvidas na superfície do sólido. Experimentalmente, as medidas são feitas em termos de quantidade de substâncias adsorvidas por massa de sólido.

Adsorção física corresponde à adsorção de um gás (adsorvato/adsorbato) em superfícies sólidas (adsorvente) que se dá por interações fracas do tipo van der Waals. A adsorção física de um gás na superfície de um sólido é facilmente removida, ou aumentando T ou baixando P, e não é uma adsorção específica, portanto o gás adsorve em toda a parte da superfície e dos poros, o que a torna muito importante na caracterização estrutural de sólidos, permitindo o cálculo da área total do material estudado, bem como o volume e tamanho médio de poros (Webb e Orr, 1997).

Portanto, pode-se medir a superfície específica total, que representa a área interna e externa, como ilustrada na Figura 2.24, por adsorção de gás. A superfície específica pode ser determinada por meio de isotermas de adsorção/dessorção de um gás puro a baixas temperaturas, geralmente é utilizado N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (Greeg e Sing, 1982).

A porosidade das partículas que constituem os sólidos influencia o tamanho da área superficial específica. A área superficial interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e com abertura para o exterior. Já a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos e aumenta

quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (Howard e Midgley, 1981). Assim, estudos relacionados à área superficial específica de sólidos necessitam também de uma avaliação da porosidade dos sólidos.



Figura 2.24 Área superficial específica total delimitada em vermelho no desenho (Greeg e Sing, 1982).

2.8.10 Testes de fusibilidade de cinzas

A ocorrência dos problemas relacionados ao teor e a composição de cinzas, descritos na seção 2.6.1, levou à necessidade de estudar o comportamento de fusão das cinzas, seja por experimentação, correlação empírica ou modelagem matemática, de diferentes combustíveis sólidos, para prever, antecipar e/ou evitar a ocorrência desses.

Existem diferentes métodos de previsão do comportamento de fusão de cinzas, sendo os mais importantes os testes de fusibilidade de cinzas, os índices com base na composição da biomassa ou de suas cinzas, limites de concentração empíricos e modelagem termodinâmica da combustão (seção 2.7).

O teste de fusibilidade de cinzas consiste na avaliação da tendência para a fusão das cinzas durante a combustão. Baixas temperaturas de fusão podem ser responsáveis pela formação de depósitos e incrustações graves que podem diminuir a vida útil do sistema de combustão (ASTM 1857, 2016).

O teste de fusibilidade de cinzas é uma das análises mais utilizadas para descrever o comportamento de fusão de bicomcombustíveis, constando da Lista Europeia de padrões para bicomcombustíveis sólidos (CEN, 2000), bem como, é um dos parâmetros obrigatórios de análise

em um dos mais reconhecidos selos de certificação de qualidade de bicompostíveis, o ENplus (Duca et al., 2014).

Estes são testes internacionalmente normatizados e são aplicados para prever o comportamento de fusão das cinzas quando submetidas ao aquecimento sob condições controladas em equipamentos que permitem aquecimentos a altas temperaturas (próximas a 1600°C) e a observação, através de imagens, da mudança na conformação das cinzas. Para isso, as cinzas são primeiramente moldadas em formas normatizadas, sendo mais comuns as formas de pirâmide ou cone, dependendo da norma aplicada (ASTM 1857, 2016).

Tendo como objetivo obter as diferentes etapas da fusão por meio da observação da temperatura e da deformação visual da forma inicial, pode se obter consecutivamente a temperatura inicial de deformação (DT), temperatura de amolecimento (ST), temperatura hemisférica (HT) e temperatura de fluido (FT). Com base nesses dados pode se prever parcialmente os riscos de formação *slagging* ou *fouling* em função das temperaturas características de fusão das cinzas (Hansen et al., 1999).

Um esquema de como é realizada a visualização para a caracterização das temperaturas características envolvidas nas etapas de fusão das cinzas geradas na queima é apresentado na Figura 2.25 (ASTM 1857, 2016).

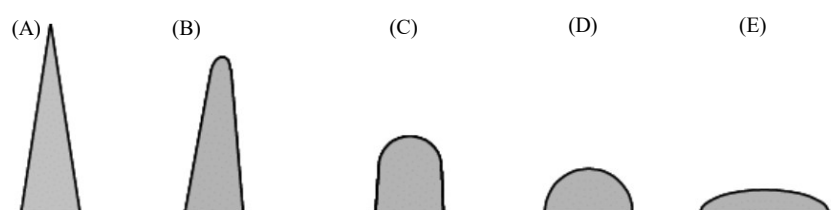


Figura 2.25 Esquema de cones de cinzas para estudo das temperaturas características de fusão (A) Cone de cinza antes da queima, (B) DT, (C) ST, (D) HT e (E) FT (ASTM 1857, 2016).

As diferentes temperaturas de fusão podem ser obtidas conforme descrito a seguir:

Temperatura de deformação (DT): temperatura na qual ocorre uma pequena deformação na ponta do cone, correspondendo a uma altura do cone de aproximadamente 90% da altura original do cone.

Temperatura de amolecimento (ST): temperatura na qual uma forma arredondada no topo do cone é detectada, considerando o ponto em que a altura do cone é igual à largura da base do cone.

Temperatura hemisférica (HT): temperatura na qual o cone é deformado para um formato hemisférico, correspondendo a uma altura do cone igual à metade da largura da base do cone.

Temperatura do fluido (FT): temperatura na qual a massa fundida do cone é espalhada sobre uma camada plana, correspondendo a uma altura de aproximadamente 10% da altura original do cone.

Neste método, a cinza utilizada para o teste é um material homogêneo, preparado a partir do combustível e a análise é realizada a uma taxa de aquecimento controlada e em uma atmosfera controlada. Levando-se em conta que, em condições de grande escala, os complexos processos de combustão envolvem misturas heterogêneas de partículas, taxas variáveis de aquecimento e composições distintas de gás, então, as temperaturas características determinadas neste teste podem ser usadas para comparação da tendência das cinzas de diferentes tipos e qualidades de biocombustíveis sólidos para formar depósitos fundidos ou causar aglomeração de leito durante o aquecimento (Hansen et al., 1999).

Na Tabela 2.8 são apresentados resultados reportados na literatura que envolveram análise do comportamento de fusão em diferentes biomassas.

Um estudo conduzido com biomassa utilizada para geração de eletricidade em Leeds na Inglaterra, avaliou o comportamento de fusão do pinus, da casca de amendoim, da semente de girassol e do miscanthus por Analisador de fusibilidade, TGA e FactSage e os resultados indicaram a maior DT para madeira e a menor para o miscanthus, não sendo possível observar concordância entre os resultados de AF e de TGA/DSC. Os resultados da modelagem de equilíbrio termodinâmico mostraram que todas as espécies apresentaram uma fração líquida a 700°C, embora em diferentes proporções, sendo que para a madeira e para a semente de girassol essa fração foi menor do que 4%, enquanto que para o miscanthus foi de 11% e para a casca de amendoim 20%. Além disso, observou-se que os compostos de K estão presentes na fase sólida até aproximadamente 1100°C, enquanto que os compostos de Mg e Ca, na forma de fosfatos e silicatos, se mantêm na fase sólida até temperaturas acima de 1300°C. A espécie que apresentou maior quantidade de silicatos de alumínio e potássio foi o miscanthus, fato que foi associado à sua menor DT (Rizvi et al., 2015).

Tabela 2.8 Resultados de temperaturas de fusibilidade de cinzas de biomassas diversas.

Amostras	DT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)	A % _{db}	Referência
Pinus	1190	1200	1220	1280	3,1	Fernandez Lorente e Carrasco Garcia, 2005
Eucalipto	1160	1170	1190	1230	4,3	
Caroço de azeitona	1030	-	1090	1160	3,4	
Cardo	640	660	1150	1150	14,1	
Palha de trigo	850	1040	1120	1320	5,9	
Palha de arroz	860	980	1100	1220	13,1	
Pellet de palha de trigo	819	1014	1167	1238	5,8	Teixeira et al., 2014
Pellet de madeira	1238	1265	1283	1291	0,4	
Pinus	1095	-	1210	1235	-	Rizvi et al., 2015
Casca de amendoim	1080	-	1250	1265	-	
Semente de girassol	1225	-	1515	1560	-	
Miscanthus	835	-	1020	1040	-	
Pellet de palha de trigo	770	-	1050	1250	7,3	Zeng et al., 2018
Pellet de miscanthus	930	-	1210	1310	5,9	
Pellet de pinus	-	-	1470	1490	0,3	
Pellet de pinus/palha de trigo 1:1	770	-	1040	1070	4,1	
Pellet de pinus/miscanthus 1:1	830	-	1060	1230	2,1	
Pellet de bagaço de cana-de-açúcar	1255	-	-	-	2,0	Garcia et al., 2018
Pellet Pinus	1306	-	-	-	0,6	
Pellet Ipê	1290	-	-	-	0,8	
Bambu	862	1182	1242	1256	0,7	Zhu et al., 2018
Populus	1088	1184	1194	1206	1,3	
Palha de trigo	770	1170	1272	1314	9,6	
Palha da cana-de-açúcar	1171	1269	1271	1287	-	Jacome, 2018

A detalhada caracterização química, física e térmica de biocombustíveis mostrou, em todos os estudos aqui referenciados, possibilidades para compreensão dos comportamentos de queima de biomassas, considerando tanto sua fração orgânica como a inorgânica. O conhecimento dessas propriedades traz importante contribuição para o mercado energético, tornando o trabalho analítico de suma importância.

Assim, aponta-se o estudo de fusibilidade das cinzas, objeto do presente trabalho, como sendo de fundamental importância para o entendimento e aprimoramento dos processos de combustão de biomassas oriundas do processamento de cana de açúcar, particularmente na forma de pellets, dada as exigências do mercado internacional quanto a essas características.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O detalhamento dos procedimentos realizados para obtenção dos parâmetros estudados para caracterização das biomassas são apresentados neste capítulo, bem como a etapa anterior à caracterização, ou seja, o preparo das amostras, o qual deve seguir critérios rigorosos e específicos para cada tipo de análise e que garantam manter a representatividade das porções testes frente ao todo.

3.1 Materiais

As biomassas utilizadas, bagaço de cana-de-açúcar (B) e de palha de cana-de-açúcar (P), foram cedidas pela Usina de Açúcar e Álcool Diamante, localizada no distrito de Potunduva em Jaú, bem como os pellets de bagaço (PB) e os pellets de palha (PP) produzidos em sua planta de produção de pellets. Para as amostras de bagaço e pellet de bagaço foram realizadas duas coletas em anos diferentes, 2015 e 2016, enquanto que para a palha e o pellet de palha apenas uma coleta em 2015.

Durante as duas coletas, 2015 e 2016, as biomassas foram amostradas na planta de pellet, tendo como objetivo avaliar a matéria-prima e o pellet na sequência produtiva. Sendo assim, as biomassas foram coletadas no processo da produção de seus pellets, logo após o peneiramento grosseiro e a secagem. O bagaço 2015 foi coletado em etapa ainda posterior, após segundo peneiramento, informação importante a ser considerada, pois esse teve mais impurezas removidas. A coleta de 2015 foi realizada no mês de setembro (safra 2015/2016) e a de 2016 no mês novembro (safra 2016/2017).

Os aditivos empregados no intuito de mitigar problemas operacionais foram aluminossilicatos e óxidos.

3.1.1 Homogeneização e quarteamento - preparo das amostras para análises

As amostras foram previamente preparadas utilizando as instruções da norma EN14780 (BSI, 2017), que objetiva garantir a representatividade das porções testes, reduzindo as quantidades de quilogramas para gramas e os tamanhos de centímetros para poucos milímetros.

As quantidades coletadas foram de aproximadamente 4 kg para os pellets e de 3 kg para o bagaço e para a palha com umidade de equilíbrio.

Das quantidades amostradas inicialmente na planta, todas as amostras passaram, uma a uma, por uma etapa inicial de homogeneização e quarteamento empregando-se um

amostrador tipo Riffle da Fritsch (Alemanha) até obtenção de porções da ordem de 190 a 250 g, conforme esquema mostrado na Figura 3.1. Após essa etapa, as amostras foram moídas em moinho de facas tipo Willey, da Marconi (Brasil) e para atender aos requisitos de tamanho foi adaptada, na saída do moinho, uma peneira de 20 mesh, correspondente a 0,85 mm de abertura.

Após a moagem, as amostras foram mais uma vez homogeneizadas/quarteadas utilizando-se um amostrador tipo Laborette, modelo 27 da Fritsch (Alemanha), a fim de se obter menores porções, da ordem de 20 a 30 g.

Importante salientar que as moagens se deram por períodos de 5 minutos com intervalos de, no mínimo, 30 minutos, para evitar aquecimento das partes metálicas do moinho, evitando assim causar qualquer mudança nas propriedades das amostras.

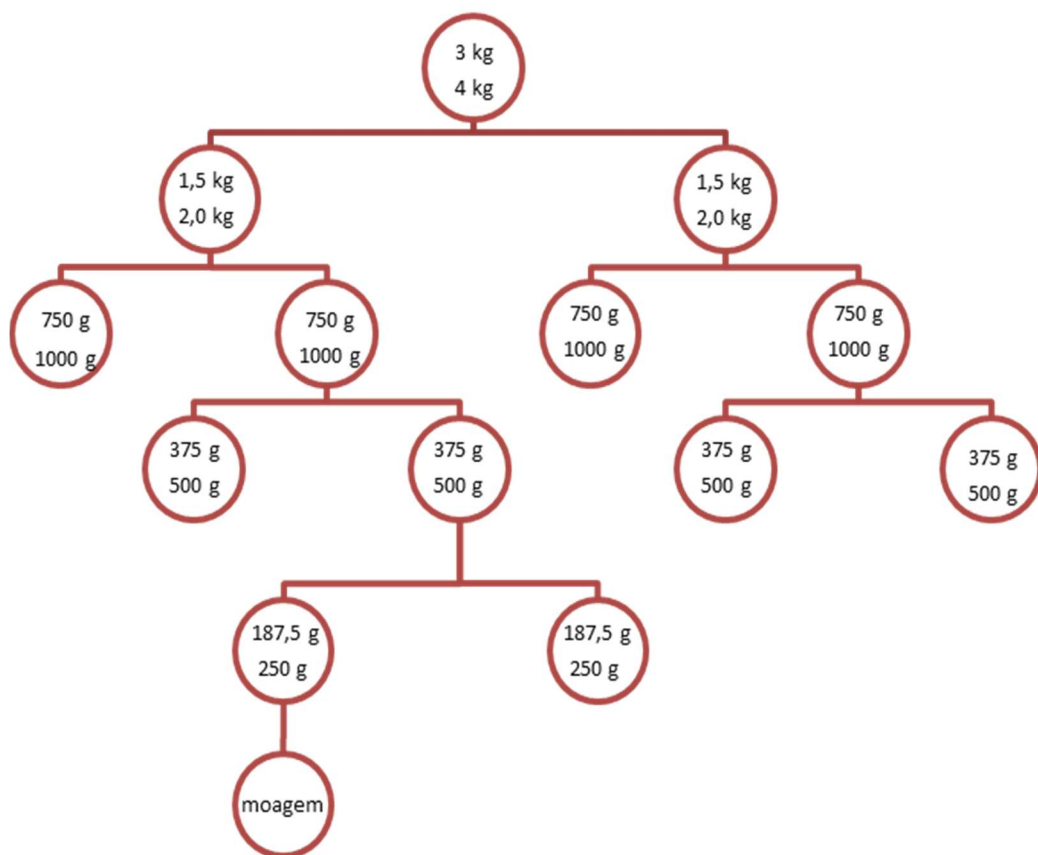


Figura 3.1 Esquema da primeira etapa de homogeneização/quarteamento empregando-se o homogeneizador tipo Riffle da Fritsch.

3.1.2 Preparo das misturas

Ao bagaço 2016 e à palha 2015 foram adicionados aditivos em proporções de até 1% (m:m), respeitando-se a exigência internacional, e também uma modificação por extração em água quente a fim de se extrair os compostos solúveis e observar como esta modificação influencia a fusibilidade. Lembrando que no processo da extração do caldo o bagaço é lavado, recebendo aqui uma segunda "lavagem". Além disso, foram realizadas misturas do bagaço com a palha e todos os preparos estão resumidos na Tabela 3.1.

Os minerais escolhidos foram baseados em custo e composição, sendo que materiais com maiores valores de mercado, como MgO, não foram utilizados. Foram escolhidos o Veegun (silicato de alumínio e magnésio) com intuito de aumentar o teor de Mg, Al e Si. Também foi utilizado o CaO para observar o efeito de seu aumento no comportamento de fusão, visto que este componente é o mais abundante na madeira, e essa apresenta bom comportamento de fusão. O Al₂O₃ e caulim (silicato de alumínio) também foram utilizados com intuito de avaliar a influência do aumento de alumínio em diferentes proporções.

3.1.3 Preparo das cinzas das amostras

Todas as cinzas utilizadas neste trabalho foram preparadas segundo norma ASTM 1755 (ASTM, 2007). As biomassas e seus pellets, bem como, as biomassas em misturas com aditivos, foram submetidas ao aquecimento até 575°C em mufla (Fornitec, Brasil) para produção das cinzas. O programa de aquecimento empregado foi de 25 até 250°C com uma taxa de 10°C/min, a temperatura de 250°C foi mantida durante 30 minutos e posteriormente aumentada numa taxa de 10°C/min até 575°C, a qual foi mantida por 3 h.

Após término do programa e resfriamento da mufla, as amostras foram visualmente inspecionadas para avaliação da completa formação de cinzas, ou seja, verificou-se a presença de pontos de fuligem e, na ausência destes, o processo foi encerrado e as cinzas reservadas em dessecador com sílica gel.

Tabela 3.1 Codificação das amostras utilizadas neste trabalho.

Código	Descrição	Código	Descrição
Biomassa		Pellets	
B15	100% bagaço 2015	PB15	100% pellet de bagaço 2015
B16	100% bagaço 2016	PB16	100% pellet de bagaço 2016
P15	100% palha 2015	PP15	100% pellet de palha 2015
Cinzas das biomassas, de seus pellets, de misturas de biomassas e misturas de biomassa e aditivos			
CB15	100% bagaço 2015	CB16 1Veegun	99% bagaço 2016 +1% Veegun
CB16	100% bagaço 2016	CB16 1 Caulim	99% bagaço 2016 + 1% Caulim
CB16HW	100% bagaço 2016 lavado com água quente	CB16 1 CaO	99% bagaço 2016 + 1% CaO
CPB15	100% pellet bagaço 2015	CB16 0,5 Al ₂ O ₃	99,5% bagaço 2016 + 0,5% Al ₂ O ₃
CPB16	100% pellet bagaço 2016	CB16 1 Al ₂ O ₃	99% bagaço 2016 + 1% Al ₂ O ₃
CP15	100% palha 2015	CP15 0,5 Caulim	99,5% palha 2015 + 0,5% Caulim
CPP15	100% pellet palha 2015	CP15 1 Caulim	99% palha 2015+ 1% Caulim
C(P15:B15)	50% palha 2015 e 50% bagaço 2015	CP15 1 Veegun	99% palha 2015 + 1% Veegun
C(P15:B16)	50% palha 2015 e 50% bagaço 2016	CP15 1 Al ₂ O ₃	99% palha 2015 + 1% Al ₂ O ₃
CP15HW	100% palha 2015 lavada com água quente	CP15 1 CaO	99% palha 2015 + 1% CaO

3.2 Métodos

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão localizados no Laboratório de Caracterização de Biomassa e de Recursos Analíticos e Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, à exceção dos equipamentos Determinador de Fusibilidade de Cinzas (AF 700 da Leco), Bomba Calorimétrica (6300 Parr) e Analisador Termogravimétrico (Q500 da TA), localizados no Biolab do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluido da Universidade Carlos III de Madri, Espanha. O trabalho de simulação termodinâmica com emprego do software FactSage foi realizado pela GTT Technologies da Alemanha.

O parâmetro fundamental deste estudo, que envolve o entendimento do comportamento de fusão das cinzas, foi avaliado experimentalmente em forno AF 700 Leco e também simulado termodinamicamente usando-se o software FactSage.

Na Tabela 3.2 é apresentado um resumo de todos os testes realizados e das amostras analisadas em cada um deles. Alguns testes foram realizados para bagaço 2016 e para a palha 2015 e seus pellets e não para o bagaço 2015 nem para seu pellet, pois esses escolhidos representam as biomassas integrais, visto que o bagaço 2015, devido à particularidade da coleta realizada, teve parte de suas impurezas removidas.

Tabela 3.2 Análises realizadas para a caracterização das biomassas e de suas cinzas.

Análise	Equipamento/Método	Amostra
Análise morfológica	MEV	B15, PB15, B16, PB16, P15, PP15 CB15, CPB15, CB16, CPB16, CP15, CPP15
	MO	CB15, CB16 e CP15
Composição Estrutural	NREL	B16, PB16, P15, PP15
Análise Elementar	CHNS	B15, PB15, B16, PB16, P15, PP15
Análise Elementar	EDS	Todas
Análise imediata	TGA Navas	B15, PB15, B16, PB16, P15, PP15
Poder Calorífico Superior	Bomba calorimétrica	B16, PB16, P15, PP15
Área superficial	ASAP	B16, PB16, P15 e PP15
Densidade absoluta	Picnômetro a He	B15, PB15, B16, PB16, P15 e PP15
Análise composicional	DRX	B15, PB15, B16, PB16, P15, PP15 CB15, CB16 e CP15
Análises térmicas	TGA/DSC	B15, PB15, B16, PB16, P15, PP15 CB15 e CP15
Termogravimetria para parâmetros cinéticos	TGA	B16, PB16, P15 e PP15
Testes de fusibilidade	AF 700	Todas as cinzas

3.2.1 Análise morfológica e microanálise elementar

A análise morfológica das biomassas e suas cinzas foram conduzidas empregando-se as microscopias óptica e eletrônica de varredura, sendo utilizados os equipamentos Microscópio Óptico (MO) modelo DMLM da Leica (Inglaterra) e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo 440i da Leo (Inglaterra), com o qual, além da análise morfológica, é possível realizar análise elementar semiquantitativa pelo seu acoplamento a um detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), modelo 6070 da Oxford (Inglaterra).

É importante ressaltar que a técnica analítica de EDS tem menor exatidão e apresenta maior desvio nos resultados para compostos leves como B, C, N e O. Além disso, seu limite de detecção é de aproximadamente 0,1% (mássica), ou seja, não tem sensibilidade para análise de traços.

Análises por microscopia óptica

As amostras foram espalhadas em lâminas de vidro e levadas ao equipamento. Utilizou-se o modo de luz incidente e campo escuro para as imagens e os aumentos empregados foram de 200x.

Análises por microscopia eletrônica de varredura e de microanálise elementar

Amostras livres de umidade das biomassas e das cinzas foram pulverizadas sobre fita adesiva dupla face de Carbono fixadas nos porta-amostras de alumínio. As biomassas receberam um recobrimento com fina camada de ouro ($\sim 10\text{\AA}$), empregando-se o metalizador modelo K450 da Elmitech (França) para possibilitar suas análises devido sua característica não condutora de elétrons. Para as cinzas o recobrimento não foi necessário.

Para obtenção das imagens foram empregadas condições de 20kV e 100pA. Para as microanálises foram empregadas condições de 20kV e 600pA para as biomassas e para as cinzas.

As microanálises foram conduzidas em pelo menos 5 até 10 campos de observação com aumento entre 500x a 1000x, tendo-se sempre um sinal acima de 1.000 contagens por segundo para a obtenção dos espectros e semiquantificação dos elementos identificados.

3.2.2 Análise da composição química estrutural

A análise da composição química estrutural foi realizada seguindo os métodos do Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos EUA (NREL), sendo NREL/TP-510-42618 (Sluiter et al., 2012) para determinação da composição química da biomassa e NREL/TP-510-42619 (Sluiter et al., 2008) para determinação de extrativos em biomassa, possibilitando-se conhecer os teores de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas.

Na Figura 3.2 é apresentada esquematicamente a composição estrutural da biomassa, bem como os produtos e subprodutos da hidrólise dos carboidratos.

Previamente, as amostras foram pré-tratadas para remoção dos extrativos empregando-se extração em Soxhlet, primeiramente com solvente orgânico (ciclohexano/etanol 1:1), seguida de extração com água.

O procedimento de extração foi realizado baseado no método NREL/TP-510-42619 para determinação de extrativos em biomassa (Sluiter et al., 2008). O processo inicia-se pela extração orgânica, essa etapa leva cerca de 8 a 24 h e só se encerra com a ausência de coloração no extrato e avaliação do mesmo por espectroscopia no UV-Vis para assegurar o término da

extração; após os ciclos para os extrativos orgânicos, inicia-se os ciclos de extração com água, esta etapa leva cerca de 30 h.

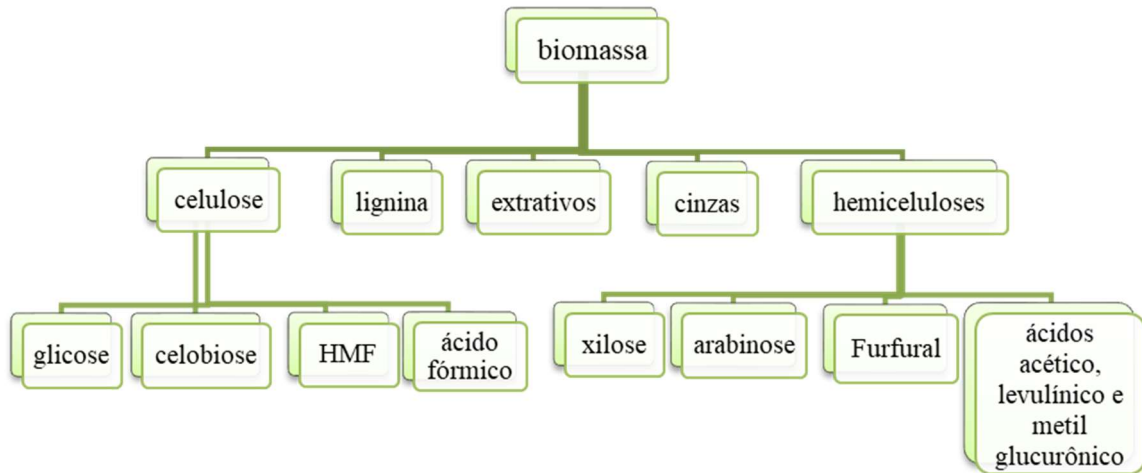


Figura 3.2 Esquema da composição química estrutural da biomassa e os produtos e subprodutos da hidrólise dos carboidratos.

As amostras foram preparadas em cartuchos feitos de papel de filtro qualitativo. Os cartuchos preparados foram secos em estufa à 105°C por 12 h e tiveram suas massas registradas (m_{cs}), cada cartucho recebeu cerca de 4 g de amostra livre de umidade (m_{as}) e o conjunto, cartucho mais amostra, foi novamente pesado e sua massa registrada (m_{cae}). Após término das etapas de extração o cartucho foi removido, seco em estufa à 105°C por pelo menos 12 h, retirado e mantido em dessecador até temperatura atingir a ambiente e sua massa registrada (m_{ase}). O cálculo do teor de extrativos é dado pela Equação 3.1

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{m_{cae} + m_{ase}}{m_{as}} \times 100 \quad (3.1)$$

Uma vez o processo de extração terminado e estando as biomassas livres de extrativos e completamente secas, foram pesados em tubos de ensaios cerca de 0,3 g destas amostras, adicionados 3 mL de ácido sulfúrico a 72% (m/m) e estas foram então submetidas a hidrólise ácida a temperatura controlada de 30°C em banho por 1 h.

Após os 60 minutos, os tubos com as amostras foram removidos do banho, as amostras foram transferidas, com auxílio de água destilada, para tubos de alta pressão, a esses tubos foram adicionados 84,3 mL de água deionizada para a solução ácida atingir concentração de 4% (m/m) e os tubos foram levados para a autoclave, modelo CS da Primatec (Brasil), para a hidrólise do material por 1 h a 121°C.

Ao término da hidrólise, as amostras foram resfriadas naturalmente e filtradas. O filtrado é o produto hidrolisado contendo os açúcares, lignina solúvel e demais subprodutos, o resíduo sólido remanescente da filtração compreende a fração insolúvel em meio ácido da lignina e material inorgânico.

A partir do filtrado é possível obter os teores de celulose, hemiceluloses, por HPLC, e lignina por UV-Vis a λ 280 nm. Com o resíduo sólido remanescente da filtração do hidrolisado, é possível analisar por gravimetria a lignina em sua forma insolúvel e com isso obter seu teor.

O Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC), modelo Dionex Ultimate 300 da Thermo Scientific (EUA) foi empregado para as análises cromatográficas e o método de análise utilizou a coluna Aminex HPX 87-H dimensões de 7,8x300 mm, fase móvel H₂SO₄ a 5 mM sem gradiente e índice de refração (RI) com polaridade positiva como detector, sendo uma adaptação do método proposto em NREL/TP-510-42618 (Sluiter et al., 2012) e com esse foi possível analisar os açúcares, ácidos orgânicos, HMF e furfural numa corrida única, com tempo total de 50 minutos.

Uma alíquota de 20 mL do hidrolisado foi transferida para um béquer de 50 mL e a essa foi adicionado carbonato de cálcio para neutralização, após as amostras foram filtradas em filtro 0,2 μ m e colocadas em vials para serem injetadas e analisadas por HPLC.

Exemplos de cromatogramas obtidos para as amostras de bagaço 2016 e de palha 2015, bem como as curvas analíticas empregadas, são apresentados no Apêndice II.

Com os resultados por HPLC, as concentrações de glicose, celobiose, ácido fórmico e hidroximetilfurfural (HMF) são convertidas em celulose e as concentrações de xilose, arabinose, ácido metil glucurônico (AMG), ácido acético (AC) e furfural (F) são convertidas em hemicelulose, empregando-se fatores de conversão mostrados nas Equações 3.2 e 3.3.

$$\% \text{ Celulose} = \frac{0,95 \times M_{\text{Glicose}} + 0,95 \times M_{\text{Celobiose}} + 1,29 \times M_{\text{HMF}} + 3,09 \times M_{\text{Ácido fórmico}}}{M_{\text{Biomassa seca}}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Hemicelulose} = \frac{0,88 \times M_{\text{Xilose}} + 0,88 \times M_{\text{Arabinose}} + 0,72 \times M_{\text{AC}} + 1,0 \times M_{\text{AMG}} + 1,37 \times M_{\text{F}}}{M_{\text{Biomassa seca}}} \times 100 \quad (3.3)$$

A lignina na sua forma solúvel em meio ácido foi analisada por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo 1800 da Shimadzu e sua concentração calculada segundo Equação 3.4, a qual leva em conta outros compostos que absorvem no mesmo comprimento de onda e que não fazem parte de compostos da lignina, são eles o HMF e furfural. É possível descontar a influência do HMF e furfural na absorbância obtida, visto que suas concentrações são determinadas por HPLC.

Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, acrescentou-se 50 mL de água destilada e o pH foi ajustado para 12 utilizando-se NaOH 6,5N; após, completou-se o volume do balão para 100 mL com água destilada. Esse preparo foi realizado em triplicata e uma alíquota de cada replicata foi analisada em UV-Vis. Importante salientar que essa análise deve ser realizada logo após a hidrólise e filtração para evitar degradação da lignina e conseqüentemente obtenção de resultados distorcidos.

$$C_{ls} = \frac{\{A_{280} \times \text{fator diluição} - [(C_{\text{furfural}} \times \epsilon_{\text{furfural}}) + (C_{\text{HMF}} + \epsilon_{\text{HMF}})]\}}{\epsilon_{\text{lignina}}} \quad (3.4)$$

$$\% L_s = (C_{ls} \times V_{\text{filtrado}}) \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

C_{ls} = concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g/L)

A_{280} = Absorbância da amostra em λ 280 nm

$\epsilon_{\text{lignina}}$ = coeficiente de extinção da lignina (lignina da palha = 19,6 L/gcm⁻¹ e lignina do bagaço = 23,7 L/gcm⁻¹)

ϵ_{HMF} = coeficiente de extinção (114 L/gcm⁻¹)

$\epsilon_{\text{Furfural}}$ = coeficiente de extinção (146,85 L/gcm⁻¹)

C_{HMF} = concentração do HMF obtida por HPLC (g/L)

C_{Furfural} = concentração do furfural obtida por HPLC (g/L)

L_s = teor de lignina solúvel em meio ácido

V_{filtrado} = 0,0843 L

Enquanto que a lignina insolúvel em meio ácido foi obtida a partir do resíduo sólido que permanece no filtro após a filtração do hidrolisado, sendo a parte orgânica presente nesse atribuída à lignina. Assim, o material insolúvel retido no papel de filtro foi lavado com aproximadamente 1,5 L de água destilada para remoção do ácido residual e seco em estufa a 105°C até massa constante (~12h). O teor de lignina insolúvel em meio ácido foi calculado em relação à massa do material lignocelulósico seco descontando-se a massa de cinzas presentes. Para obter o teor de cinzas, o filtro seco foi levado a mufla em cadinho pré-tratado e submetido ao aquecimento até a temperatura de 575°C, usando uma programação de temperatura de ambiente até 250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantido 250°C por 30 minutos, nova rampa em taxa de aquecimento de 20°C/min até 575°C, mantida por 3 horas. O cadinho foi removido e mantido em dessecador e a massa de cinzas foi obtida, com essa pode-se calcular o teor de lignina insolúvel por diferença.

3.2.3 Análise Elementar

A análise elementar fornece os teores de C, H, N e S através da queima de uma porção da amostra em atmosfera oxidante de O₂ (g) de elevada pureza em forno de alta temperatura.

Após a combustão, os gases provenientes desta queima são analisados por Detector de Condutividade Térmica (TCD), o qual registra a diferença de condutividade térmica entre o gás de arraste (He 5.0) e deste gás carregando as moléculas em estudo.

O carbono é detectado na forma de CO₂, hidrogênio na forma de H₂O, enxofre na forma de SO₂ e nitrogênio na forma de N₂, pois os óxidos de nitrogênio gerados na combustão são reduzidos a N₂ após a queima.

O método utilizado foi baseado na norma ASTM D5373 (ASTM, 2016) e empregou-se fluxo 60 mL/min de O₂ 6.0 de pureza, temperatura do tubo de combustão em 1150°C, temperatura do tubo de redução em 850°C, temperatura coluna de dessorção de CO₂ em 240°C, temperatura da coluna de dessorção de H₂O em 150°C e temperatura da coluna de dessorção de SO₂ entre 100°C e 230°C, os gases de combustão são direcionados ao detector TCD por meio do gás de arraste He 5.0.

As análises foram realizadas em triplicatas para as biomassas em estudo e aproximadamente 100 mg de cada amostra foi pesada em folha de estanho, envelopada manualmente e prensada em prensa manual específica do equipamento. Empregou-se o equipamento CHNS, modelo Vario Macro Cube da Elementar (Alemanha) para as análises.

O teor de oxigênio (%O) pode ser calculado por diferença, segundo norma ASTM D3176-15 (ASTM, 2015), sabendo-se os teores em base seca (bs) de C, H, N, S e A, conforme Equação 3.6.

$$\%O = 100 - \%A - \%C - \%H - \%N - \%S \quad (3.6)$$

3.2.4 Análise imediata

Estas análises referem-se à obtenção experimental dos teores de umidade (U), cinzas (A) e voláteis (V) e a partir destes teores calcular, por diferença, o teor de carbono fixo (C_{fixo}).

Teor de umidade (%U)

Empregou-se estufa com circulação e renovação de ar, marca Tecnal, modelo TE-394/2 (Brasil), capaz de manter-se estável na temperatura indicada na norma utilizada, ASTM E1756 (ASTM, 2015), que é de $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Análises em triplicatas foram conduzidas pesando-se, em pesa filtros de vidro de 100 mL e pré-tratados, massas de 0,5 g a 1,0 g de cada biomassa. As pesagens foram realizadas em balança analítica da marca Gehaka, modelo AG200 (Brasil).

O cálculo do teor de umidade é dado pela Equação 3.7, onde mp_{ds} é a massa do conjunto pesa filtro mais amostra depois da secagem, mp_s é a massa do pesa filtro pré-tratado e ma_u é a massa da amostra em base úmida.

$$\% U = 100 - \left(\frac{mp_{ds} - mp_s}{ma_u} \times 100 \right) \quad (3.7)$$

Teor de cinzas (%A)

Empregou-se forno mufla sem atmosfera controlada, marca Fornitec $T_{\text{max}} 1200^{\circ}\text{C}$ (Brasil), capaz de manter-se estável na temperatura indicada na norma ASTM 1755 (ASTM, 2007), que é de $575^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$. Análises em triplicatas foram conduzidas de acordo com a norma ASTM 1755, pesando-se, em cadinhos de porcelana de 50 mL e pré-tratados, massas de aproximadamente 0,5 g a 1 g de cada biomassa. As amostras foram pesadas em balança analítica da marca Gehaka, modelo AG200 (Brasil).

O cálculo do teor de cinzas é dado pela Equação 3.8, onde $m_{ca_{dc}}$ é a massa do conjunto cadinho mais amostra depois da calcinação, mc é a massa do cadinho pré-tratado e ma_s é a massa da amostra em base seca.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_{ca_{dc}} - mc}{ma_s - mc} \times 100 \quad (3.8)$$

Análise imediata por analisador automático

Além de realizar análises de umidade e cinzas por métodos consolidados na literatura, também foram conduzidas análises por método alternativo, seguindo a norma ASTM D7582-15 (ASTM, 2015), sendo empregado um analisador TGA automático, marca Navas, modelo 1000 (EUA), que opera na faixa de temperatura de 50°C a 1000°C.

As análises foram realizadas em triplicata, pesando-se cerca de 1 g de amostra diretamente nos cadinhos de porcelana inseridos no equipamento analítico. Os programas de análise utilizados foram baseados na norma ASTM D7582-15 (ASTM, 2015), que contempla análises de %U, %A, % V e cálculo de % C_{fixo} . Tal equipamento controla automaticamente as temperaturas e os fluxos de gás, que foram programados para cada uma das etapas da análise, sendo que para a determinação de umidade e voláteis foi empregada atmosfera inerte de N_2 (g) e para determinação das cinzas foi empregada atmosfera oxidante de ar sintético. As temperaturas empregadas para a análise de umidade (U) foi de 105°C, para voláteis de 950°C e para cinzas de 575°C. O C_{fixo} foi calculado seguindo a Equação 3.9, utilizando-se os teores de cinzas (A) e voláteis (V) em base seca (bs).

$$C_{fixo} = 100 - (\%A_{bs} + \%V_{bs}) \quad (3.9)$$

3.2.5 Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)

O poder calorífico superior foi medido em um calorímetro isoperibólico automático, modelo 6300 da Parr Instrument (EUA). O método empregado na análise foi baseado na norma ASTM D5865-19 (ASTM, 2019), sendo que cerca de 0,5 g a 1 g de cada amostra, livre de umidade, foi pesada em cadinho metálico, esse foi montado dentro da cubeta de amostra, a qual é circundada por uma camisa de água mantida a T constante (~22°C). A

amostra foi então submetida à queima em atmosfera de oxigênio puro e o calor liberado durante a combustão levou ao aquecimento da água da camisa, sendo que a diferença de temperaturas inicial e final foi medida, com isso pôde-se obter o calor liberado pela amostra durante a combustão completa.

Conhecido o poder calorífico superior é possível calcular o poder calorífico inferior descontando-se a energia latente de condensação da água, como pode ser visto a Equação 3.10. Onde H_{fg} é a entalpia de condensação da água a 25°C e 1 atmosfera (2440 kJ/kg) e m_{H_2O} é a quantidade de vapor d'água formado nos produtos por unidade de combustível (kg/kg).

$$PCI = PCS - m_{H_2O} \times H_{fg} \quad (3.10)$$

Sendo considerada a amostra livre de umidade a equação 3.10 pode ser escrita como:

$$PCI_{bs} = PCS - 9 \times H \times H_{fg} \quad (3.11)$$

Onde, na Equação 3.11, o H é o teor de hidrogênio em base seca obtido por CHNS e, considerando que 1 mol de H nos reagentes produz 0,5 mols de água nos produtos, a quantidade de vapor d'água produzido por quilograma de H nos reagentes é equivalente a 9 (kg/kg).

3.2.6 Área superficial específica, volume específico de poros e tamanho de poros

Para obtenção da área superficial específica, volume específico de poros e tamanho médio de poros das biomassas foi empregado analisador de área superficial e de poros por adsorção física de N_2 (g), ASAP 2010 da Micromeritics (EUA). Cerca de 1 g de amostra livre de umidade foi pesada em tubo de quartzo e levada para pré-tratamento sob vácuo e a temperatura de 105°C por ao menos 12 h, após este tempo, a amostra foi resfriada naturalmente até temperatura ambiente e analisada em banho de N_2 líquido, sendo sua isoterma de adsorção/dessorção obtida por meio de dosagem de N_2 (g) a diferentes pressões parciais em intervalo de 0,01 a 0,995, totalizando 65 pontos de adsorção/dessorção com tempo de equilíbrio de 100 s entre os pontos.

3.2.7 Densidade absoluta

Para a determinação da densidade absoluta ou real das amostras de biomassa foi utilizado um picnômetro de hélio, modelo Accupyc 1330 da Micromeritics (EUA), o qual mede o volume total do esqueleto sólido, sem considerar o volume de poros. As amostras livres de umidade foram pesadas em recipientes de alumínio, de volume aproximado de 12 cm³, e levadas ao equipamento para análise a temperatura ambiente.

As condições de análises empregadas foram 20 purgas para remoção de qualquer resquício de impureza e/ou umidade, taxa de equilíbrio de 0,001 psig/min, pressão de He de 19,5 psig e foram realizadas 10 leituras para cálculo do valor médio da densidade absoluta e volume absoluto para cada amostra.

3.2.8 Análise por Difração de Raios X

O equipamento empregado para as análises das biomassas e de suas cinzas foi o Difratorômetro de raios-X, modelo X'Pert da Philips (Holanda). A identificação das fases cristalinas foi realizada através de uma análise comparativa com a informação da pesquisa em banco de dados X'Pert *HighScore*, do mesmo equipamento.

As amostras secas foram acondicionadas em porta-amostras específicos do equipamento e analisadas em condições ambiente na faixa de 2θ variando de 5 a 90°, ao passo de 0,02° e tempo por passo de 1 s, levando assim à velocidade de 1,2 °/min. A fonte de radiação empregada foi de cobre ($K\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), tensão e corrente de operação ajustadas para 40 kV e 40 mA, respectivamente.

3.2.9 Análises térmicas

As análises térmicas incluíram a termogravimetria e a calorimetria diferencial de varredura. Foram realizadas empregando-se o analisador termogravimétrico de análise simultânea, modelo TGA/DSC1 da Mettler Toledo (Suíça).

As análises foram realizadas para as biomassas, bem como, para suas cinzas, sendo utilizadas massas de cerca de 10 mg de cada amostra, inseridas em cadinhos de alumina de 90 μL , os quais foram submetidos ao aquecimento de temperatura ambiente até 1100°C a uma taxa de 10°C/min em ambiente oxidante sob vazão de ar sintético de 100 mL/min.

3.2.10 Análise termogravimétrica para estudo de parâmetros cinéticos

O programa de temperatura empregado, tanto para pirólise como para combustão, foi de temperatura ambiente até 105°C, a qual foi mantida até estabilização para garantir a retirada da umidade. Após esta etapa, a temperatura foi reduzida para 50°C e novamente aumentada, sob diferentes taxas de aquecimento, até a temperatura de 900°C. Utilizou-se fluxo de 60 mL/min de N₂(g) para pirólise e de 60 mL/min de ar sintético para a combustão. As medidas foram realizadas em 9 diferentes taxas de aquecimento, sendo estas de 10, 13, 16, 19, 22, 25, 30 e 40°C/min.

Foram pesadas amostras com massa de aproximadamente 10 mg em cadinho de platina aberto e as análises foram conduzidas em analisador termogravimétrico, Q 500 da TA Instruments (EUA).

O modelo matemático empregado para cálculo dos parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial foi o DAEM simplificado, cuja derivação encontra-se no Apêndice I, e o processamento dos dados foi realizado empregando-se Matlab.

3.2.11 Estudo da previsão do comportamento de fusão das cinzas por modelagem termodinâmica

Os cálculos termoquímicos foram realizados utilizando-se FactSage 7.1 utilizando módulo Equilib e base de dados comercial GTOX (Gtt-Óxidos), com ele foram obtidas a distribuição de fase das cinzas da palha 2015 e do bagaço 2015 em função da temperatura.

Os dados de entrada para os cálculos termodinâmicos foram as composições das cinzas, em óxidos, obtidas por EDS e considerou-se pressão parcial de oxigênio de 0,21 atm.

3.2.12 Testes de fusibilidade

Estes testes foram conduzidos no equipamento Determinador de Fusibilidade AF700 da LECO (EUA) seguindo a norma ASTM 1857D/1857M (ASTM, 2016).

Foram analisadas as cinzas das biomassas e de seus pellets, bem como de algumas misturas preparadas adicionando aditivos ou do material lavado.

Método de análise

Todas as amostras de cinzas, das biomassas puras ou de alguma preparação, foram misturadas com algumas gotas de solução de dextrina até formar uma massa plástica, depois foram moldadas na forma de cones, desenformadas e fixadas com suspensão de óxido de

alumínio sobre pratos cerâmicos, conforme Figura 3.3, sendo então levados ao forno de alta temperatura para a análise do perfil de fusão de cada cinza.



Figura 3.3 Cones de cinzas de bagaço moldados e prontos para análise.

Os cones foram aquecidos de 400 até 1500° C em atmosfera oxidante e durante todo aquecimento o software registra as imagens observadas através de uma câmera acoplada, conforme exemplo da Figura 3.4. Após o término da análise, as imagens são processadas e então obtidas as temperaturas de interesse, conforme esquema mostrado na Figura 2.13 e detalhamento das temperaturas, contidos na seção 2.8.11 do Capítulo 2.



Figura 3.4 Imagem dos cones de cinzas durante análise por AF 700.

A Figura 3.4 foi registrada durante a análise de diferentes amostras de cinzas na temperatura de 1300°C e puderam ser observados os cones em vários formatos e tamanhos, evidenciando que cada composição particular de cinza leva a distinto comportamento de fusão.

Os materiais e métodos empregados nesse estudo visaram atender aos objetivos do trabalho, os quais envolvem a caracterização das biomassas da cana com vistas à melhoria de sua utilização na conversão de energia por queima direta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para cada uma das biomassas estudadas visando caracterizá-las de forma a conhecer suas propriedades combustíveis, seu comportamento térmico e cinético durante a queima, bem como o comportamento da fração inorgânica durante a conversão térmica.

4.1 Morfologia das biomassas

Morfologicamente o bagaço apresenta a mesma estrutura vegetal da cana-de-açúcar e, sendo assim, podem ser observadas também nele as mesmas partes do sistema vegetal que a compõe. Imagens obtidas para o bagaço são apresentadas na Figura 4.1. Já a palha da cana é continuidade morfológica de seu colmo, ou seja, o tecido vegetal do colmo continua na folha, sendo assim, a estrutura observada é semelhante. Imagens obtidas para a palha são apresentadas na Figura 4.3.

Com a observação microscópica por microscopia eletrônica de varredura do bagaço seco e moído foi possível visualizar seu caráter fibroso, apresentado na Figura 4.1 A, também foi possível observar corpos silicosos, Figura 4.1 B, os quais estão presentes associados ao sistema dérmico do colmo, conferindo proteção e resistência à cana, e se mantêm no bagaço mesmo após processamento na moenda.

Outros componentes estruturais foram observados e reconhecidos nas micrografias registradas, a estrutura em espiral mostrada na Figura 4.1 C pode ser atribuída ao xilema, que é parte do sistema vascular da planta e, além de conduzir água, nutrientes e sais minerais para toda planta, também confere sustentação.

As células do parênquima de reserva foram identificadas e seu registro encontra-se na Figura 4.1 D, a imagem encontrada na Figura 4.1 E pode estar associada à parede do xilema, a qual é dotada de pequenos poros ou perfurações.

Na Figura 4.1 F são apresentadas ilustrações das células dos diferentes tecidos do sistema vegetal da cana-de-açúcar de forma a referenciar e facilitar a interpretação microscópica do material em estudo (Atlas Anatomia Vegetal, 2019).

Imagens para o pellet de bagaço 2015 também foram obtidas e com as micrografias pode-se observar seu o caráter fibroso, como apresentado nas Figuras 4.2 A e B.

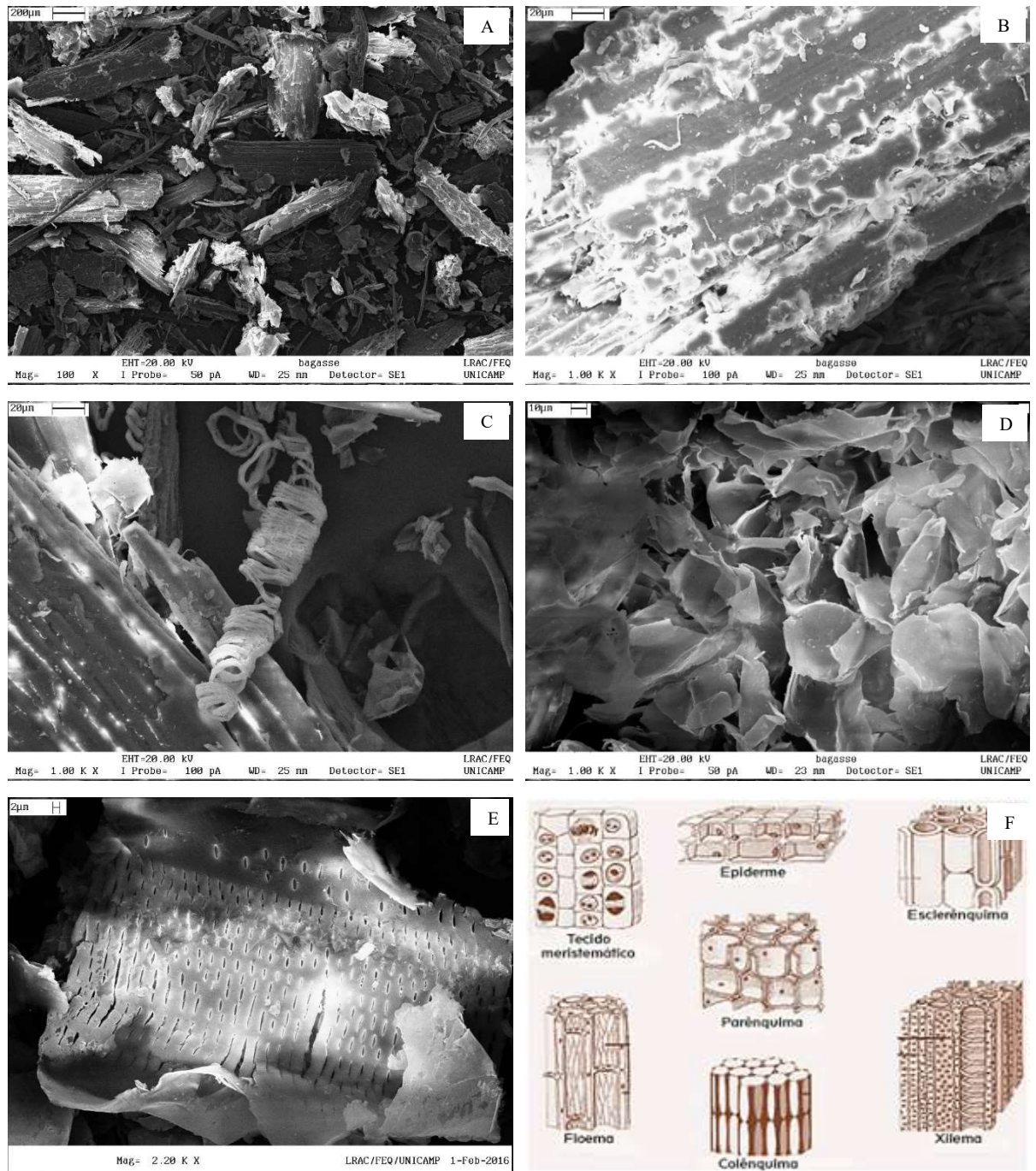


Figura 4.1 Micrografias do bagaço: caráter fibroso 100x (A), corpos silicosos 1000x (B), uma estrutura em espiral do sistema vascular 1000x (C), células de parênquima 1000x (D), poros da parede do xilema 2200x (E) e referência de células de tecidos vegetais (F).

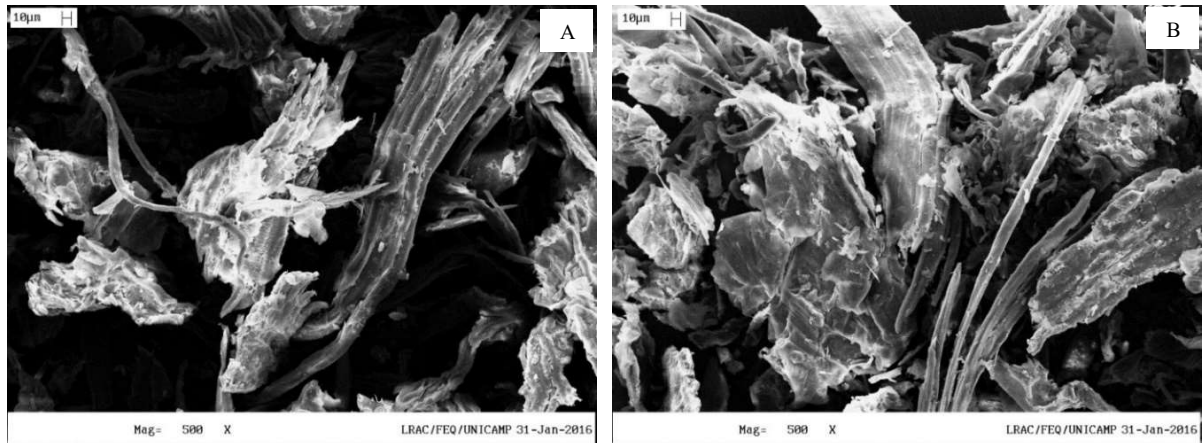


Figura 4.2 Micrografias do pellet de bagaço 2015: estrutura fibrosa 500x (A e B).

A morfologia da palha seca e moída foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas são mostradas nas Figuras 4.3 A a H. A Figura 4.3 A traz uma imagem panorâmica do material finamente dividido e ilustra seu caráter fibroso, na Figura 4.3 C podem ser observadas a epiderme superior e inferior da folha, sendo a parte interna (mesófilo) identificada pelas células parenquimáticas de formas globulares e destaca-se nesta imagem uma nervura em forma de cilindro ao longo de toda extensão, a qual consiste no sistema vascular formado pelo floema e xilema. A Figura 4.3 D mostra em destaque os corpos silicosos, na Figura 4.3 E visualizam-se os cloroplastos da epiderme, e as Figuras 4.3 B e F a H mostram mais detalhes do tecido vegetal da palha.

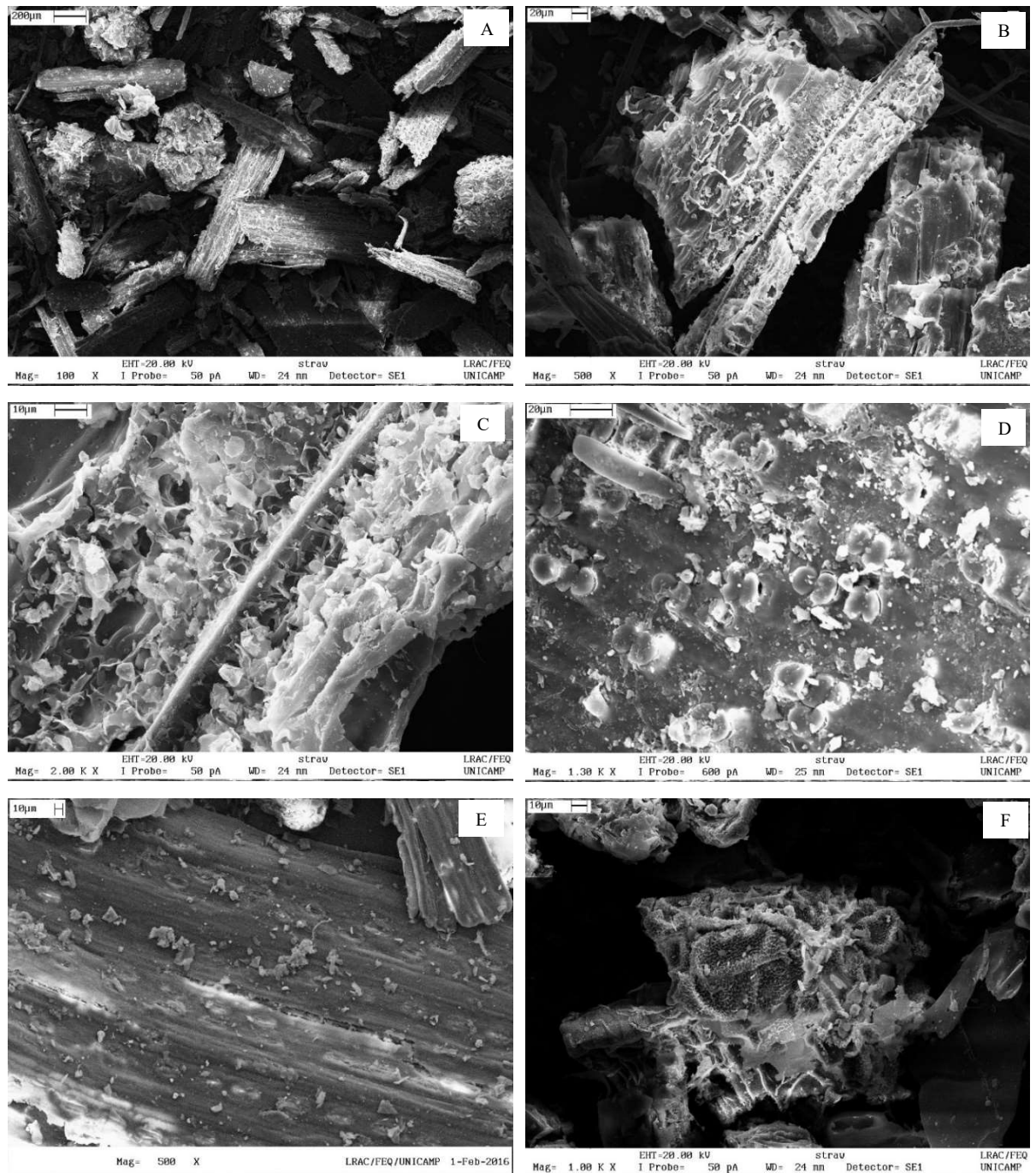


Figura 4.3 Micrografias da palha 2015: caráter fibroso 100x (A), corpos silicosos 1300x (D) e detalhes do tecido vegetal 500x, 2000x, 500 e 1000x (B, C, E e F).

Nas Figuras 4.4 A e B foram observados o caráter fibroso e partes da estrutura da palha também no seu pellet.

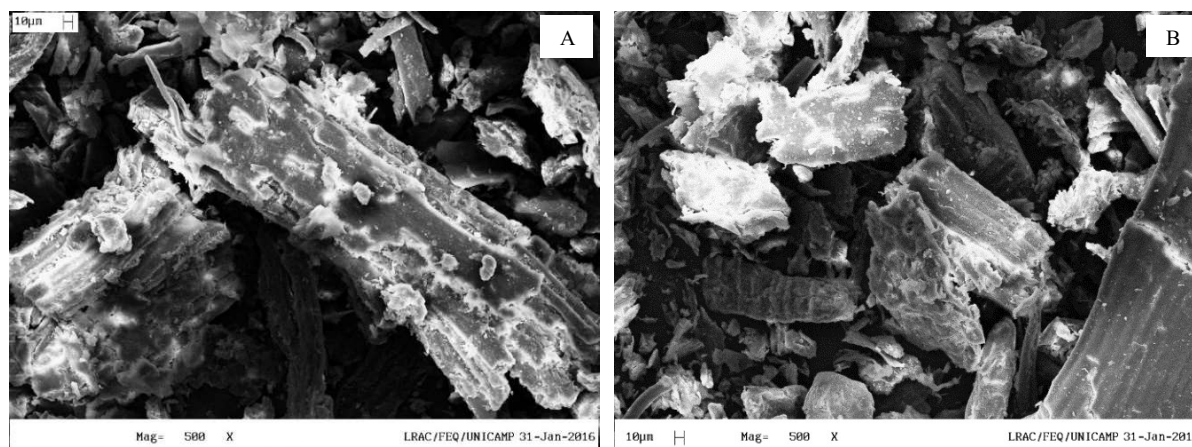


Figura 4.4 Micrografia do pellet de palha 2015: estrutura fibrosa 500x (A e B).

Com a micromorfologia foi possível identificar fisicamente partes da estrutura vegetal das biomassas, enquanto que a composição química estrutural das biomassas foi avaliada por meio de hidrólise ácida, pela qual foram obtidos os teores das macromoléculas de celulose, hemiceluloses e lignina, além do teor de extrativos e cinzas.

4.2 Propriedades químicas, físico-químicas e térmicas das biomassas da cana-de-açúcar

A análise da composição química estrutural das biomassas foi obtida e seus resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Resultados da análise química estrutural das biomassas da cana-de-açúcar.

Composição química estrutural	Médias \pm desvios da média (% mássica) (bs)			
	B16	PB16	P15	PP15
Celulose	46,31 \pm 0,77	45,98 \pm 0,17	38,46 \pm 0,12	39,22 \pm 0,19
Hemiceluloses	26,29 \pm 0,22	26,81 \pm 0,04	25,67 \pm 0,10	26,06 \pm 0,05
Lignina	16,49 \pm 0,07	15,63 \pm 0,11	17,12 \pm 0,12	16,04 \pm 0,17
Extrativos	7,06 \pm 0,09	7,19 \pm 0,10	11,64 \pm 0,05	12,73 \pm 0,32
Cinzas	4,23 \pm 0,21	5,01 \pm 0,22	9,78 \pm 0,07	9,72 \pm 0,06

Quando comparados os resultados obtidos nas análises da composição química estrutural entre cada biomassa e seu respectivo pellet observa-se que são similares. Aplicando-se o teste *t* de *Student* para comparação entre duas médias, da biomassa e seu respectivo pellet, considerando nível de confiança de 95%, obteve-se como resultado, entre o bagaço 2016 e o

pellet de bagaço 2016 e também entre a palha 2015 e o pellet de palha 2015, que somente os teores de lignina apresentaram médias com diferenças estatísticas significativas.

Os valores obtidos nesse trabalho para o bagaço e palha estão similares e/ou seguem a mesma tendência aos obtidos e reportados por Marabezi (2009), que avaliou a composição química estrutural do bagaço e da palha da cana-de-açúcar e reportou valores de 50 e 42% para celulose, 27 e 29% para hemiceluloses, 20,7 e 19,8% para lignina, 2,9 e 4,9% de extrativos (ciclohexano/etanol) e 0,3 e 5% de cinzas, respectivamente.

Essas macromoléculas são formadas por carbono, hidrogênio e oxigênio e através da análise elementar por CHNS foi possível obter suas quantidades sendo que, além de C e H, também foi possível analisar S, presente nos aminoácidos, e N, constituintes das proteínas e das moléculas de clorofila.

Os resultados das médias e desvios da média obtidos na análise elementar são apresentados na Tabela 4.2, bem como, o teor de oxigênio, o qual foi obtido por diferença considerando-se os teores de C, H, N, S e cinzas, conforme Equação 3.6. Também os resultados obtidos nas análises imediata e do poder calorífico estão reportados na Tabela 4.2. Destaca-se que a umidade foi obtida tanto utilizando-se uma estufa quanto um analisador termogravimétrico automático, bem com o teor de cinzas também foi obtido por dois métodos, por mufla e por analisador termogravimétrico automático.

Tabela 4.2 Resultados obtidos nas análises elementar, imediata e de poder calorífico.

Resultados	B15	B16	PB15	PB16	P15	PP15
% U (estufa)	9,49 ± 0,16	7,91 ± 0,80	4,47 ± 0,15	8,87 ± 0,15	10,25 ± 0,16	4,47 ± 0,15
% A _{bs} (mufla)	1,78 ± 0,03	3,91 ± 0,07	2,89 ± 0,13	4,19 ± 0,24	9,08 ± 0,29	9,62 ± 0,05
% U	9,28 ± 0,07	8,97 ± 0,05	4,54 ± 0,05	8,84 ± 0,14	9,89 ± 0,03	3,80 ± 0,03
% A _{bs}	1,73 ± 0,03	4,79 ± 0,21	2,86 ± 0,06	4,75 ± 0,06	9,60 ± 0,10	9,80 ± 0,18
% V _{bs}	81,25 ± 0,05	79,12 ± 0,31	79,33 ± 0,05	78,58 ± 0,12	75,20 ± 0,11	74,50 ± 0,27
*% C _{fixo bs}	17,02 ± 0,05	16,00 ± 0,12	17,82 ± 0,09	16,67 ± 0,07	15,20 ± 0,10	15,77 ± 0,16
% C _{bs}	48,04 ± 0,12	50,64 ± 0,173	47,29 ± 0,03	50,76 ± 0,21	46,40 ± 0,02	44,22 ± 0,02
% H _{bs}	6,18 ± 0,020	6,47 ± 0,025	6,29 ± 0,01	6,52 ± 0,04	6,01 ± 0,02	5,90 ± 0,02
% N _{bs}	0,35 ± 0,011	0,26 ± 0,002	0,30 ± 0,005	0,29 ± 0,005	0,64 ± 0,01	0,63 ± 0,01
% S _{bs}	0,16 ± 0,021	0,10 ± 0,003	0,12 ± 0,002	0,10 ± 0,002	0,18 ± 0,04	0,20 ± 0,002
*% O _{bs}	43,46 ± 0,1628	37,72 ± 0,199	43,10 ± 0,04	37,59 ± 0,25	37,68 ± 0,04	39,45 ± 0,05
PCS (MJ/kg)	-	18,12 ± 0,14	-	18,00 ± 0,05	17,10 ± 0,09	17,10 ± 0,11

* calculados por diferença.

Importante ressaltar que as amostras de bagaço analisadas foram amostradas na mesma usina embora em anos diferentes, ou seja, diferentes safras, e, além disso, o bagaço coletado em setembro de 2015 foi amostrado no processo de peletização após as etapas de secagem e peneiramento, enquanto que o bagaço coletado em novembro de 2016 foi amostrado no processo de peletização logo após a etapa de secagem, sem passar pelo peneiramento.

Sendo essas informações consideradas, os resultados obtidos mostram algumas diferenças reveladas através dos valores obtidos para teor de cinzas, sendo bem menor para o bagaço 2015 (1,78%/1,73%) do que para o bagaço 2016 (3,91/4,79%), visto que o bagaço 2015, por ter sido amostrado após etapa de peneiramento na planta de pellets, teve parte de suas impurezas removidas.

Também se observa que a composição elementar das amostras de bagaço de safras distintas é similar, embora apresentem diferenças nos teores de C, indicando que durante o peneiramento parte da fração orgânica também foi removida. A diferença observada no teor de O, menor para bagaço 2016, está associada tanto ao maior teor de C, como ao maior teor de cinzas.

Com os resultados das análises imediata e elementar pôde-se notar diferenças da palha 2015 em relação as amostras de bagaço 2015 e 2016, principalmente no teor de cinzas, que foi maior para palha 2015, e o menor teor de C, levando a menores valores de V, C_{fixo} e poder calorífico. O maior teor de N encontrado na palha 2015 em relação às amostras de bagaço 2015 e 2016 está coerente ao esperado, uma vez que, além de fazer parte das proteínas, também está presente nas moléculas de clorofila, que estão em maiores quantidades nas folhas.

Quando se comparam os resultados das análises elementar e de poder calorífico das amostras de bagaço 2015 e 2016 com seus respectivos pellets, e também da palha 2015 com seu respectivo pellet, observam-se resultados semelhantes, indicando que o processo de peletização não altera esses parâmetros.

Com a análise realizada por EDS foi possível identificar, além de C e O, outros elementos não metálicos, como Cl, também os elementos semimetálicos (Si e Al) e os metálicos que compõem a biomassa e este conhecimento é de grande interesse, pois participam de complexas reações durante os processos de conversão térmica da biomassa e podem ser responsáveis por efeitos indesejados, como formação de escória e/ou corrosão. Os resultados obtidos nessas análises são apresentados na Tabela 4.3.

Os valores de C e O obtidos por EDS devem ser considerados apenas como indicativos e, além disso, nota-se que os teores de O obtidos por EDS são maiores do que os obtidos por CHNS, uma explicação para esse fato é que por EDS o teor de oxigênio medido engloba também o oxigênio presente nos compostos inorgânicos, enquanto que os resultados por CHNS, pelo princípio de medição, analisa somente a parte orgânica da biomassa. Outra explicação para esse fato é que por EDS o elemento hidrogênio não é detectado e, portanto, não analisado, entretanto é um elemento presente em teores em torno de 6% nas biomassas de estudo, o que pode levar a uma alteração nos resultados obtidos por EDS, quando normalizados. Além disso, a fita de carbono utilizada para a fixação das amostras no momento do preparo pode trazer uma contribuição no teor de carbono medido, embora essa contribuição seja minimizada pela escolha do campo de obtenção da microanálise.

Tabela 4.3 Resultados da análise elementar por EDS em % mássica normalizada e base seca.

Elementos	B15	B16	PB15	PB16	P15	PP15
C	47,33 ± 0,779	44,52 ± 0,387	45,42 ± 0,53	45,95 ± 0,28	45,92 ± 0,65	44,53 ± 0,46
O	51,40 ± 0,872	54,35 ± 0,323	53,23 ± 0,52	52,79 ± 0,33	49,01 ± 1,08	50,35 ± 0,53
Mg	-	0,11 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,20 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Al	0,17 ± 0,015	0,24 ± 0,057	0,17 ± 0,01	0,31 ± 0,18	0,66 ± 0,11	0,69 ± 0,07
Si	0,41 ± 0,187	0,42 ± 0,052	0,46 ± 0,03	0,48 ± 0,04	2,01 ± 0,27	2,31 ± 0,19
Cl	0,13 ± 0,011	0,08 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,17 ± 0,01
K	0,17 ± 0,023	0,20 ± 0,027	0,15 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,59 ± 0,07	0,57 ± 0,02
Ca	0,24 ± 0,00	0,10 ± 0,013	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,49 ± 0,08	0,36 ± 0,04
Ti	-	-	-	-	0,25 ± 0,04	0,15 ± 0,01
Mn	-	-	-	-	-	0,14 ± 0,00
Fe	0,30 ± 0,039	0,21 ± 0,045	0,35 ± 0,02	0,17 ± 0,02	1,09 ± 0,27	1,06 ± 0,07

Valores das médias e desvios da média.

Com relação aos compostos inorgânicos identificados, pôde-se notar que Si é o elemento encontrado em maior quantidade, o que era esperado devido à sua presença funcional na planta da cana, além de poder apresentar um incremento em sua concentração vindo como impureza do solo durante a colheita e transporte.

Também foram identificados o micronutriente Fe, os macronutrientes Ca, K e Mg, o Cl, além do Al que pode ter sua concentração aumentada por possível contaminação proveniente do solo, enquanto que o elemento Ti foi identificado apenas na palha 2015 e seu pellet e Mn apenas para o pellet da palha. Os elementos P, S, Ti (para as amostras de bagaço e seus pellets) e Mn (exceto para o pellet de palha), que eram esperados, não foram identificados

por estarem, possivelmente, em níveis próximos ou abaixo do limite de detecção da técnica analítica empregada, o EDS.

O elemento Ti, que não faz parte da planta, quando detectado indica contaminação carregada do solo, sugerindo que outros elementos presentes no solo, como Si, Al e Fe, também tenham tido suas concentrações aumentadas devido à parcela carregada do solo. O Si e o Fe desempenham papel fundamental na planta, Si é um elemento que confere resistência devido à sua presença funcional nas folhas, as quais possuem corpos silicosos com efeito serrilhado e cortante e o Fe é responsável pela produção de clorofila. (Dinardo-Miranda et al., 2008).

Entre as amostras de bagaço 2015, bagaço 2016 e de seus pellets pontos significativos podem ser destacados, sendo que a maior diferença quantitativa foi identificada na maior quantidade de Fe no bagaço 2015 e seu pellet, em contrapartida menores teores de Al foram obtidos para o bagaço 2015 e seu pellet, sendo esses indicadores para um diferente comportamento de fusão.

Os resultados obtidos para a palha 2015 e seu pellet apresentaram-se similares, entretanto, pôde-se notar uma diferença composicional quantitativa entre a palha 2015 e as amostras de bagaço 2015 e 2016, visto que a palha apresentou praticamente o dobro de Si em relação às amostras de bagaço, entre três a cinco vezes mais Fe, entre duas a três vezes mais Al e cerca de três vezes mais K, tais diferenças podem ser responsáveis pelo distinto comportamento de fusão de suas cinzas.

Outras características físico-químicas foram estudadas para caracterização das biomassas da cana e os resultados obtidos nas análises da área superficial específica, do volume específico de poros e do tamanho médio de poros através de adsorção física de N₂ (g), da densidade real, por porosimetria de He, são mostrados na Tabela 4.4. As isotermas de adsorção e dessorção estão apresentadas na Figura 4.5.

Tabela 4.4 Resultados de área superficial específica, tamanho médio e volume específico de poros, volume absoluto e densidade real obtidos experimentalmente.

Resultados (bs)	B15	B16	PB15	PB16	P15	PP15
Área (BET) (m ² /g)	-	0,8842	-	0,5937	1,1	0,9193
Volume específico de poros (cm ³ /g)	-	0,0015	-	0,0014	0,004	0,00233
Diâmetro médio de poros (Å)	-	69,78	-	57,6583	78,1452	52,6497
Densidade real (g/cm ³)	1,468	1,520	1,4944	1,4948	1,4808	1,5104
Volume absoluto (cm ³)	1,232	1,292	1,922	2,048	1,2873	1,8625

Vale salientar que a análise por adsorção física e, portanto, a caracterização de área superficial específica, volume específico e tamanho de poros para biomassas *in natura* é de grande complexidade, sendo que o pré-tratamento, que objetiva uma perfeita limpeza da superfície antes da análise, não se mostra eficiente, pois a temperatura empregada não pode ser superior a 105°C e nem o tempo pode ser muito longo para que não se altere a composição/estrutura e o resultado não seja comprometido.

Ao se comparar os resultados de área superficial específica, de volume específico de poros e tamanho médio de poros entre as biomassas e seus respectivos pellets é possível notar que, embora sejam todos baixos para esses parâmetros, os pellets apresentam resultados ainda menores, em contrapartida têm os valores de volume absoluto aumentados, tendência essa que pode ser associada ao processo de peletização.

Uma hipótese para tal observação associa a diminuição do volume específico e do tamanho médio de poros, levando, conseqüentemente, ao aumento do volume absoluto, a um efeito que pode ter sido promovido pelo amolecimento da lignina no processo de peletização, a qual atua como aglomerante e pode se espalhar pela superfície e penetrar em espaços vazios, além da própria pressão que é aplicada na peletização.

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas para o bagaço 2016 e para a palha 2015, Figura 4.5, são classificadas como Tipo II, por Brunauer et al. (1940), e este tipo de isoterma é característica de materiais não porosos ou com poros relativamente grandes.

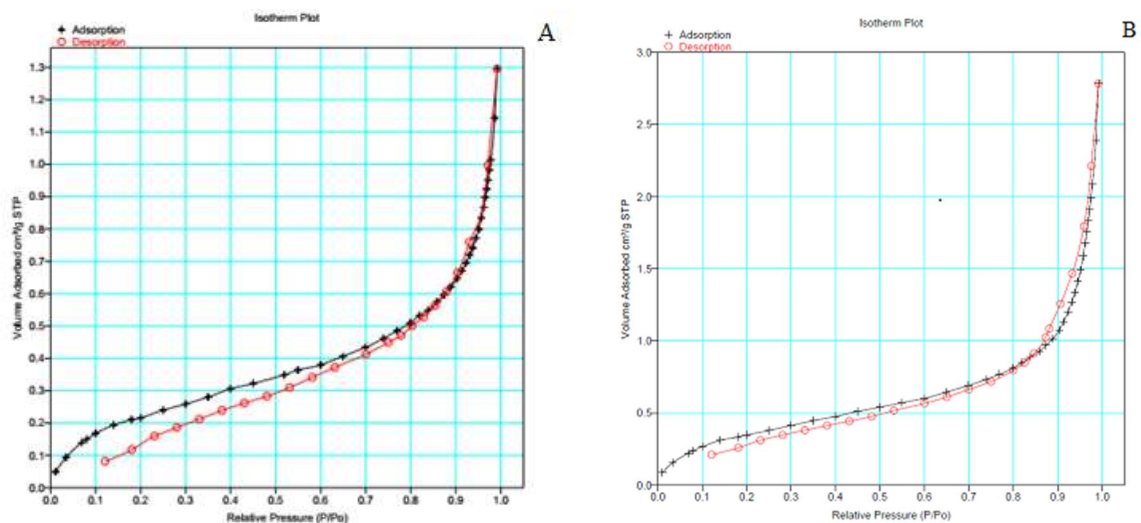


Figura 4.5 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o bagaço 2016 (A) e a palha 2015 (B).

Os valores aqui obtidos são similares aos encontrados por Cruz et al. (2018), que estudaram o bagaço da cana-de-açúcar proveniente da mesma usina que o bagaço deste trabalho, embora da safra de 2011-2012, onde obtiveram valores de $0,63 \text{ m}^2/\text{g}$ para área superficial específica por BET e de $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ para volume específico de poros.

Bismarck et al. (2002) reportaram valores de área BET menores que $1 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume específico de poros em torno de $0,003 \text{ cm}^3/\text{g}$ para materiais lignocelulósicos de linho e cânhamo.

A forma como os constituintes estruturais majoritários das biomassas estão arrançados espacialmente pôde ser avaliada por difração de raios X e os resultados são apresentados na Figura 4.6.

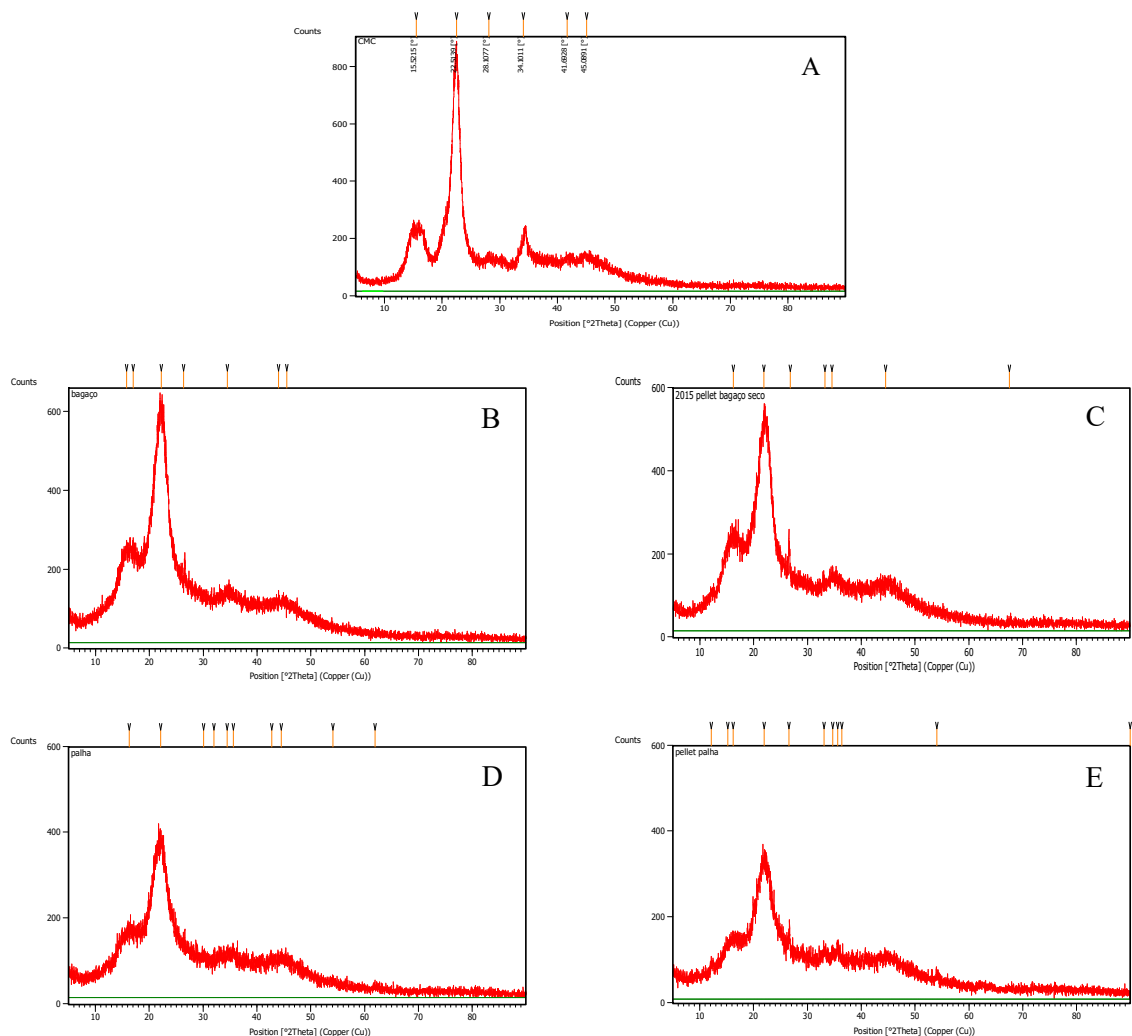


Figura 4.6 Difrátogramas de raios X obtidos para CMC (A), B15 (B), PB15 (C), P15 (D) e PP15 (E).

Nos difratogramas obtidos para o bagaço 2015, pellet de bagaço 2015, palha 2015 e pellet de palha 2015, apresentados na Figura 4.6 B a E, são observados os picos de difração em ângulos 2θ de 16,52 e 22,31°, que são conferidos à celulose nativa (Celulose I), a qual é obtida somente como produto da biossíntese nos vegetais superiores e tem o padrão de difração de raios X teórico com três principais picos em ângulos 2θ de 14,8, 16,3 e 22,6°. (Focher et al., 2001).

Também foram observados o pico de difração em ângulo 2θ 26°, característico do SiO_2 , composto que apresenta o elemento inorgânico mais abundante nas biomassas da cana. O Si é, como observado pelos resultados de EDS, um elemento presente em grande quantidade nas biomassas de estudo e o resultado da análise por difração de raios X confirma sua presença e além disso, que este se apresenta, em parte ou em até sua totalidade, na forma de óxido.

Nos difratogramas obtidos para a palha 2015 e seu pellet, apresentados na Figura 4.6 D e E, também puderam ser observados, além dos picos característicos do óxido de silício, picos característicos de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , sendo que foi possível a detecção por difração de raios X desses devido aos maiores teores dos elementos Fe e Al presentes na palha 2015 e seu pellet em relação ao bagaço e seu pellet. Da mesma forma que para o Si, com esses resultados pôde-se concluir que Fe e Al estão presentes nas biomassas, em parte ou até a totalidade, na forma de óxidos.

Analisando ainda mais os difratogramas obtidos para as biomassas pôde-se observar a fração amorfa associada à lignina e parte das holoceluloses, constatada pela modificação na linearidade comparada à linha base (linha em verde) na faixa de ângulo 2θ entre 10 e 60°.

Como parâmetro para comparação do perfil de difração, foi realizada análise para uma celulose microcristalina (CMC) comercial, Avicel[®], e o difratograma obtido é mostrado na Figura 4.6 A. Nota-se pelo perfil de difração da CMC que os picos de difração em ângulos 2θ de 34,50 e 45,08 observados nas biomassas da cana são também referentes à celulose.

Com base nos resultados obtidos na análise por DRX, é possível estimar a cristalinidade da celulose nas biomassas, sendo que um dos métodos mais usuais foi estudado e publicado por Segal et al. (1959) e com esse calcula-se a cristalinidade como a razão, exposta na Equação 4.1, entre a intensidade do pico 2θ entre 22 e 23°, que é o mais intenso referente a parte cristalina, e a intensidade mínima que representa a parte amorfa, sendo encontrada em ângulos 2θ entre 18 e 19°.

$$I_C = \frac{I_{22-} - I_{18-}}{I_{22-23}} \quad (4.1)$$

Utilizando essa relação, a cristalinidade calculada para a celulose do bagaço 2015 foi de 68,8%, vale salientar que no bagaço, como nas demais biomassas, a parte amorfa está associada também a outras macromoléculas que não somente a celulose, portanto, a cristalinidade calculada para celulose tem a incorporação deste efeito e o valor real tende a ser maior que o calculado. Calculou-se também a cristalinidade da celulose do pellet de bagaço 2015 sendo de 69,5%, resultado similar ao obtido para o bagaço 2015.

Também para a palha, a parte amorfa associada à lignina e parte das holoceluloses foi observada e com isso foi estimada a cristalinidade da celulose da palha, conforme a Equação 4.1, sendo o valor obtido de 51,5%, mostrando-se menor que a obtida para o bagaço.

Utilizando-se dessa razão para a estimativa da cristalinidade da CMC analisada, encontrou-se o valor de 88,3%, o que era esperado por ser a CMC obtida por processo de purificação da celulose I, o qual leva a um aumento da região cristalina da celulose.

Índices de cristalinidade foram reportados por Rezende et al. (2011) para o bagaço de cana-de-açúcar e CMC, onde foram encontrados valores de 49% para o bagaço com teor de celulose de 35%, e de 84,7% para CMC (100% celulose cristalina). O valor diferente encontrado para as diferentes amostras de bagaço indica que eles apresentam diferenças em sua composição e/ou em sua estrutura cristalina, visto que o valor do índice de cristalinidade obtido para a referência CMC foi similar nos dois estudos, 88,3% e 84,7%. Também Rezende et al. (2011) observaram que com aumento do teor de celulose aumenta-se o I_c e que estabelecem uma relação linear, mostrando assim, que o bagaço do presente estudo apresentou maior I_c devido ao seu maior teor de celulose.

O método para estimativa do índice de cristalinidade das celulosas das amostras aqui estudadas é um método reconhecido e muito empregado por ser um método simples e muito útil quando o objetivo é a comparação entre diferentes amostras ou diferentes tratamentos, embora não seja o método mais preciso. Segundo Driemeier e Calligaris (2010), a forma mais precisa para a quantificação e obtenção do índice de cristalinidade da celulose por difração de raios X é a quantificação mássica e o melhoramento dos picos de difração com emprego de uma ferramenta matemática, como exemplo o método de melhoramento de Rietveld.

A forma em que os elementos se apresentam nos compostos é de extrema importância para o entendimento das reações inorgânicas que ocorrem durante a queima da biomassa e os resultados obtidos por difração de raios-X contribuem para essa elucidação.

Para compreensão das propriedades térmicas, análises por TGA/DSC foram conduzidas para as amostras das biomassas da cana e os resultados são apresentados nas Figuras 4.7 a 4.10.

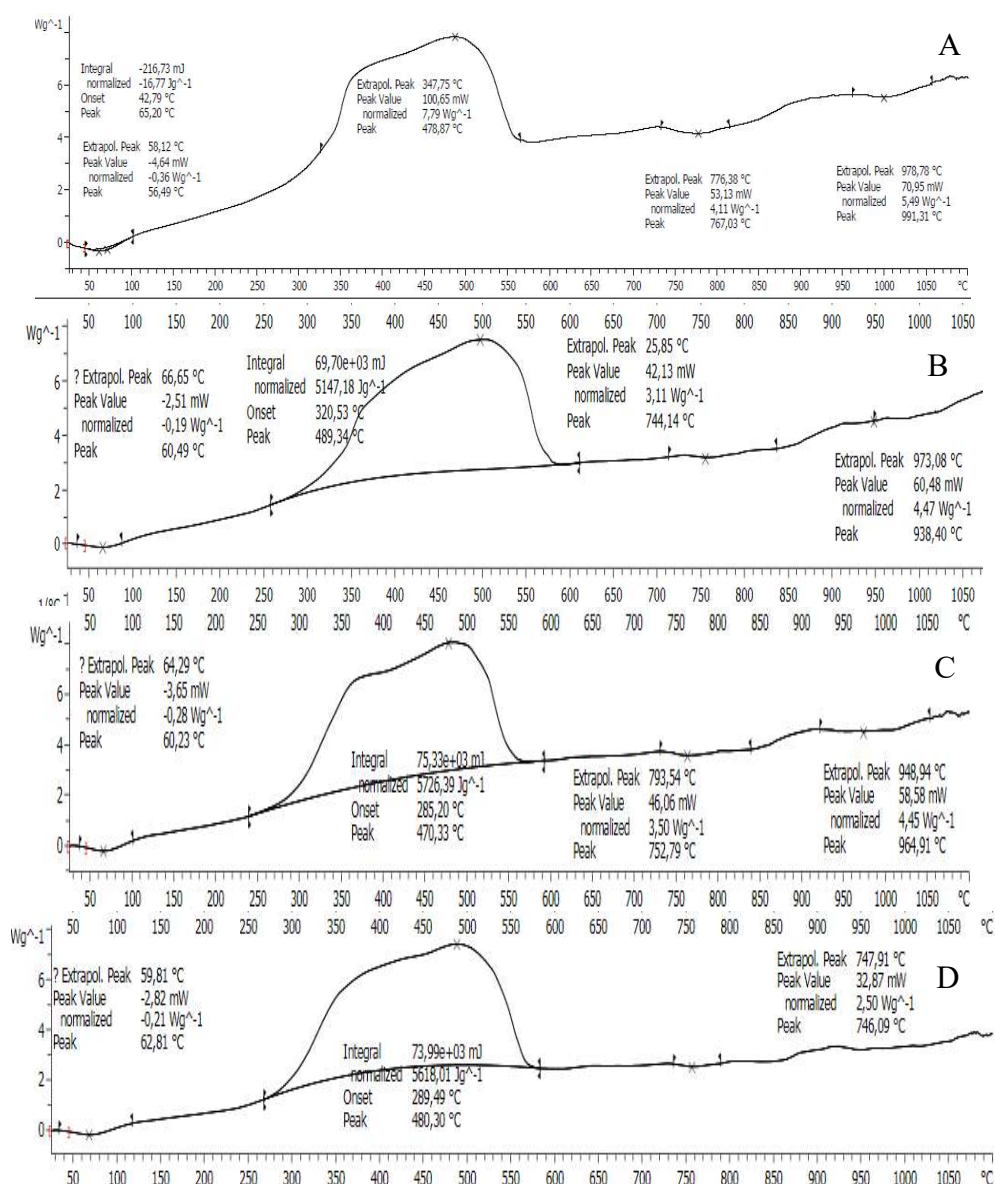


Figura 4.7 Sinal de DSC para B15 (A), PB15 (B), P15 (C) e PP15 (D).

A Figura 4.7 de A a D traz os sinais de DSC obtidos para as biomassas e as transições térmicas envolvidas durante o aquecimento na faixa de temperatura ambiente até

1100°C em atmosfera oxidante de ar sintético a vazão de 100 mL/min, sendo observado perfis semelhantes em todos.

No sinal de DSC obtido para o bagaço 2015, Figura 4.7 A foram observadas as transições térmicas durante o aumento da temperatura e o primeiro evento como sendo um pico na faixa de temperatura de 40 a 110°C atribuído a evaporação da água, o segundo, correspondente às degradações da parte orgânica e compreendido na faixa de temperatura de 200 a 550°C, típica da degradação das macromoléculas como serão observadas nos resultados dos testes por TGA apresentados nos termogramas das Figuras 4.8 a 4.10

O evento observado em 767°C, por estar a uma temperatura acima de 600°C, é associado à fração inorgânica e pode estar associado à fusão de algum composto inorgânico presente, tal como K_2O ($T_F > 490^\circ C$), MnO ($T_F = 535^\circ C$), P_2O_5 ($T_F = 562^\circ C$) ou KCl ($T_F = 770^\circ C$) (Lide, 1995), sendo o último composto o mais provável devido à similaridade da T_F e da temperatura observada no evento. Também foi observado em 991°C outro evento que também pode ser associado à fusão de compostos inorgânicos presentes no bagaço, como aluminossilicatos.

Na Figura 4.7 B a D são mostrados os sinais de DSC obtidos para o pellet de bagaço 2015, para a palha 2015 e seu pellet e nesses observam-se resultados similares aos obtidos para o bagaço 2015.

Um mecanismo proposto para as reações inorgânicas presentes durante o processo de conversão térmica das biomassas estudadas com base nos resultados obtidos por DSC seria que, a partir da fusão do KCl , por ser um sal, em seu estado líquido se apresenta dissociado em K^+ e Cl^- e esses íons livres favorecem a ocorrência de outras reações químicas tais como, os ânions Cl^- viriam a reagir com possíveis íons H^+ livres levando à formação do HCl , este por sua vez reagiria com óxidos anfóteros, como Al_2O_3 e SiO_2 , e óxidos básicos como CaO e Fe_2O_3 , formando sais e água. Com a dissociação dos sais formados, novos íons livres são formados, como exemplo Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} , e as interações iônicas neste meio reacional podem levar à formação de silicatos de alumínio e potássio ou ferro ou demais silicatos ou aluminossilicatos, os quais apresentam temperaturas de fusão menores que a de seus óxidos originais.

O conhecimento da proporção de Si:Al no meio reacional é de grande importância, pois sendo 3:1 levará à formação de feldspatos, com $T_{fusão} \sim 1250^\circ C$ para os feldspatos potássicos, e de 2:1 levará à formação de feldspatóides (2:1), com $T_{fusão} \sim 1000^\circ C$ (Luz e Coelho, 2005).

Também os íons Fe^{3+} livres podem atuar como quebradores ou desestabilizadores de redes nas estruturas cristalinas dos óxidos agindo como fundentes e levando à formação de compostos com menores temperaturas de fusão.

Na continuação dos testes de análises térmicas, os resultados das análises termogravimétricas realizadas para as biomassas são mostrados nas Figuras 4.8 a 4.10, onde os sinais de TGA (dm/dt) e da sua derivada DTG são apresentados.

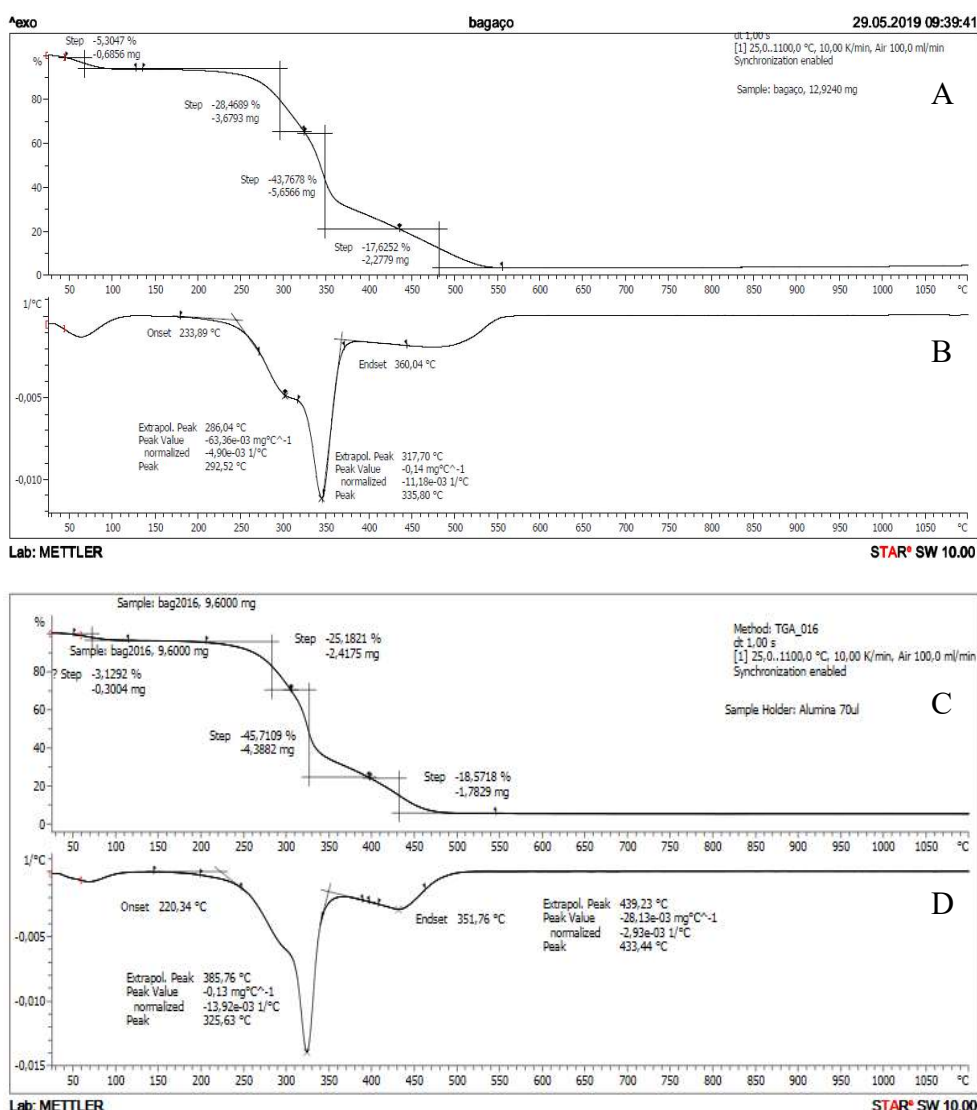


Figura 4.8 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para o B15 e TGA (C) e DTG (D) para o B16.

Analisando a curva da derivada do sinal de TGA (dm/dT) obtida para o bagaço 2015, curva B da Figura 4.8, alguns parâmetros podem ser avaliados, como o início da decomposição das hemiceluloses representada pelo T_{onset} em 234°C, na continuação o ombro

da DTG representa a máxima taxa de decomposição das hemiceluloses em 293°C; o pico a 336°C representa a temperatura com máxima taxa de decomposição da celulose e o T_{endset} 360°C a temperatura final de decomposição da mesma, a partir desta até aproximadamente 500°C outro pico pode ser observado e esse é atribuído à decomposição da lignina. A degradação da porção orgânica do bagaço 2015 acontece até aproximadamente 550°C e a partir desta temperatura resta a porção inorgânica.

Na curva de TGA para bagaço 2015, curva A da Figura 4.8, na faixa de temperatura ambiente até aproximadamente 110°C a perda de massa observada refere-se à umidade do material (na curva observa-se 5,3% de perda de massa), a partir deste ponto a curva se mantém constante iniciando nova perda de massa acima de 200°C, ponto que indica o início da degradação das hemiceluloses que continua até aproximadamente 300°C, e está representada por perda de massa de 28,5%, a partir deste ponto inicia-se nova perda de massa referente à degradação da celulose, com 43,8%. Vale salientar que a lignina também tem sua degradação observada e embora apresente uma ampla faixa de temperatura, que inicia em torno de 100°C, considera-se, para essa estimativa, que apresenta maior perda de massa na faixa de temperatura entre 400 e 500°C, representando 17%. A partir desta temperatura a curva se mantém constante e o restante da massa é atribuída à parte inorgânica (IEA, 2015).

O termograma para o bagaço 2016 mostrou-se similar ao encontrado para o bagaço 2015 e também por este resultado foi possível estimar as frações das macromoléculas, segundo as instruções Task 32 (IEA, 2015), como mostradas na Tabela 4.5.

A Figura 4.9 A a D traz sinais de TGA e DTG para os pellets do bagaço 2015 e 2016. Enquanto que a Figura 4.10 A a D traz sinais de TGA e DTG para a palha 2015 e seu pellet.

Analisando-se a curva da derivada do sinal de TGA (dm/dT) do pellet de bagaço 2015 e 2016, curvas B e D da Figura 4.9, da mesma forma que para as amostras de bagaço, alguns parâmetros foram estimados e estão contidos na Tabela 4.5. O mesmo foi realizado para a palha e seu pellet, Figura 10 B e D, e os parâmetros estimados também se encontram na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Resultados avaliados a partir dos termogramas obtidos para as biomassas em estudo.

Temperatura (°C)	B15	B16	PB15	PB16	P15	PP15
T _{onset} Hemicelulose	234	220	236	237	245	239
T _{max} Hemicelulose	293	290	299	298	298	293
T _{max} Celulose	336	325	337	328	335	331
T _{endset} Celulose	360	352	360	356	367	364
Composição (% em massa)						
Umidade	5,3	3,1	3,9	6,1	6,0	5,0
Hemicelulose	28,5	25,2	25	25,9	28,0	27,5
Celulose	43,8	45,7	46,8	45,2	39,5	40,0
Lignina	17	18,6	18,8	16,4	17,0	16,0

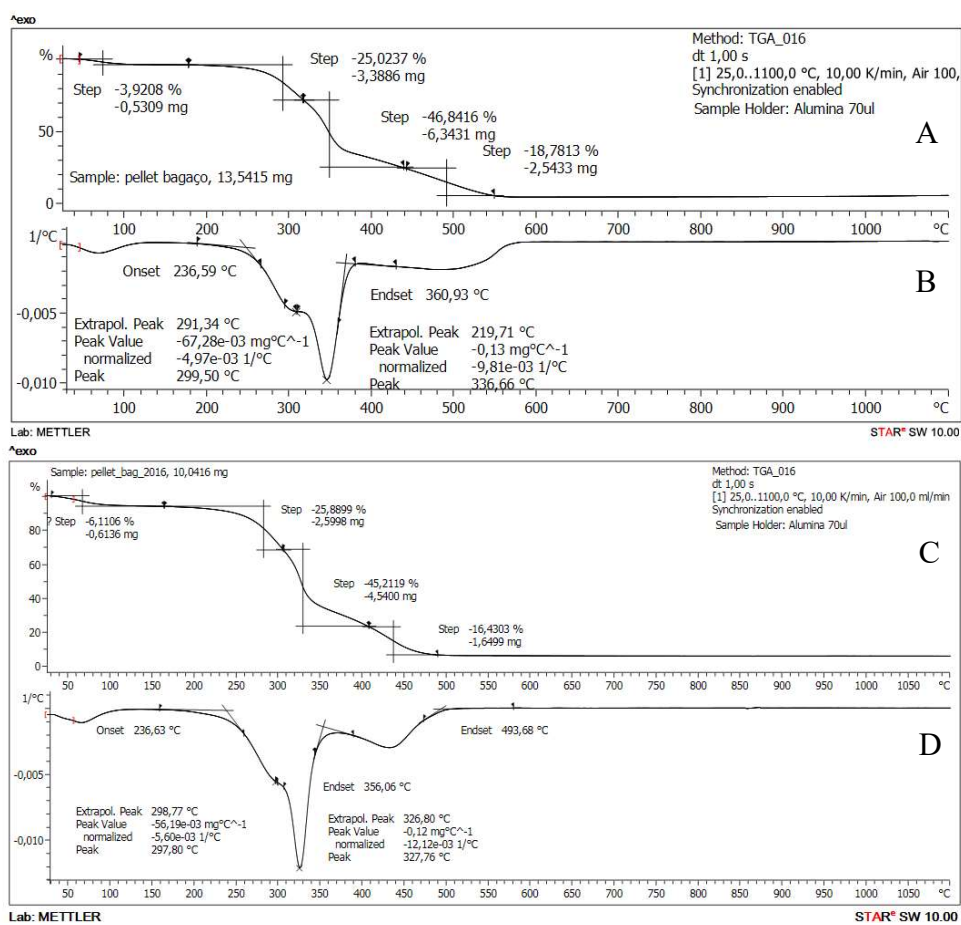


Figura 4.9 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para o PB15 e TGA (C) e DTG (D) para o PB16.

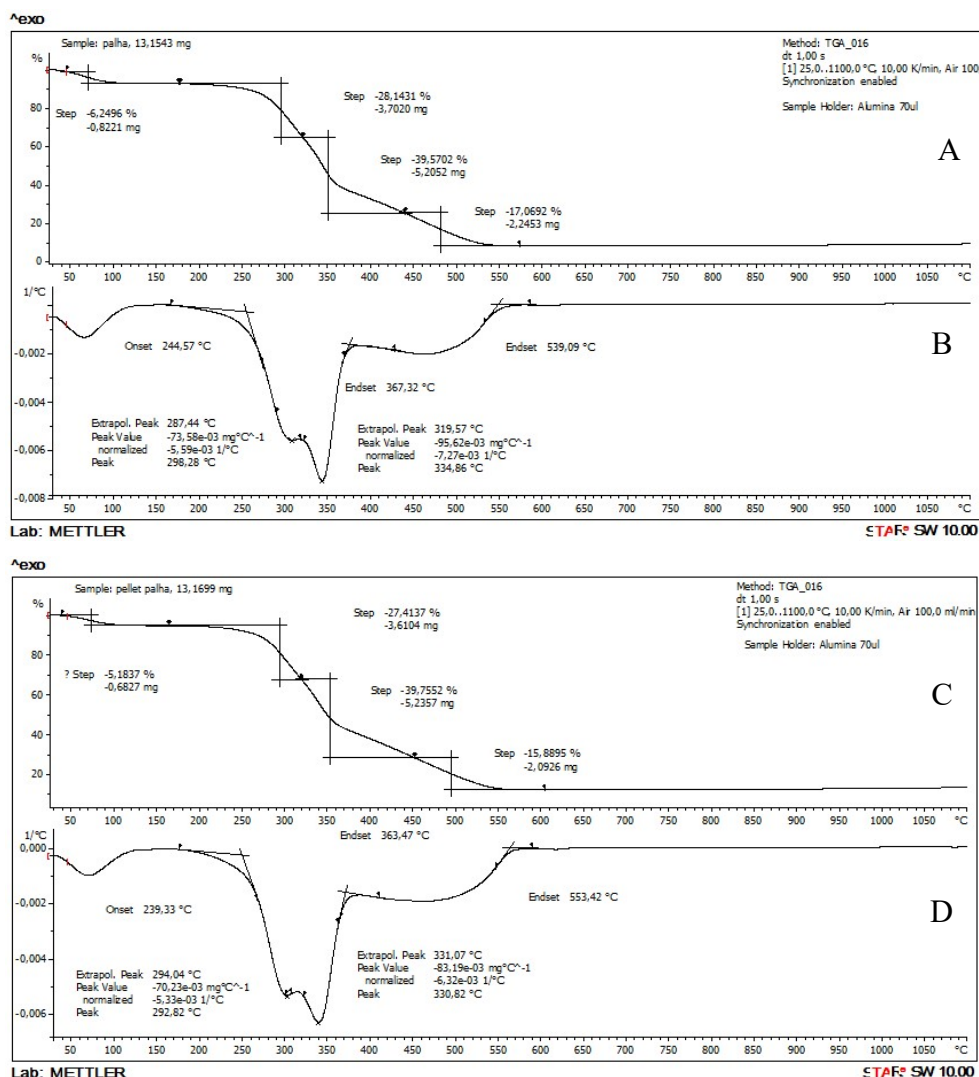


Figura 4.10 Sinal de TGA (A) e DTG (B) para a P15 e TGA (C) e DTG (D) para a PP15.

Comparando-se os resultados da análise química estrutural obtidos baseados nas instruções NREL (Sluiter et al., 2012), apresentados na Tabela 4.1, aos estimados por TGA e apresentados na Tabela 4.5, é notada a similaridade. Embora a estimativa por TGA possa ser indicativa das frações de cada macromolécula, deve-se fazer esta associação de forma cautelosa, pois a incerteza na faixa de temperatura de degradação da lignina pode levar a resultados distorcidos nas três frações.

A decomposição térmica da lignina resulta de complexas reações e na literatura são encontradas algumas hipóteses para explicar as etapas de perda de massa das ligninas durante o aquecimento. Segundo Singh et al. (2005), a lignina em si degrada acima de 300°C e mostra degradação máxima entre 330 a 400°C.

Gronli (1996) estudou separadamente a degradação térmica de celulose comercial de alta pureza e, hemiceluloses e lignina extraídas de diferentes espécies de madeira, e observou que a celulose apresentou degradação na faixa de 250 a 375°C com pico máximo entre 320 e 350°C. Para as hemiceluloses, a faixa de degradação foi de 150 a 300°C com pico máximo entre 250 e 290°C, enquanto que a lignina mostrou ampla faixa de degradação, iniciando em torno de 175°C e indo até 450°C, com picos máximos entre 350 e 400°C.

Yang et al. (2007) estudaram a decomposição térmica de celulose, hemicelulose e lignina por TGA em ambiente inerte para os três compostos separadamente, utilizando celulose, xilana e lignina, todos comerciais e de alta pureza, levando à observação que dentre os três componentes, a lignina foi a mais difícil de decompor e sua decomposição ocorreu lentamente em toda faixa de temperatura estudada, de temperatura ambiente até 900°C. Observaram que para a xilana a decomposição ocorreu facilmente, com a perda de massa ocorrendo principalmente entre 220 e 315°C e máxima perda de massa em 268°C, já a pirólise da celulose foi verificada em uma faixa de temperatura mais alta, de 315 a 400°C, com a taxa máxima de perda de massa atingida a 355°C, sendo que quando a temperatura era superior de 400°C, quase toda a celulose já estava degradada.

Já Marabezi (2009) isolou a lignina do bagaço da cana-de-açúcar, utilizando o método Pepper, e reportou a degradação térmica em três etapas sendo a primeira até 150°C referente à perda de umidade, a segunda iniciando em torno de 200°C até cerca de 400°C correspondente à pirólise da lignina e a terceira, acima de 400°C, marcando o início da degradação dos anéis aromáticos.

Os resultados obtidos pelas análises térmicas são muito úteis para avaliar o comportamento de queima, além de apresentar indicações valiosas sobre as reações inorgânicas presentes, sendo possível relacionar seus resultados obtidos por DSC ao comportamento de fusibilidade das cinzas.

Além disso, com a análise térmica, estudos de parâmetros cinéticos dos processos de conversão térmica podem ser realizados, sendo assim, o grau de conversão e a energia de ativação foram estudados para pirólise e combustão do bagaço 2016 e da palha 2015, bem como de seus pellets, e os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.11 a 4.14.

Observa-se nas curvas apresentadas na Figura 4.11 que com aumento da taxa de aquecimento (β) aumenta-se a taxa de conversão (dc/dt), sendo observadas que as taxas de conversão são maiores nas condições de combustão.

Com os resultados obtidos foi possível construir o gráfico de Arrhenius, pela simplificação DAEM, mostrado na Figura 4.12 A e B para a pirólise do bagaço e da palha e a boa linearidade dos dados levou ao coeficiente de ajuste linear R^2 de 0,994 e de 0,996, respectivamente, para a taxa de conversão de 5 a 95%.

Os valores de R^2 obtidos indicam alta confiabilidade dos dados de pirólise e de combustão medidos por TGA e empregando o modelo DAEM (Anca-Couce, 2016), assim sendo, a precisão dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do gráfico de Arrhenius, ou seja, a energia de ativação (coeficiente angular) e o fator pré-exponencial (coeficiente linear), está garantida pela alta confiabilidade das medidas experimentais e pelo grande número de testes por TGA, nos quais foram utilizadas nove diferentes taxas de aquecimento (Soria-Verdugo, 2015).

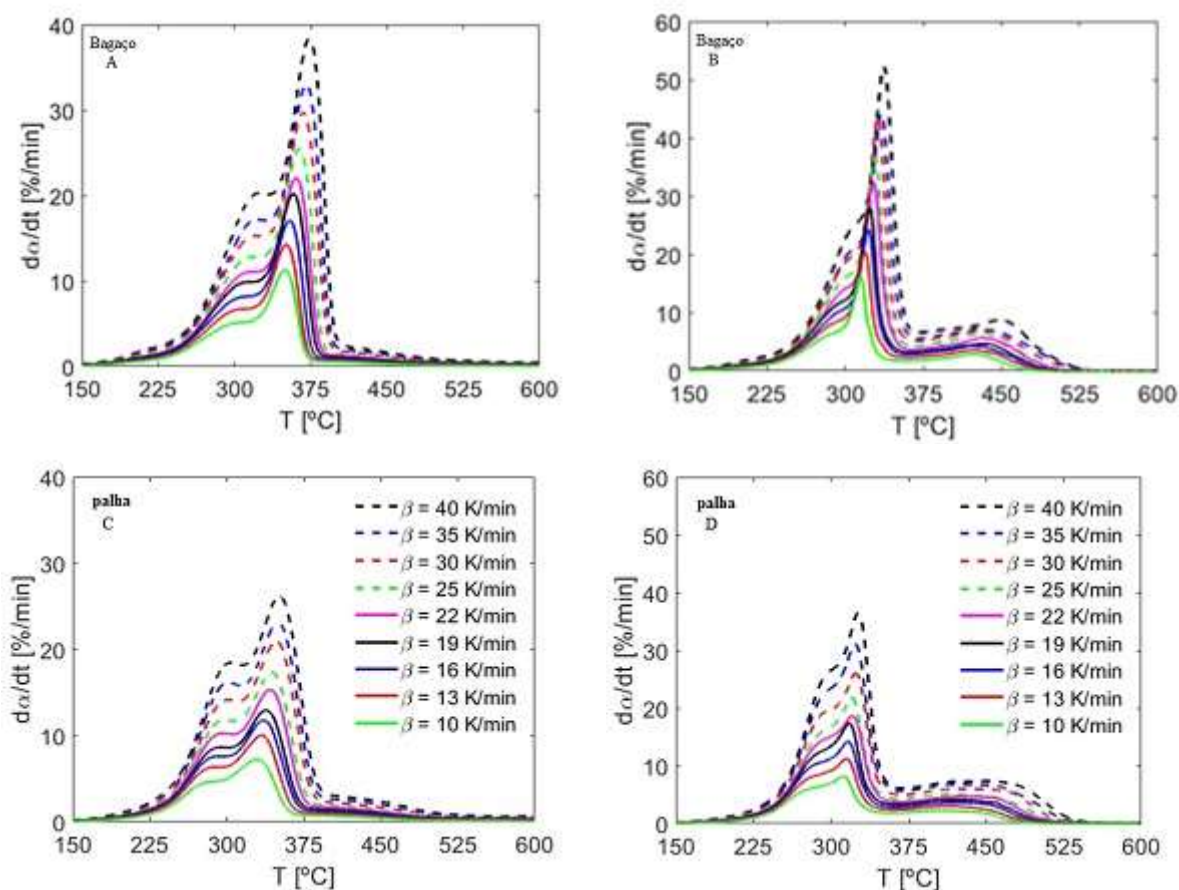


Figura 4.11 Variação da taxa de conversão ($d\alpha/dt$) na pirólise (A) (C) e na combustão (B) (D) do B16 e P15, respectivamente, empregando-se diferentes taxas de aquecimento (β).

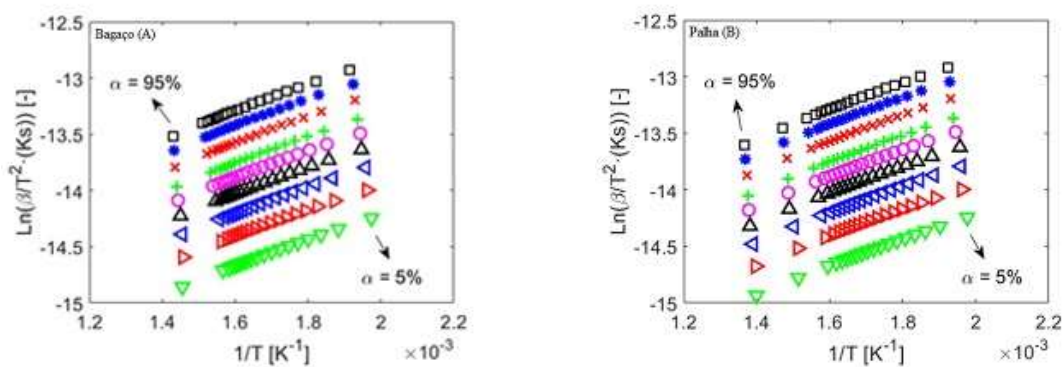


Figura 4.12 Gráfico de Arrhenius para processo de pirólise do B16 (A) e P15 (B).

Os valores dos parâmetros cinéticos para bagaço 2016 e para a palha 2015 e seus pellets na pirólise e na combustão são mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14.

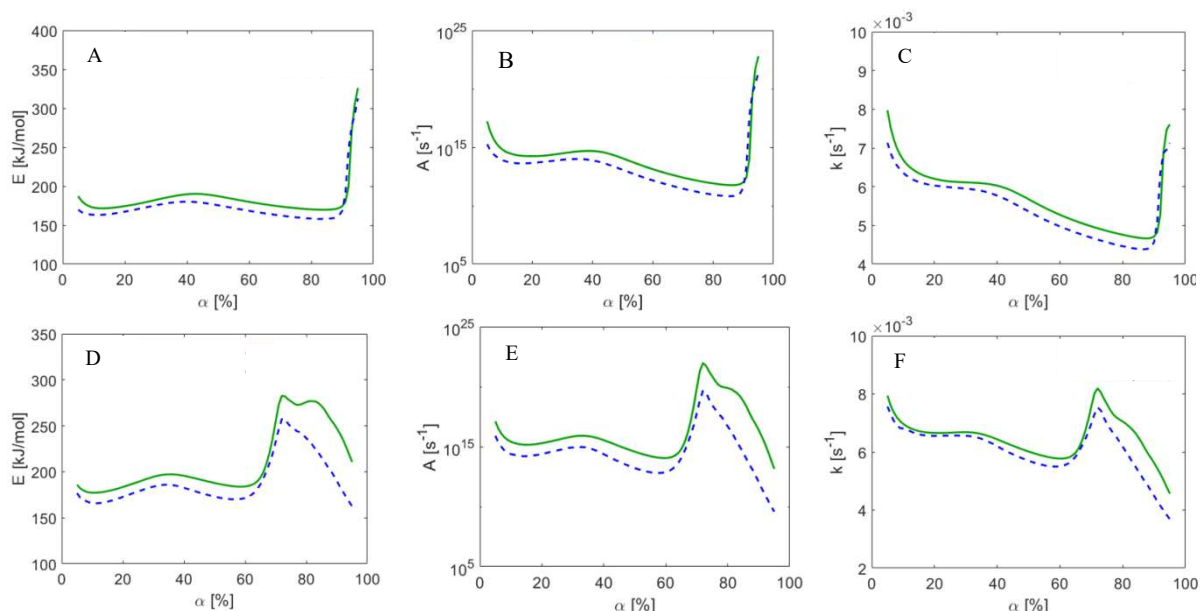


Figura 4.13 Energia de ativação (A e D), fator pré-exponencial (B e E) e constante de velocidade (C e F) no processo de pirólise e combustão, respectivamente, para B16 (traçado verde) e para o PB16 (pontilhado azul).

O valor da energia de ativação para a amostra de bagaço 2016 e pellet do bagaço 2016 é de aproximadamente 175 kJ/mol e 170 kJ/mol (4.13 A), respectivamente, e mantêm boa uniformidade de 5 a 80% de conversão, aumentando em ambos os casos para acima de 300 kJ/mol no final do processo de pirólise, enquanto que fatores pré-exponenciais variam entre $3,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ e $9,3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ (4.13 B). Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Moraes et al. (2017) e Zanatta et al. (2016) para bagaço de cana-de-açúcar.

Já os valores da energia de ativação para combustão do bagaço 2016 e seu pellet variam de 180 kJ/mol a 280kJ/mol (4.13 D). Esses resultados estão de acordo com os reportados por Ramajo-Escalera et al. (2006) e Xie et al. (2018) para bagaço de cana-de-açúcar.

Os valores dos parâmetros cinéticos na pirólise para palha se mostraram similares aos valores obtidos para o bagaço, para a energia de ativação, e maiores para a constante de velocidade e fator pré-exponencial, indicando que para início da pirólise ambos requerem o mesmo gasto energético, mas, após o início, a reação de pirólise para a palha acontece com maior velocidade, enquanto que no processo de combustão os parâmetros foram todos maiores para a palha comparados ao bagaço. O trabalho completo sobre esse estudo cinético está reportado em Palma et al. (2019).

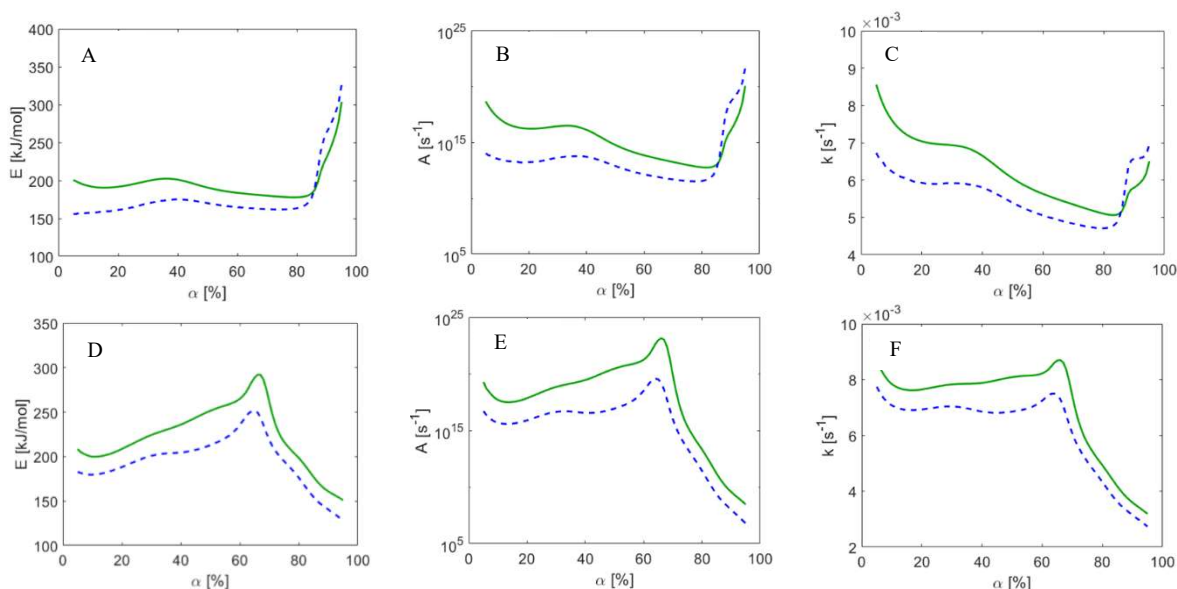


Figura 4.14 Energia de ativação (A e D), fator pré-exponencial (B e E) e constante de velocidade (C e F) no processo de pirólise e no processo de combustão, respectivamente para palha (traçado verde) e seu pellet (pontilhado azul).

A cinética de reação de pirólise e combustão estão intimamente associadas à parte orgânica do combustível, embora possa ter alguma influência de elementos inorgânicos contidos. As cinzas obtidas das biomassas da cana foram avaliadas em termos qualitativos e quantitativos, além do estudo do seu comportamento de fusibilidade durante os processos de conversão térmica e os resultados obtidos são apresentados no item a seguir.

4.3 Propriedades químicas e térmicas das cinzas das biomassas da cana-de-açúcar

Com as cinzas obtidas das amostras de bagaço 2015, bagaço 2016, pellets de bagaço 2015 e 2016, palha 2015 e pellet de palha 2015, foi possível avaliar por EDS a composição química em termos qualitativos e semiquantitativos. A morfologia das cinzas foi avaliada por microscopia óptica para ilustrar a diversidade de componentes presentes e consequente complexidade da mistura.

A Figura 4.15 A a D traz imagens obtidas por microscopia óptica das cinzas das amostras de bagaço 2015, bagaço 2016 e palha 2015, respectivamente, pelas quais pôde-se comprovar a complexidade composicional através da visualização de partículas de diferentes formatos, tamanhos e coloração.

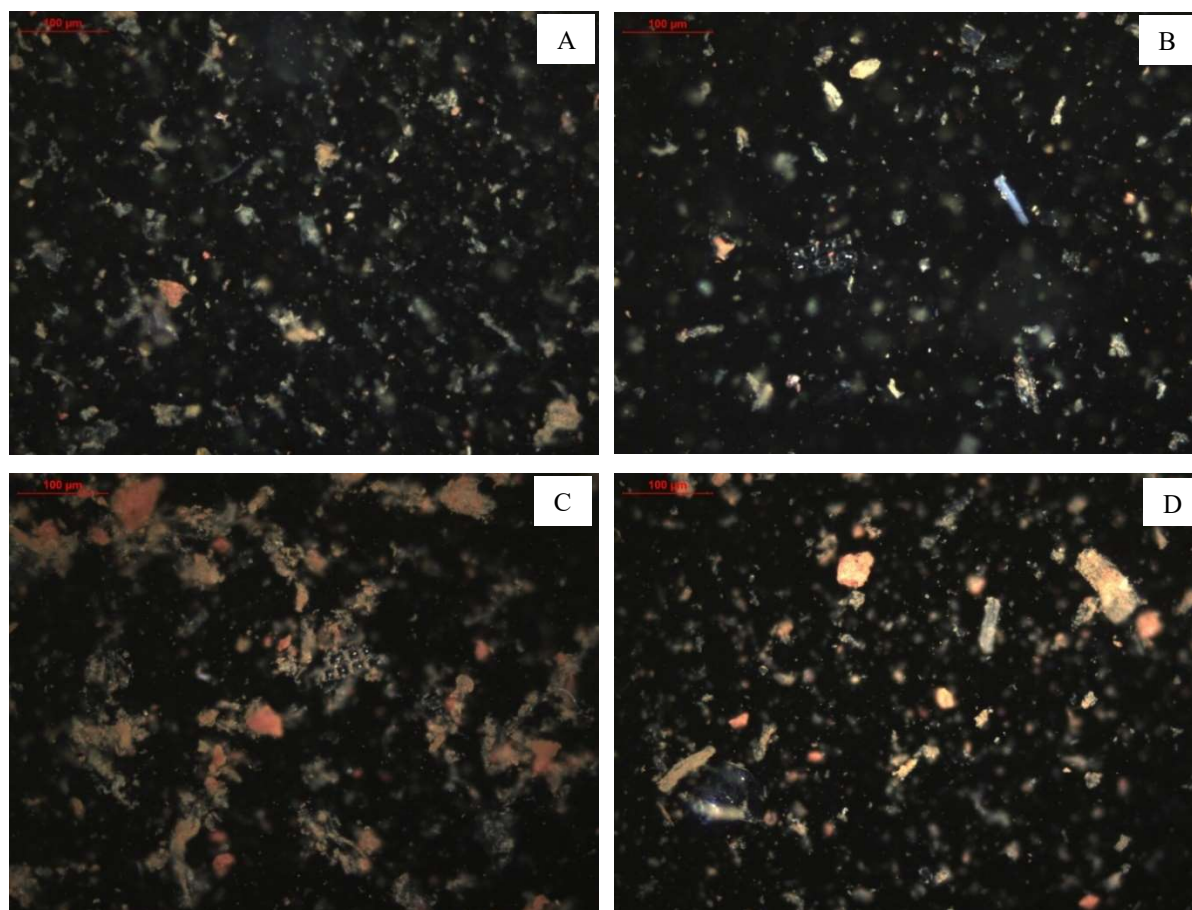


Figura 4.15 Imagens obtidas por microscopia óptica com luz incidente, em campo escuro e com aumento de 200x para: CB15 (A), CB16 (B) e CP15 (C e D).

Sugere-se que os compostos com coloração avermelhada/alaranjada sejam compostos de ferro, o óxido de ferro III apresenta esta coloração, e os compostos de coloração azul podem ser associados a sulfossilicatos de alumínio e sódio.

Os resultados obtidos para as cinzas das biomassas pela análise elementar qualitativa e semiquantitativa por EDS são apresentados na Tabela 4.6. Por estar a fração inorgânica toda concentrada nas cinzas, foi possível detectar elementos que, embora presentes, não foram encontrados nas biomassas de origem, como o P, S, Ti (para bagaço) e Mn (exceção ao PP15).

Pelos resultados obtidos pôde-se observar que as cinzas de bagaço de safras diferentes, 2015 e 2016, apresentam diferenças quantitativas em sua composição, como observadas nas biomassas *in natura*. As principais diferenças entre as duas cinzas foram maiores teores de SiO₂ e CaO e menores teores para Fe₂O₃ encontrados nas cinzas do bagaço 2016, lembrando que as amostragens aconteceram em etapas diferentes, sendo que o bagaço 2015 foi amostrado após o peneiramento na planta de produção de pellets e o bagaço 2016 antes do peneiramento. Assim nota-se que o peneiramento promoveu principalmente a remoção do SiO₂ proveniente de impurezas, o que levou ao enriquecimento das frações de outros compostos, como o Fe₂O₃.

Tabela 4.6 Resultados em % mássica e normalizados obtidos por EDS para os compostos das cinzas das amostras das biomassas da cana-de-açúcar.

Óxidos	CB15	CB16	CPB15	CPB16	CP15	CPP15
NaO	-	-	-	0,65 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,43 ± 0,02
MgO	4,90 ± 0,10	5,19 ± 0,43	4,25 ± 0,19	5,6 ± 0,16	2,81 ± 0,27	2,77 ± 0,27
Al ₂ O ₃	14,23 ± 0,36	12,30 ± 0,46	13,85 ± 0,39	11,90 ± 0,17	12,75 ± 0,38	11,66 ± 0,38
SiO ₂	42,17 ± 0,50	47,70 ± 1,30	42,32 ± 1,02	45,40 ± 0,64	48,20 ± 1,14	48,59 ± 1,13
P ₂ O ₅	3,44 ± 0,07	3,26 ± 0,24	2,99 ± 0,14	3,79 ± 0,09	1,90 ± 0,29	1,96 ± 0,29
SO ₃	2,80 ± 0,15	2,08 ± 0,12	2,45 ± 0,14	2,42 ± 0,12	3,40 ± 0,24	3,33 ± 0,24
Cl	-	-	-	-	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01
K ₂ O	10,49 ± 0,13	9,36 ± 0,24	9,99 ± 0,29	11,03 ± 0,20	7,27 ± 0,15	8,38 ± 0,15
CaO	5,77 ± 0,12	6,91 ± 0,47	5,53 ± 0,18	6,75 ± 0,20	6,53 ± 0,36	7,59 ± 0,36
TiO ₂	1,61 ± 0,07	1,42 ± 0,13	1,71 ± 0,08	1,53 ± 0,05	2,09 ± 0,23	1,80 ± 0,23
MnO	0,43 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,55 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,49 ± 0,03	0,46 ± 0,03
Fe ₂ O ₃	14,74 ± 0,34	11,25 ± 0,57	16,44 ± 0,48	10,43 ± 0,23	14,04 ± 0,71	12,81 ± 0,70

Camargo et al. (2020) utilizaram EDS para caracterização da composição elementar qualitativa e semiquantitativa das cinzas de duas amostras distintas de bagaço da cana-de-açúcar amostradas em uma mesma usina. Uma amostra de bagaço foi obtida após moagem da cana sem limpeza prévia e a outra após a moagem da cana que recebeu limpeza a seco, visando a remoção de parte das impurezas advindas da colheita, antes de seguir para as moendas. Os resultados obtidos para as cinzas do bagaço da cana previamente limpa apresentaram menores teores de Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 , compostos indicadores de impurezas do solo.

Existem outras técnicas analíticas para caracterização elementar além do EDS, como exemplo o ICP OES (ISO 16967, 2015), o qual apresenta maior sensibilidade, mas o EDS é muito empregado devido à sua maior disponibilidade e facilidade no preparo de amostra, bem como pelo maior número de dados reportados na literatura, facilitando assim a comparação.

É possível notar que o cloro que estava presente nas biomassas *in natura* só se manteve presente, ao menos em níveis detectáveis pelo EDS, nas cinzas da palha 2015 e de seu pellet. Isso pode ser devido ao Cl ser um elemento que se mostrou presente em quantidades pequenas e, nas amostras do bagaço e seus pellets, próximas ao nível de detecção do EDS, podendo então durante o aquecimento para o preparo das cinzas, por ser um elemento volátil, ter sido ocasionada perda de parte de sua concentração e com isso não ser mais detectável ao EDS.

Observou-se que os componentes majoritários encontrados, em ordem decrescente de concentração, nas cinzas do bagaço 2015 e de seu pellet foram SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , tendo sido observada a mesma tendência para as cinzas da palha 2015 e de seu pellet. Já para as cinzas do bagaço 2016 e de seu pellet os componentes majoritários foram os mesmos, mas em ordem invertida para os óxidos de alumínio e ferro, sendo então na sequência de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

É notável a presença de SiO_2 como o composto mais abundante nas cinzas de todas as biomassas estudadas, com concentrações variando de 42,2 a 48,6%, o que seria vantajoso em se tratando de fusibilidade de cinzas, pois este óxido tem alta temperatura de fusão, mas na presença de óxidos fundentes, como Fe_2O_3 e K_2O , que também se mostraram presentes em altas concentrações, esta vantagem pode ser comprometida, pois os óxidos fundentes podem participar como fluxos abrindo ou quebrando os sistemas reticulares tridimensionais do óxido de silício, de alumínio e demais silicatos favorecendo o escoamento devido à diminuição da interação intermolecular, diminuindo a viscosidade, levando ao amolecimento da mistura e favorecendo a fusão a menores temperaturas (GUTZOW e SCHMELZER, 2013).

Além disso, o Si está representado como óxido nos resultados por EDS, pois é assim que normalmente se convencionou a expressão dos resultados das cinzas, embora parte desse silício possa estar arranjada em outras formas, como por exemplo, silicatos e/ou aluminossilicatos, como podem ser notados nos resultados obtidos por difração de raios X vistos nos difratogramas de raios X das Figuras 4.16 e 4.17.

As principais espécies identificadas nos difratogramas obtidos para as cinzas do bagaço 2015 e do bagaço 2016, mostrados na Figura 4.16 A e B, foram o quartzo, mulita, corundum e hematita, embora estejam marcadas apenas na Figura 4.16 A são as mesmas para a Figura 4.16 B. E as principais espécies identificadas nas cinzas da palha 2015 no difratograma obtido (Figura 4.17) foram o SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 e aluminossilicatos.

A análise da estrutura cristalina dos componentes presentes nas biomassas, a qual foi obtida por DRX, se mostrou de grande importância para a caracterização e diferenciação de propriedades entre as biomassas. Com a observação dos difratogramas foi possível perceber diferenças na estrutura cristalina entre o bagaço e a palha, sendo que a palha apresenta mais compostos amorfos, o que é visto pela alteração na linearidade da linha base observada na Figura 4.17. Com esse resultado traz-se mais uma indicação, que não somente a proporção entre os elementos difere de biomassa para biomassa, mas também a forma na qual esses elementos estão arrançados também difere.

A presença de compostos em formas estruturais distintas pode levar a diferentes comportamentos de fusão, sendo que os compostos que estão em suas formas amorfas tendem a amolecer em temperaturas menores.

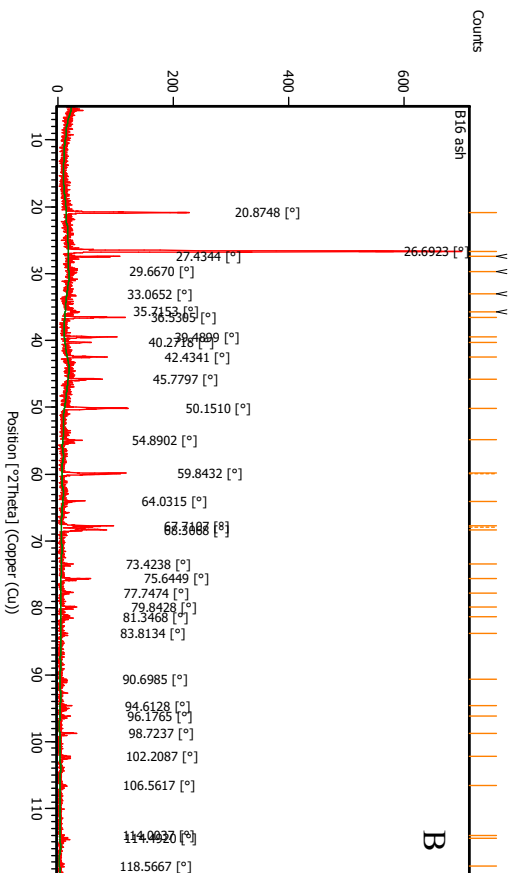
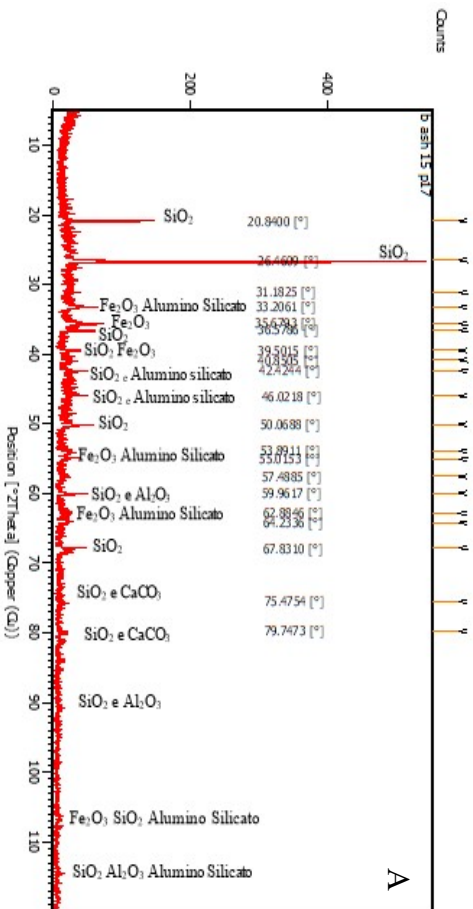


Figura 4.16 Difratoogramas de raios X das cinzas do bagaço 2015 (A) e do bagaço 2016 (B).

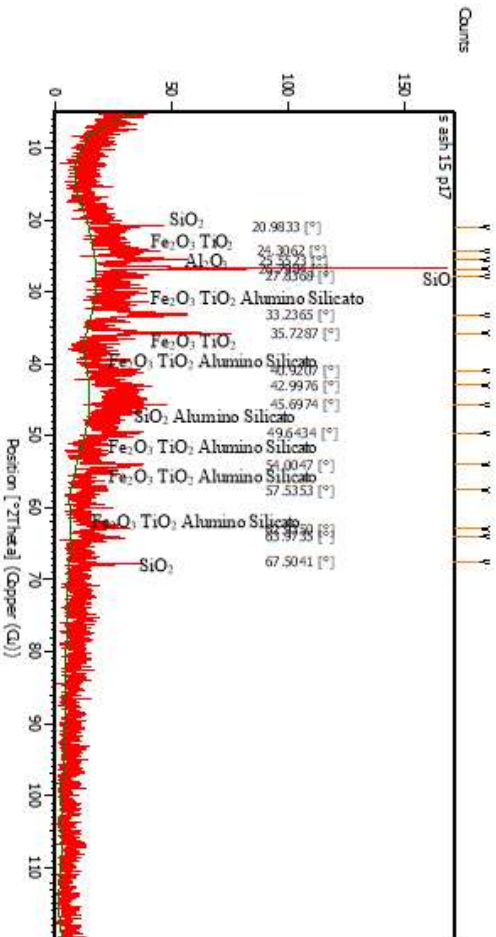


Figura 4.17 Difratoograma de raios X para a amostra de cinza da palha 2015.

O parâmetro fundamental deste estudo, que envolve o entendimento do comportamento da fusão das cinzas, foi avaliado experimentalmente em forno AF 700 e também simulado termodinamicamente por modelagem matemática utilizando-se o software FactSage.

O estudo termodinâmico das cinzas do bagaço 2015 e da palha 2015 por FactSage utilizou como entradas as composições dos compostos inorgânicos encontrados nas mesmas, considerando todos na forma de óxidos, e pressão parcial de O_2 em 0,21 atm durante toda queima.

Pelos estudos, as espécies termodinamicamente possíveis de estarem presentes durante a combustão do bagaço 2015 podem ser vistas nas Figuras 4.18 e 4.19 e também parte delas estão apresentadas na Tabela 4.7.

A linha LIOS, traço em azul na Figura 4.18, representa a fase óxida líquida. Nota-se que grande parte das espécies sólidas presentes, por simulação da composição das cinzas do bagaço 2015, iniciam a formação da escória líquida a partir de $720^\circ C$, enquanto que o feldspato é a única espécie que passa para forma de escória líquida em maiores temperaturas, aproximadamente $820^\circ C$, tendo sua extinção em $960^\circ C$.

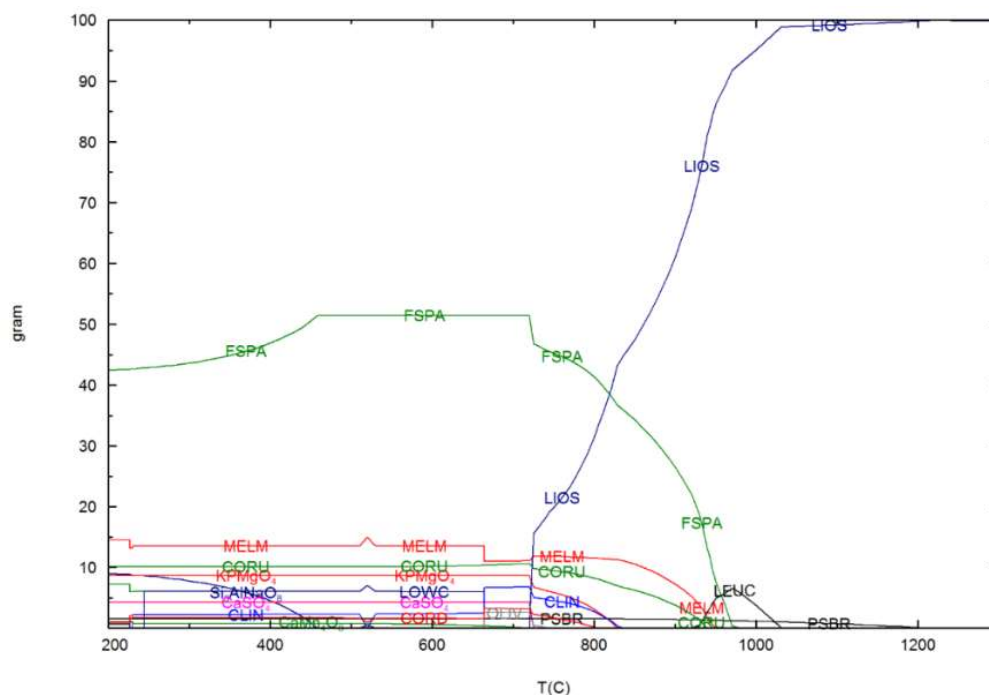


Figura 4.18 Curva de distribuição de fases para a amostra de CB15 obtidas por FactSage.

Observa-se também na Figura 4.18 que os compostos com combinações entre K, Si e Al são crescentes com o aumento de temperatura, sendo a espécie leucita uma das mais abundantes.

A leucita é um feldspatóide, que é um composto similar ao feldspato, embora com menor teor de silício, ou melhor, menor razão Si:Al (Luz e Coelho, 2005). O feldspato pode levar à formação da leucita quando na presença de fontes de Al, fenômeno que pode ser observado na Figura 4.18, visto que a concentração de feldspato diminui ao passo que a concentração de corundum também diminui, culminando na formação da leucita, que neste caso pode ser potássica ou férrica.

Tabela 4.7 Algumas das principais espécies encontradas na simulação termodinâmica com as suas temperaturas de formação e extinção para cinzas do bagaço 2015, usando FactSage.

Elementos (siglas)	Espécies	T formação (°C)	T extinção (°C)
Lowclinopiroxeno (LOWC)	$\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Si}^{4+}:\text{O}^{2-}$	244	663
Clinopiroxeno (CLIN)	$\text{Ca}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Si}^{4+}:\text{O}^{2-}$	226	830
Melilita (MELM)	$\text{CaSiO}^{6-}:\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}$	200	947
Leucita (LEUC)	$\text{Al}^{3+}:\text{K}^{1+}:\text{Si}^{4+}:\text{O}$ $\text{Fe}^{3+}:\text{K}^{1+}:\text{Si}^{4+}:\text{O}$	930	1030
Feldspato (FSPA)	$\text{Al}^{3+}:\text{K}^{1+}:\text{Si}^{4+}:\text{O}^{2-}$	200	960
Sulfato de cálcio	CaSO_4 (sólido)	200	720
	CaSO_4 (líquido)	720	1300
Corundun (CORU)	Al_2O_3	200	932
Cordierita (CORD)	Silicato de Mg Al e Fe	200	800
Brookita (PSBR)	TiO_2	200	1210
Olivina OLIV	$(\text{Mg,Fe})_2(\text{SiO}_4)$	663	740

Os resultados obtidos termodinamicamente trazem informações valiosas com relação ao comportamento de fusão das cinzas do bagaço estudado, para o qual nota-se o início do amolecimento em 720°C, enquanto que acima de 1200°C a linha LIOS atinge os 100%, ou seja, pelo resultado obtido por FactSage toda amostra torna-se líquida acima desta temperatura, estabelecendo-se parâmetros de processo muito importantes, que são indicadores da temperatura inicial de deformação e da temperatura de fusão das cinzas.

Na Figura 4.19 é apresentada a distribuição de fases das espécies presentes na escória líquida para as cinzas de bagaço 2015, bem como o comportamento dessas com o aumento da temperatura. Importante salientar que a composição da escória líquida é descrita em termos das espécies associadas aos óxidos base, como Al_2O_3 e SiO_2 , entre outros que melhor representam a composição da *slagging* ou escória líquida da amostra em estudo.

Como resultado da modelagem para as cinzas da palha 2015, as fases minerais prováveis de estarem presentes ao longo do aquecimento são mostrados como um gráfico da distribuição de fases em função da temperatura e estão apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21.

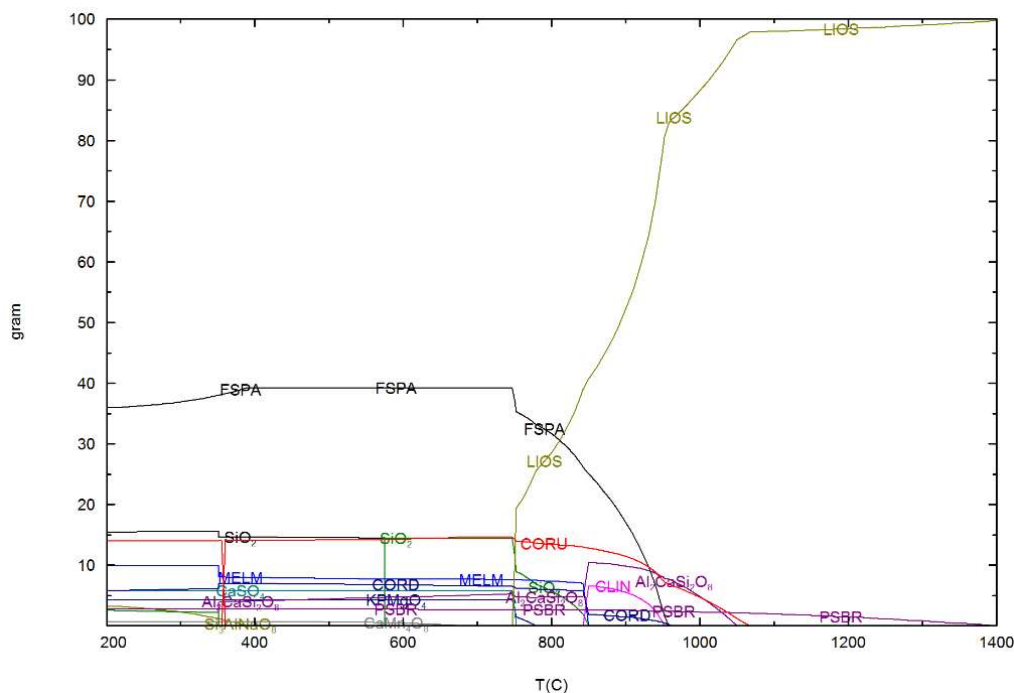


Figura 4.20 Curva de distribuição de fases para a amostra de CP15 obtidas por FactSage.

A principal espécie presente no início é o feldspato (~35%), seguido pela sílica (~15%) e óxido de ferro (~14%). Pela curva de distribuição de fases das cinzas de palha, observa-se que a maioria das espécies presentes iniciam sua transformação para fase líquida na temperatura de 750°C, representada pela linha LIOS, somente o feldspato inicia seu amolecimento em temperatura mais alta, aproximadamente 800°C. A temperatura na qual se inicia a passagem do estado sólido para a escória líquida pode ser associada à temperatura inicial de deformação (DT) e onde a LIOS atinge 100%, a 1390°C, todas as espécies estão na fase líquida, indicando a fusão completa da amostra, podendo ser associada à temperatura de fusão da cinza. Na Tabela 4.8 um resumo dos principais minerais presentes nas cinzas da palha 2015 e sua evolução com o aumento da temperatura.

É observado, pelos resultados por FactSage, os diferentes comportamentos dos compostos presentes na composição da palha com o aumento da temperatura, devido às reações nas quais participam. Observa-se que SiO₂ tem sua concentração diminuída ao passo que o CLIN (silicato de Ca e Fe) e o Al₂CaSiO₈ são formados, ao mesmo tempo em que o MELM

(aluminossilicato de Ca e Mg) e CaSO_4 tem suas concentrações reduzidas sendo provável que SiO_2 reaja com a melilita e com os íons livres Fe^{3+} e Ca^{2+} .

Tabela 4.8 Principais espécies encontradas nas cinzas da palha 2015 pela simulação termodinâmica e suas temperaturas de formação e extinção, segundo FactSage.

Espécies (sigla)	Elementos	T formação (°C)	T extinção (°C)
Feldspato (FSPA)	$\text{Al}^{3+}\text{K}^+\text{Si}^{4+}\text{O}^{2-}$	200	951
SiO_2		200	842,5
Melilita (MELM)	$\text{CaSiO}_6 \text{Al}^{3+}\text{Si}^{4+}\text{Mg}^{2+}$	200	842,5
$\text{CaSO}_4(\text{s})$		200	750
$\text{CaSO}_4(\text{l})$		750	1400
Cordierita (CORD)	$\text{AlSiO Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{Si}^{4+}\text{Fe}^{2+}$	200	962,5
Clinopiroxeno (CLIN)	$\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Si}^{4+}\text{O}^{2-}$ $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Si}^{4+}\text{O}^{2-}$	850	950
Brookita (PSBA)	TiO_2	200	1390
Corundun (CORU)	Al_2O_3	360	1060
Mulita (MULL)	$\text{Al}^{3+}\text{Si}^{4+}\text{O}^{2-}$ $\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}$	200	350
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$		200	354,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{slag})$		750	1400
Na_2O		750	1400
$\text{Al}_2\text{CaSi}_2\text{O}_8$		350	1400
$\text{Si}_3\text{AlNaO}_8$		200	380
KPMgO_4		200	770
CaMn_4O_8		200	670

Os compostos de K estão presentes na forma de feldspato potássico e outros óxidos associados ao Mg e P, sendo que outras espécies de potássio aparecem na escória líquida em temperatura acima de 700°C , como o KSi_2AlO_6 que tem sua concentração aumentada tornando-se o composto mais abundante na escória, seguido pelo Si_2O_4 , Fe_2O_3 e $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_6$, conforme mostrado na Figura 4.21.

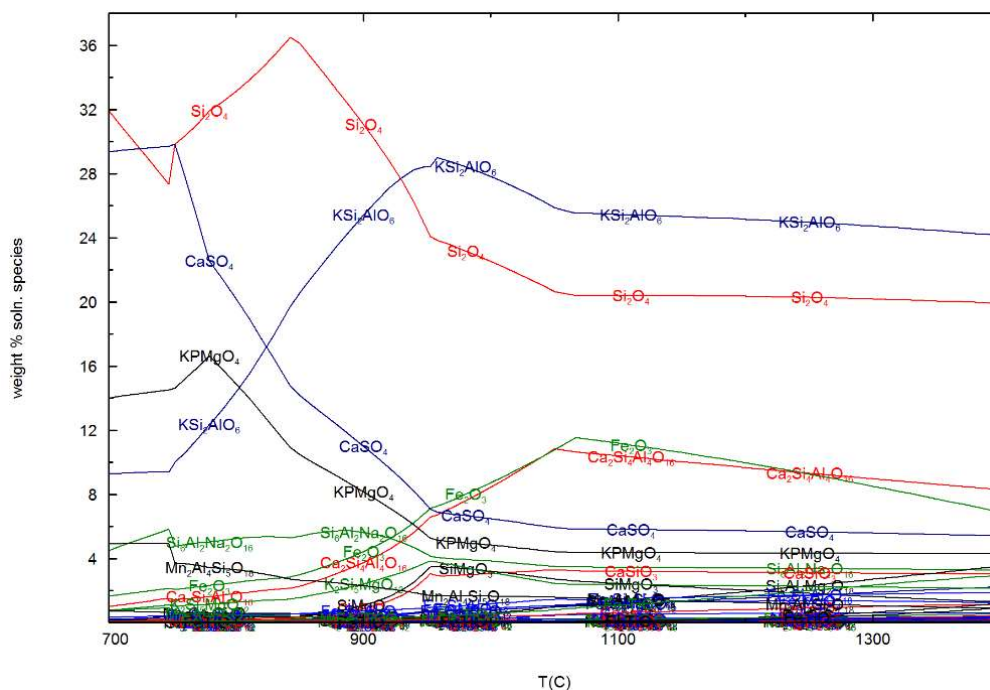


Figura 4.21 Distribuição de fases das espécies da escória líquida presentes na amostra de cinzas de palha 2015 obtidos por FactSage.

Os resultados simulados obtidos para as cinzas do bagaço 2015 e da palha 2015 mostraram espécies distintas, indicando que as proporções de cada elemento que as constitui levaram à formação de diferentes compostos que se comportam de formas distintas com o aumento da temperatura.

Mediante os resultados apresentados, algumas hipóteses podem ser consideradas. Pelo fato das biomassas estudadas apresentarem em sua composição grandes quantidades de óxidos básicos como K_2O e Fe_2O_3 , na dissociação (fase líquida) leva à formação dos íons livres, K^+ , Fe^{3+} e O^{2-} , que ao serem introduzidos ao retículo tridimensional da sílica, alumina ou silicatos, quebram algumas ligações. Estes quebradores de retículo em altas concentrações levam os óxidos a silicatos e/ou a aluminossilicatos, os quais também tem altas temperaturas de fusão, embora menores que a de seus óxidos formadores.

Outra importante observação que pôde ser feita a partir dos resultados simulados termodinamicamente para o bagaço e para a palha foi que as temperaturas de dissociação do sal sulfato de cálcio, temperatura na qual o sólido passa para a escória líquida, coincidem com as temperaturas de início da LIOS em ambos casos. Essa informação levanta a hipótese de que o $CaSO_4$ dissociado em Ca^{2+} e SO_4^{2-} age como promotor do *slagging* e uma explicação para isso seria que o SO_4^{2-} livre reagiria com óxidos básicos ou anfóteros liberando íons no meio

reacional, como Fe^{3+} e Al^{3+} , além do Ca^{2+} , e esses reagiriam com óxidos ou sais levando a novos compostos, os quais teriam temperaturas de amolecimento ou fusão menores do que a dos seus compostos de origem.

A importância de se conhecer a forma em que o elemento está combinado é fundamental, com os resultados da simulação ficou evidente que o Ca está presente nas biomassas da cana predominantemente como sulfato de cálcio. Já na biomassa da madeira o Ca está presente principalmente na forma de carbonato, como reportados na literatura por Misra et al. (1993), Thy et al. (2006) e Martins et al. (2007). Essa informação auxilia a interpretação da distinta dinâmica no meio reacional e dos diferentes comportamentos de fusão observados de uma biomassa para outra.

Para melhor compreender e para obtenção de mais informações sobre a fusibilidade das cinzas, o estudo experimental do comportamento de fusão das cinzas das amostras das biomassas da cana-de-açúcar foi conduzido em forno AF700 da Leco e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Resultados obtidos experimentalmente por AF 700 da Leco para as biomassas em estudo.

Cinzas	DT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
CB15	777,0 ± 10,5	1258,8 ± 6,5	1339,0 ± 8,9	1396,0 ± 9,6
CB16	916,5 ± 3,5	1359,0 ± 6,2	1416,8 ± 8,5	> 1500
CPB15	767,0 ± 14,3	1256 ± 10,8	1330 ± 13,2	1392 ± 3,8
CPB16	1072 ± 0,3	1365 ± 5,8	1485 ± 0,0	> 1500
CP15	732,8 ± 9,12	1228,8 ± 5,8	1293,5 ± 6,3	1352,0 ± 11,1
CPP15	762,8 ± 6,0	1211 ± 2,0	1293,5 ± 8,0	1351 ± 5,0

Analisando o distinto comportamento de fusão observado para as cinzas das amostras de bagaço 2015 e 2016, podem ser estabelecidas relações entre a fusibilidade e suas composições químicas, as quais diferem principalmente quantitativamente. As maiores temperaturas obtidas para bagaço 2016 podem estar associadas aos maiores teores de Si e Ca, que são considerados elementos que aumentam a temperatura de fusão, e menores teores de K e Fe, que são considerados elementos fundentes, que diminuem as temperaturas de fusão.

Para atender ao requisito, segundo ENPlus, baseado nas biomassas de madeira, a DT deve ser igual ou superior a 1200°C, para caules de madeira, e igual ou superior a 1100°C para madeiras com misturas de suas folhas e seus galhos (AEOBIOM, 2015). Verifica-se que as amostras de bagaço e de palha apresentam bom comportamento de fusão, com as demais TF's em altas temperaturas, mas mostram problemas por apresentar, durante a queima, espécies que apresentam amolecimento a temperaturas inferiores a 1100°C, influenciando as DT's.

Foi possível notar que as cinzas do pellet de bagaço 2015 apresentam o mesmo comportamento de fusibilidade encontrado para as cinzas do bagaço 2015, sendo sua principal característica a baixa temperatura inicial de deformação, associada ao início do *slagging*. Também o mesmo comportamento de fusibilidade entre o bagaço 2016 e seu pellet foi observado, apresentando uma DT mais alta, a qual pode ser considerada muito próxima a DT desejável para biomassas nos processos de conversão térmica, segundo *ENPlus Handbook* (AEOBIM, 2015), de tal forma que a safra de 2016, reuniu condições tais para que a cana tivesse uma composição mineral em certas proporções a promover um melhor comportamento de fusão de cinzas de seu bagaço e conseqüentemente de seu pellet.

Para a palha 2015 o início de amolecimento foi encontrado na temperatura de 733°C, que é indesejavelmente baixa para os processos térmicos atualmente empregados. O resultado para DT se assemelha muito ao indicado por modelagem (750°C), bem como a temperatura de fusão, 1352°C (AFT) e aproximadamente 1390°C (modelagem).

Quando comparadas as temperaturas obtidas nos testes de fusibilidade entre a palha e seu pellet, nota-se que as ST's, HT's e FT's não mostraram diferenças, enquanto que a DT se mostrou ligeiramente maior para o pellet, essa mesma tendência foi observada para o bagaço 2016 e seu pellet.

Diferentes temperaturas de deformação inicial foram reportadas na literatura para pellet de bagaço da cana-de-açúcar, DT de 1255°C, por Garcia et al. (2018), e de 1171°C para a palha da cana por Jacome (2018), o que evidencia que os valores das temperaturas características de fusão das cinzas devem ser avaliados conjuntamente com suas composições, pois leva-se a crer que as biomassas apresentam composições diferentes, visto que, mesmo sendo todas provenientes da cana-de-açúcar, muitos fatores podem influenciar e diferenciar as composições químicas, como local da plantação, clima, safra, espécie da planta, tipo de colheita e de transporte, bem como o processamento e também a forma de obtenção das cinzas.

Para auxiliar a compreensão do distinto comportamento da fusão relacionado à composição da biomassa, foram traçadas correlações entre as temperaturas de interesse, apresentadas na Tabela 4.9, e os teores dos compostos encontrados nas biomassas estudadas, apresentados na Tabela 4.6.

Para isso foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson, que mede o grau de associação linear entre duas variáveis, sendo que variáveis com perfeita associação tem coeficiente de correlação +1 se uma aumenta em função da outra ou -1 se uma variável aumenta enquanto a outra diminui. Quanto mais perto de zero o valor do coeficiente, significa que mais distante de existir uma associação linear entre as variáveis ou indica que as variáveis são independentes; um ponto importante a ser considerado é que por Pearson não é possível diferenciar se as variáveis são dependentes ou independentes (Neto et al., 2002), embora no caso aqui empregado ele se apresentou como boa ferramenta, pois é conhecido que as temperaturas características de fusão são dependentes da composição das mesmas.

Na Tabela 4.10 são trazidos os coeficientes de correlação calculados para as amostras de bagaço 2015, bagaço 2016 e seus pellets.

Tabela 4.10 Coeficientes de correlações de Pearson entre as concentrações dos compostos e as AFT's para o bagaço 2015, bagaço 2016 e seus pellets.

	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃
DT _{correl}	0,890397	-0,9374	0,680246	0,783714	-0,43867
ST _{correl}	0,890939	-0,98084	0,812115	0,69945	-0,58025
HT _{correl}	0,889974	-0,98343	0,864228	0,66153	-0,62812
FT _{correl}	0,844659	-0,97692	0,934083	0,555863	-0,72252
	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃
DT _{correl}	0,399889	0,846825	-0,61261	0,118079	-0,92157
ST _{correl}	0,217236	0,932518	-0,7427	0,176903	-0,96592
HT _{correl}	0,131075	0,964163	-0,80461	0,177639	-0,97943
FT _{correl}	-0,02827	0,989639	-0,8711	0,230201	-0,96895

Podem ser observadas na Tabela 4.10 as tendências e influências de cada óxido nas temperaturas características, sendo mostrada uma forte correlação entre a diminuição das temperaturas características com o aumento das concentrações dos óxidos de ferro e de alumínio e que com o aumento das concentrações dos óxidos de magnésio, cálcio, silício,

fósforo, potássio, cálcio e manganês a tendência é oposta. Salienta-se que essas observações são válidas para as faixas de concentrações analisadas e para amostras de bagaço da cana-de-açúcar.

Para uma avaliação mais ampla, foi empregada correlação de Pearson para verificar a influência entre as concentrações dos compostos presentes em todas as biomassas estudadas e suas AFT's e os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de cada composto e as AFT's para bagaço e palha e seus pellets.

	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃
DT _{correl}	0,756987	-0,4095	-0,06229	0,617333	-0,5556
ST _{correl}	0,843315	-0,1938	-0,18325	0,718244	-0,72667
HT _{correl}	0,807102	-0,2869	-0,10031	0,668301	-0,71289
FT _{correl}	0,802153	-0,2337	-0,11417	0,671306	-0,77204
	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃
DT _{correl}	0,618399	0,271038	-0,61293	0,643025	-0,78695
ST _{correl}	0,669275	0,068529	-0,6803	0,598988	-0,6428
HT _{correl}	0,633314	0,173245	-0,70753	0,639796	-0,70417
FT _{correl}	0,630261	0,133866	-0,73787	0,612152	-0,64673

Com os valores obtidos para coeficientes de correlação generalizados para todas as biomassas em estudo, foi possível observar que o coeficiente de correlação mais alterado, quando comparado com os coeficientes calculados apenas para as amostras de bagaço e seus pellets, foi para o SiO₂ e as AFT's, o qual se apresentou praticamente nulo para a DT, indicando que para amostras de bagaço ele tem uma forte correlação, enquanto que para a palha, que apresenta maiores teores de SiO₂ que o bagaço, pode exercer menor influência, levando a um efeito distorcido de neutralização.

Para os demais compostos e AFT's, os coeficientes de correlação generalizados mantiveram a mesma tendência observada quando apenas as amostras de bagaço e de seus pellets foram consideradas para os cálculos. Sendo que os valores obtidos de coeficientes generalizados mostraram o MgO e Fe₂O₃ como compostos de importantes papéis na fusibilidade das biomassas da cana, embora atuem de formas opostas. Vale salientar que são correlações obtidas nas faixas de concentrações analisadas e para biomassas da cana que são consideradas de altos teores de SiO₂.

Correlações entre razões das concentrações de compostos também foram analisadas e são mostradas na Tabela 4.12, onde pode-se notar que nas correlações onde as razões óxido:óxido de ferro são maiores, maior influência positiva na DT, ou seja, menor teor de óxido de ferro maiores valores de DT, sendo que as correlações mais intensas observadas foram entre óxido de ferro com MgO e Al₂O₃, seguida por SiO₂.

Mediante o exposto, sugere-se que um aumento nos teores destes óxidos (MgO, Al₂O₃ e SiO₂) e a consequente diminuição da proporção de óxido de ferro, levaria a melhores comportamentos de fusão devido ao aumento da DT.

Tabela 4.12 Coeficientes de correlação de Pearson entre as razões de concentrações de compostos e suas AFT's para todas as biomassas e seus pellets.

	MgO/Fe₂O₃	MgO/Al₂O₃	MgO/K₂O	Al₂O₃/Fe₂O₃	Al₂O₃/K₂O
DT _{correl}	0,94505	0,89497	0,72254	0,94485	-0,76695
ST _{correl}	0,943075	0,92768	0,85919	0,89074	-0,73395
HT _{correl}	0,934530	0,91322	0,82776	0,90380	-0,75073
FT _{correl}	0,89991	0,89320	0,83396	0,85302	-0,73882
	SiO₂/CaO	SiO₂/Fe₂O₃	SiO₂/K₂O	SiO₂/Al₂O₃	
DT _{correl}	-0,51565	0,67259	-0,47788	0,17724	
ST _{correl}	-0,29897	0,51864	-0,55674	-0,00711	
HT _{correl}	-0,39556	0,59211	-0,51707	0,08862	
FT _{correl}	-0,34163	0,54088	-0,52842	0,05355	

Tomando como base as informações obtidas e compreendendo a complexidade das correlações, foram propostas misturas com adições de minerais nas biomassas visando obter aumento nas DT's.

Ao bagaço e à palha foram adicionados aditivos minerais em proporções de até 1% (m:m). Também foi feita uma modificação por lavagem com água quente (HW) a fim de se extrair os compostos solúveis e de conhecer como essa modificação influenciaria a fusibilidade. Esses preparos estão detalhados no Capítulo 3 e na Tabela 3.2.

Sendo assim, com as modificações ou preparos propostos para as biomassas pôde-se estudar a composição elementar por EDS e o comportamento de fusão por AF700 e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.13, 4.14, 4.17 e 4.18.

Os preparos propostos para a série do bagaço não levaram à melhora pretendida na DT (acima de 1100°C), apenas um leve aumento foi observado no preparo com 1% de Veegun

e da lavagem com água quente em relação ao bagaço 2016. As demais temperaturas características de fusão se mostraram influenciadas de formas distintas.

Tabela 4.13 Resultados das AFT's para as cinzas do B16 e de seu pellet e das cinzas das misturas preparadas a partir do B16.

Amostras	DT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
CB16	917 ± 4 ^a	1359 ± 6 ^a	1417 ± 9 ^a	>1500 ^a
CB16 1CaO	804 ± 11 ^b	1231 ± 0 ^b	1239 ± 0 ^b	1400 ± 0 ^b
CB16 0,5Al ₂ O ₃	878 ± 7 ^a	1287 ± 0 ^c	1323 ± 3 ^c	1372 ± 6 ^c
CB16 1Caulim	887 ± 3 ^a	1322 ± 3 ^d	1414 ± 5 ^a	1463 ± 8 ^d
CB16 1Al ₂ O ₃	910 ± 3 ^a	1336 ± 6 ^d	1359 ± 7 ^c	1413 ± 8 ^b
CB16 1Veegun	923 ± 18 ^a	1239 ± 0 ^b	1339 ± 14 ^c	1459 ± 5 ^d
CB16 HW	931 ± 21 ^a	>1500 ^e	>1500 ^d	>1500 ^a
CPB16	1072 ± 0 ^c	1365 ± 6 ^a	1485 ± 0 ^d	>1500 ^a

a, b, c, d e e - índices do teste de Tukey

Com relação as ST's e HT's foi observado aumento apenas na amostra lavada com água quente, inclusive neste preparo não foi observada fusão; em todos os demais preparos essas temperaturas, inclusive as FT's, tiveram redução ou não apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparadas as cinzas do bagaço 2016.

Para melhor avaliação dos resultados obtidos foi aplicado o teste de variância (ANOVA) para comparação entre as médias de cada uma das temperaturas características obtidas experimentalmente para a série do bagaço. Foi encontrado que as médias, ou ao menos uma das médias, apresentam diferenças estatisticamente significativas, quando considerado um nível de confiança de 95%.

Complementarmente foi aplicado o teste de Tukey para identificar quais das médias de cada preparo para cada temperatura característica apresentou-se diferente estatisticamente, considerando nível de confiança de 95%, e os índices obtidos são apresentados na Tabela 4.13 e representados por letras (a até e), sendo a comparação aplicada entre os valores dentro de cada coluna.

Como resultados dos testes estatísticos aplicados, pode-se verificar para a DT que apenas as cinzas do preparo do bagaço 2016 com 1% de CaO mostrou-se diferente, com temperatura média inferior a obtida para a cinzas de bagaço 2016 pura. E que a diferença nos

valores de DT para as cinzas do bagaço 2016 e de seu pellet são estatisticamente significativas, indicando que o pellet apresentou maior DT.

Análise por EDS foi conduzida para todos os preparos e os resultados são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 Resultados de composição obtidos por EDS para as cinzas dos preparos com B16.

Amostras	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
CB16	-	5,2	12,3	47,7	3,3	2,1	-	9,4	6,9	1,4	0,5	11,3
CB16 1CaO	-	2,9	8,0	26,1	1,6	0,9	0,1	5,6	46,9	0,9	0,4	6,6
CB16 0,5 Al ₂ O ₃	0,8	3,6	15,1	45,2	3,0	2,4	0,1	6,8	4,4	2,0	0,4	15,6
CB16 1 Caulim	-	4,7	16,8	44,6	3,2	2,3	-	7,8	5,7	1,6	0,5	12,9
CB16 1 Al ₂ O ₃	0,9	3,6	16,4	43,4	2,6	2,4	0,2	7,8	4,7	1,8	0,4	15,9
CB16 1 Veegun	1,2	4,9	13,1	48,0	3,0	2,0	0,2	8,2	6,4	1,4	0,5	11,1
CB16 HW	-	1,3	13,9	60,7	0,6	1,0	-	0,7	6,2	1,9	0,3	13,5
CPB16	0,7	5,6	11,9	45,4	3,8	2,4	-	11,0	6,8	1,5	0,5	10,4

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14 foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson para a série bagaço, os quais são apresentados na Tabela 4.15. Os coeficientes calculados mostram que o SiO₂ tem a maior correlação positiva com a DT, enquanto que o CaO a mais forte correlação negativa. Já as correlações entre razão de óxidos e DT podem ser vistas na Tabela 4.16. As correlações entre a composição e a DT são apresentadas graficamente no Apêndice III.

Tabela 4.15 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de óxidos e as AFT's para os preparos da série do bagaço 2016.

Compostos	DT _{correl}	ST _{correl}	HT _{correl}	FT _{correl}
MgO	0,4523	-0,3955	0,0672	0,2465
Al ₂ O ₃	0,1317	0,2875	0,3441	-0,0311
SiO ₂	0,4944	0,7696	0,7937	0,5858
P ₂ O ₅	0,4310	-0,3923	0,0377	0,0559
SO ₃	0,4360	-0,1702	0,1572	-0,0570
K ₂ O	0,4185	0,4504	-0,0492	0,0716
CaO	-0,5666	-0,4525	-0,6440	-0,3543
TiO ₂	0,2684	0,5320	0,4609	-0,0432
MnO	0,3737	-0,2334	0,2038	0,4783
Fe ₂ O ₃	0,1154	0,3622	0,2820	-0,1838

Tabela 4.16 Coeficientes de correlação entre as razões de concentrações dos óxidos e as DT's para os preparos da série do bagaço 2016.

	DT _{correl}		DT _{correl}		DT _{correl}
Fe ₂ O ₃ /MgO	-0,0265	SiO ₂ /MgO	0,0445	Al ₂ O ₃ /MgO	-0,0410
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,0708	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,4255	Al ₂ O ₃ /K ₂ O	0,0584
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	-0,3187	SiO ₂ /P ₂ O ₅	0,0531	Al ₂ O ₃ /CaO	0,1403
Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	0,0142	SiO ₂ /K ₂ O	0,0761	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	-0,3139
Fe ₂ O ₃ /K ₂ O	0,0612	SiO ₂ /CaO	0,3460	Al ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	0,0021
Fe ₂ O ₃ /CaO	0,1041	SiO ₂ /TiO ₂	0,2511		
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	-0,3466	SiO ₂ /MgO	0,1261		
Fe ₂ O ₃ /MnO	0,0730	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	0,3691		

Os coeficientes de correlação entre óxido de ferro e demais óxidos apresentam-se com influência negativa ou muito baixa, quando positiva, significando, de forma geral, que quanto maior a razão, maior teor de Fe e menor a DT, sendo que as correlações entre o óxido de ferro e os óxidos de silício e titânio foram as com maiores influências.

Também pode ser observado que os coeficientes de correlação entre o SiO₂ e demais óxidos são todos positivos, ou seja, com aumento no valor destas razões tem-se aumento na DT, sendo as maiores influências observadas nas razões com Al₂O₃ e Fe₂O₃. O que indica que compostos contendo esses três elementos (Si, Al e Fe) exercem importante influência no comportamento de fusão para as amostras de bagaço. Sugerindo que um preparo com adição de SiO₂ ou com maior quantidade de Veegun ao bagaço 2016 tenderia à melhora da DT.

Também testes por AF700 foram realizados para os preparos com a palha 2015 e os resultados estão apresentados na Tabela 4.17, sendo possível verificar que todos foram promissores em relação ao aumento nas DT's e que os melhores resultados foram obtidos para os preparos com adição de Al₂O₃ e por lavagem com água quente.

Aplicando-se também para a série da palha o teste de variância (ANOVA) para comparação entre as médias de cada uma das temperaturas características obtidas experimentalmente, foi encontrado que as médias, ou ao menos uma entre as médias, apresentam diferenças estatisticamente significativas, quando considerado um nível de confiança de 95%.

Complementarmente foi aplicado o teste de Tukey para identificar quais das médias para cada preparo e para cada temperatura característica diferem estatisticamente, considerando nível de confiança de 95%, e os índices obtidos são apresentados na Tabela 4.17 e representados por letras (a, b, c e d), sendo que o teste foi realizado para comparar os valores dentro de cada

coluna. Podendo-se confirmar, com os índices de Tukey calculados, que as DT's obtidas para as misturas na série palha apresentaram temperaturas superiores as das cinzas da palha pura.

Tabela 4.17 Resultados por AF700 das cinzas da palha 2015, de seu pellet e das cinzas dos preparos com palha 2015.

Amostras	DT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
CP15	733 ± 8 ^a	1229 ± 6 ^a	1294 ± 6 ^a	1352 ± 11 ^a
CPP15	763 ± 6 ^a	1211 ± 2 ^a	1293 ± 8 ^a	1351 ± 5 ^a
CP15 1 CaO	838 ± 2 ^b	1160 ± 7 ^b	1173 ± 8 ^b	1199 ± 5 ^b
CP15 1 Veegun	840 ± 0 ^b	1239 ± 12 ^a	1275 ± 3 ^a	1310 ± 4 ^a
C(P15:B15)	841 ± 0 ^b	1199 ± 5 ^a	1235 ± 2 ^c	1278 ± 4 ^c
CP15 1Caulim	866 ± 2 ^b	1225 ± 2 ^a	1276 ± 3 ^a	1324 ± 7 ^a
CP15 0,5Caulim	868 ± 0 ^b	1217 ± 0 ^a	1258 ± 8 ^c	1292 ± 16 ^c
C(P15:B16)	885 ± 2 ^b	1231 ± 0 ^a	1325 ± 1d	1390 ± 0 ^a
CP15HW	916 ± 20 ^c	1220 ± 20 ^a	1274 ± 11 ^a	1306 ± 12 ^c
CP15 1Al ₂ O ₃	930 ± 10 ^c	1240 ± 4 ^a	1300 ± 11 ^{d,a}	1355 ± 9 ^a

a, b, c e d - índices do teste de Tukey

As demais temperaturas características de fusão foram afetadas de maneiras distintas em cada preparo, mostrando aumentos, diminuições ou nenhuma diferença significativa, como pode ser observado pelos índices de Tukey calculados e apresentados na Tabela 4.17 para as ST's, HT's e FT's.

Outra observação é que a palha e seu pellet fundem a temperaturas menores que 1500°C, diferente do bagaço 2016 e de seu pellet. Além disso, nenhum preparo para a palha promoveu este comportamento, ao contrário, todos levaram a diminuições ou a nenhuma diferença significativa nas demais FT's.

Na Tabela 4.18 estão apresentadas as concentrações dos compostos presentes nas cinzas da palha e nas cinzas de seus preparos.

Tabela 4.18 Resultados de composição obtidos por EDS para as cinzas dos preparos da série da palha 2015.

Amostras	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
CP15	0,43	2,81	12,75	48,2	1,9	3,4	0,13	7,27	6,53	2,09	0,49	14,04
CPP15	0,43	2,77	11,66	48,59	1,96	3,33	0,16	8,38	7,59	1,8	0,46	12,81
CP15 1CaO	-	2,68	12,33	42,48	1,57	2,68	0,10	7,03	15,98	2,06	0,48	12,63
CP15 1 Veegun	0,54	2,76	13,21	49,20	1,73	3,34	-	6,36	8,08	1,70	0,57	12,51
C(P15:B15)	-	3,66	13,45	44,81	2,78	2,85	0,15	8,53	7,81	1,89	0,52	13,57
CP15 1 Caulim	-	3,03	12,87	48,71	2,27	3,18	0,77	7,75	6,90	1,82	0,52	12,21
CP150,5Caulim	-	2,92	12,52	49,54	2,18	3,06	0,69	7,40	7,61	1,75	0,48	11,86
C(P15:B16)	-	4,01	13,87	48,21	2,57	2,49	0,16	8,01	6,68	1,68	0,38	11,94
CP15 HW	0,55	1,32	14,06	61,10	0,81	1,03	-	0,73	5,71	1,93	0,34	12,57
CP15 1 Al ₂ O ₃	0,56	2,59	14,18	48,08	1,85	3,01	0,37	7,33	6,89	1,85	0,37	12,90

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 4.17 e 4.18 foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson, os quais estão apresentados na Tabela 4.19. Os coeficientes calculados mostram que a maior correlação positiva obtida foi entre o Al₂O₃ e a DT e a mais forte correlação negativa foi entre o Fe₂O₃ e a DT. Além disso, a razão entre eles leva a uma correlação muito forte, próxima a 1 (0,91), indicando que, na série da palha, um aumento na concentração de Al₂O₃ e diminuição do Fe₂O₃ levou à melhora no comportamento de fusão. Sugerindo que uma mistura da palha com mais do que 1% de Al₂O₃ levaria a uma melhora na DT e possivelmente atingisse a desejável, que é igual ou maior que 1100°C. As correlações entre a composição e a DT são apresentadas graficamente no Apêndice IV.

Tabela 4.19 Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações de óxidos e as DT's para os preparos da série da palha 2015.

	DT _{correl}		DT _{correl}
Na ₂ O	0,092374	CaO	-0,1239
MgO	-0,17895	TiO ₂	-0,3716
Al ₂ O ₃	0,737621	MnO	-0,5335
SiO ₂	0,353243	Fe ₂ O ₃	-0,5660
P ₂ O ₅	-0,15705	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	-0,5236
SO ₃	-0,5667	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-0,9138
Cl	0,432122	Fe ₂ O ₃ /K ₂ O	0,3797
K ₂ O	-0,39595	Fe ₂ O ₃ /MgO	0,24797

Nos preparos de lavagem com água quente, tanto para o bagaço 2016 como para a palha 2015, foi observada eliminação de quase totalidade dos elementos K e P. Outras considerações podem ser feitas com base nos resultados obtidos nas análises por EDS das biomassas lavadas com água quente, sendo possível avaliar as formas em que os elementos estão presentes nas biomassas.

Na composição obtida por EDS para bagaço 2016 com e sem lavagem, pôde-se observar uma significativa diminuição nos teores dos compostos de P, S, Mg e K, também uma pequena diminuição no teor de compostos de Ca, enquanto que os compostos com Al, Ti e Mn não apresentaram alterações significativas em suas concentrações, apenas um leve aumento em seus teores. Além disso, fica evidente o aumento na contribuição dos compostos de Si após a lavagem.

Já na composição obtida por EDS para palha com e sem lavagem e pôde-se observar uma significativa diminuição nos teores dos compostos com P, S, Cl, Mg e K, também uma pequena diminuição no teor de compostos de Fe, enquanto que os compostos com Al, Ti, Mn não apresentaram alterações significativas, mostrando leve aumento em seus teores, ficando, também na palha, evidente o aumento da contribuição dos compostos de Si após a lavagem.

Com esses resultados, constata-se que os compostos que tiveram suas concentrações diminuídas após a lavagem estão presentes nas biomassas em suas formas solúveis ou reativas em meio aquoso.

O óxido de silício e os silicatos são insolúveis em água, com exceção aos silicatos de metais alcalinos, portanto, por não ter tido sua concentração diminuída, o Si está presente nas biomassas em suas formas insolúveis, podendo ser como óxido, como silicatos de Mg, Ca ou Fe e/ou como aluminossilicatos de Mg, Ca ou Fe.

Pela diminuição observada no teor de K e por serem os sais de potássio solúveis em água, este poderia estar presente na forma de sal, mas embora o óxido de potássio seja insolúvel em água, pode reagir em meio aquoso levando ao KOH, que é solúvel, portanto pode-se dizer que o K está presente como sal ou como óxido (Brady e Humiston, 1988).

O MgO é insolúvel em água (Brady e Humiston, 1988), mas pode ter tido sua concentração diminuída pois em água reage levando ao MgOH, que é solúvel. Podendo estar também o Mg na forma de sal, como cloreto ou sulfato.

Os compostos de cálcio tiveram pequena diminuição indicando que este deve estar majoritariamente como CaSO₄ que é o único sal de cálcio insolúvel em água (Brady e

Humiston, 1988), resultados que confirmam os obtidos por FactSage; também o Ca pode estar associado a silicatos ou como óxido, que embora não seja solúvel, reage com água levando a uma base solúvel.

Outras observações possíveis são que a fração que contribuiu para a diminuição no teor de S pode estar associada à presença desse na forma de sais; que a fração de compostos de P que levaram à diminuição de sua concentração pode estar associada à presença desse na forma de sais em combinação com metais alcalinos, que são solúveis, ou como óxidos que ao reagir com água levam a um ácido solúvel.

Toda informação obtida quanto às formas em que os elementos estão combinados e se apresentam na biomassa é de extrema importância, pois impactam diretamente em como as reações irão se dar durante as conversões térmicas e como estas influenciarão o comportamento de fusão de cada biomassa.

Na busca de mais detalhamento e informações sobre as reações inorgânicas envolvidas durante a queima foi conduzido estudo por TGA também para as cinzas de bagaço 2015. Na Figura 4.24 é possível observar a primeira perda massa de 0,32% a T de 613°C, a qual pode estar associada a fusão de sais inorgânicos, como KCl, e a possível volatilização do Cl ocasionando a perda de massa nesse ponto; segunda perda de massa pode ser associada aos outros compostos inorgânicos como silicatos ou sulfatos (0,92%), com pico a T de 987°C. Comportamento similar ao observado quando o processo termogravimétrico foi estudado desde o início da queima da biomassa, como reportados nas Figuras 4.7 A.

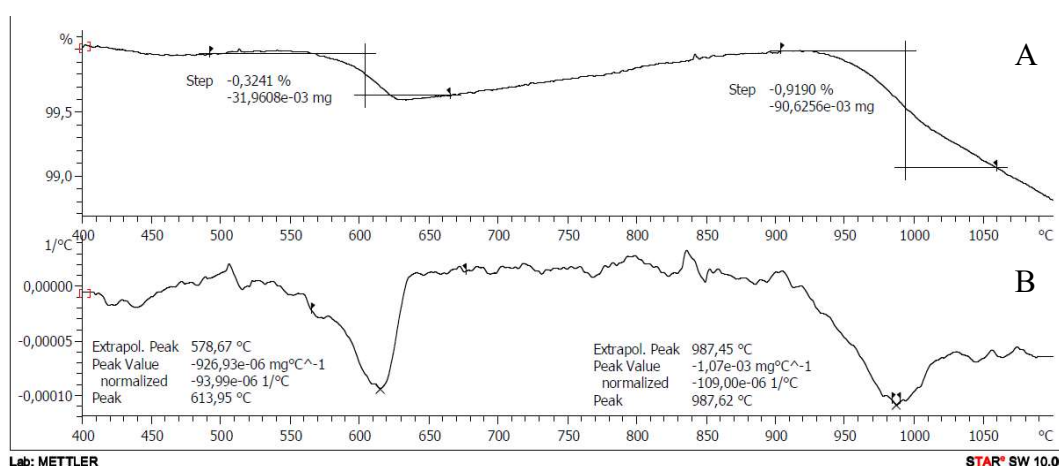


Figura 4.22 TGA/DSC da CB15 sinal de TGA (A) e de DSC (B).

Para conhecer morfológicamente o comportamento de fusão das cinzas em função da temperatura, na qual foram submetidas, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura e nas Figuras 4.23 e 4.24 são apresentadas as imagens das cinzas do bagaço 2015 e da palha 2015 submetidas a diferentes temperaturas e as possíveis relações entre a morfologia e o comportamento de fusão.

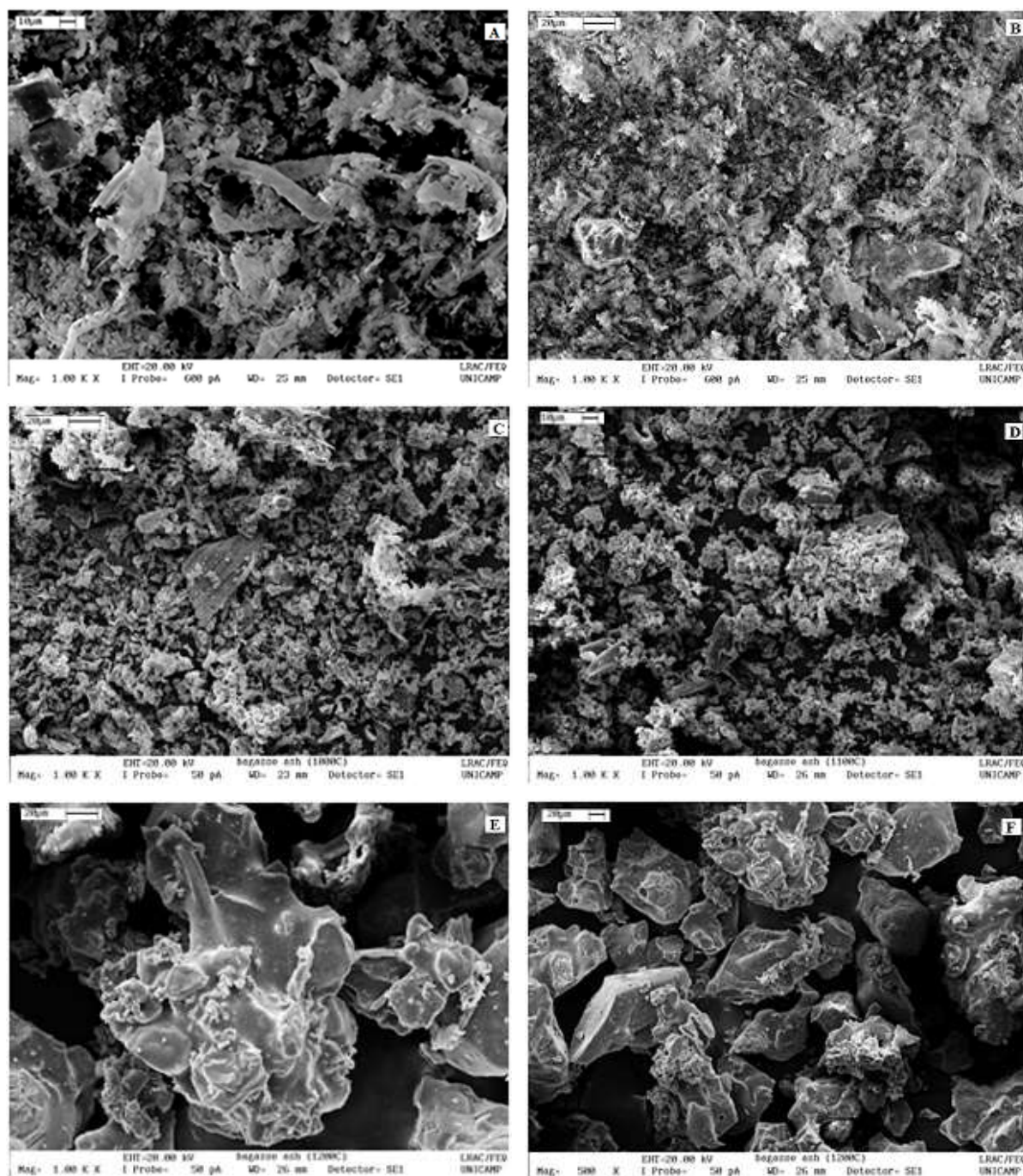


Figura 4.23 Imagens das CB15 submetidas a temperatura de 575°C a 1000x (A), 815°C a 1000x (B), 1000°C a 1000x (C), 1100°C a 1000x (D) e 1200°C a 1000x (E) e a 500x (F).

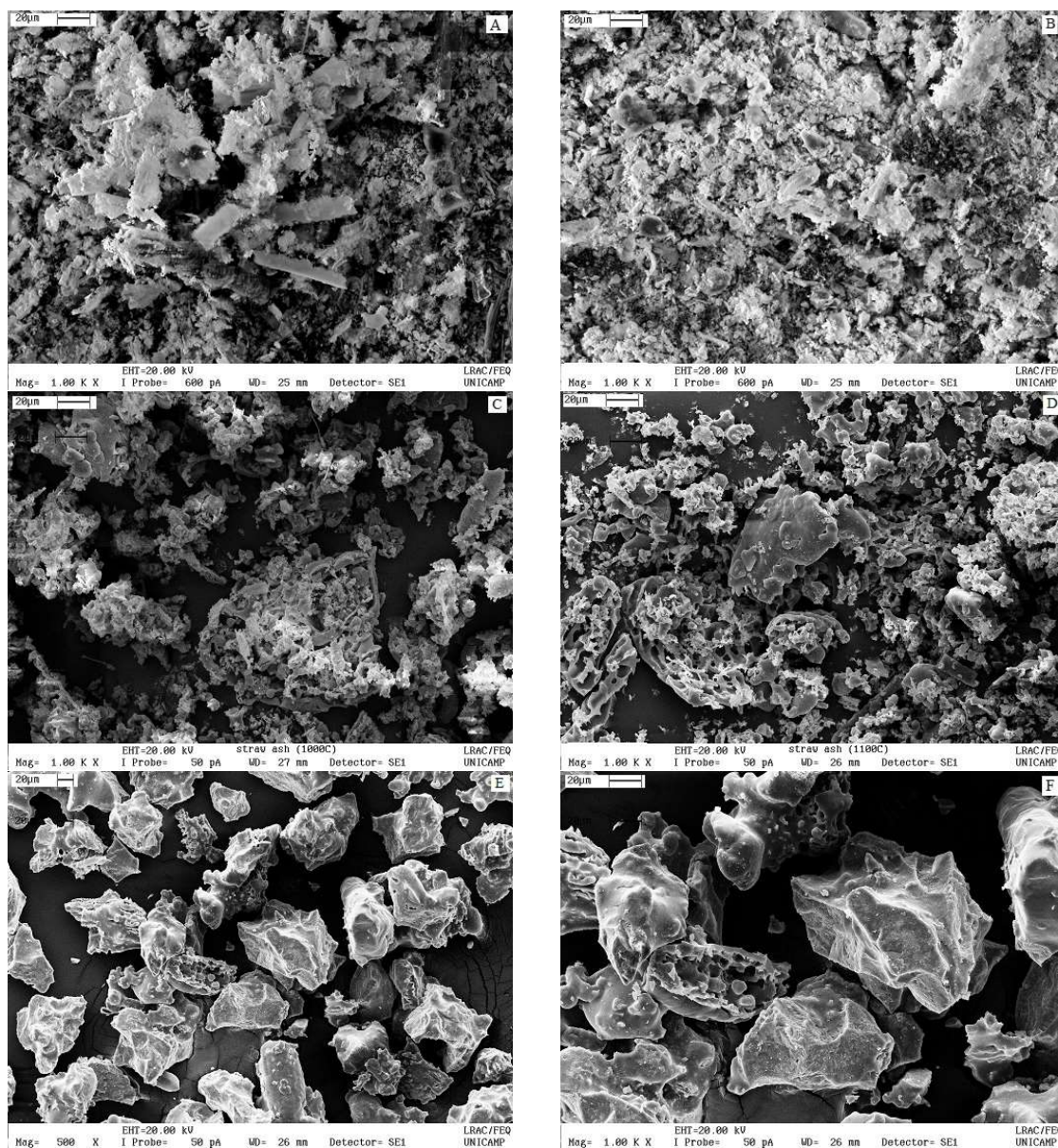


Figura 4.24 Imagens das CP15 submetidas a temperatura de 575°C a 1000x (A), 815°C a 1000x (B), 1000°C a 1000x (C), 1100°C a 1000x (D) e 1200°C a 500 (E) e a 1000x (F).

Pode-se observar nas imagens A e B das Figuras 4.23 e 4.24 que ao aumentar a temperatura de 575°C para 815°C, a granulometria da cinza foi reduzida, ou seja, partículas mais finas foram formadas.

Pelos resultados morfológicos, não foi possível observar mudanças visuais entre 815 e 1100°C nas cinzas do bagaço 2015, enquanto que, atingida a temperatura de 1200°C, Figuras 4.23 E e F, as partículas de cinzas em seu aspecto e aglomeração mostram-se fundidas em sua grande parte, indicando que a temperatura de fluido encontram-se entre 1100 e 1200°C. Enquanto a Figura 4.23 E traz o detalhe a 1000x, a Figura 4.23 F, obtida a 500x, mostra uma

imagem mais panorâmica, indicando que não é apenas pontual a morfologia das cinzas a 1200°C.

Na Figura 4.24 C, imagem da amostra de cinzas da palha 2015 que foi submetida à temperatura de 1000°C, é possível visualizar parte das partículas com sinterização, indicando que entre 815 e 1000°C está compreendido o início do amolecimento e conseqüentemente a temperatura de amolecimento (ST). Enquanto que, atingida a temperatura de 1200°C, Figuras 4.24 E e F, as partículas de cinzas mostram-se fundidas em sua grande parte, indicando que a temperatura de fluido se encontra entre 1100 e 1200°C. Enquanto a Figura 4.24 F traz o detalhe a 1000x, a Figura 4.24 E, obtida a 500x, mostra uma imagem mais panorâmica, indicando que não é apenas pontual a morfologia das cinzas a 1200°C.

É notável a complexidade de reações que ocorrem entre os diversos compostos que formam as cinzas, mas com os resultados obtidos pela microscopia, embora realizado por faixa de temperatura, pode se ter uma avaliação ou indicação das temperaturas em que o processo de *slagging* se inicia e da ocorrência da total fusão.

Um dos pontos de discussão geral destacados no trabalho é que com os resultados obtidos foi possível verificar a importância de um bom e adequado preparo de amostra. Essa é uma tarefa trabalhosa e dispendiosa de tempo, mas faz-se necessária para a caracterização representativa do todo e a possibilidade de boas análises estatísticas. O reflexo da adequada homogeneização e quarteamento são os baixos desvios obtidos nas análises. O baixo desvio também é reflexo do emprego de métodos adequados e equipamentos em bons estados de utilização.

Com relação às propriedades combustíveis, foi possível avaliar a fração orgânica e com os resultados obtidos verificou-se que os pellets apresentam pequenas diferenças em relação às suas matérias-primas. Entretanto, observou-se que as amostras de bagaço e seus pellets apresentaram maiores teores de compostos voláteis (~80%), carbono fixo (~17%) e poder calorífico superior (~18 MJ/kg), quando comparados à palha e seu pellet, cerca de 75% de voláteis, 15% de carbono fixo e 17 MJ/kg.

Ao comparar-se matéria-prima e seu pellet, pôde-se observar algumas diferenças, sendo que os pellets mostraram a tendência de terem seus tamanhos de poros diminuídos e volumes absolutos aumentados. Além disso, no estudo dos parâmetros cinéticos, os pellets apresentaram energia de ativação e fator pré-exponencial levemente inferiores aos de suas

matérias-primas. Esses efeitos podem ser atribuídos à lignina como aglomerante natural no processo de peletização.

A caracterização da fração inorgânica das biomassas pelo emprego de EDS foi realizada e os resultados obtidos mostraram que, além de terem teores de cinzas totais distintos, aproximadamente 4,5% para bagaço e 9,5% para palha, a composição química difere quantitativamente entre o bagaço e palha. Optou-se por reportar os resultados das análises por EDS na forma de óxidos, mas utilizaram-se outras ferramentas, como DRX e FactSage, que demonstraram, que além de óxidos, os elementos podem estar associados em outras formas, como por exemplo sais.

Os resultados por EDS apontaram os principais elementos presentes nas cinzas e suas diferenças quantitativas, mostrando o Si como maior elemento inorgânico presente, seguido por Al e Fe, embora na palha sejam ainda maiores estes teores para Si e Fe.

Os resultados por DRX mostraram a presença de mais compostos inorgânicos na forma amorfa na palha quando comparado com o bagaço.

As diferenças quantitativas e das formas em que os elementos se apresentam nas diferentes biomassas, levam a distintos comportamentos de fusibilidade de suas cinzas. Estes comportamentos foram avaliados experimentalmente por AF700 e foram observadas maiores temperaturas características de fusão nas amostras de bagaço e seus pellets quando comparados às da palha e de seu pellet.

Os preparos propostos para promover melhoria do comportamento de fusão de cinzas se mostraram promissores no caso da palha, a qual teve sua temperatura de deformação inicial aumentada de 733°C para 930°C. Enquanto que para o bagaço a diferença observada na temperatura de deformação inicial de 917°C para 931°C não tenha se mostrado significativa, considerando um nível de confiança de 95%.

O comportamento termodinâmico avaliado por FactSage levou a resultados similares, com relação às DT's, aos obtidos experimentalmente por AF700, embora o estudo tenha se limitado apenas ao bagaço 2015 e a palha 2015.

Como discussão geral, tem-se que as temperaturas características de fusão de cinzas das biomassas da cana, bagaço e palha, são influenciadas principalmente por três elementos, o silício, o alumínio e o ferro, bem como pelas formas em que estão combinados.

Os resultados aqui obtidos são extensíveis não apenas ao mercado sucroenergético mas também a demais mercados energéticos, pois trazem informações e respostas úteis para a melhoria no emprego dessas biomassas diretamente nas caldeiras e queimadores, as quais também servirão para demais biomassas oriundas como resíduos ou subprodutos de outras culturas agrícolas ou da agroindústria, como casca de café, palha de milho, casca de arroz, bagaço da laranja, além de gramíneas e capins.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma geral, foi possível abranger todos os objetivos propostos nesse trabalho e como principais conclusões destacam-se:

- Quando avaliadas as propriedades dos pellets estudadas nesse trabalho em relação aos requisitos contidos na norma ISO 17225 parte 6, verifica-se que os pellets de bagaço 2015 e 2016 se enquadram para uso residencial e o pellet da palha 2015 para uso comercial.

- O Fe exerce um papel muito importante para essas biomassas e se apresenta como fundente em combinações com Si e Al, mostrando-se com maior influência que o K, que é o elemento mais reportado na literatura juntamente com o Na, por exercerem papel de fundente.

- O conhecimento da estrutura cristalina dos minerais contidos nas diferentes biomassas, a qual foi obtida por DRX, auxilia na compreensão das diferenças observadas entre os comportamentos de fusão do bagaço e da palha.

- A utilização de EDS juntamente a DRX mostraram-se como ferramentas poderosas na caracterização das biomassas, além de fornecerem subsídios para os estudos matemáticos e experimentais de comportamento de fusão e auxiliarem a compreensão das diferenças encontradas.

- O Ca estando predominantemente presente como sulfato de cálcio nas biomassas da cana revelou outro fator de importância para o distinto comportamento entre as biomassas da cana e da madeira. Esse se mostrou como agente promotor do *slagging* nos casos estudados.

- O Al_2O_3 se mostrou como bom agente para aumentar a DT da palha e o Veegun ou o SiO_2 como possibilidades para aumentar a DT do bagaço.

Ainda existem muitas possibilidades de estudo a serem exploradas nesse tema referente à fusibilidade de cinzas associada à sua composição química e como sugestões para trabalhos futuros são trazidas:

- Maior aprofundamento da ferramenta de modelagem matemática com vistas a obtenção de correspondências a todas as temperaturas características de fusão de cinzas.

- Maior desenvolvimento da utilização de mufla e microscopia eletrônica para investigação alternativa de obtenção das AFT's.

- Preparos de misturas em maiores proporções dos aditivos que se mostraram promissores e repetições de todos os testes analíticos.

- Preparo de pellets com as melhores formulações para comportamento de fusão e caracterização dos mesmos, principalmente com relação a teor de cinzas, grindabilidade e poder calorífico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEOBIM. **ENplus Quality Certification Scheme for Wood Pellets**, European Pellet Council, Belgium, 2015.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Res. Rep. Chiba Inst. Technol. **Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials**, v. 16, p. 22–31, 1971.

ALAKANGAS, E. European Standards for Fuel Specification and Classes of Solid Biofuels. In: GRAMMELIS, P. (Ed.). **Solid Biofuels for Energy**. Green Energy and Technology. London: Springer London, 2011. p. 21–41.

ALMEIDA, L. F. P. DE; SOLA, A. V. H.; BEHAINNE, J. J. R. Sugarcane bagasse pellets: characterization and comparative analysis. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 39, n. 4, p. 461, 15 set. 2017.

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41–79, mar. 2016.

ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. **Fuel**, v. 123, p. 230–240, maio 2014.

ANEEL. **Usinas a biomassa instaladas e em operação no Brasil**. Disponível em <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNjc4OGYyYjQtYWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2IiwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBlMSIsImMiOiR9>. Acesso em janeiro de 2020.

ARTSCHWAGER, E. Journal of Agricultural Research. **Anatomy of the vegetative organs of sugarcane**, p. 197–241, 1925.

ASTM (ED.). **E1755 - Standard Test Method for Ash in Biomass**, 2007.

ASTM. **D3176 - Standard Method for Ultimate Analysis Of Coal And Coke**, 2015a.

ASTM. **D7582 - Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis**, 2015b.

ASTM. **E1756 - Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass**, 2015c.

ASTM. **ASTM D409/D409M - Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method**, 2016a.

ASTM. **ASTM D5373 - Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke**, 2016b.

ASTM. **D 1857/D1857M - Standard Test Method for fusibility of coal and coke ash**, 2016c.

ASTM. **D5865 / D5865M - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke: ASTM**, 2019.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.

Atlas Anatomia Vegetal. Disponível em <http://www.atlasveg.ccb.ufsc.br> Acesso em 20 dezembro 2019.

Atlas da Energia Elétrica do Brasil. Disponível em: https://www.aneel.gov.br/documents/656835/14876406/2005_AtlasEnergiaEletricaBrasil2ed/06b7ec52-e2de-48e7-f8be-1a39c785fc8b. Acesso em dezembro 2019.

Atlas geográfico escolar. 2004. Disponível em <https://atlasescolar.ibge.gov.br/> Acesso em março de 2020.

BACH, Q.-V.; TRAN, K.-Q.; SKREIBERG, Ø. Combustion kinetics of wet-torrefied forest residues using the distributed activation energy model (DAEM). **Applied Energy**, v. 185, p. 1059–1066, jan. 2017.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189–228, jun. 2002.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. **Calphad**, v. 54, p. 35–53, set. 2016.

BARROS NETO, B. DE. SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p.

BARRETO, E. J. F. et al. Combustão e gaseificação da biomassa: Soluções energéticas para Amazônia. 2008. Disponível em <https://www.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Biomassa.pdf>. Acesso em janeiro 2019.

BATISTA, M. P. S. **Geradores de Vapor, 2015**. Disponível em <https://pt.slideshare.net/MarcosPauloSouzaBatista/anexo-i-geradores-de-vapor>. Acesso em dezembro 2019.

BEN EPE. **Balanco Energético Nacional da Empresa de Pesquisa Energética, 2019**. Disponível em <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN%202019%20Completo%20WEB.pdf>. Acesso em fevereiro 2020.

BERLANGA, C.; RUIZ, J. A. Study of Corrosion in a Biomass Boiler. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

BIERDERMANN; OBERNBERGER, I. **Related ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilization**. <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>. **Anais**. In: PROC. OF THE INTERNAT. CONF. “WORLD RENEWABLE ENERGY CONGRESS” (WREC). Oxford, United Kingdom; New York, NY: Elsevier B.V., 2005

BISMARCK, A. et al. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. **Polymer Composites**, v. 23, n. 5, p. 872–894, out. 2002.

BIZZO, A. W. et al. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 589–603, jan. 2014.

BRADY, E. J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. [s.l.] LCT, 1988. v. 1.

BRASIL. 4771. DECRETO Nº 2.661, DE 8 DE JULHO DE 1998 DOU de 9.7.1998 EMENTA: Regulamenta o parágrafo único do art. 27 da Lei n. 4771, de 15 de setembro de 1965 (código florestal), mediante o estabelecimento de normas de precaução relativas ao emprego do fogo em práticas agropastoris e florestais, e dá outras providências. 1998.

BRIDGEWATER, A. V. **Review of Thermochemical Biomass Conversion**. Aston University, Birmingham: Crown Copyright, 1991.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, jul. 1940.

BSI. **EN 15210-1:2009. Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets**, 2009.

BSI. **EN 14961-1:2010. Solid biofuels. Fuel specifications and classes. General requirements**, 2010a.

BSI. **EN 14961-2:2010. Solid biofuels – Fuel specification and classes – Part 2: Wood pellets for nonindustrial use**, 2010b.

BSI (ED.). **EN 14780:2017 Solid biofuels. Sample preparation**, 2017.

CAI, J.; LIU, R. New distributed activation energy model: Numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2795–2799, maio 2008.

CAMARGO, J. M. O. et al. Characterization of sugarcane straw and bagasse from dry cleaning system of sugarcane for cogeneration system. **Renewable Energy**, v. 158, p. 500–508, out. 2020.

CARROLL, J. P.; FINNAN, J. M. The use of additives and fuel blending to reduce emissions from the combustion of agricultural fuels in small scale boilers. **Biosystems Engineering**, v. 129, p. 127–133, jan. 2015.

CEYLAN, S.; KAZAN, D. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 1–5, jul. 2015.

CHAKRAVARTY, S. et al. Composition, mineral matter characteristics and ash fusion behavior of some Indian coals. **Fuel**, v. 150, p. 96–101, jun. 2015.

CLERY, D. S. et al. The effects of an additive on the release of potassium in biomass combustion. **Fuel**, v. 214, p. 647–655, fev. 2018.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68–69, jan. 1964.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento **Monitoramento agrícola - Cana-de-açúcar V6** Boletim Z Cana, 2013. Disponível em www.conab.gov.br. Acesso em abril 2020.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (EDS.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 732 p.

COSTA, S. M. et al. Use of sugar cane straw as a source of cellulose for textile fiber production. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 189–194, mar. 2013.

CRUZ, G. et al. Investigation into the physical–chemical properties of chemically pretreated sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 2, p. 1039–1053, maio 2018.

DELL-ANTONIA, D. **Biomass Combustion - Smart Energy Network of Excellence**. Disponível em http://158.110.145.58/smartenergy/httpdocs/site/assets/files/1692/overviwe_of_key_tecnologies-biomass_combustion-3.pdf. Acesso em março de 2020.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: IAC, 2008.

DRIEMEIER, C.; CALLIGARIS, G. A. Theoretical and experimental developments for accurate determination of crystallinity of cellulose I materials. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 1, p. 184–192, 1 fev. 2011.

DUCA, D. et al. Wood pellet quality with respect to EN 14961-2 standard and certifications. **Fuel**, v. 135, p. 9–14, nov. 2014.

ECN database. Sugarcane bagasse #894. 2018. Disponível em <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis##894>. Acesso em dezembro 2019.

EL-MAHALLAWY, F. M.; HABIK, S. E.-D. **Fundamentals and technology of combustion**. 1st ed ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2002.

EMBRAPA. **Processos termoquímicos aplicados a biomassa florestal - volume 29**, 2018. Disponível em <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/189256/1/DOC-29-CNPAE.pdf>. Acesso em setembro 2020.

ETIÉGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, v. 37, n. 2, p. 173–178, jan. 1991.

EUROPEAN PELLETT COUNCIL (EPC). **Handbook for the Certification of Wood Pellets for Heating Purposes Based on EN 14961-2**, 2011.

EUROPEAN PELLETT COUNCIL (EPC). **ENplus Handbook Part 1: General**, 2015a.

EUROPEAN PELLETT COUNCIL (EPC). **ENplus Handbook Part 2: Certification Procedure**, 2015b.

EUROPEAN PELLETT COUNCIL (EPC). **World Pellet Map**. Disponível em <https://epc.bioenergyeurope.org/about-pellets/pellets-statistics/world-pellet-map/>. Acesso em setembro 2020.

FACTSAGE. **FactSage, Phase Diagrams**. Disponível em <http://www.crct.polymtl.ca/fact/download.php>. Acesso em janeiro 2020.

FAGERSTRÖM, J. et al. Influence of Peat Ash Composition on Particle Emissions and Slag Formation in Biomass Grate Co-combustion. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 3403–3411, 15 maio 2014.

FERNANDEZ, A.; MAZZA, G.; RODRIGUEZ, R. Thermal decomposition under oxidative atmosphere of lignocellulosic wastes: Different kinetic methods application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 404–415, fev. 2018.

FERNÁNDEZ LLORENTE, M. J.; CARRASCO GARCÍA, J. E. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. **Fuel**, v. 84, n. 14–15, p. 1893–1900, out. 2005.

FERNANDEZ-LOPEZ, M. et al. Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes. **Waste Management**, v. 58, p. 230–240, dez. 2016.

FIORI, L. et al. Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 389–397, jan. 2012.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487, nov. 1966.

FOCHER, B. et al. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 3, p. 193–208, maio 2001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **World food and agriculture: statistical pocketbook 2018**. [s.l: s.n.]. Disponível em <http://www.fao.org/publications/card/en/c/CA1796EN/> Acesso em novembro 2019.

FRANSEN, F. Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products. **Fuel**, v. 84, n. 10, p. 1277–1294, jul. 2005.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 7 mar. 2007.

GARCIA, D. P. et al. Brazilian Journal of Biosystems Engineering. **Mapa dos produtores brasileiros de biocombustíveis pellets**, v. 12, n. 4, p. 333–339, 2018a.

GARCIA, D. P. et al. Brazilian Journal of Wood Science. **Qualidade dos pellets de biomassa brasileiros para aquecimento residencial: padrões da norma ISO 17225**, v. 9, p. 45–53, 2018b.

GAUR, S.; REED, T. B. **An atlas of thermal data for biomass and other fuels**. [s.l: s.n.]. Disponível em <http://www.osti.gov/servlets/purl/82384-DuRSmv/webviewable>. Acesso em 21 ago. 2020.

GLOVER, P. **Petrophysics MSc Course Notes – Porosity**. Leeds, 2019. Disponível em <https://www.coursehero.com/file/8567704/Chapter-2>. Acesso em março 2020.

GOLDEMBERG, J. The Brazilian biofuels industry. **Biotechnology for Biofuels**, v. 1, n. 1, p. 6, 2008.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 7–20, abr. 2007.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. 3. ed. rev. y ampl 2. reimpr ed. São Paulo: Edusp, 2012.

GOMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. **Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, 2000, Campinas. Proceedings online. Disponível em http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200020&lng=en&nrm=abn Acesso em janeiro 2018.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London: Academic Press, 1982.

GRØNLI, M. A **Theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass**. Trondheim: Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, 1996.

GUPTA, S.K.; Gupta, R.P.; Bryant, G.W.; Wall, T.F. The effect of potassium on the fusibility of coal ashes with high silica and alumina levels. **Fuel** 77, v. 11, p. 1195–1201, 1998.

GÜNEŞ, M.; GÜNEŞ, S. K. Distributed Activation Energy Model Parameters of Some Turkish Coals. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 16, p. 1460–1472, 17 jun. 2008.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization**. 2 ed, Berlin: Springer, 2013.

HANSEN, L. A. et al. Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion. **Thermochimica Acta**, v. 326, n. 1–2, p. 105–117, fev. 1999.

HE, J.Q.; SHI, Z.M.; CHEN, D.L.; JIANG, X.L.; YAN, X.Z. Slagging characteristics of molten coal ash on silicon–aluminum combustion liners of boiler. **Journal of Central South University of Technology** 15 (6), p. 840–844, 2008.

HOFFELDER, J. **Pellets de bagaço de cana-de-açúcar na matriz energética**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química. 2011. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso.

HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 564–573, nov. 2012.

HOWARD, G. J.; MIDGLEY, C. A. The formation and structure of suspension-polymerized styrene-divinylbenzene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, n. 11, p. 3845–3870, nov. 1981.

IBGE. **Censo 2010**. Disponível em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/901>. Acesso em dezembro 2019.

IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (ED.). **A geografia da cana-de-açúcar: dinâmica territorial da produção agropecuária**. Rio de Janeiro: IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017.

IEA BIOENERGY TASK 32. **Advanced characterization methods for solid biomass fuels**. Austria: IEA, 2015.

IEA World Energy Outlook 2019. **Coal**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/coal>. Acesso em dezembro 2020.

IEE. Intelligent Energy Europe, Forest Standard Guide. **A Guide to Biomass Heating Standards 2000**. Disponível em https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/forest_standards_guide_en.pdf. Acesso em junho 2019.

IEMA INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE - **Estimativa da exclusão elétrica na Amazônia: metodologia e resultados**, 2019. Disponível em https://static.poder360.com.br/2019/11/20191111_EEL_SISOL_estimativa_v10.pdf. Acesso em janeiro 2020.

ISO. **17225-1: 2014 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes - Part 1: General requirements**, A 2014a.

ISO (ED.). **17225-2: 2014 - Solid biofuels - Fuels specification and classes - Part 2: Graded pellets**, B 2014b.

ISO. **17225-6: 2014 - Solid biofuels - Fuels especification and classes - Part 6 - Graded non-woody pellets**, C 2014c.

ISO. **16967: 2015 – Solid biofuels – determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, Si, Na and Ti**, 2015.

JACOME, D. L. F. **Caracterização Físico-química das cinzas de palha de Cana-de-Açúcar através de análises térmicas simultâneas (STA)**. Dissertação de mestrado—Campinas: UNICAMP, 2014.

JACOME, D. L. F. **Avaliação das características físico-químicas das cinzas de bagaço e palha da cana-de-açúcar**. Tese de doutorado - Campinas: UNICAMP, 2018.

JAMES, G. **Sugarcane**. 2nd ed. Oxford: Blackwell Science, 2004.

JENKINS, B. M. et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, mar. 1998.

KHAN, A. A. et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, jan. 2009.

KOROBENICHEV, O. P. et al. Combustion Chemistry and Decomposition Kinetics of Forest Fuels. **Procedia Engineering**, v. 62, p. 182–193, 2013.

LACKNER, M. (ED.). **Handbook of combustion**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

LI, M.-J. et al. Gas-side fouling, erosion and corrosion of heat exchangers for middle/low temperature waste heat utilization: A review on simulation and experiment. **Applied Thermal Engineering**, v. 126, p. 737–761, nov. 2017.

LI, Z. et al. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 16, p. 7616–7622, nov. 2008.

LI, Z. et al. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 948–952, jan. 2009.

LIDE, D. R.; CHEMICAL RUBBER COMPANY (EDS.). **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 78. ed., 1997–1998 ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1997.

LIN, T.; GOOS, E.; RIEDEL, U. A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose. **Fuel Processing Technology**, v. 115, p. 246–253, nov. 2013.

LUZ, A. B. DA; COELHO, J. M. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

MAEDA, R. N. et al. Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 5, p. 1196–1201, maio 2011.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Mestrado em Físico-Química—São Carlos: Universidade de São Paulo, 29 jul. 2009.

MARTINS, F.M. et al. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of Kraft pulp and paper mill. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 610–617, 2007.

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

MATÚŠ, M. et al. The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel. **Fuel**, v. 219, p. 196–204, maio 2018.

MENANDRO, L. M. S. et al. Comprehensive assessment of sugarcane straw: implications for biomass and bioenergy production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 3, p. 488–504, maio 2017.

MESA-PÉREZ, J. M. et al. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, jul. 2013a.

MESA-PÉREZ, J. M. et al. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, jul. 2013b.

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

MISRA, M. K. et al. Wood ash composition as a function of furnace temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 2, p. 103-116, 1993.

MIURA, K. A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 2, p. 302–307, mar. 1995.

Ministério do Meio Ambiente MMA. **Acordo de Paris**, Brasília: República Federativa do Brasil, 2016. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em janeiro 2019.

Ministério do Meio Ambiente MMA. **Biomassa para Energia no Nordeste**. Brasília: República Federativa do Brasil, 2018. Disponível em https://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/library/planeta/biomassa_se.html#:~:text=Entendendo%2Dse%20a%20biomassa%20como,energ%C3%A9tico%2C%20notadamente%20no%20bioma%20Caatinga. Acesso em janeiro 2019.

Ministério do Minas e Energia MME. **Energia Elétrica**. Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/energia-eletrica>. Acesso em janeiro 2020.

Ministério do Minas e Energia MME EPE. **Matriz Energética Nacional 2030**. Brasília: Ministério de Minas e Energia - Empresa de Pesquisas Energéticas, 2007. Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/matriz-energetica-nacional-2030>. Acesso em janeiro 2020.

Ministério do Minas e Energia MME EPE. **Potencial de Recursos Energéticos no Horizonte 2050: Recursos Energéticos**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - Empresa de Pesquisas Energéticas, 2018. Disponível em https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-416/NT04%20PR_RecursosEnergeticos%202050.pdf. Acesso em janeiro 2020.

MONAVARI, S.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Influence of impregnation with lactic acid on sugar yields from steam pretreatment of sugarcane bagasse and spruce, for bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3115–3122, jul. 2011.

MORAIS, L. C. et al. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1813–1822, set. 2017.

NASA MAPAS. **New Map of Worldwide Croplands Supports Food and Water Security**. Disponível em https://www.usgs.gov/centers/wgsc/science/global-food-security-support-analysis-data-30-m-gfsad?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects. Acesso em janeiro de 2020.

NIU, Y. et al. Study on fusion characteristics of biomass ash. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9373–9381, dez. 2010.

NOVAKOVIĆ, A. et al. Release of Potassium from the Systems K–Ca–Si and K–Ca–P †. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 7, p. 3423–3428, 16 jul. 2009.

ÖHMAN, M. et al. Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 585–596, dez. 2004.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965.

PALMA, K. R. et al. Pyrolysis and Combustion Kinetic Study and Complementary Study of Ash Fusibility Behavior of Sugarcane Bagasse, Sugarcane Straw, and Their Pellets—Case Study of Agro-Industrial Residues. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 4, p. 3227–3238, 18 abr. 2019.

PINTO, J. C. F. **Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado**. Dissertação de mestrado—Portugal: Universidade de Aveiro, 2011.

PLAZA, P.P. **The development of a slagging and fouling predictive methodology for large scale pulverised boilers fired with coal/biomass blends**. 211 p. Tese Doutorado -, Reino Unido: Institute of Energy, Cardiff School of Engineering, Cardiff University, 2013.

PRO>>PELLET. **WOOD PELLET PRICES JUNE 2020: DETAILS AND CHARTS**. Disponível em <https://www.propellets.at/en/wood-pellet-prices>. Acesso em setembro 2020.

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

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. E. **Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies**. Washington, D.C: World Bank, 1999.

RAMAJO-ESCALERA, B. et al. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochimica Acta**, v. 448, n. 2, p. 111–116, set. 2006.

RENDEIRO, G. **Combustão e gasificação de biomassa sólida**. 1a edição ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

REZENDE, C. et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 1, p. 54, 2011.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente**. 2. ed. Piracicaba: Edição dos Autores, 2003.

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, fev. 2015.

ROCHA, G. J. DE M. et al. Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical–chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 52–58, fev. 2015.

ROCHA, G. J. M. et al. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 447–452, maio 2012.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 136–144, nov. 2015.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 231–239, jul. 2016.

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, jun. 2011.

SALGUEIRO, T. M. G. **Estudo de Biocombustíveis Sólidos: Importância das Cinzas para Processos de Combustão**. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente—Portugal: Universidade de Lisboa, 2014.

SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, v. 61, n. 5, p. 469–477, 1 ago. 2007.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar Bioenergia, Açúcar e Álcool**. 2. ed. Viçosa: Embrapa. 2012. 673 p.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília: EMBRAPA, 2018. 365 p.

SCHMITT, V. E. M.; KALTSCHMITT, M. Effect of straw proportion and Ca- and Al-containing additives on ash composition and sintering of wood–straw pellets. **Fuel**, v. 109, p. 551–558, jul. 2013.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, out. 1959.

SHEN, D. K. et al. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 2047–2052, jan. 2011.

SILVA, A. S. et al. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7402–7409, out. 2010.

SINGH, R. et al. Lignin–carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 57–66, out. 2005.

SLUITER, A. et al. **NREL/TP-510-42618 Determination of Carbohydrates and Lignin in Biomass Method of the National Renewable Energy Laboratory to obtain the content of cellulose, hemicellulose, and lignin of the samples**. 2012.

SLUITER, A. et al. **NREL TP-510-42619 Determination of Extractives in Biomass method of the National Renewable Energy Laboratory**, 2018.

SLUITER, J. B. et al. Evaluation of Brazilian Sugarcane Bagasse Characterization: An Interlaboratory Comparison Study. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, v. 99, n. 3, p. 579–585, 1 maio 2016.

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, 19 jan. 2012.

SONG, W.J. et al. Prediction of chinese coal ash fusion temperatures in Ar and H-2 atmospheres. **Energy and Fuels** v. 23, p. 1990–1997, 2009.

SONOBE, T.; WORASUWANNARAK, N. Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 414–421, mar. 2008.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Analysis of biomass and sewage sludge devolatilization using the distributed activation energy model. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 239–244, jan. 2013.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Evaluating the accuracy of the Distributed Activation Energy Model for biomass devolatilization curves obtained at high heating rates. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 1045–1049, out. 2014.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Modeling of the pyrolysis of biomass under parabolic and exponential temperature increases using the Distributed Activation Energy Model. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 223–230, jun. 2016.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Pyrolysis of biofuels of the future: Sewage sludge and microalgae – Thermogravimetric analysis and modelling of the pyrolysis under different temperature conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 261–272, abr. 2017.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Analyzing the pyrolysis kinetics of several microalgae species by various differential and integral isoconversional kinetic methods and the Distributed Activation Energy Model. **Algal Research**, v. 32, p. 11–29, jun. 2018a.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Combining the lumped capacitance method and the simplified distributed activation energy model to describe the pyrolysis of thermally small biomass particles. **Energy Conversion and Management**, v. 175, p. 164–172, nov. 2018b.

SORIA-VERDUGO, A.; GOOS, E.; GARCÍA-HERNANDO, N. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 360–371, jun. 2015.

STEENARI, B.-M.; LINDQVIST, O. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 1, p. 67–76, mar. 1998.

TEIXEIRA, P. et al. Slagging and fouling during coal and biomass cofiring: chemical equilibrium model applied to FBC. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 1, p. 697–713, 16 jan. 2014.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de métodos de análise de solo. 3ed. revisada e ampliada.** Brasília: EMBRAPA, 2017.

THY, P. et al. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 783–795, mar. 2006.

UDC. **Aula anatomia de caule**, 2020. Disponível em <http://www.udc.edu.br/libwww/udc/uploads/uploadsMateriais/18102018150711Aula%20Caul e.pdf>. Acesso em janeiro 2020.

US EIA Energy Information Administration. **Electric Power Montly**. Disponível em <https://www.eia.gov/energyexplained/electricity/electricity-in-the-us.php>. US EIA. Acesso em janeiro 2020.

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

VAN, D. J. **Application of Factsage™ equilibrium simulations to quantify the effect of mineral types on slag formation during thermal conversion of coal**. IEC Gasification Conference Publication. **Anais**. In: IEC GASIFICATION CONFERENCE. Alemanha: 2012

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass cofiring**. London: Earthscan, 2008.

VAND, V. A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. **Proceedings of the Physical Society**, v. 55, n. 3, p. 222–246, 1 maio 1943.

VÁRHEGYI, G.; SZABÓ, P.; ANTAL, M. J. Kinetics of Charcoal Devolatilization. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 724–731, maio 2002.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, maio 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; VASSILEVA, C. G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. **Fuel**, v. 112, p. 391–449, out. 2013.

VISSER, H. J. M. et al. Biomass Ash - Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in Fluidised Bed Combustion and Gasification. In: BRIDGWATER, A. V. (Ed.). **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd, 2001. p. 272–286.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42–45, jan. 1996.

WANG, L. et al. A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. **Energy Procedia**, v. 20, p. 20–29, 2012a.

WANG, L. et al. Effects of Additives on Barley Straw and Husk Ashes Sintering Characteristics. **Energy Procedia**, v. 20, p. 30–39, 2012b.

WANG, Q. et al. Interactions between oil shale and its semi-coke during co-combustion. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1520–1529, ago. 2009.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, set. 2017.

WANJUN, T.; CUNXIN, W.; DONGHUA, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 389–394, mar. 2005.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

WERTHER, J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 1, p. 1–27, fev. 2000.

WHITTAKER, C.; SHIELD, I. Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 1–11, maio 2017.

XIE, W. et al. Assessing thermal behaviors and kinetics of (co-)combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse. **Applied Thermal Engineering**, v. 131, p. 874–883, fev. 2018.

YAN, J. H. et al. Analysis of volatile species kinetics during typical medical waste materials pyrolysis using a distributed activation energy model. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 646–651, mar. 2009.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, ago. 2007.

ZANATTA, E. R. et al. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 437–445, jul. 2016.

ZENG, T. et al. Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Effect of blending on slag formation in the bottom ash and pre-evaluation options. **Fuel**, v. 212, p. 108–116, jan. 2018.

ZHU, Y. et al. Short Review on the Origin and Countermeasure of Biomass Slagging in Grate Furnace. **Frontiers in Energy Research**, v. 2, artigo 7, p 1-10, fev. 2014.

ZHU, Y. et al. Ash Fusion Characteristics and Transformation Behaviors during Bamboo Combustion in Comparison with Straw and Poplar. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5244–5251, 19 abr. 2018.

APÊNDICE I – Modelo cinético

Neste Apêndice traz-se a dedução da simplificação do modelo cinético empregado.

Durante a reação do combustível sólido para produzir gás e sólido por degradação térmica, ou seja, $s_1S_1(s) \rightarrow s_2S_2(s) + gG(g)$, a taxa de decomposição do sólido reagente S_1 pode ser descrita em função da taxa de conversão e da constante de velocidade da reação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{I.1})$$

Onde α é a conversão mássica, t o tempo, $d\alpha/dt$ é a taxa da reação, $k(T)$ é o constante de velocidade da reação em dada temperatura absoluta T , $f(\alpha)$ é uma função de α e depende da ordem da reação.

A constante $k(T)$ pode ser expressa em função da temperatura absoluta T , da constante universal dos gases R e dos parâmetros cinéticos das reações, ou seja, do fato pré-exponencial A e da energia de ativação E , usando a equação de Arrhenius (Arrhenius 1889):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I.2})$$

substituindo I.1 em I.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{I.3})$$

Quando a reação ocorre em condições não isotérmicas, como no analisador termogravimétrico, onde a temperatura aumenta a uma taxa constante, $\beta = dT/dt$, a equação I.3 pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{I.4})$$

A qual pode ser integrada, assumindo que o fator pré-exponencial A seja independente da temperatura:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (\text{I.5})$$

O limite inferior de integração do último termo da Equação I.5 pode ser aproximado para 0, pois para temperaturas abaixo da temperatura ambiente, T_0 , a taxa de reação é insignificante (Ozawa, 1965).

O DAEM é um modelo de várias etapas, amplamente utilizado para descrever a cinética de reações químicas de combustíveis sólidos. Esse método, originalmente proposto por Vand (1945), foi simplificado por Miura (1995) e Miura e Maki (1998), geralmente conhecido como DAEM simplificado. O método DAEM simplificado assume que os combustíveis sólidos são compostos por muitos pseudocomponentes, cuja decomposição é composta por um número infinito de reações químicas com um valor diferente para a energia de ativação que seguem uma distribuição $f(E)$.

Todas essas reações químicas que ocorrem durante a degradação térmica de um combustível sólido são de primeira ordem, de acordo com o DAEM simplificado, portanto, a função da conversão na forma integral da Equação 2.5, é $f(\alpha) = 1 - \alpha$. Sendo, então, a equação da taxa para o DAEM simplificado:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha(E, E+dE)}{(1-\alpha(E, E+dE))} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (\text{I.6})$$

O termo do lado esquerdo da Equação 2.6 podem ser integrados para isolar a conversão $\alpha(E, E+dE)$ para a faixa de energias de ativação consideradas:

$$\alpha(E, E + dE) = 1 - \exp\left[-\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right]. \quad (I.7)$$

A conversão α para toda a gama de energias de ativação pode ser determinada considerando a função de densidade de probabilidade das energias de ativação $f(E)$ na integral do lado direito:

$$\alpha = 1 - \int_0^\infty \exp\left[-\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right] f(E) dE. \quad (I.8)$$

A função exponencial do lado direito da Equação I.8 é chamada ϕ :

$$\phi(E, T) = \exp\left[-\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right]. \quad (I.9)$$

Usando método de substituição, uma nova variável z pode ser definida em função da energia de ativação, da constante universal dos gases R e da temperatura absoluta T :

$$z = \frac{E}{RT} \quad (I.10)$$

resultando em:

$$dT = -\frac{E}{Rz^2} dz. \quad (I.11)$$

Usando a variável z , a definição da função ϕ é:

$$\phi(E, T) = \exp\left[-\frac{AE}{\beta R} \int_z^\infty \exp(-z) z^{-2} dz\right]. \quad (I.12)$$

A integral de z no lado direito da Equação I.12 é a integral de temperatura amplamente conhecida, geralmente denotada como $p(z)$:

$$p(z) = \int_z^{\infty} \exp(-z) z^{-2} dz. \quad (\text{I.13})$$

Coats e Redfern (1964) derivaram a Equação I.13, $p(z)$, com base em uma série de somas:

$$p(z) = \int_z^{\infty} \exp(-z) z^{-2} dz \approx z^{-1} \exp(-z) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 2^n}{z^{n+1}}. \quad (\text{I.14})$$

Considerando a definição de z , Equação I.10, e a solução de $p(z)$ proposta por Coats e Redfern (1964), Equação I.14, a função ϕ pode ser expressa como:

$$\phi(E, T) = \exp \left[-\frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \left(\frac{RT^2}{E} - \frac{2R^2 T^3}{E^2} + \dots \right) \right]. \quad (\text{I.15})$$

Para os valores característicos das temperaturas absolutas T e energias de ativação durante a conversão termoquímica de combustíveis sólidos, a integral da função ϕ , Equação I.9, pode ser aproximada adequadamente usando apenas o primeiro termo da soma da Equação I.14, obtendo o que é chamado de aproximação de Coats e Redfern:

$$\int_0^T \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT \approx \frac{RT^2}{E} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (\text{I.16})$$

Dessa forma, usando a aproximação de Coats e Redfern na Equação I.16, a definição da função ϕ pode ser simplificada para:

$$\phi(E, T) \approx \exp \left[-\frac{ART^2}{\beta E} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right]. \quad (\text{I.17})$$

A aproximação da função ϕ mostra uma rápida variação de 0 a 1 para um valor específico da energia de ativação E . Por esse motivo, a função ϕ é normalmente aproximada como uma função de constante para um valor $E = E_a$. Assim, a conversão representada para o DAEM simplificado pela Equação I.17, pode ser escrita como:

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} \phi(E, T) f(E) dE \approx 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E) dE = \int_0^{E_a} f(E) dE, \quad (\text{I.18})$$

A validade da função ϕ como uma função constante foi analisada por Miura (1995), concluindo que o valor de $\phi(E, T) = 0,58$ é válido para estabelecer o valor de E_a para combustíveis sólidos em uma ampla faixa de energias de ativação de fatores pré-exponenciais. Portanto, a função ϕ simplificada de acordo com a aproximação de Coats-Redfern e considerando o valor proposto por Miura (1995) é:

$$\phi(E, T) = 0.58 \approx \exp \left[-\frac{ART^2}{\beta E} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right]. \quad (\text{I.19})$$

APÊNDICE II – Curvas analíticas e cromatogramas do bagaço e da palha (HPLC)

Neste Apêndice traz-se o detalhamento das análises cromatográficas do produto da hidrólise ácida do bagaço e da palha

Pelo método NREL/TP-510-42618 (Sluiter et al., 2012) é sugerida a calibração dos componentes de interesse analítico nas faixas apresentadas na Tabela II.1.

Tabela II.1 Componentes de interesse, faixas de concentrações sugeridas para as curvas analíticas e faixas aplicadas no LRAC.

Componente	Faixa de concentração sugerida NREL (mg/mL)	Faixa de concentração aplicada LRAC (mg/mL)
Celobiose	0,1 a 4,0	0,25 a 10
Glicose	0,1 a 4,0	0,25 a 10
Xilose	0,1 a 4,0	0,25 a 10
Arabinose	0,1 a 4,0	0,50 a 20
Manose	0,1 a 4,0	0,25 a 10
Ácido acético	-	0,25 a 10
HMF	-	0,25 a 10
Furfural	-	0,25 a 10

Com base na indicação da NREL/TP-510-42618 foram traçadas as curvas analíticas para celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético, HMF e furfural como apresentadas na Figuras II.1 a II.7. E na Figura II.8 é trazido um dos cromatogramas obtidos nas análises realizadas.

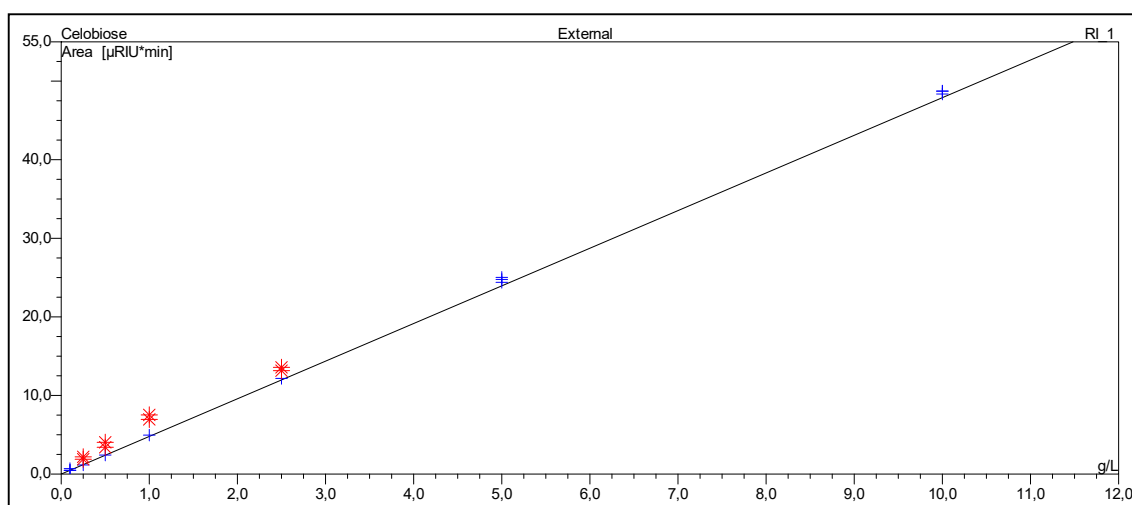


Figura II.1 Curva analítica para celobiose.

OBS: Níveis de celobiose maiores que 3 mg/mL indicam hidrólise incompleta (Sluiter et al., 2012).

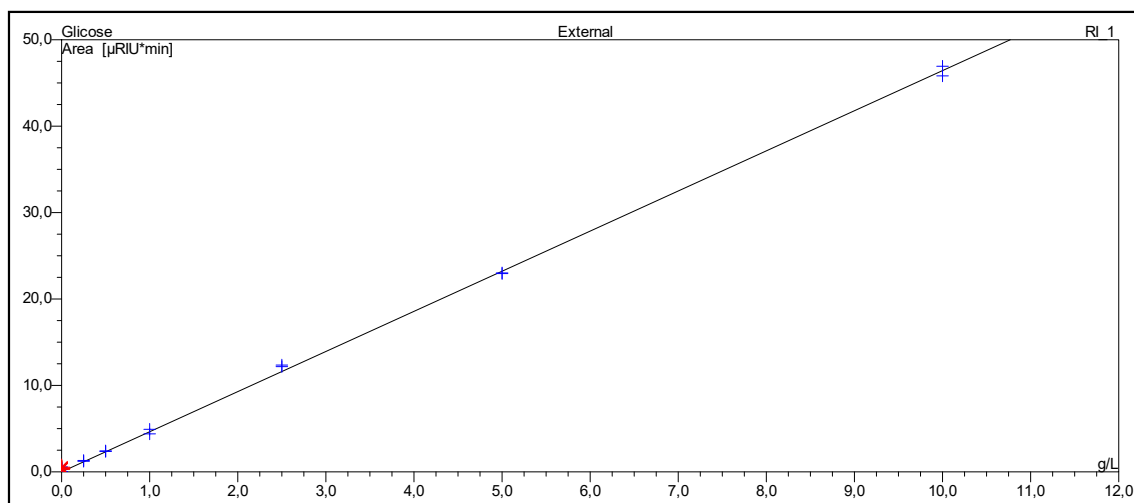


Figura II.2 Curva analítica para glicose.

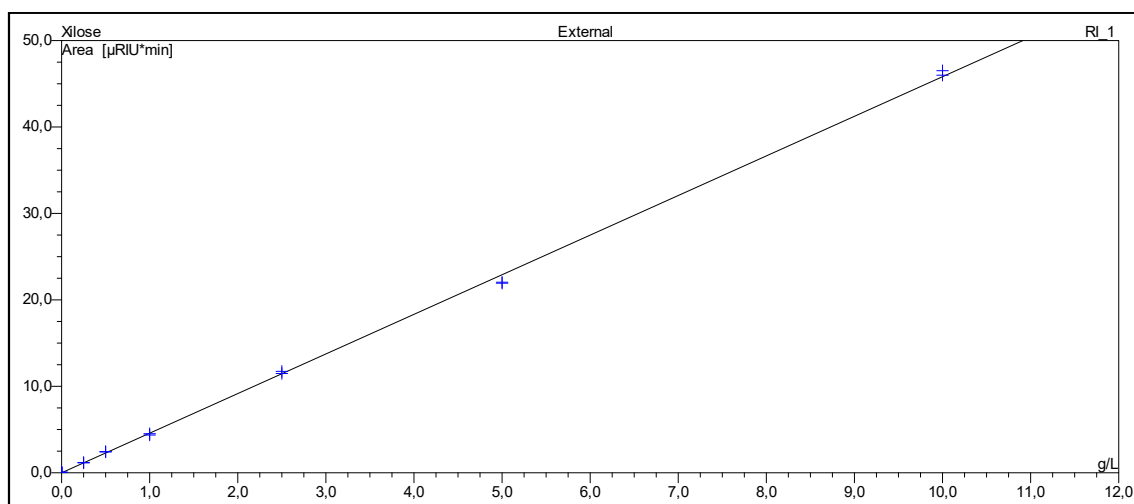


Figura II.3 Curva analítica para xilose.

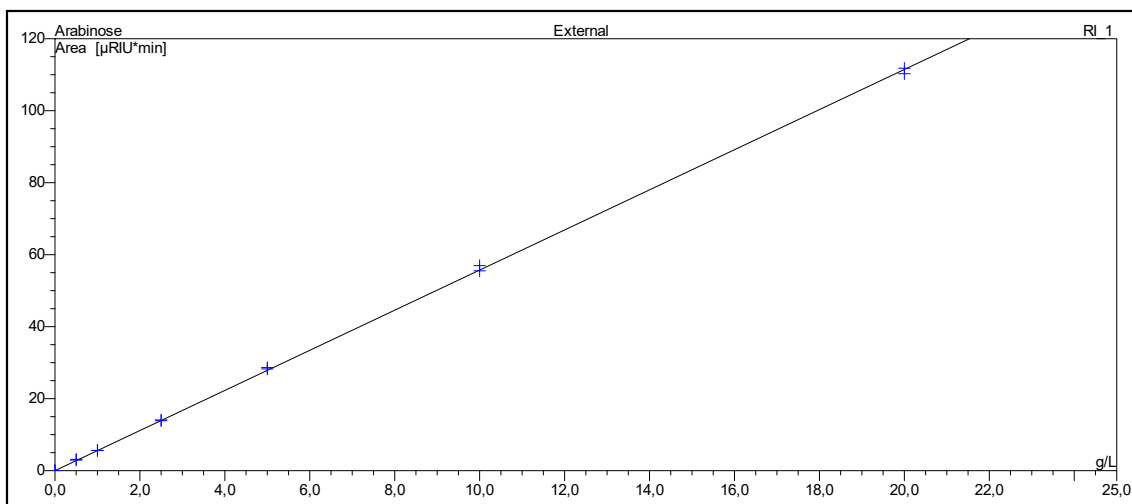


Figura II.4 Curva analítica para arabinose.

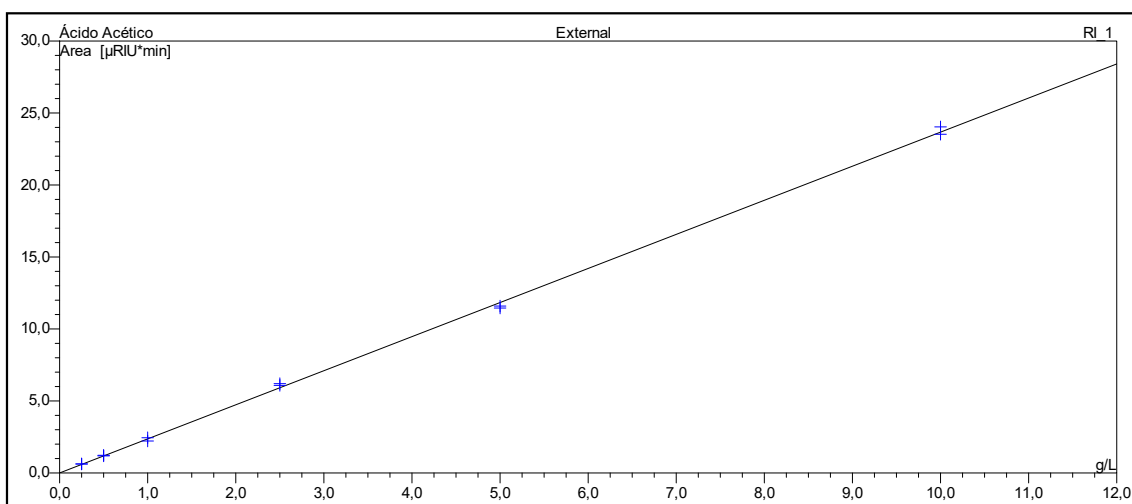


Figura II.5 Curva analítica para ácido acético.

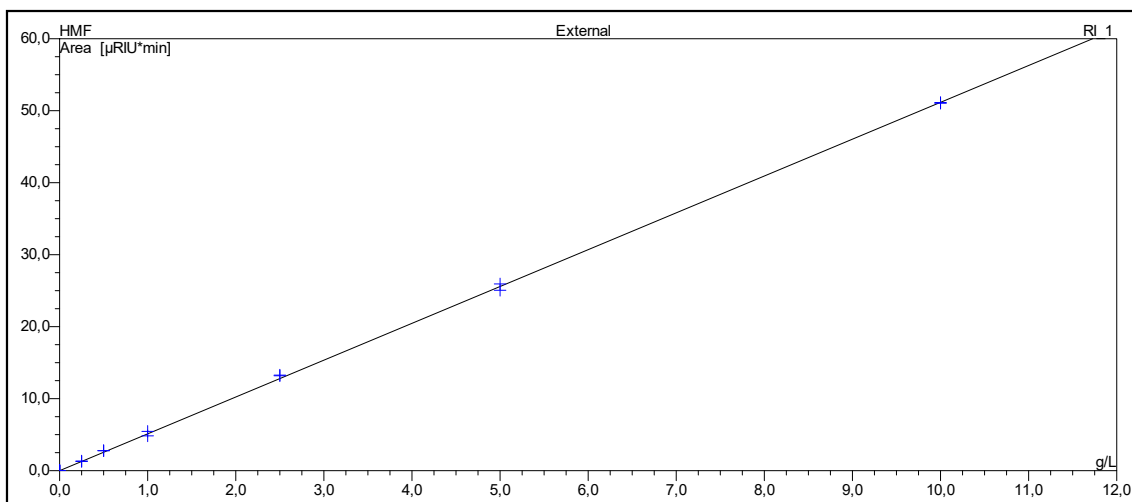


Figura II.6 Curva analítica para HMF.

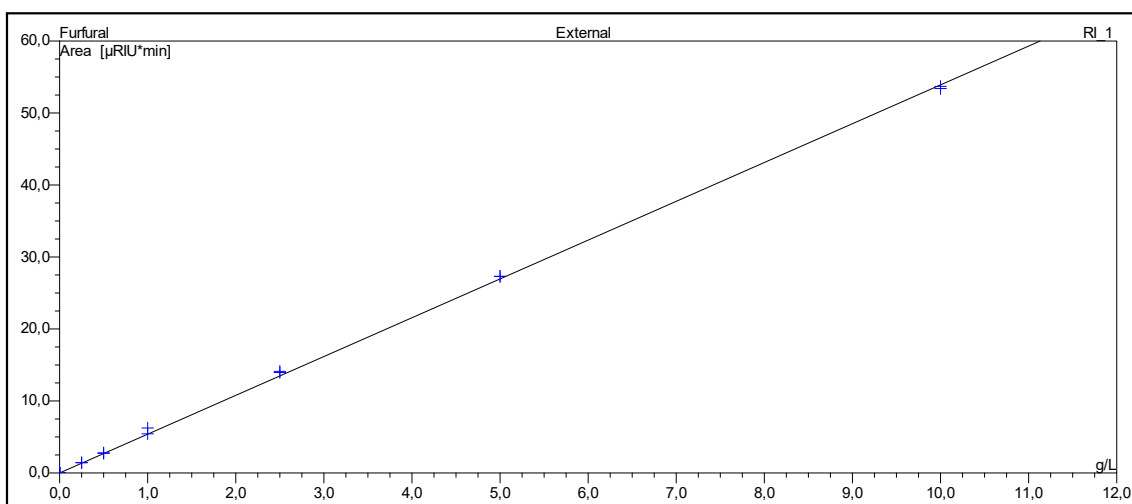


Figura II.7 Curva analítica para Furfural.

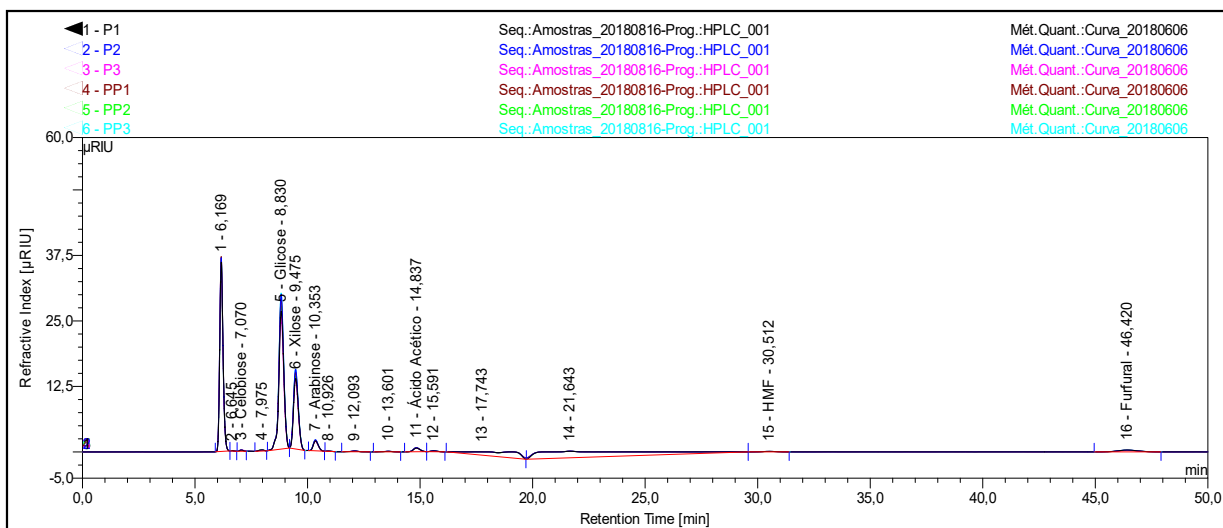


Figura II.8 Exemplo de cromatograma obtido para a palha da cana.

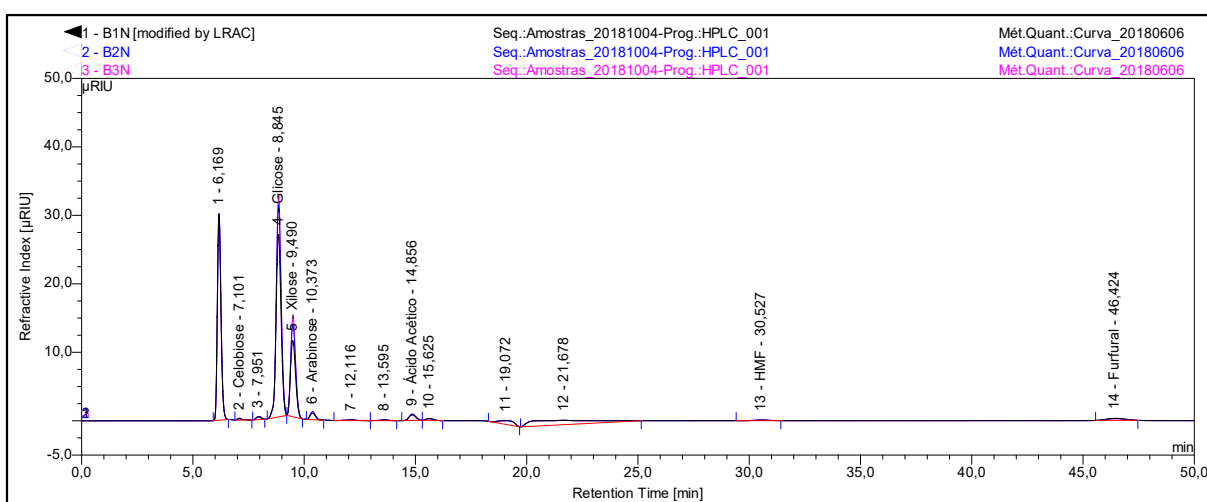
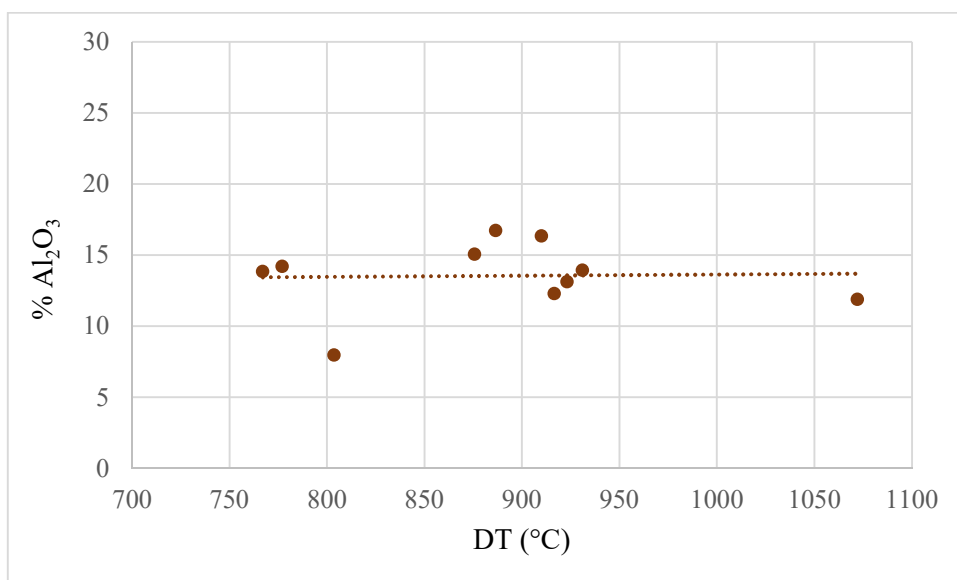
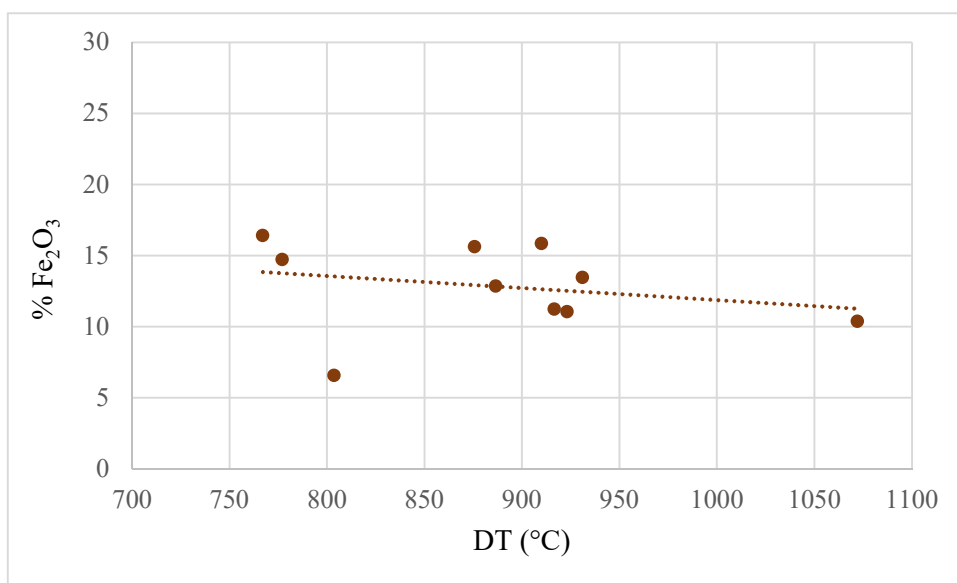
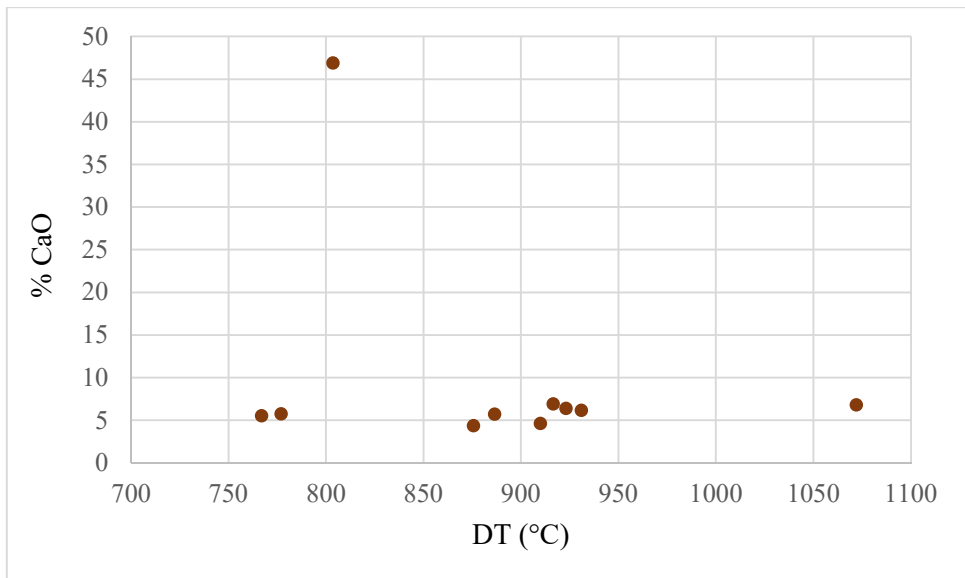
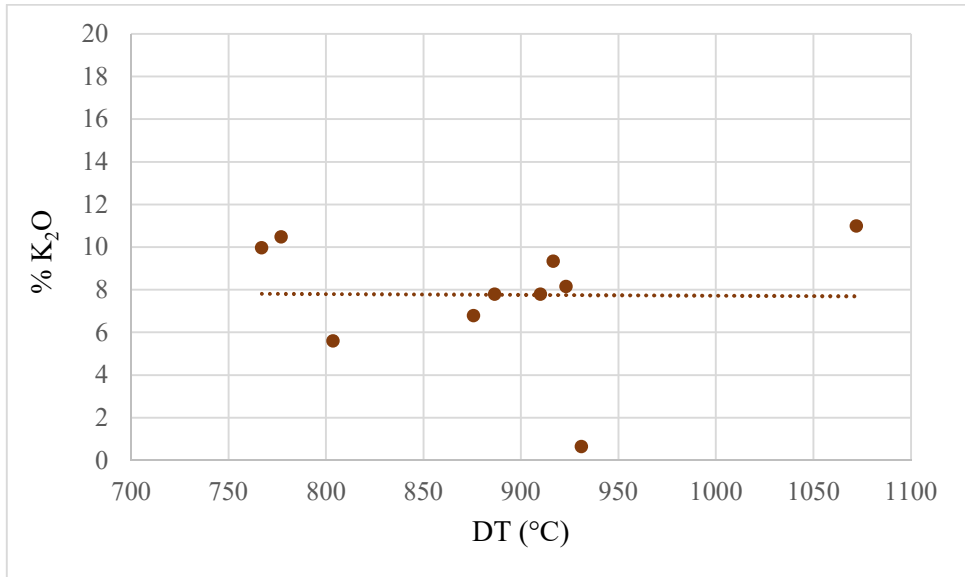
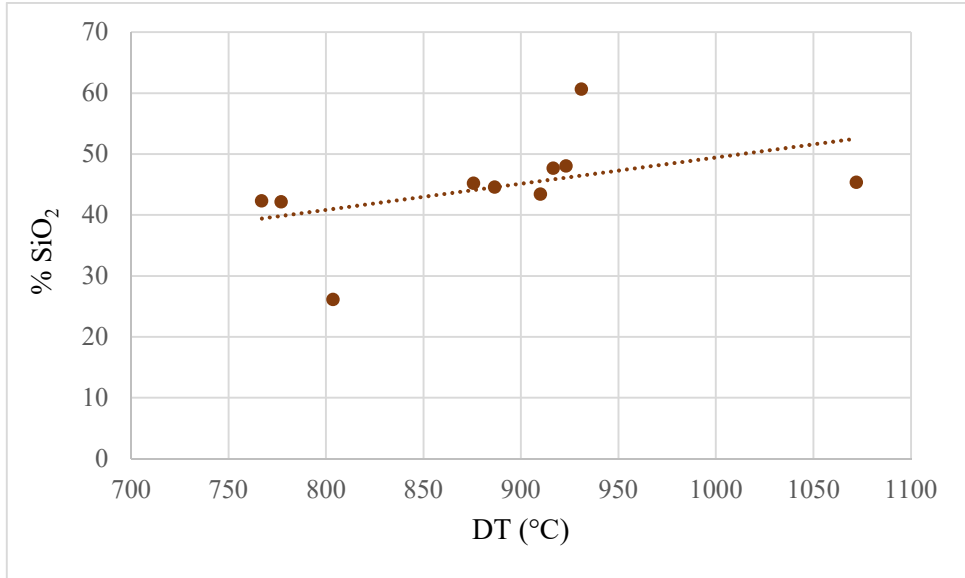


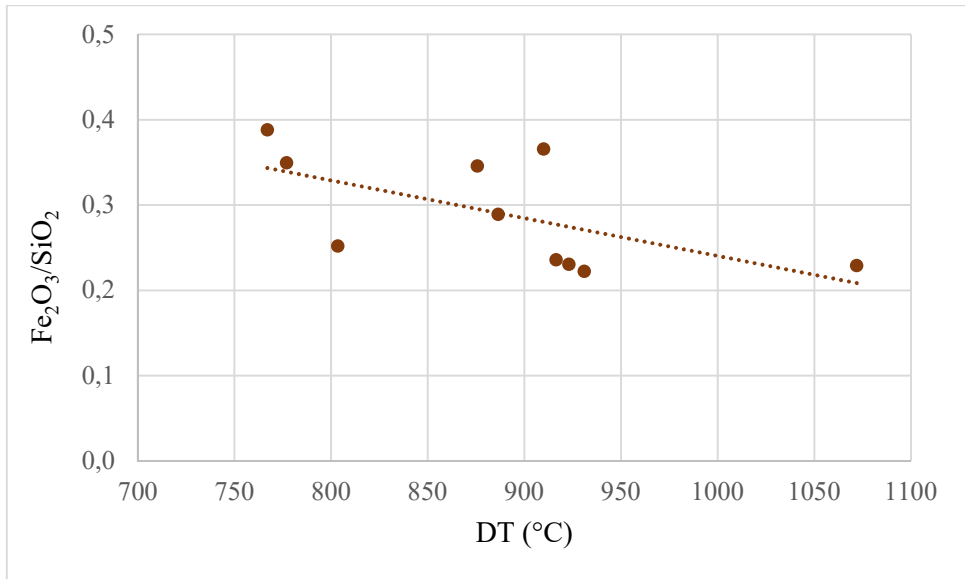
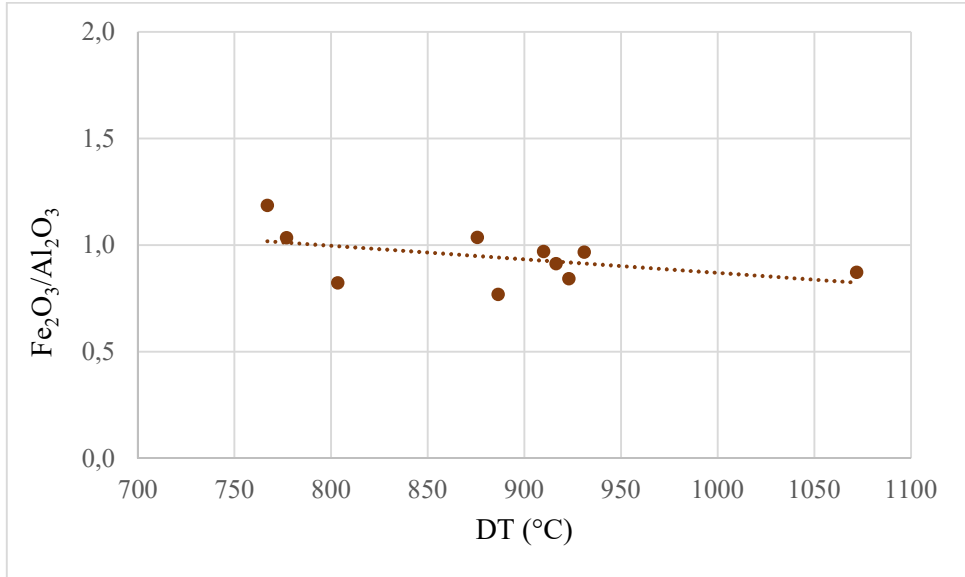
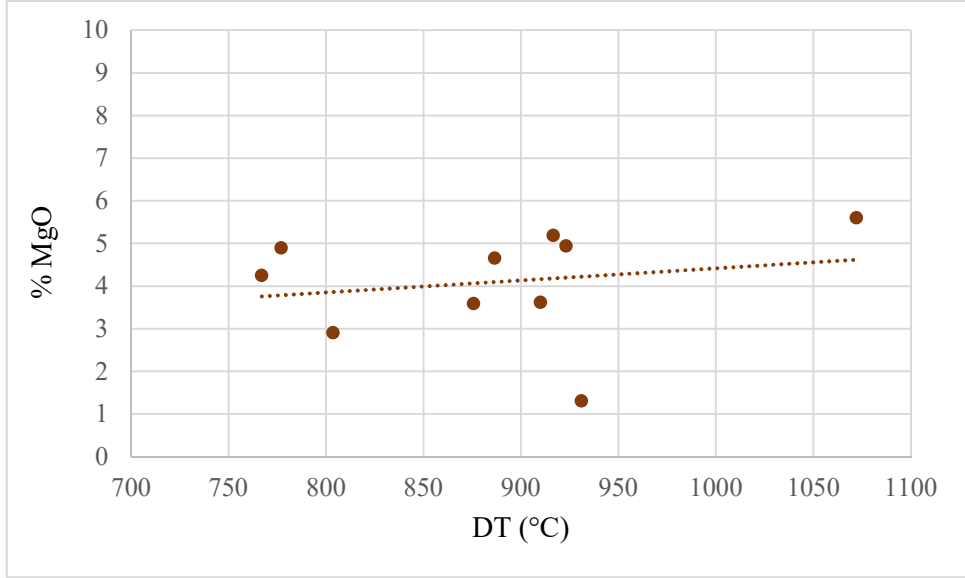
Figura II.9 Exemplo de cromatograma obtido para o bagaço da cana.

APÊNDICE III – Correlações entre EDS e DT para as amostras de bagaço

Neste Apêndice traz-se graficamente as correlações de resultados das DT's com a composição elementar obtida por EDS para as amostras de bagaço da cana.







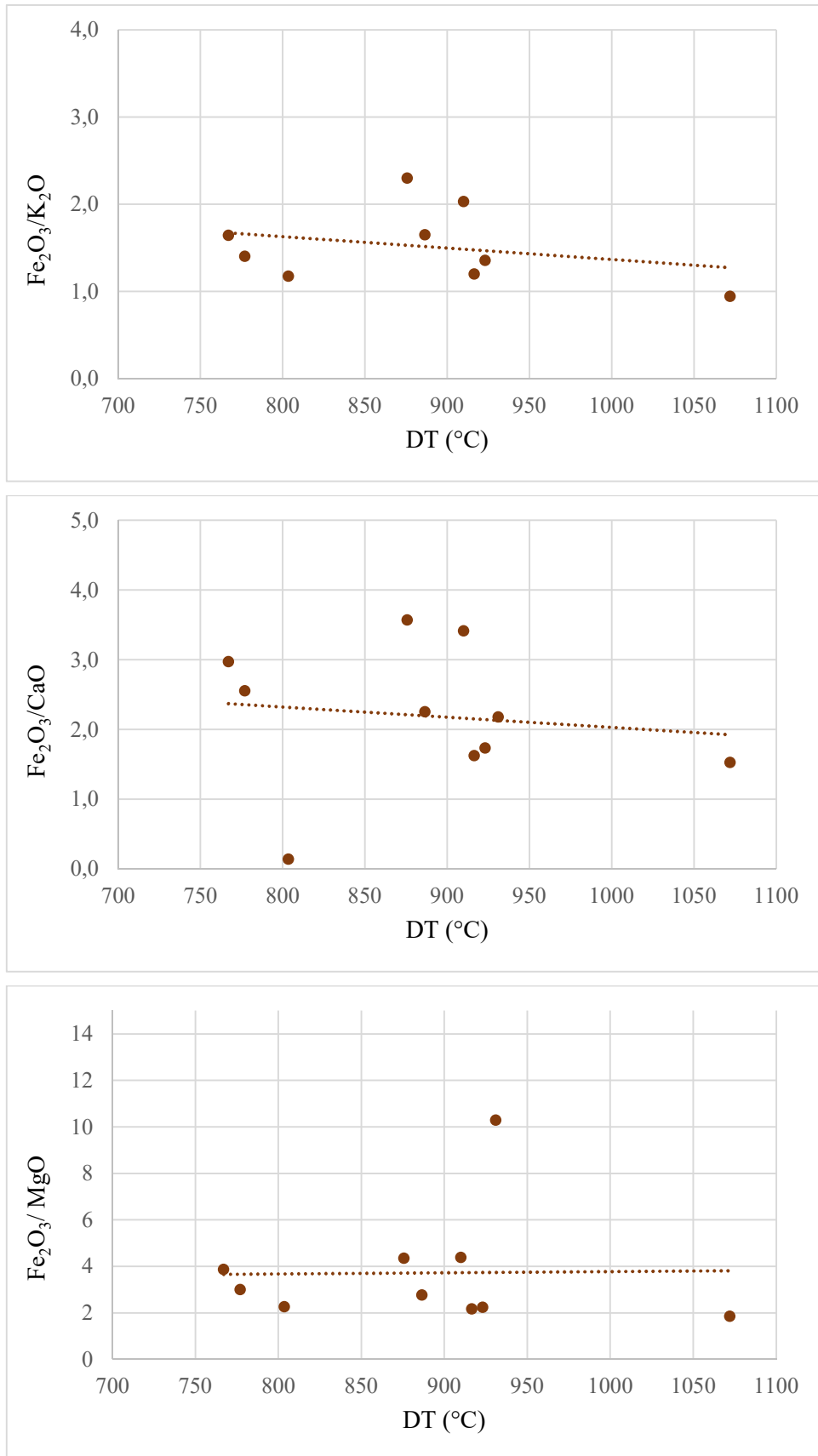
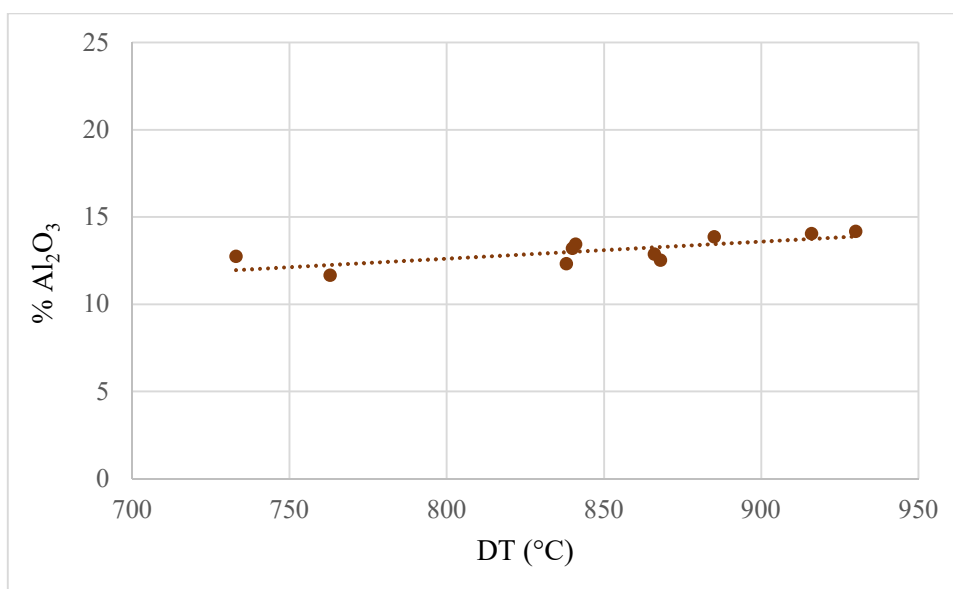
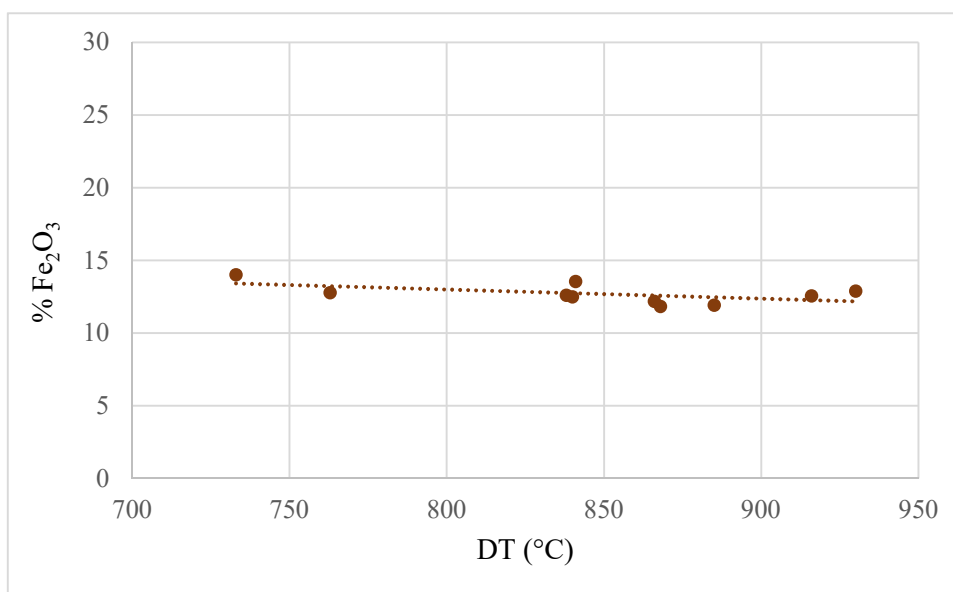
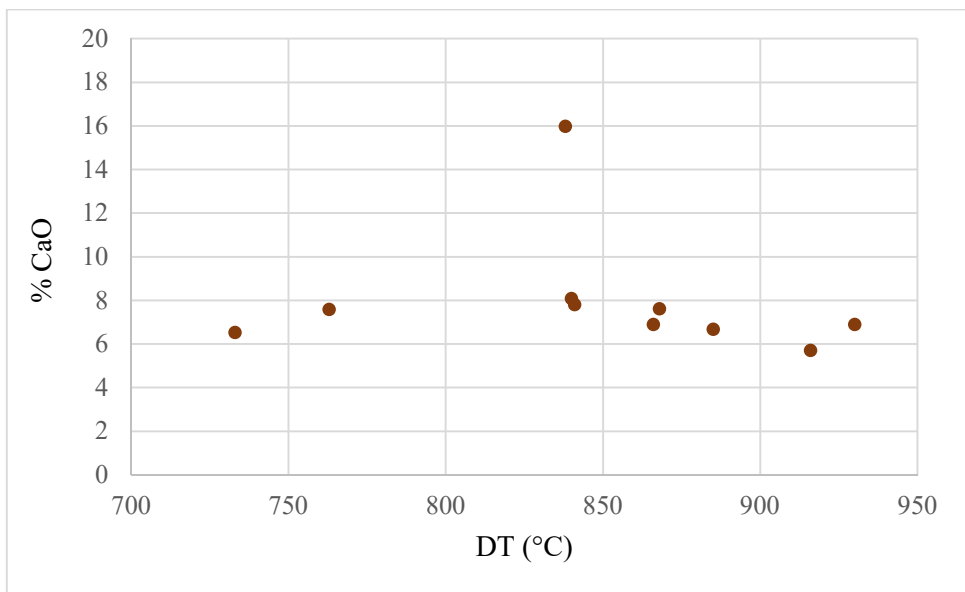
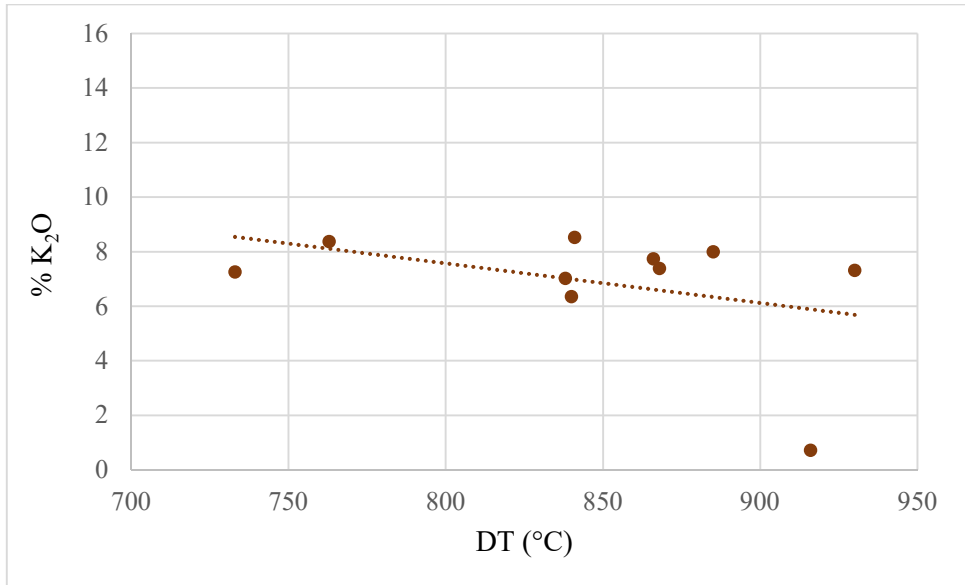
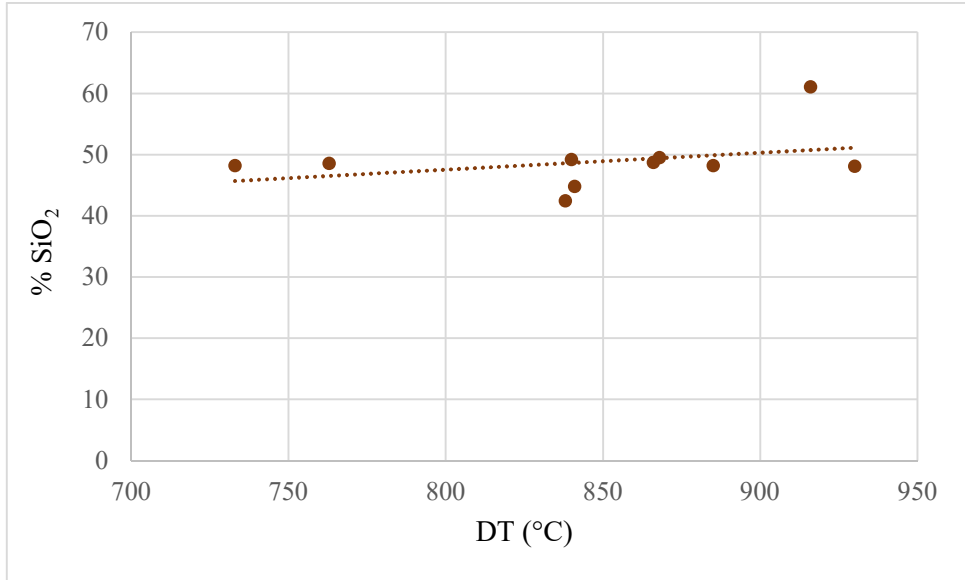


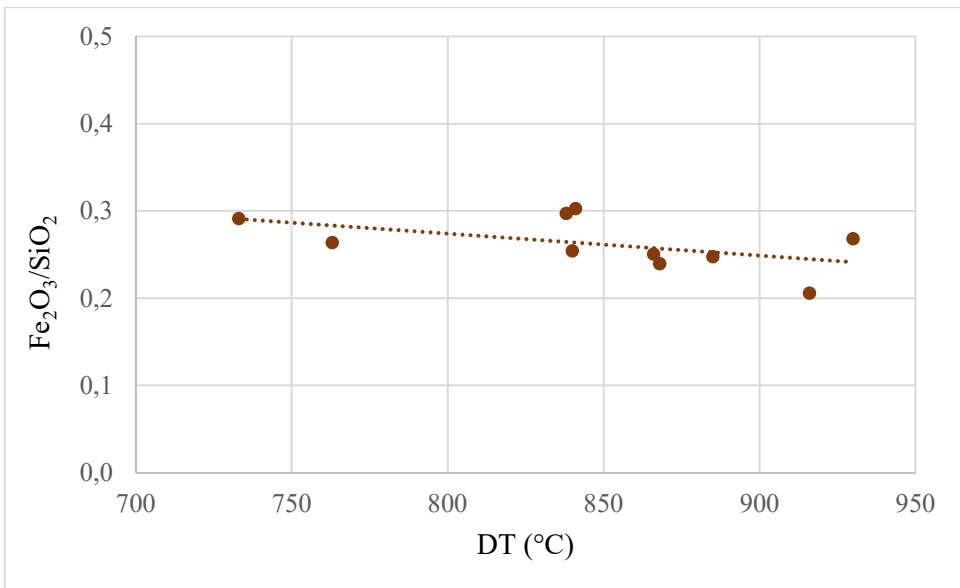
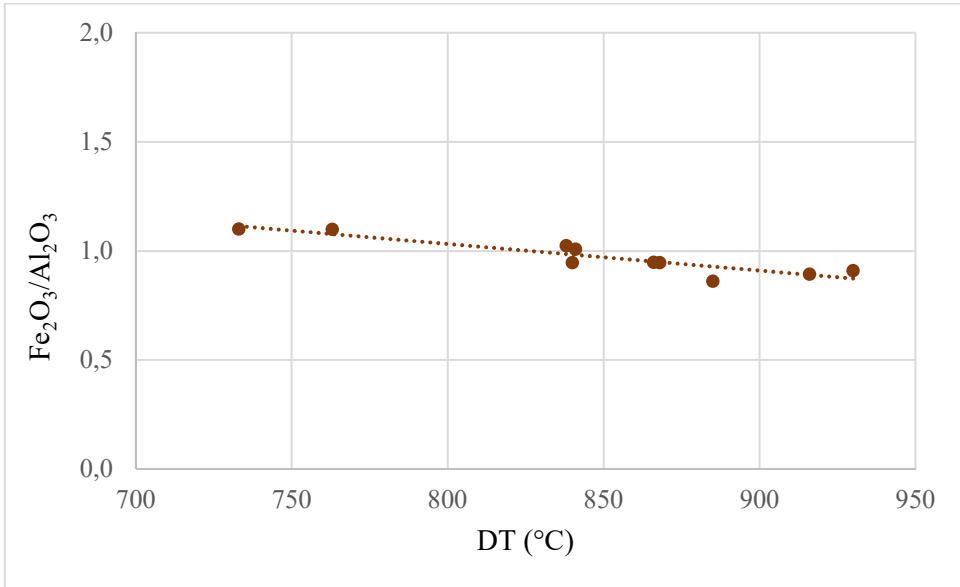
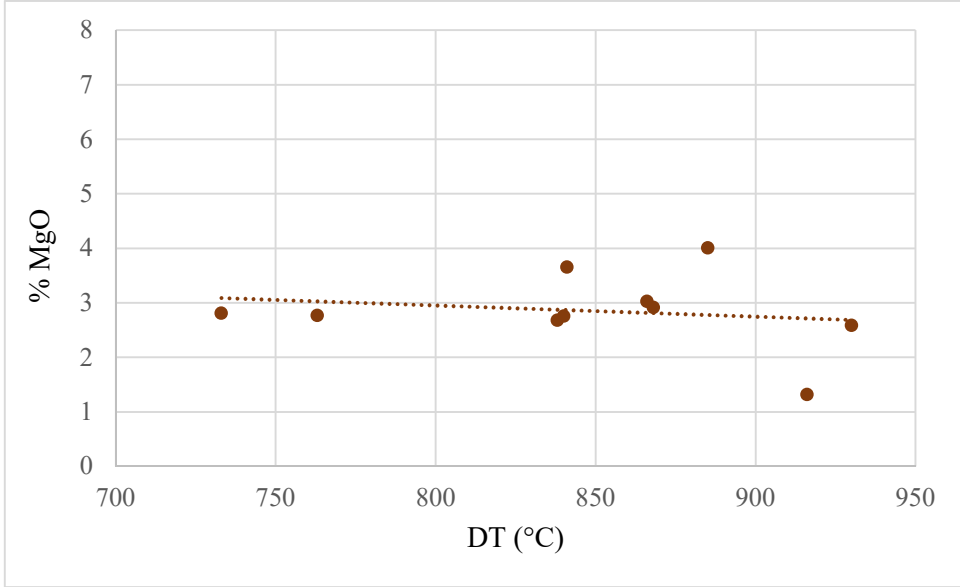
Figura III.1 Correlações entre composição elemental por EDS e DT para as amostras do bagaço da cana.

APÊNDICE IV – Correlações entre EDS e DT para as amostras de palha

Neste Apêndice traz-se graficamente as correlações de resultados das DT's com a composição elementar obtida por EDS para as amostras da palha da cana.







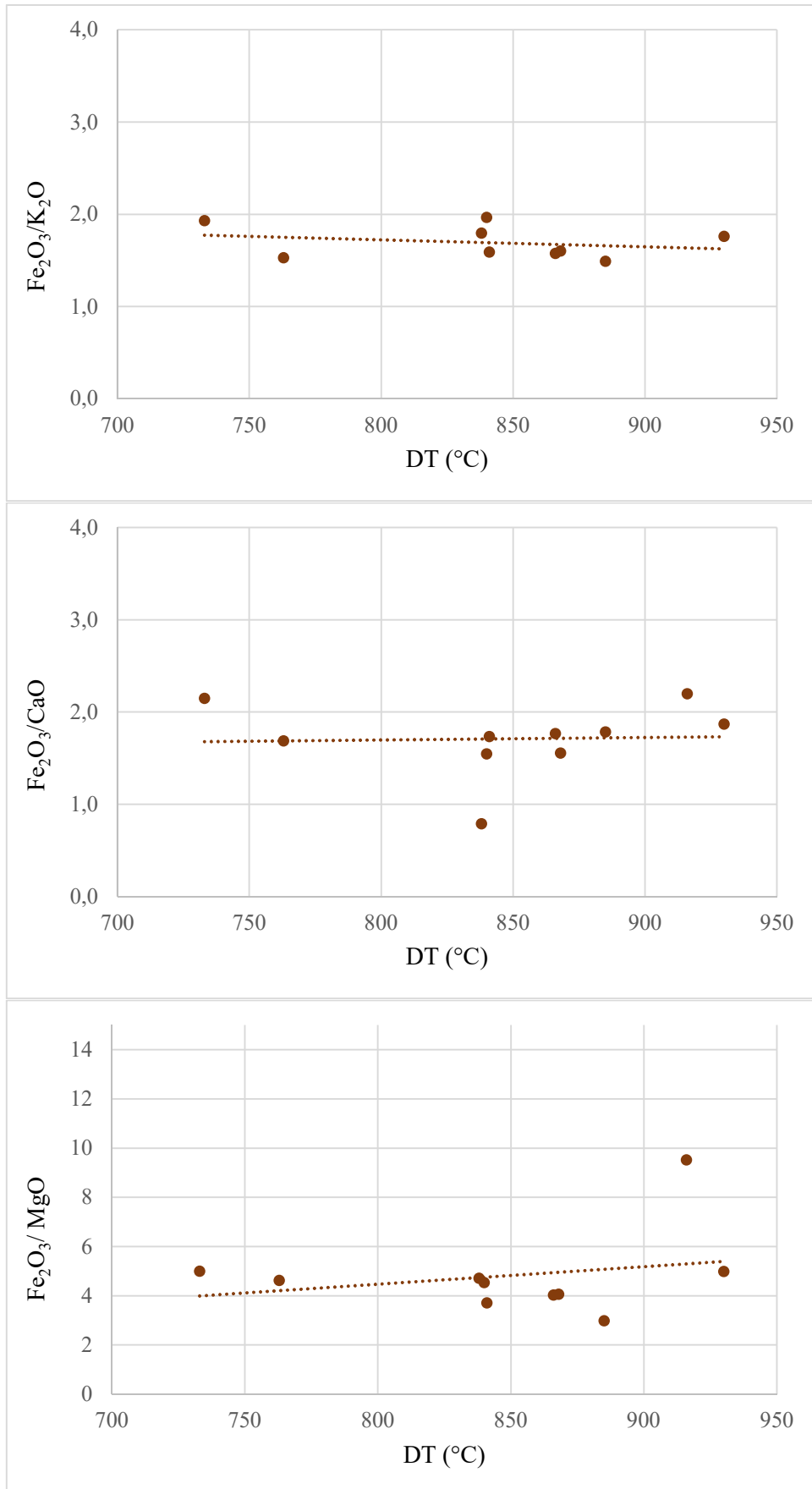


Figura IV.1 Correlações entre composição elemental por EDS e DT para as amostras da palha da cana.