



DIEGO LUIS FRANCO JACOME

Caracterização Físico-química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)

38/2014

**CAMPINAS
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

DIEGO LUIS FRANCO JACOME

Caracterização Físico-Química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Engenharia Térmica e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO DIEGO LUIS FRANCO JACOME E
ORIENTADO PELO PROF. DR. WALDIR A.
BIZZO

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Waldir Bizzo", is written over a horizontal line.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2014**

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

F848c Franco Jacome, Diego Luis, 1986-
Caracterização física química das cinzas de palha de cana-de-açúcar através de análises térmicas simultâneas (STA) / Diego Luis Franco Jacome. – Campinas, SP: [s.n.], 2014.

Orientador: Waldir Antonio Bizzo
Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biomassa – Combustão. 2. Cana-de-açúcar. 3. Cinzas. 4. Análise térmica. 5. Calorimetria de varredura diferencial. I. Bizzo, Waldir Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em outro idioma: Physico-chemical characterization of sugar cane straw ashes by means of simultaneous thermal analysis (STA)

Palavras-chave em Inglês:

Biomass combustion

Sugarcane

Fly ash

Thermal analysis

Differential Scanning Calorimetry

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Waldir Antonio Bizzo [Orientador]

Manoel Regis Lima Verde Leal

João Batista Fogagnolo

Data da defesa: 25-02-2014

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS TÉRMICA E DE FLUIDOS**

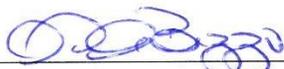
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Caracterização Físico-Química das Cinzas de
Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises
Térmicas Simultâneas (STA)**

Autor: Diego Luis Franco Jacome

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
Instituição: Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Manoel Regis Lima Verde Leal
Instituição: Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol



Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
Instituição: Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

Campinas, 25 de fevereiro de 2014

Agradecimentos

O presente trabalho foi concluído satisfatoriamente como resultado de um árduo processo no qual participaram diversas pessoas e instituições às quais quero agradecer pelo seu apoio e contribuição.

Agradeço a minha família pela sua motivação e afeto, especialmente aos meus pais que sempre me ensinaram o valor da educação como fator fundamental no desenvolvimento do ser humano.

Igualmente agradeço a minhas antigas e novas amizades que permitiram que esta etapa da vida fosse mais agradável e amena.

À Faculdade de Engenharia Mecânica e ao professor Dr. Waldir Bizzo pela sua orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE - CNPEM) e particularmente ao Dr. Carlos Eduardo Driemeier e à MSc. Fernanda Miranda Mendes pela sua boa disposição na execução das análises solicitadas; à Dra. Talita Mazon e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM); e aos professores Dr. Fernando José Borges Gomes e Dr. Jorge Luiz Colodette do Laboratório de Celulosa e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Agradeço finalmente ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento desta tese.

Resumo

A cadeia produtiva da cana-de-açúcar tem focado grande interesse no aproveitamento integral dos seus principais subprodutos: a palha e o bagaço (sendo a palha constituída das porções foliares e ponteiros da cana-de-açúcar). Isto tem sido feito através da mudança das rotas produtivas, onde o bagaço será utilizado para a produção de etanol de segunda geração e a palha como substituta do bagaço nas caldeiras de geração de vapor. Atualmente a palha não está consolidada como combustível e, portanto, seu comportamento nos geradores de vapor permanece desconhecido. Sabendo que as incrustações devido à fusão das cinzas durante a combustão de combustíveis sólidos representa um dos maiores problemas na operação dos equipamentos de geração de vapor, neste trabalho, foi caracterizada a palha de cana como combustível a fim de prever seu possível comportamento em caldeiras industriais. Amostras de palha de cana-de-açúcar foram recolhidas em duas condições: diretamente da planta e recolhida no solo após a colheita mecanizada. Foram estudados e analisados os comportamentos das cinzas da palha integral e seus componentes (pontas, folhas verdes e folhas secas), por meio das técnicas de análise térmica simultânea (STA) e da espectrometria de energia dispersiva (EDS). Desta forma, foram identificadas temperaturas de evaporação e a composição dos principais constituintes voláteis das cinzas, representados por uma reação endotérmica com perda de massa. Igualmente, a temperatura de fusão foi detectada como reação endotérmica sem envolver perdas de massa. As análises apresentaram composição e comportamentos diferentes para cada um dos componentes da palha baseados principalmente no teor de metais álcali, cloro e das temperaturas de preparação das cinzas prévias às análises. Neste sentido, as porções correspondentes às pontas e folha verdes da cana-de-açúcar, apresentaram impactos relacionados com incrustações (fouling/slagging) superiores às de folhas secas e palha integral. Baseados nos resultados obtidos a palha de cana-de-açúcar perfila-se como uma possível biomassa substituta ao bagaço nas caldeiras de geração industriais.

Palavras chaves: Biomassa - combustão, cana-de-açúcar, cinzas, análise térmica, calorimetria de varredura diferencial.

Abstract

The sugarcane supply chain has lately placed great interest on the comprehensive use of its main by-products: straw and bagasse (the straw constituted by leaves and tops). By changing the production routes, sugarcane bagasse will be used as an energy source for the production of second generation ethanol and straw will substitute bagasse in steam generators. However, sugarcane straw is not currently used as fuel; therefore, its behavior in industrial boilers remains unknown. Slagging and fouling depositions due to fly ash melting within the boiler during combustion of solid fuel represents one of the most significant issues in the operation and maintenance of steam generation equipment. The main objective of this work was to characterize sugarcane straw as a fuel in order to predict its performance in industrial boilers. Samples of straw were collected in two different conditions: directly from the plant and off the field after mechanized harvest. The behavior of the ashes produced at different temperatures (575°C, 785°C and 985/950/850°C) from the integral sugarcane straw and its individual components (tops, dry leaves and green leaves) were analyzed by simultaneous thermal analysis (STA) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Evaporation temperature and composition of the main volatile constituents of ashes formed, represented by an endothermic reaction involving changes in mass were identified. Also, fusion temperature was determined to be an endothermic reaction without mass loss. Results showed different elemental compositions and behaviors of ashes for each constituent of sugarcane straw, mainly based on alkali and chlorine percentage, and ashing temperature. In this regard, the fractions corresponding to sugarcane tops and green leaves showed major impacts on slagging and fouling depositions compared to dry leaves and raw straw fraction possibly due to its high levels of potassium and chlorine. Based on the results obtained from this research, sugarcane straw is profiled as an excellent substitute biomass for bagasse in industrial steam generation boilers, instead of being burned as a pre-harvest technique.

Key words: Biomass combustion, sugar cane, fly ash, thermal analysis, differential scanning calorimetry.

Lista de Ilustrações

2.1	O processo de fotossínteses.	7
2.2	Principais países produtores de cana-de-açúcar em 2011.....	8
2.3	Oferta Interna de Energia no Brasil nos anos 2003 e 2012.	9
2.4	Estrutura típica da cana-de-açúcar.....	10
2.5	Cadeia produtiva da cana-de-açúcar.....	11
2.6	Mecanismos de deposição particulada	19
2.7	Diagrama de fases binario entre a sílica (SiO_2) e os óxidos alcali (K_2O e Na_2O).....	24
2.8	Diagrama do fases ternario dos compostos $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$	25
2.9	Temperaturas de fusão da palha de milho em $^\circ\text{C}$	27
2.10	Temperaturas de fusão do caule de algodão	28
2.11	Princípio básico de um instrumento de análise térmica.....	32
2.12	Curva característica da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG).....	34
2.13	Curva característica de uma análise diferencial de temperatura (DTA).....	34
2.14	Curva característica de uma análise de calorimetria diferencial (DSC).....	35
2.15	Curva STA de uma biomassa gramínea	36
2.16	Termogravimetria de cinzas de caule de algodão a diferentes temperaturas de preparação	37
2.17	Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) do KCl.....	39
2.18	Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) do K_2SO_4	39
2.19	Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) da mistura KCl e K_2SO_4	40
3.1	Colheita manual da palha diretamente da planta sem contato com o solo.	41
3.2	Colheita mecanizada da cana de açúcar.....	42
3.3	Secagem da palha de cana de açúcar. a) bandejas com amostras, b) bandejas dentro da estufa e c) balança OHAUS Explorer.	43
3.4	Primeira etapa da moagem da palha de cana de açúcar. (a) moinho de facas, (b) moagem da palha e (c) granulometria da moagem.	44

3.5	Moino de facas THOMAS WILEY do Instituto Agronômico de Campinas.	44
3.6	Acondicionamento das amostras depois de uma das etapa: (a) secagem, (b) primeira moagem e (c) segunda moagem.	45
3.7	Diagrama de fluxo do método de avaliação da palha de cana-de-açúcar.	47
3.8	Os equipamentos utilizados para a análise imediata incluíram: (a) mufla programável, (b) balança digital, (c) dessecador e cadinhos.	48
4.1	(a) Cinzas fundidas no cadinho, (b) incrustações de alta dureza, (c) incrustação num cadinho quebrado.	58
4.2	Cinzas de palha misturada quando preparadas a: (a) 575°C, (b) 785°C e (c) 985°C.	59
4.3	Cinzas de folhas secas quando preparadas a: (a) 575°C, (b) 785°C e (c) 950°C.	59
4.4	Cinzas de folhas verdes quando preparadas a: (a) 575°C, (b) 785°C e (c) 950°C.	60
4.5	Cinzas das pontas quando preparadas a: (a) 575°C, (b) 785°C e (c) 950°C.	60
4.6	Concentrações mássicas de (a) Al_2O_3 , (b) Fe_2O_3 e (c) TiO_2 na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes.	64
4.7	Concentrações mássicas dos óxidos álcali (a) Na_2O (b) K_2O e dos óxidos alcalinos (c) MgO (d) CaO na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes.	65
4.8	Concentrações mássicas do (a) SiO_2 , (b) SO_3 , (c) P_2O_5 e (d) Cl na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes.	67
4.9	Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas secas (DL) da cana-de-açúcar na (a) combustão e na (b) pirólise.	70
4.10	Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N_2	74
4.11	Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N_2	74
4.12	Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N_2	75
4.13	Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N_2	77
4.14	Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N_2	77
4.15	Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC)	

das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N ₂	78
4.16 Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N ₂	80
4.17 Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N ₂	80
4.18 Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N ₂	81
4.19 Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pontas (TS) de cana-de-açúcar em atmosfera inerte N ₂	84
4.20 Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das pontas (TS) da cana-de-açúcar em atmosfera inerte N ₂	84
4.21 Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) das pontas (TS) de cana-de-açúcar em atmosfera inerte N ₂	85
A.1 Curvas TGA/DTG/DSC características palha integral (RS) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.....	97
A.2 Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas secas (DL) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.....	98
A.3 Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas verdes (GL) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.....	99
A.4 Curvas TGA/DTG/DSC características das pontas (TS) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.....	100
A.5 Curvas termogravimétricas TGA das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.....	101
A.6 Curva termogravimétrica diferencial DTG das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.....	102
A.7 Curvas calorimétricas DSC das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.....	103
A.8 Curvas da primeira derivada da calorimetria DSC das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.....	104
A.9 Curvas termogravimétricas TGA das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N ₂).....	105

A.10	Curva termogravimétrica diferencial DTG das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N ₂).....	106
A.11	Curvas calorimétricas DSC das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N ₂).....	107
A.12	Curvas da primeira derivada da calorimetria TGA das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N ₂).	108
A.13	Curvas termogravimétricas TGA em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C.....	110
A.14	Curva termogravimétrica diferencial DTGA em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C.	111
A.15	Curvas da calorimetria DSC em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C	112
A.16	Curvas da primeira derivada da calorimetria dDSC em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C	113
A.17	Curvas termogravimétricas TGA em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C	114
A.18	Curva termogravimétrica diferencial DTG em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C.....	115
A.19	Curvas da calorimetria DSC em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C	116
A.20	Curva da primeira derivada da calorimetria dDTG em atmosfera inerte (N ₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C.....	117

Lista de Tabelas

1.1	Prospectiva da oferta de biomassa de cana (Mt).	4
2.1	Produção e rendimento médio da cana no Brasil.	7
2.2	Disponibilidade da palha de cana-de-açúcar.	13
2.3	Equação geral da combustão de biomassa e seus constituinte para palha de arroz e álamo. .	14
2.4	Caracterização dos subprodutos da cana-de-açúcar.....	17
2.5	Efeito do cloro no indicador de incrustações álcali ($\text{kg} \times \text{GJ}^{-1}$).....	22
2.6	Indicadores de fusibilidade de cinzas e incrustações.....	30
2.7	Técnicas de análises térmicas e algumas das suas aplicações.	33
4.1	Umidade in natura das amostras de palha de cana-de-açúcar coletada (a.r.).....	53
4.2	Análise imediata dos diferentes componentes da palha de cana-de-açúcar.....	54
4.3	Análise elementar dos diferentes componentes da palha de cana-de-açúcar.....	55
4.4	Composição orgânica da palha de cana-de-açúcar	57
4.5	Teor de cinzas (base seca) em função da temperatura de preparação.....	58
4.6	Composição elementar das cinzas de palha misturada (RSA) e folhas secas (DLA) a diferentes temperaturas de preparação.	61
4.7	Composição elementar das cinzas de folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) a diferentes temperaturas de preparação.	63
4.8	Indicadores de fusibilidade de cinzas e incrustações.....	66
4.9	Faixas de temperaturas da decomposição dos componentes dos MLC.....	71

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

A	óxidos ácidos	[%]
AI	indicador de álcalis	
B	óxidos básicos	[%]
Rs	indicador de slagging	
h	taxa ferro cálcio	
Fu	indicador de fouling	

Abreviações

a.r.	como recebido
b.s.	base seca
b.u.	base úmida
daf	seco e livre de cinzas
DL	folhas secas
DSC	calorimetria diferencial
DTG	termogravimetria diferencial
EDS	espectrometria de energia dispersiva
FL	temperatura de fluidez
GL	folhas verdes
HT	temperatura hemisférica
IDT	temperatura de deformação inicial
MLC	matéria lignocelulósica
RS	palha integral ou misturada
ST	temperatura de amolecimento
STA	análises térmicas simultâneas
TS	pontas de palha de cana

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Justificativa e relevância.....	3
1.2	Objetivo geral.....	5
1.3	Objetivos específicos.....	5
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1	Biomassa.....	6
2.2	Aspectos gerais sobre a cultura de cana-de-açúcar no Brasil.....	8
2.3	Cana-de-açúcar.....	9
2.3.1	Palhiço.....	12
2.4	Combustão da biomassa.....	13
2.5	Composição da biomassa.....	15
2.6	Caracterização da cana-de-açúcar.....	15
2.7	Fusibilidade das cinzas e incrustações.....	16
2.7.1	Mecanismos de formação de incrustações.....	18
2.7.1.1	Deposição particulada.....	18
2.7.1.2	Difusão de vapor.....	19
2.7.1.3	Reação química.....	20
2.7.2	Elementos significativos das cinzas.....	20
2.7.2.1	Potássio.....	20
2.7.2.2	Enxofre.....	21
2.7.2.3	Cloro.....	21
2.7.2.4	Sílica.....	23
2.7.3	Métodos de avaliação de fusibilidade e incrustações.....	25
2.7.3.1	Teste do cone pirométrico.....	26
2.7.3.2	Indicadores de slagging/fouling.....	27
2.7.3.3	Análises térmicas simultâneas (STA).....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1	Materiais.....	41
3.1.1	Colheita.....	41
3.1.2	Pretratamento do Material.....	42
3.1.2.1	Secagem.....	43

3.1.2.2	Moagem.....	43
3.2	Método.....	46
3.2.1	Análise Imediata.....	47
3.2.1.1	Preparação de cinzas a diferentes temperaturas	49
3.2.2	Poder Calorífico (PC).....	50
3.2.3	Análise elementar	50
3.2.4	Análises térmicas (TGA/DTA/DSC).....	51
3.2.5	Espectrometria de energia dispersiva (EDS).....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Umidade In Natura.....	53
4.2	Análise Imediata	54
4.3	Análise Elementar	55
4.4	Constituintes orgânicos.....	56
4.5	Preparação de cinzas	57
4.6	Espectrometria EDS.....	61
4.7	Análises Térmicas Simultâneas (STA)	68
4.7.1	Palha de cana-de-açúcar	68
4.8	Cinzas de palha de cana-de-açúcar	72
4.8.1	Palha integral (RS)	73
4.8.2	Folhas Secas (DL)	76
4.8.3	Folhas Verdes (GL).....	79
4.8.4	Pontas (TS).....	82
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	86
5.1	Sugestões para próximos trabalhos.....	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
	APÊNCIDE A – Curvas características das análises térmicas simultâneas (STA).....	96

1 INTRODUÇÃO

A energia através de suas diferentes formas representa um recurso indispensável na evolução do ser humano e determinante no desenvolvimento social, político e econômico dos diferentes povos do mundo. Atualmente, a matriz energética mundial é composta principalmente, por meio, do aproveitamento e processamento de fontes não renováveis, quer dizer, de recursos que não se renovam depois de serem consumidos como: carvão, petróleo ou gás natural (combustíveis fósseis), e cuja formação foi devida a decomposição da matéria orgânica durante milhões de anos.

Em consequência, existe uma tendência a procurar novas fontes de energia renováveis, uma vez que, a alta dependência dos combustíveis fósseis representa uma grande preocupação, em termos do impacto ao meio ambiente e também, devido a um possível esgotamento das reservas do petróleo como resultado do aumento da demanda e o crescimento da população e que traria um consequente incremento dos preços na economia mundial.

Neste campo das fontes renováveis de energia encontra-se a biomassa, produto das diferentes culturas florestais e agrícolas durante a colheita, beneficiamento e processamento (resíduos agroindustriais). Este combustível é considerado parcialmente neutro em CO₂, devido aos curtos tempos de regeneração e também devido ao fato que somente contribuem a um aumento do CO₂ por meio dos combustíveis fósseis utilizados durante o cultivo e transporte da biomassa até as usinas de produção de energia (ARVELAKIS, et al., 2003).

Particularmente, no Brasil o aproveitamento da cana-de-açúcar e dos seus resíduos agroindustriais (bagaço e palha), apresenta-se como uma alternativa viável na substituição destes combustíveis fósseis, por meio de diferentes rotas de conversão (bioquímicas ou termoquímicas). Desta forma, o crescente desenvolvimento alcançado pela indústria canavieira, principalmente na produção de etanol combustível, tem gerado um atraente incentivo no aproveitamento do bagaço produzido após a extração do caldo, devido à inserção de novas e mais avançadas tecnologias agrícolas e industriais (hidrólise); e na recuperação integral ou parcial da palha de cana-de-açúcar (RIPOLI, MOLINA JR, & RIPOLI, 2000) como substituinte do bagaço nas caldeiras para a geração de vapor.

Além disso, legislações recentes com relação ao controle e diminuição das queimas dos canaviais representam um melhoramento do processo produtivo em questões ambientais e que visam à colheita mecanizada como um padrão nacional. Não obstante, a eliminação da queima

como um mecanismo para facilitar a colheita manual vai produzir grandes quantidades de biomassa residual no campo durante a colheita mecanizada, uma vez que não é aproveitável na rota do etanol de primeira geração. Esta biomassa, conhecida como palha, está constituída pelas porções foliares e ponteiros da cana (MORAIS DE CARVALHO, 2012) e é, em sua maioria, deixada no lugar do plantio com fins agrônômicos para o solo após a colheita. No entanto, a palha pode ser utilizada como combustível complementar ao bagaço (ou em mistura) nos sistemas de geração de vapor e energia elétrica, já que, suas propriedades térmicas são similares. Não obstante, grandes quantidades de metais alcali e alcalinos (Na, K, Ca), em presença de cloro e enxofre nas cinzas da palha de cana incrementam sua reatividade e facilitam a aparição de problemas relacionados com as cinzas durante o processo termoquímico como: aglomeração, deposição, corrosão, entre outros. Todos estes fenômenos afetam a eficiência e/o a disponibilidade da usina e conseqüentemente os custos associados (ARVELAKIS, et al., 2003).

Neste sentido, a substituição ou co-combustão da palha e o bagaço requer de uma avaliação geral previa das características e fenômenos físico-químicos que acontecem durante a combustão. Além de quantificar a geração de calor como consequência da oxidação da matéria orgânica, é importante calcular o impacto do teor de cinzas e sua composição, uma vez que, determinam a temperatura de fusão da matéria inorgânica e a grandeza das incrustações (Slagging/Fouling) nas superfícies de transferência de calor da caldeira.

Neste trabalho, avaliou-se e caracterizou-se a palha de cana-de-açúcar através de técnicas de análises térmicas simultâneas e espectrometria de energia dispersiva (TGA/DSC/EDS), onde diferentes variáveis foram avaliadas em função da temperatura durante o processo de degradação térmica da matéria. Estas técnicas de laboratório tem demonstrado uma boa resposta em relação à caracterização das propriedades térmicas de vários combustíveis como biomassas, carvões e resíduos (ARVELAKIS, et al., 2003) (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004) (NIU, et al., 2010) (HANSEN, et al., 1999) (TORTOSA MASÍÁ, et al., 2007) (XIANG e LI, 2012). Além disso, determinou-se um possível impacto da substituição total ou parcial do bagaço com a palha nas caldeiras das usinas sucroalcooleiras, avaliado desde a perspectiva do efeito dos componentes inorgânicos na formação de incrustações, que influenciam diretamente na vida útil das caldeiras e a eficiência térmica do processo.

1.1 Justificativa e relevância

A participação das energias renováveis na matriz energética brasileira é um componente fundamental que constituiu ao redor de 42,4% do total da oferta interna de energia (OIE) no ano 2012, mantendo-se entre as mais elevadas do mundo. Dentro das energias renováveis, a biomassa, composta fundamentalmente pelas culturas tradicionais de cana-de-açúcar e madeira, tem aumentado de forma contínua sua produção como consequência da expansão da área plantada e maiores eficiências nos plantios, além do desenvolvimento de novas tecnologias industriais e melhor aproveitamento dos resíduos. Suas contribuições na OIE do ano 2012 foram de 15,4% e 9,1% respectivamente (MME, 2013).

No caso particular da indústria sucroalcooleira, no ano civil 2012, a produção de cana-de-açúcar alcançou 593,6 milhões de toneladas. Este montante foi 4,9% superior ao registrado no ano anterior, quando a moagem foi de 565,8 milhões de toneladas (EPE, 2013). Neste sentido, além de ser uma indústria historicamente consolidada no Brasil e em crescimento contínuo, também é pioneira no desenvolvimento de novas tecnologias permitindo melhores processos e rotas de conversão de energia.

A cadeia produtiva da cana-de-açúcar tem como objetivo a produção de etanol e açúcar. Não obstante, durante esta rota são gerados dois subprodutos residuais: o bagaço que é aproveitado nas usinas para suprir a energia elétrica e térmica requerida no processo; e a palha, que é em sua maioria deixada no solo com fins agronômicos, sendo uma parcela da palha recuperada parcialmente e usada nas caldeiras durante a entressafra. Entretanto, a hidrólise da biomassa tem atingido grandes avanços tecnológicos e vai permitir direcionar o bagaço de cana que hoje é queimado nas caldeiras para a produção de etanol de segunda geração.

Desta forma, a palha de cana-de-açúcar que corresponde aproximadamente a um terço do conteúdo energético da cana-de-açúcar perfila-se como uma matéria prima substituta para o bagaço nas caldeiras de geração de energia, e espera-se que para 2030 a evolução de recuperação de palha seja de 20% (determinado por uma série de fatores agronômicos e industriais) significando para esse ano uma oferta adicional de 31,9 milhões de toneladas de matéria em base seca. (MME, 2007).

Por outro lado, é importante definir que a disponibilidade da palha de cana-de-açúcar vai ter um incremento significativo durante nos próximos anos, Tab. 1.1, devido à implementação de

múltiplas leis ambientais como: o Decreto Federal n. 2.661/98 e a Lei 11241/02 do estado de São Paulo que estabelecem o fim gradativo da queima da palha como método de pré-colheita da cana-de-açúcar durante os próximos 20 anos, deixando uma grande quantidade de resíduo no campo, especialmente na região sudeste do Brasil.

Tabela 1.1 – Prospectiva da oferta de biomassa de cana (Mt) (MME, 2007).

	2005	2010	2020	2030
Produção de Cana	431	516	849	1140
Biomassa Produzida	117,8	141,9	233,5	313,5
* <i>Bagaço</i>	57,8	69,7	114,6	153,9
* <i>Palha</i>	60,0	72,2	118,9	159,6
Biomassa Ofertada	57,8	73,3	132,3	185,8
* <i>Uso do Bagaço</i>	100%	100%	100%	100%
* <i>Recuperação da Palha</i>	0,0%	5,0%	14,9%	20,0%
Destinação da Biomassa				
* <i>Produção de Etanol</i>	0,0	0,3	17,7	18,7
* <i>Produção de Eletricidade</i>	57,8	73	114,6	167,1

Em conclusão, a palha converte-se numa variável fundamental na rota energética da cana-de-açúcar, sendo que, tanto as legislações ambientais como o aproveitamento do bagaço para etanol de segunda geração, fazem da disponibilização dela uma perspectiva real. Portanto, é importante determinar e avaliar minuciosamente todas as características físico-químicas deste material que ainda não tem sido estudado amplamente, de forma que, seu impacto nos equipamentos tecnológicos como caldeiras e trocadores de calor seja o menor possível.

Por conseguinte, este trabalho propõe um estudo detalhado das diferentes características físico-químicas da palha de cana-de-açúcar e do seu comportamento quando submetido a altas temperaturas, tentando simular as condições as quais a biomassa será objeto durante um processo de combustão industrial, e desta forma, poder determinar os possíveis impactos, vantagens e desvantagens nos equipamentos industriais.

1.2 Objetivo geral

- Espera-se contribuir à indústria canavieira brasileira na resolução de um dos gargalos tecnológicos do processo da combustão de palha de cana-de-açúcar visando estabelecer vínculos sólidos entre a indústria e a academia, assim como, permitir a continuidade desta pesquisa relacionada aos impactos das incrustações de cinzas de palha de cana durante sua combustão em caldeiras, como possível substituição do bagaço de cana.

1.3 Objetivos específicos

- Caracterização físico-química da palha de cana-de-açúcar integral e dos seus constituintes principais: folhas verdes, folhas secas e ponteiros.
- Estudar e caracterizar o fenômeno de fusão das cinzas de palha de cana-de-açúcar em função das temperaturas de preparação (ashing temperatures).
- Determinar e caracterizar o fenômeno de volatilização dos constituintes inorgânicos das cinzas da palha de cana-de-açúcar em função da temperatura de preparação.
- Avaliação qualitativa do possível impacto das incrustações como consequência da combustão da palha de cana-de-açúcar em caldeiras de leito fixo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão abordados os diferentes temas de interesse para o desenvolvimento da pesquisa. Assim, recorreu-se à literatura para determinar o estado da arte envolvendo assuntos referentes à: cultura da cana-de-açúcar, aproveitamento térmico da palha de cana-de-açúcar, caracterização de biomassa, combustão de biomassa, análises térmicas (TGA/DTA/DSC), fusibilidade de cinzas, incrustações do material inorgânico nas caldeiras e sistemas de combustão.

2.1 Biomassa

A biomassa é considerada como matéria orgânica renovável como consequência da acumulação de energia mediante processos fotossintéticos (bioenergia), onde a clorofila captura a energia na forma de luz e converte em energia química (MCKENDRY, 2002). Portanto, a biomassa é um recurso natural que dispõe de bioenergia e que pode ser transformada em formas mais elaboradas e adequadas para seu uso final, tais como: lenha ou carvão vegetal, biogás obtido por decomposição anaeróbia do lixo orgânico, biocombustíveis líquidos (bioetanol e biodiesel) ou bioeletricidade gerada pela combustão de bagaço ou lenha (BNDES e CGEE, 2008).

A reação de fotossíntese, por meio de complexas reações sequenciais, denominadas ciclos fotossintéticos, permitem ao vegetal a formação e síntese de açúcares. Neste processo, desenvolvido nas células vegetais das folhas é necessário disponibilizar três parâmetros ou variáveis fundamentais: a energia solar, sendo as regiões tropicais, devido a sua latitude, as que mais recebem este recurso; a água, que representa a grande limitante da produção vegetal, por causa das poucas reservas hídricas com adequada qualidade; e o dióxido de carbono (CO_2) que se encontra abundante na atmosfera terrestre, Fig. 2.1.

Os ciclos fotossintéticos de maior interesse são o ciclo C3 (Calvin) e o ciclo C4 (Hatch-Lack), sendo este último quem apresenta maior produtividade em sistemas bioenergéticos, devido a que proporciona maior absorção de energia solar, menores perdas por fotorrespiração, alta eficiência do uso d'água, maior tolerância salina e melhor resposta às baixas concentrações de CO_2 (BNDES e CGEE, 2008). A diferença da maioria das espécies vegetais, a cana-de-açúcar, é uma das gramíneas semiperene tropicais que é identificada com o ciclo fotossintético C4,

representando uma produtividade anual média brasileira ao redor de 74 t/ha no ano 2013, Tab. 2.1.

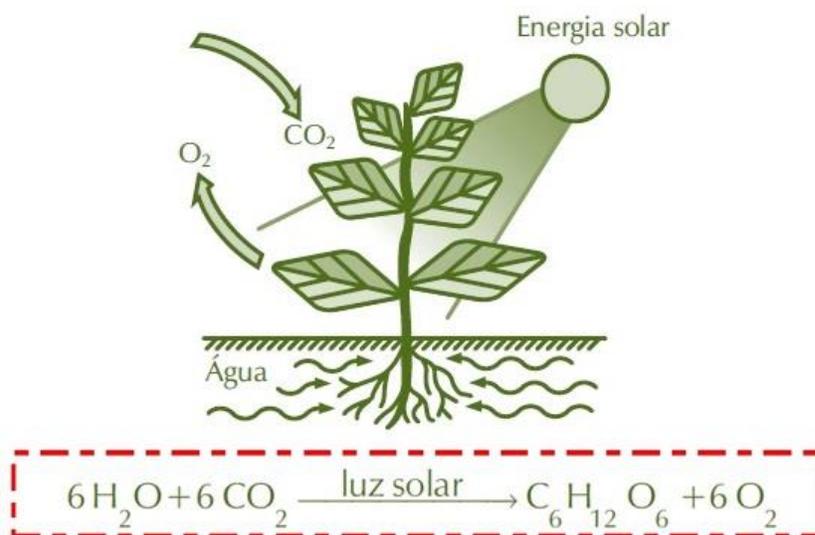


Figura 2.1 – O processo de fotossíntese (BNDES e CGEE, 2008).

Tabela 2.1 – Produção e rendimento médio da cana no Brasil (CONAB, 2013).

CANA DE AÇÚCAR - BRASIL			
Ano Safra	Produção (1x10 ⁹ kg)	Área Colhida (1x10 ³ ha)	Rendimento Médio (1x10 ³ kg/ha)
2005/06	431,40	5840,3	74,3
2006/07	474,80	6163,3	77,0
2007/08	571,37	7010,2	81,5
2008/09	571,43	7057,9	80,9
2009/10	604,50	7409,6	81,5
2010/11	623,90	8056,1	77,4
2011/12	560,99	8362,6	67,0
2012/13	588,91	8425,0	69,4
2013/14*	652,01	8799,2	74,1

* *Dados previstos*

2.2 Aspectos gerais sobre a cultura de cana-de-açúcar no Brasil

A experiência brasileira no campo de produção e uso de biocombustíveis tem demonstrado o êxito desta indústria, colocando o Brasil como maior produtor de cana-de-açúcar e derivados, Fig. 2.2. Esta indústria representou no ano 2006/2007 ao redor de sete (7) milhões de hectares cultivados, equivalentes a 546 milhões de toneladas de cana-de-açúcar durante o ano. Este valor representou ao redor de 42% do total produzido mundial (1300 milhões de toneladas) (BNDES e CGEE, 2008).

Atualmente, a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2013) realizou o quarto levantamento da safra brasileira 2012/13 de cana-de-açúcar. Desta forma, na safra 2012/13 foram determinadas 588.9 milhões de toneladas moídas, conseguindo um aumento de 5,0% em relação à safra anterior 2011/12, com maior representação na região sudeste.

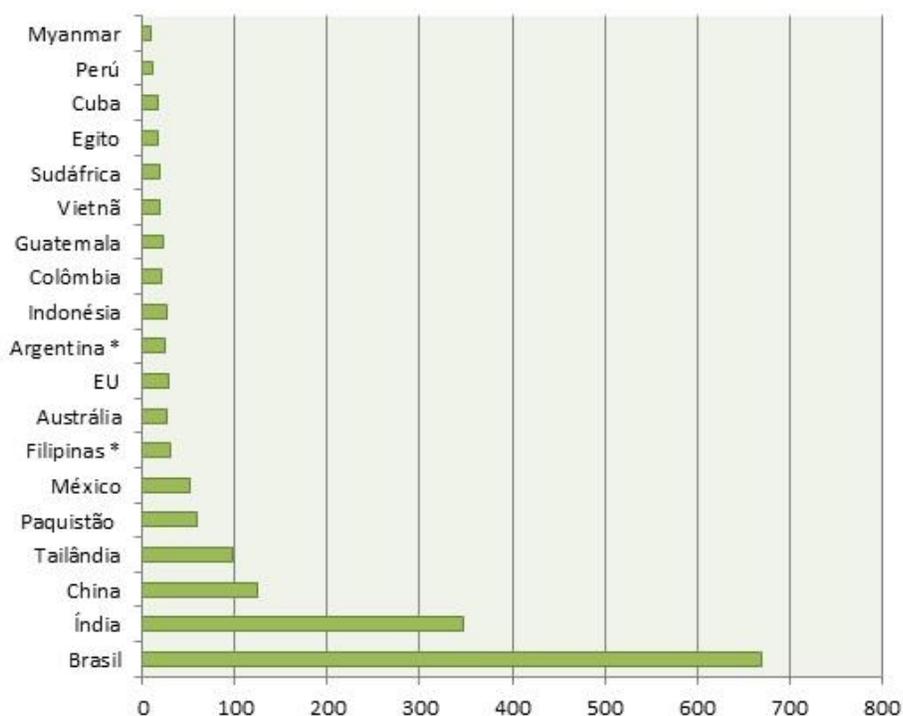


Figura 2.2 – Principais países produtores de cana-de-açúcar em 2011 (FAOSTAT, 2013)

Como resultado desta colheita, a oferta bioenergética dos produtos derivados da cana-de-açúcar (bagaço e etanol) contribuiu com 43,6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep),

respondendo por 54% da biomassa e 15,4% da matriz nacional. Entretanto, a lenha representou 32,4% da biomassa e 9,1% da matriz, Fig. 2.3. Assim, a oferta energética total da biomassa foi de 28,1% da matriz energética brasileira, em sua maioria aplicada na área industrial térmica para suprir as necessidades das usinas, produção de combustível líquido para transporte (etanol) e na geração de energia em menor proporção (EPE, 2013).

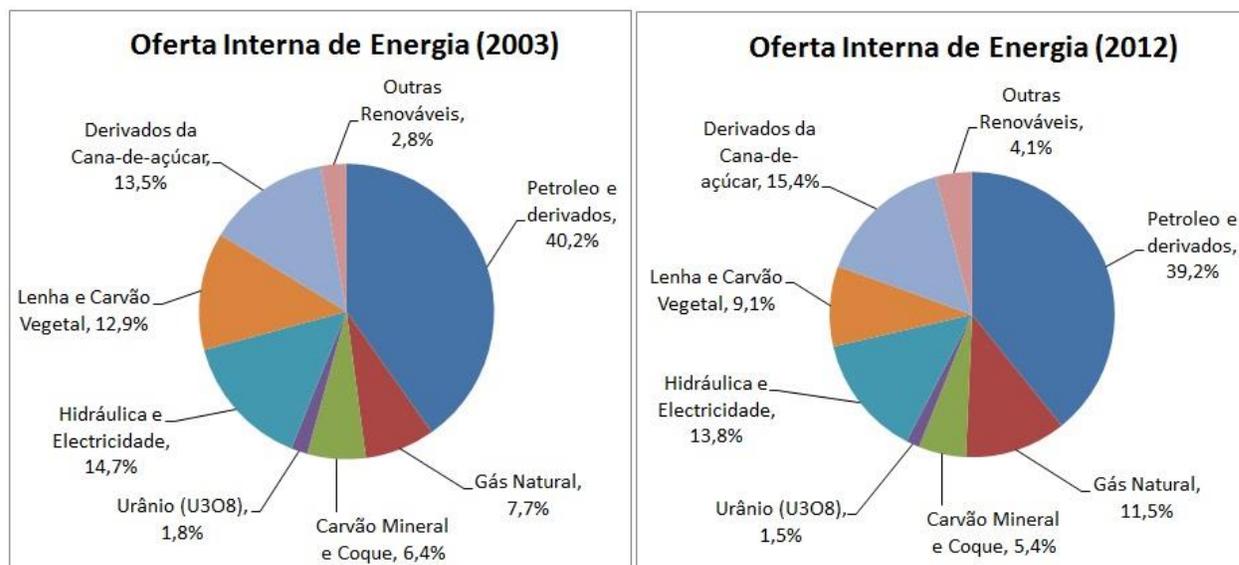


Figura 2.3 – Oferta Interna de Energia no Brasil nos anos 2003 e 2012. (MME, 2013)

2.3 Cana-de-açúcar

É uma planta semiperene pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, oriunda de regiões temperadas quentes e tropicais da Ásia, particularmente da Índia. A planta está constituída pelas raízes no subsolo e pelos colmos, folhas e as pontas na parte aérea. Assim, os colmos compostos dos nós e entrenós apresentam uma estrutura fibrosa rica em açúcares principalmente sacarose e água (MORAIS DE CARVALHO, 2012). Esta estrutura fibrosa ou bagaço representa cerca de 130 kg base seca (b.s.) por tonelada de cana base úmida (b.u.) (SEABRA, 2008). Entretanto a palha, constituída principalmente pelas porções foliares e ponteiros, representa ao redor de 140 kg (b.s.) por tonelada de cana (b.u.), dependendo de múltiplos parâmetros como: variedade, número de corte, plantio, condições ambientais, entre

outros (BNDES e CGEE, 2008).

Na Figura 2.4, se apresentam os componentes principais da cana-de-açúcar. É importante ressaltar que a cana-de-açúcar está constituída principalmente de água com aproximadamente 65-75%, fibra 8-14% e diferentes tipos de açúcares com predominância de sacarose com 10-17% em peso.

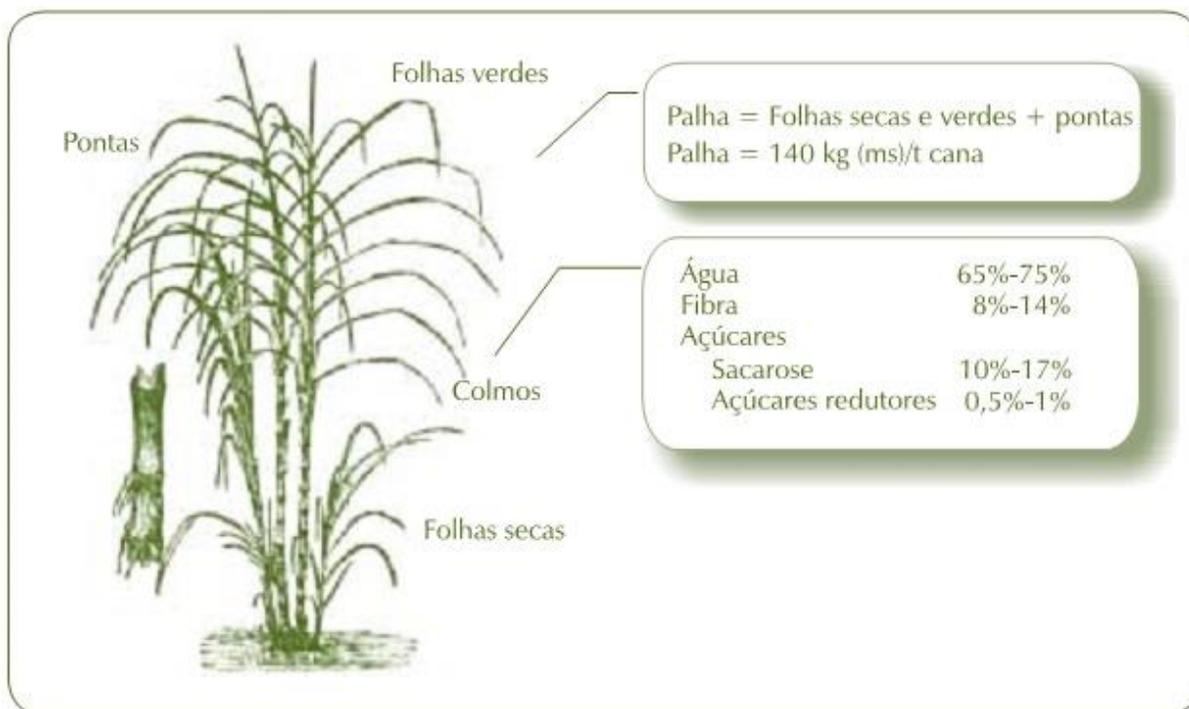


Figura 2.4 – Estrutura típica da cana-de-açúcar (SEABRA, 2008).

Na cadeia produtiva da cana-de-açúcar, os produtos primários são o açúcar e o etanol, através de duas rotas paralelas Fig. 2.5. No entanto, durante o percurso do processo a cana gera dois subprodutos ou resíduos, como resultado das operações consecutivas agrícolas e industriais. Atualmente o bagaço, correspondente ao subproduto industrial, é obtido após o processo de moagem dos colmos na usina, onde o caldo é separado do material fibroso da cana (bagaço). Este montante, por sua vez, segue para a planta de geração de energia (cerca de 90%) e é utilizado como combustível primário nas caldeiras para a produção de energia térmica na forma de vapor, utilizado nas turbinas de contrapressão para a produção de energia elétrica necessária no mesmo processo (taxas de conversão muito ineficientes) (BIZZO, et al., 2014).

Por outra parte, os diferentes métodos de colheita (manual ou mecanizada), também tem

como resultado um subproduto agrícola correspondente á palha, e que em sua maioria fica no solo do plantio com fins agronômicos (HASSUANI, LEAL e MACEDO, 2005). Nos últimos desenvolvimentos tecnológicos para melhorar o rendimento do processo, particularmente no processo de hidrólise do bagaço para a produção de etanol, visam à recuperação da palha no campo como uma perspectiva real e que precisa de algumas adaptações ao processo, especialmente na logística da colheita da cana e no comportamento físico-químico da combustão nas caldeiras. A disseminação dessa prática pode permitir um aumento na quantidade de biomassa disponível para a geração de calor e eletricidade, direcionando o bagaço-de-cana que hoje é queimado nas caldeiras das usinas para a produção de etanol a partir do processo de hidrólise (BNDES e CGEE, 2008).

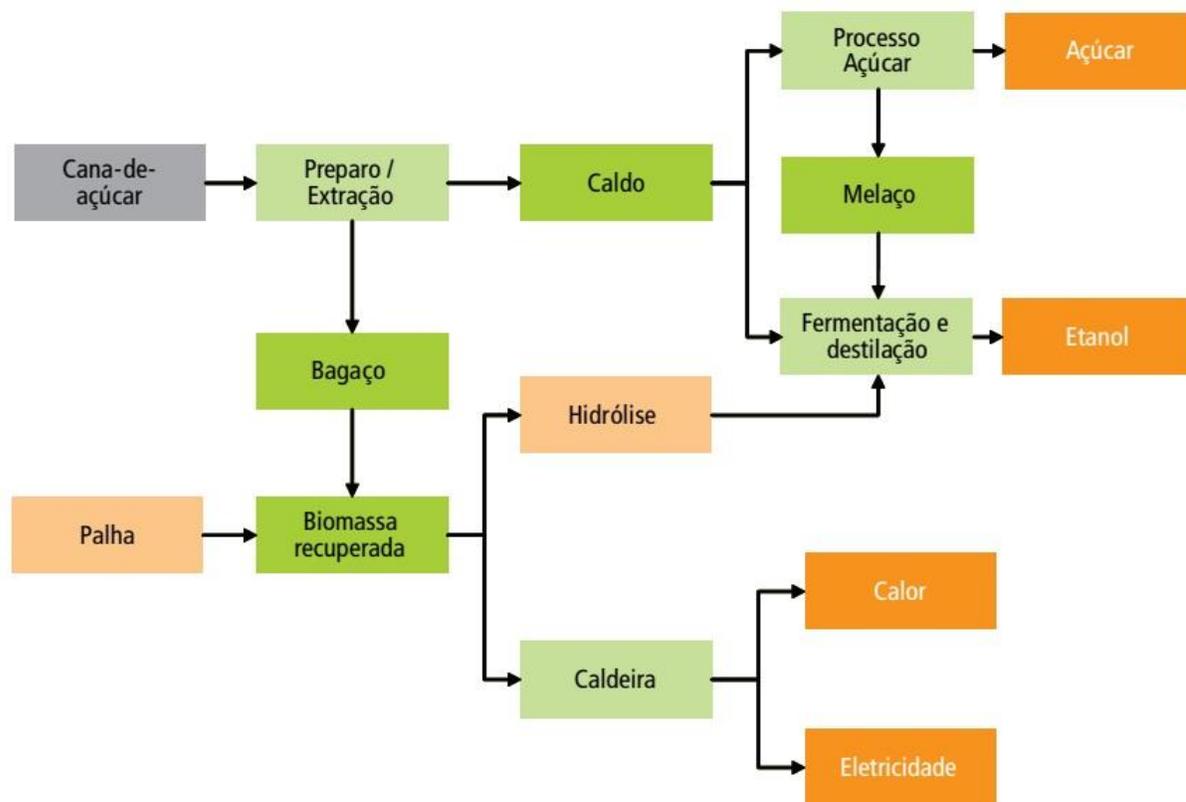


Figura 2.5 – Cadeia produtiva da cana-de-açúcar (MME, 2007).

2.3.1 Palhiço

No processo de produção de cana-de-açúcar, a palha ou palhiço apresenta grandes perspectivas industriais, devido ao abandono progressivo das práticas de queima dos canaviais como técnica de pré-colheita de cana. Isto começa a disponibilizar gradualmente uma maior parcela de material lignocelulósico (MLC) que, até a época, não é energeticamente aproveitada. Apesar de permanecer no solo do plantio a palha ainda assim representa um benefício agrônômico, não obstante, se fosse transportada para a usina, representaria um grande potencial energético, já que equivale ao redor de 30% da energia disponível total da cana-de-açúcar (KITAYAMA, 2003). Sendo que por cada hectare de cana plantada são produzidas em torno de 12 toneladas de palha e que no território agrícola brasileiro chegaram a produzir na safra 2008/09 563 milhões de toneladas (CIB, 2009), a geração total deste subproduto pode alcançar até 97 milhões de toneladas com uma projeção da disponibilidade de 119 milhões de toneladas para o ano 2020 (MME, 2007).

Hassuani, Leal e Macedo (2005), determinaram a disponibilidade da palha de cana-de-açúcar em função da variedade e do corte, em diferentes plantios do estado de São Paulo, equivalente a um valor médio da palha correspondente a 138 kg em base seca por tonelada de cana produzida base úmida. Na tabela 2.2, observa-se que existem diferentes quantidades de produção em função do corte e variedade. Apresenta-se neste caso específico à região do estado de São Paulo um maior rendimento quando comparado com a média brasileira equivalente a 70 toneladas por hectare ano. Além disso, existe uma diminuição dos rendimentos dos plantios após a primeira colheita, no entanto, a taxa palha/colmo tem um comportamento incerto com uma tendência a aumentar.

Apesar disso, existe ainda uma incerteza de quanta palha disponibilizada no campo pode ser utilizada para efeitos energéticos, uma vez que, esta também deve satisfazer as necessidades do cultivo em termos agrônômicos após a colheita mecanizada. Os benefícios agrônômicos da palha incluem: a proteção da superfície do solo contra a erosão, maior disponibilidade de água devido à redução da evaporação superficial do solo, melhor infiltração de água no solo, controle de ervas daninhas, entre outros. Não obstante, se a maioria desta biomassa permanece no campo como um cobertor muito espesso, também gera os seguintes problemas: risco de incêndio após a colheita, retardo da rebrota, descontinuidades nas fileiras, etc.

Tabela 2.2 – Disponibilidade da palha de cana-de-açúcar (HASSUANI, LEAL, & MACEDO, 2005)

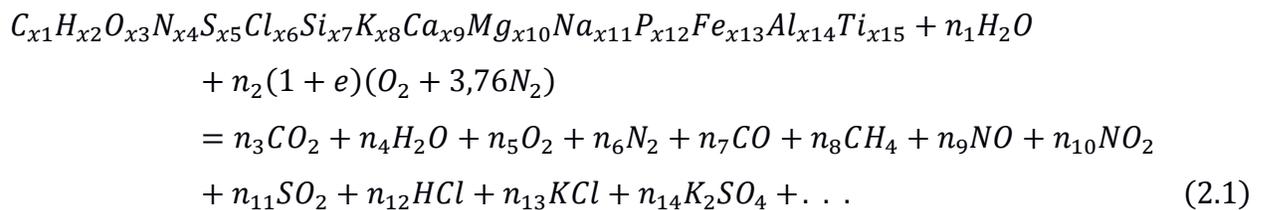
Variedade	Colheita	Rendimento* (Mg ha ⁻¹)	Palha** (Mg ha ⁻¹)	Razão palha/colmo
SP79-1011	1ra	120	17,8	14,8%
	2da	92	15	16,3%
	4ta	84	13,7	16,3%
SP80-1842	1ra	136	14,6	10,7%
	2da	101	12,6	12,5%
	4ta	92	10,5	11,4%
RB72454	1ra	134	17,2	12,8%
	2da	100	14,9	14,9%
	4ta	78	13,6	17,4%
Média		104	14,4	13,8%

*Base úmida (b.u.), **Base seca (b.s.)

2.4 Combustão da biomassa

A biomassa contribui com uma baixa porcentagem da energia global consumida, sendo a maioria desta através de sistemas de combustão primitivos com eficiências muito baixas e altos níveis de poluição. Neste sentido, é necessário um melhor entendimento das propriedades desta e de sua importância nos processos de conversão, uma vez que, varias destas são críticas para determinar múltiplos parâmetros de projeto e de operação nas instalações (JENKINS, et al., 1998).

A combustão da biomassa é um fenômeno complexo onde um material sofre uma reação química envolvendo uma transferência de massa e calor. Uma reação global da combustão de biomassa com ar tem a forma representada na, Eq. 2.1.



Na equação 2.1, o primeiro reagente representa o combustível incluindo toda sua composição elementar; o segundo reagente representa a umidade da biomassa que pode ser muito variável dentro dos limites permitidos para obter uma combustão apropriada; e o terceiro reagente que representa o ar atmosférico. Esta reação vai ter como resultado uma faixa de produtos característicos ou próprios da combustão com ar atmosférico como CO₂, CO, vapor d'água, NO_x, SO_x, N₂ e O₂. Não obstante, existe uma série de reações químicas entre as espécies inorgânicas contidas na biomassa (cinzas) que forma diferentes tipos de carbonatos, silicatos, cloretos, sulfatos, e que determinam as incrustações nas caldeiras.

É importante esclarecer que a biomassa abrange uma grande variedade de plantas com composições pouco semelhantes, Tab. 2.3.

Tabela 2.3 – Equação geral da combustão de biomassa e seus constituinte para palha de arroz e álamo (JENKINS, et al., 1998).

		Álamo	Palha de Arroz	Palha de Arroz / Álamo
C	x₁	4,1916	3,2072	0,77
H	x₂	6,0322	5,1973	0,86
O	x₃	2,5828	2,8148	1,09
N	x₄	0,0430	0,0625	1,45
S	x₅	0,0006	0,0057	9,50
Cl	x₆	0,0003	0,0165	55,00
Si	x₇	0,0057	0,5000	87,72
K	x₈	0,0067	0,0592	8,84
Ca	x₉	0,0337	0,0141	0,42
Mg	x₁₀	0,0205	0,0135	0,66
Na	x₁₁	0,0002	0,0079	39,50
P	x₁₂	0,0012	0,0086	7,17
Fe	x₁₃	0,0007	0,0029	4,14
Al	x₁₄	0,0008	0,0073	9,13
Ti	x₁₅	0,0002	0,0004	2,00

Por conseguinte, estas diferenças entre biomassas geram grandes dificuldades na hora de determinar métodos de projeto em sistemas de combustão de biomassa convertem-se num dos maiores gargalos deste campo e precisam maiores pesquisas tanto como desenvolvimentos tecnológicos (BRYERS, 1996). Deste modo, é imprescindível determinar métodos de análise que permitam de forma precisa e consistente avaliar as propriedades dos combustíveis.

Contudo isto, alguns dos métodos para a avaliação das propriedades da biomassa têm sido baseados na caracterização de outros combustíveis sólidos como o carvão com resultados aceitáveis. Aliás, existem métodos com pouco sucesso na sua aplicação na biomassa. Em particular, as normas correspondentes à avaliação das incrustações nas caldeiras (Fouling/Slagging) e fusão das cinzas, como resultado das transformações dos seus constituintes inorgânicos com frequência fracassam na predição deste fenômeno, que representa um dos problemas mais críticos na combustão de biomassa (JENKINS, et al., 1998).

2.5 Composição da biomassa

Como resultado da fotossíntese o tecido vegetal está constituído principalmente de carboidratos estruturais e não estruturais. Os componentes principais da biomassa incluem a celulose, hemicelulose, lignina, água, cinzas, entre outros compostos. As porcentagens podem variar dependendo das espécies, que podem ser divididas de forma geral nas seguintes categorias: lenhosas, herbáceas e subprodutos agrícolas (JENKINS, et al., 1998).

Devido à estrutura de carboidratos, a biomassa é altamente oxigenada em relação aos combustíveis fósseis, tipicamente com valores oxigênio de 30 – 40 wt% em base seca.

2.6 Caracterização da cana-de-açúcar

A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua utilização, fornecendo informações apropriadas sobre as propriedades determinantes, particulares em cada aplicação (SANCHEZ, 2003) e que definem qual seria a tecnologia mais viável para seu aproveitamento com fins energéticos. A caracterização da cana-de-açúcar com fins energéticos consiste numa série de análises estabelecidas segundo a norma ASTM e diferentes recomendações na literatura que

permite avaliar e identificar a composição do material e suas características térmicas.

Na Tabela 2.4, estão os resultados obtidos por diferentes pesquisadores na caracterização dos resíduos ou subprodutos obtidos da cultura da cana-de-açúcar. Como se apresenta, tanto a palha como o bagaço, apresentam composições típicas dos materiais lignocelulósicos similares, em quanto a seus componentes orgânicos da análise elementar e das suas espécies constituintes na análise imediata. No entanto, observam-se grandes diferenças nos constituintes inorgânicos nas cinzas, onde apesar de que a sílica é o maior componente, compostos como o óxido de potássio e o cloro na análise elementar das pontas da palha representam uma grande diferença e que devem ser avaliadas adequadamente já que são parâmetros determinantes na predição das incrustações nas caldeiras. Estas diferenças na composição elementar das cinzas podem estar associadas às técnicas de colheita da biomassa, limpeza ou lavagem do material (lixiviação) ou à natureza própria da planta.

Desta forma, no projeto de sistemas de aproveitamento de biomassa para aplicações energéticas recomenda-se um estudo específico das propriedades inerentes, uma vez que, estas determinam o processo ótimo de conversão além das possíveis dificuldades que possam surgir. As propriedades de maior interesse na avaliação da biomassa estão relacionadas à: umidade, poder calorífico, teores de carbono fixo e voláteis, conteúdo de cinzas e metais alcali, taxa lignina/celulose, entre outros (MCKENDRY, 2002).

2.7 Fusibilidade das cinzas e incrustações

As incrustações de partículas inorgânicas nas superfícies dos equipamentos tecnológicos é um fenômeno inevitável em sistemas de combustão de biomassa. Portanto, é determinante na hora de definir a viabilidade dos processos, uma vez que as incrustações ou depósitos têm efeitos negativos que incluem: diminuição da eficiência térmica das superfícies de transferência de calor, aumento dos custos operacionais devido às paradas com fins de manutenção, degradação das superfícies por causa da corrosão, problemas de erosão, entre outros. Assim, este fenômeno diretamente diminui a vida útil dos equipamentos especificamente no caso de caldeiras.

Tabela 2.4 – Caracterização dos subprodutos da cana-de-açúcar.

Componente	(HASSUANI, LEAL e MACEDO, 2005)				(BIZZO, et al., 2014)		(JENKINS, et al., 1998)	(MANYÀ e ARAUZO, 2008)		(TURN, KINOSHITA e ISHIMURA, 1997)
	Folhas Secas	Folhas Verdes	Pontas	Bagaço	Palha	Bagaço	Bagaço	Bagaço	Bagaço lixiviado	Bagaço
Análise Imediata										
Umidade	13,5*	67,7*	82,3*	50,2*	-	-	-	2,2**	3,99**	
Cinzas	3,9	3,7	4,3	2,2	7,5	2,93	2,44	5,02	3,32	3,61
Carbono Fixo	11,6	15,7	16,4	18	10,1	6,93	11,95	17,8	16,51	11,88
Voláteis	84,5	80,6	79,3	79,9	82,25	90,03	85,61	74,98	76,18	84,51
HHV (MJ kg-1) b.s.	17,4	17,4	16,4	18,1	17,1	17,74	18,99	-	-	18,5
Análise elementar										
Carbono	46,2	45,7	43,9	44,6	42,5	42,62	48,64	43,6	44,48	48,19
Hidrogênio	6,2	6,2	6,1	5,8	6,02	5,92	5,87	5,52	5,7	5,65
Nitrogênio	0,5	1	0,8	0,6	0,6	0,63	0,16	0,25	0,19	0,14
Oxigênio	43	42,8	44	44,5	50,2	50,9	42,82	50,63***	49,63***	42,35***
Enxofre	0,1	0,4	0,1	0,1	0,24	0,12	0,04	0,07	<0,05	0,08
Cloro	0,1	0,4	0,7	0,002	0,44	0,1	0,03	-	-	-
Análise elementar das cinzas (matéria inorgânica)										
P ₂ O ₅	1,3	5,4	5,8	2,3	1,77	5,82	2,72	2,89	1,12	1,13
K ₂ O	6,9	35,9	68,6	7,7	8,03	14,14	0,15	14,34	2,2	2,59
CaO	12,1	10,5	6,0	3,2	21,15	12,75	4,47	4,84	6,16	3,5
MgO	5,4	5,9	5,8	2,3	4,49	6,7	3,33	1,33	1,59	1,45
Fe ₂ O ₃	2,3	1,4	0,5	10,5	4,47	5,23	14,14	3,69	5,54	20,9
Al ₂ O ₃	9,0	3,8	1,2	10,5	9,64	7	17,69	3,44	2,7	22,25
CuO	0,0015	0,0016	0,0014	-	-	-	-	0,51	0,75	-
ZnO	0,023	0,041	0,081	-	-	-	-	1,06	1,62	-
MnO ₂	0,43	0,32	0,36	0,28	0,68	0,53	-	0,54	0,83	-
Na ₂ O	0,32	0,35	0,28	0,20	0,54	0,2	0,79	0,31	0,08	0,26
TiO ₂	-	-	-	-	1,17	1,56	2,63	1,25	1,92	3,87
SiO ₂	-	-	-	-	40,81	43,01	46,61	64,29	74,24	41,87

* As Received, ** Air dried, ***Medido por diferença.

Estes depósitos a alta temperatura são definidos ou classificados na literatura em duas categorias definidas segundo as condições operacionais e a diferentes fenômenos de formação ou deposição de sólidos (THE BABCOCK AND WILCOX COMPANY, 2005). O *Slagging*, em primeiro lugar é definido como as incrustações fundidas ou semifundidas que ocorrem na área radiativa e o *Fouling* que corresponde às deposições como consequência da vaporização e condensação dos inorgânicos voláteis na combustão e que se apresentam especialmente na zona convectiva. A quantidade destes dois tipos de incrustações experimentadas é dependente de múltiplos parâmetros como: projeto e geometria das caldeiras, temperatura de combustão, composição do combustível e das cinzas (OSBORN, 1992).

2.7.1 Mecanismos de formação de incrustações

Embora o fenômeno das incrustações corresponda a uma combinação de mecanismos que acontecem simultaneamente, para efeitos práticos que permitam compreendê-lo, pode ser dividido ou discriminado em três tipos principais:

2.7.1.1 *Deposição particulada*

A deposição particulada é um mecanismo associado à deposição de partículas sólidas em forma de aerossol numa superfície sólida diminuindo a concentração desta no ar, Fig. 2.6. Isso pode acontecer por meio de: *impacto inercial*, associado às partículas grossas no escoamento cujas forças inerciais são suficientemente grandes para atravessar as linhas de escoamento e colidir com a superfície; *sedimentação gravitacional*, das partículas grossas e densas em escoamento de velocidade baixa; *intercepção*, das partículas muito finas quando se aproximam em excesso às superfícies do obstáculo, *difusão Brownian/Eddy*, nas partículas menores que 1×10^{-6} m como resultado das colisões das partículas em gradientes de concentração de partículas e da turbulência; *termoforese*, associado à difusão de partículas como consequência de um gradiente de temperatura (OSBORN, 1992), (MILES, et al., 1996).

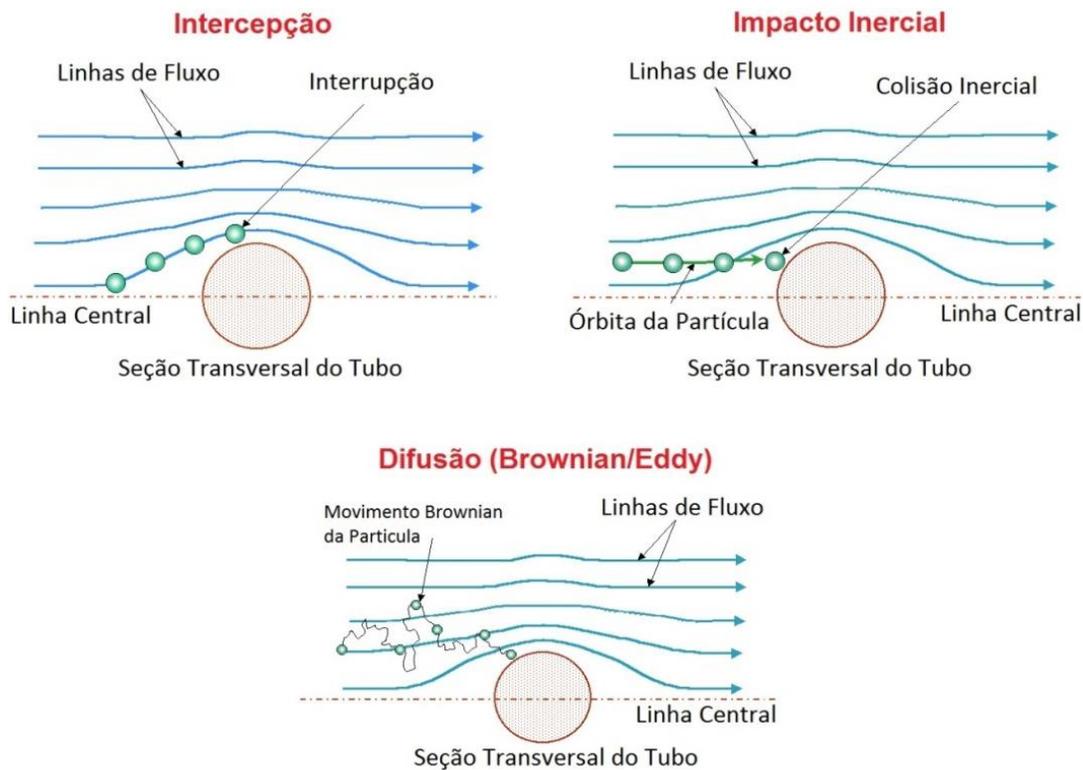


Figura 2.6 – Mecanismos de deposição particulada

2.7.1.2 Difusão de vapor

A difusão de vapor sucede quando os componentes inorgânicos das cinzas durante a combustão são evaporados (parcialmente) formando vapores moleculares que depois se depositam nas superfícies que estejam abaixo da temperatura de condensação. Se a temperatura das tubulações é menor que a temperatura de condensação de vapor das espécies volatilizadas, pode existir mudança de fase dos vapores na camada de difusão da superfície promovendo a geração de gotas. A fase líquida presente nas incrustações promove a deposição particulada atuando como cola além de aumentar a dureza das incrustações (OSBORN, 1992).

Este mecanismo é comum na combustão de biomassa, principalmente pela vaporização dos álcalis, enxofre e cloro que posteriormente serão condensados na forma de sulfatos e cloretos nos fumos. A operação de um forno com temperatura de saída dos gases de 760°C refletiu uma alta

concentração de enxofre nas zonas convectivas indicando a ocorrência de álcali na forma de sulfatos como (K_2SO_4) (MILES, et al., 1996).

2.7.1.3 *Reação química*

A reação química é um mecanismo que ocorre particularmente na zona de chama onde ocorre fusão de cinzas, além de reações líquido-líquido muito rápidas como resultado da alta temperatura da combustão. Deste modo, as reações que acontecem entre os componentes das cinzas podem permitir a geração de material particulado com baixas temperaturas de fusão e viscosidade reduzida (pontos eutéticos) facilitando, portanto, uma posterior deposição particulada.

Estas reações entre partículas tornam-se menos importantes nas regiões menos quentes da área convectiva. Nesta área, as reações gás-sólido tem maior importância sendo que a deposição por reação química pode acontecer pela formação de sulfatos e cloretos por efeito dos gases da exaustão sobre as incrustações particuladas (OSBORN, 1992).

2.7.2 **Elementos significativos das cinzas**

2.7.2.1 *Potássio*

O potássio (álcali) é um dos mais influentes elementos no estudo das incrustações e fusibilidade de cinzas, sendo que se vaporiza e decompõe durante a combustão para permitir a formação de óxidos, hidróxidos, sulfatos, cloretos, dependendo das condições da combustão e da composição da biomassa (TORTOSA MASIÁ, et al., 2007). Os compostos formados estão caracterizados pela baixa temperatura de fusão, desta forma, seu impacto nas incrustações vai depender da pressão de vapor e temperatura de condensação, que poderiam ocorrer de forma homogênea na superfície das tubulações ou heterogênea nas partículas dos gases de exaustão que se aproximam às superfícies dos tubos. Altas concentrações de compostos álcali como KCl e K_2SO_4 na fase gasosa geram depósitos por condensação nas superfícies de transferência de calor

das caldeiras (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004). Na tabela 2.5 é evidente a influência deste elemento no indicador de álcali utilizado para predizer qualitativamente os níveis de incrustações nas superfícies por Slagging ou Fouling, e que será analisado na seção 2.7.3.

2.7.2.2 *Enxofre*

Na combustão de espécies com teores de enxofre significativos como resíduos pecuários ou palhas, apresentam-se sulfatos álcali (K_2SO_4) que são instáveis às temperaturas típicas da combustão 900°C. Assim, álcalis, enxofre e cloro vaporizados durante a combustão formam compostos que condensam nas superfícies ou partículas. É importante destacar que as espécies álcali e alcalinas, não reagem com o enxofre se estas estão presentes na forma de silicatos (moscovita, caulinita, etc.).

2.7.2.3 *Cloro*

Alguns dos compostos estáveis de cloro obtidos da combustão incluem os cloretos álcali e ácido clorídrico, além disso, o cloro é um dos poucos elementos que reagem com silicatos álcali para a consequente liberação ou volatilização de metais. A reação produz um cloreto álcali (sal) na forma gasosa, estável e volátil que tem a tendência de se condensar a jusante no combustor mais facilmente que os vapores álcali não clorados.

Tendo em conta que a formação de incrustações e sua tenacidade tendem a aumentar com maiores níveis de evaporação, alguns pesquisadores concluíram que o cloro tem maior impacto na produção dos vapores álcali que o teor de álcalis. Portanto, o cloro constitui-se num elemento determinante para poder predizer as propriedades das incrustações, sendo que combustíveis com alto teor de álcalis e baixo teor de cloro podem ser menos severos nas incrustações que um combustível com baixo conteúdo de álcali, mas com composição de cloro moderada (MILES, et al., 1996).

Tabela 2.5 – Efeito do cloro no indicador de incrustações álcali ($\text{kg} \times \text{GJ}^{-1}$) (MILES, et al., 1996).

Tipo de Combustível	Chips de Casca (Hog fuel)	Resíduos de Móveis	Híbrido de Álamo	Resíduos florestais	Panicum (Switchgrass)	Palha de Arroz	Casca de Amêndoa	Palha de Trigo
Teor de Cinzas (%)	1,0	3,61	2,7	3,97	8,97	18,67	6,13	9,55
Teor de Cloro (%)	-	<0,01	0,04	0,04	0,19	0,58	0,02	1,79
PCS (MJ/Kg)	20,95	20,15	18,95	20,18	18,08	18,91	18,9	16,78
COMPOSIÇÃO DAS CINZAS (% massa) b.s.								
SiO ₂	35,18	57,62	0,88	17,78	65,18	74,67	9,28	37,06
Al ₂ O ₃	2,31	12,23	0,31	3,55	4,51	1,04	2,09	2,66
TiO ₂	0,01	0,5	0,16	0,5	0,24	0,09	0,05	0,17
Fe ₂ O ₃	4,41	5,63	0,57	1,58	2,03	0,85	0,76	0,84
CaO	25,37	13,89	44,4	45,46	5,6	3,01	8,07	4,91
MgO	7,62	3,28	4,32	7,48	3	1,75	3,31	2,55
Na ₂ O	5,64	2,36	0,23	2,13	0,58	0,96	0,87	9,74
K ₂ O	9,26	3,77	20,08	8,52	11,6	12,3	52,9	21,7
SO ₃	3,03	1,0	3,95	2,78	0,44	1,24	0,34	4,44
P ₂ O ₅	5,68	0,5	0,15	0,44	4,5	1,41	5,1	2,04
CO ₂	-	-	19,52	-	-	-	20,12	-
Indeterminado	1,58	-0,78	5,43	9,78	2,32	13,89	-2,89	14,32
TOTAL (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Indicador Álcali (Na₂O+K₂O, Kg/GJ)	0,07	0,1	0,16	0,2	0,56	1,22	1,62	1,66

2.7.2.4 *Sílica*

A sílica é definida pela fórmula química SiO_2 , e possui uma temperatura de fusão de 1700°C . Não obstante, na presença de compostos álcali (potássio ou sódio), como óxidos e hidróxidos a altas temperaturas, são gerados pontos eutéticos de baixa temperatura de fusão (JENKINS, et al., 1998).

O diagrama de fases binário, Fig. 2.7, apresenta a temperatura de fusão de diferentes misturas de óxido de potássio e sílica, que são compostos típicos em algumas biomassas, e observa-se que numa mistura de aproximadamente 22% K_2O e 78% SiO_2 sua temperatura de fusão é de 769°C . Esta taxa de 25%-35% de óxidos álcali ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) é encontrada nas cinzas de múltiplas biomassas. Aliás, a mistura de espécies inorgânicas nas cinzas é muito complexa, portanto os diagramas binários não são representativos do comportamento das fases presentes. Em consequência, têm sido desenvolvidos outros tipos de diagramas que permitem facilitar parcialmente a compreensão destes fenômenos em função de mais elementos ou compostos.

Na Figura 2.8, apresenta-se a mistura ternária $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ e claramente revela a complexidade das fases presentes nas misturas. Nesta figura, Turn, Kinoshita, & Ishimura, (1997) identificaram as temperaturas de fusão do capim elefante (“Banagrass”) após diferentes métodos de limpeza: desidratação mecânica e lixiviação. Devido a que as cinzas de capim elefante estão compostas principalmente de SiO_2 , CaO e K_2O , as porcentagens foram normalizadas e identificadas no diagrama de fase. Assim, da figura foi determinado que a diminuição do teor de potássio como consequência da severidade da limpeza da biomassa, é representado pela sucessão de pontos F1, F2, F3 e J do lado esquerdo do diagrama para o lado direito de maiores concentrações de SiO_2 . F1, F2, F3 e J representam diferentes métodos de limpeza sendo F1 o menos severo, enquanto, F3 e J os métodos mais severos. Isto, por sua vez teve um efeito nas temperaturas de fusão das cinzas que mudaram sem uma tendência visível. Estas apresentaram temperaturas de fusão de 1000 , 900 , 1075 e 1250°C para os métodos F1, F2, F3 e J, respectivamente. Da figura 2.8, é importante destacar que a região em vermelho, representa as misturas com menores temperaturas de fusão, onde o ponto de menor temperatura acontece para SiO_2 70%, K_2O 30% e CaO 0% com uma temperatura perto de aproximadamente 750°C .

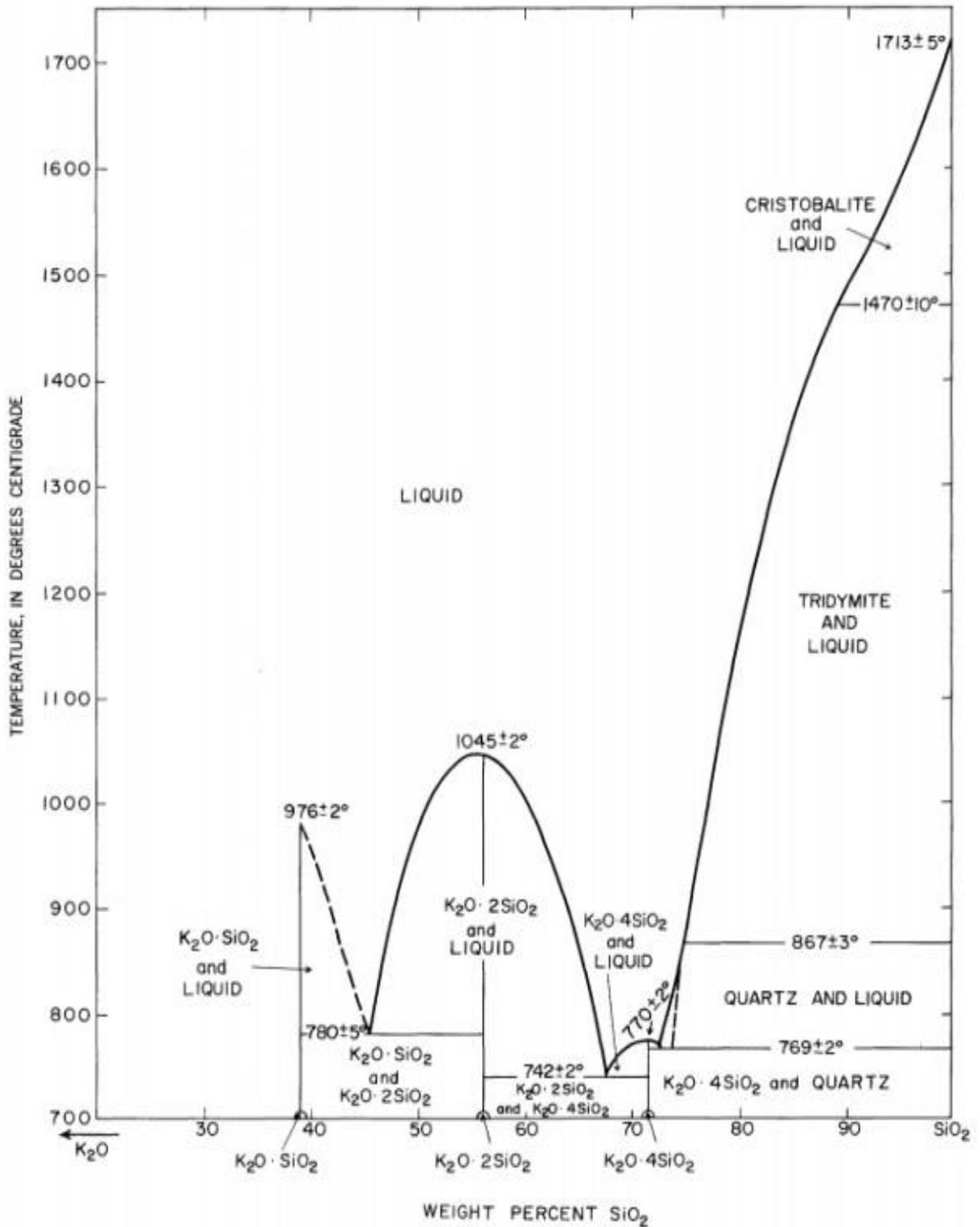


Figura 2.7 – Diagrama de fases binário entre a sílica (SiO₂) e os óxidos alcali (K₂O e Na₂O) (KRACEK, BOWEN e MOREY, 1929).

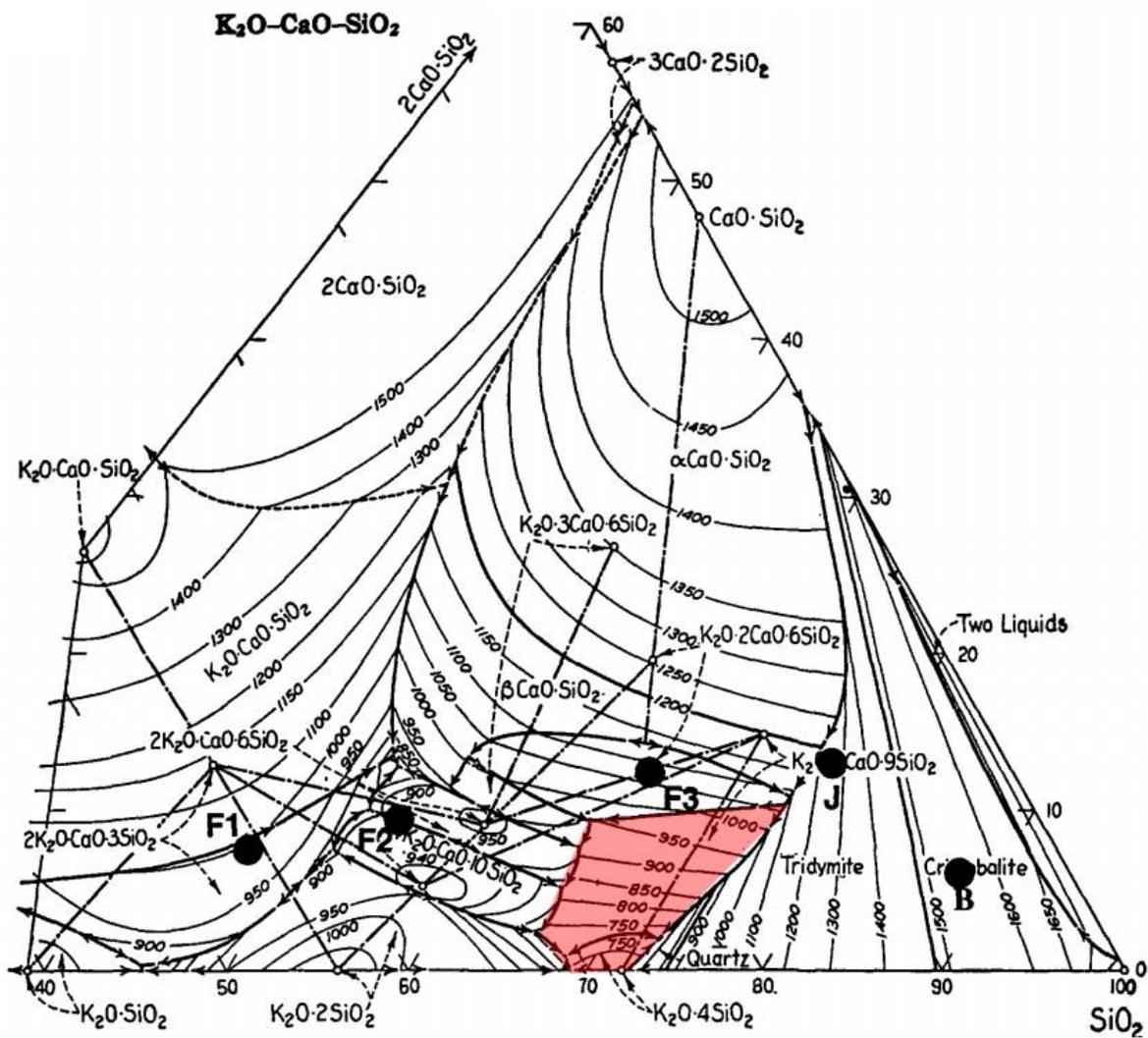


Figura 2.8 – Diagrama do fases ternário dos compostos $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ (LEVIN, ROBBINS e MCMURDIE, 1979).

2.7.3 Métodos de avaliação de fusibilidade e incrustações

A medição da fusibilidade das cinzas e das incrustações como produto da combustão de biomassa ainda permanece uma área bastante ambígua e que tem resultados diversos na literatura. Desta forma, dificulta-se a determinação de um procedimento ou normativa para prever o efeito desfavorável de um material com diferentes composições de inorgânicos nas cinzas quando

submetido às altas temperaturas de combustão.

Alguns pesquisadores com frequência correlacionam a temperatura de fusão das cinzas ao fenômeno e o comportamento das incrustações nas caldeiras, não obstante, tem sido comprovado que seus resultados diferem, definindo o mecanismo de fusão de cinzas ainda pouco claro, particularmente no caso de combustão de biomassa e co-combustão.

2.7.3.1 Teste do cone pirométrico (ASTM, 2010)

Entre os métodos empíricos comuns para determinar a temperatura de fusão de um combustível sólido encontra-se o método de cone pirométrico que está baseado na deformação física de um cone formado pelo material de avaliação, quando submetido a altas temperaturas. Não obstante, este método foi definido para carvão através da normativa ASTM D1857 e tem como objetivo determinar as diferentes etapas da fusão por meio da observação da temperatura e da deformação do cone determinado visualmente. Com isto, procura-se determinar consecutivamente as temperaturas de deformação inicial (IDT), amolecimento (ST), hemisférica (HT) e de escoamento (FT) em função da altura do cone, Fig. 2.9.

Desta forma, é possível determinar parcialmente os riscos de formação slagging ou fouling em função das temperaturas características de fusão de cinzas, sendo que as cinzas podem ser muito adesivas quando atingem temperaturas superiores à temperatura de amolecimento ST (PRONOBIS, 2005).

Xiang e Li (2012) aplicaram este método para a avaliação das cinzas de diferentes tipos de biomassa, por meio do teste de cone pirométrico onde apresentaram a importância da temperatura de preparação de cinzas prévia ao teste. Devido à formação de diferentes estruturas porosas e à existência de compostos de baixa temperatura de evaporação nas cinzas de biomassa particularmente naqueles com metais alcali, a temperatura de preparação de cinzas representa uma variável indispensável na avaliação deste fenômeno. Não obstante, seu estudo em quatro biomassas diferentes, obteve pequenas mudanças da faixa de temperaturas IDT até FT para cinzas formadas a 600°C e 815°C, Fig. 2.9.

Niu, et al. (2010), em contraparte obteve resultados importantes que esclarecem o efeito da temperatura de preparação de cinzas na hora de avaliar o comportamento de fusão das cinzas, e

particularmente a temperatura de deformação inicial (IDT) onde a temperatura de fusão das cinzas formadas a 400°C foi aproximadamente 236°C menor à temperatura das cinzas formadas a 815°C apresentando menores diferenciais para as temperaturas: ST, HT e FT, Fig.2.10. Assim, evidencia-se uma diminuição substantiva da temperatura que pode ser uma consequência a que os constituintes inorgânicos de baixa temperatura de evaporação permanecem nas cinzas quando formadas a baixas temperaturas.

		TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE FUSÃO (°C)			
		IDT	ST	HT	FT
Temperatura de preparação de cinzas T = 600°C					
		1187	1204	1210	1218
Temperatura de preparação de cinzas T = 815°C					
		1196	1206	1213	1225

Figura 2.9 – Temperaturas de fusão da palha de milho em °C (XIANG e LI, 2012)

2.7.3.2 Indicadores de slagging/fouling

Existe na literatura uma série de correlações que tem o objetivo de determinar de forma qualitativa o efeito das incrustações nos processos de combustão, ver Tab. 2.6. Aliás, estas correlações em sua maioria estão determinadas só em função da composição das cinzas. Portanto, sua aplicação não permite determinar efetivamente os impactos negativos nos processos

industriais, uma vez que, as incrustações acontecem em função de outros parâmetros como as condições operacionais, a geometria e o projeto das caldeiras (TORTOSA MASIÁ, et al., 2007).

Temperaturas de fusão características (°C)					
	T _{ambiente}	IDT	ST	HT	FT
Temp. de preparação T=400°C	 20	 591	 1124	 1285	 1315
Temp. de preparação T=600°C	 20	 631	 1160	 1309	 1342
Temp. de preparação T=800°C	 20	 927	 1159	 1301	 1335
Diferença	0	+236	+36	+24	+27

Figura 2.10 – Temperaturas de fusão do caule de algodão (NIU, et al., 2010).

Portanto, é muito difícil prever inequivocamente a formação de slagging e fouling baseados somente na composição elementar das cinzas. Não obstante, foi encontrado que compostos básicos (B) diminuem o ponto de fusão, enquanto os compostos ácidos (A) têm a tendência de aumentá-lo.

Neste caso, os óxidos básicos são compostos que resultam da combinação entre um elemento metálico com oxigênio. Quando reagem com água, formam um hidróxido ou base, assim como, quando reagem com um ácido formam um sal e água. Por outra parte, os óxidos ácidos resultam da combinação entre um elemento não metálico com oxigênio. Portanto, quando reagem com água formam um ácido, assim como quando reagem com uma base formam um sal e água.

Uns dos indicadores mais utilizados são o indicador Rs (Slagging) e o indicador de álcalis (AI). O indicador Rs é calculado através da Eq. 2.2:

$$Rs = (B/A) * S \quad (2.2)$$

$$B = (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5) \quad (2.3)$$

$$A = (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2) \quad (2.4)$$

Onde, B é a somatória das porcentagens em massa dos óxidos básicos, A, é a somatória das porcentagens em massa dos óxidos ácidos, e S corresponde ao teor de enxofre na biomassa em base seca. Não obstante, esta correlação foi feita para combustíveis fósseis com baixo teor de fósforo, portanto, uma fração considerável de pentóxido de fósforo pode diminuir o ponto de fusão. Deste modo, é considerado um composto de baixa temperatura de fusão (T=569°C), mesmo que seja um óxido ácido (GERHARDT, et al., 1996).

O indicador Rs tem sido reportado como não melhor a 50% de exatidão na previsão das incrustações (BARRETT, et al., 1989).

A equação 2.2, existe também na forma simplificada (OTS e ŻELKOWSKI, 2000):

$$R_{(b/a)} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (2.5)$$

Ots e Żelkowski (2000) em seu trabalho apresentaram os resultados de análise de regressão entre as correlações Rs e as temperaturas características de fusão IDT, ST, HT e FT para mais de 180 amostras de carvão. Desta análise foram determinadas três áreas:

- para $R_{b/a} < 0,75$ – quanto menor seja o valor de $R_{b/a}$, maiores serão as temperaturas HT e FT e, portanto os riscos de slagging diminuem também. Para valores de $R_{b/a} < 0,15$ as temperaturas HT e FT excedem 1600°C.
- para $R_{b/a} \approx 0,75$ – apresenta as menores temperaturas de HT e FT (menores a 1200°C), portanto, desta forma, existe uma maior possibilidade de slagging.
- para $R_{b/a} = 0,75-2.0$ – as temperaturas HT e FT aumentam conforme aumento o valor de $R_{b/a}$. Para valores de $R_{b/a} > 2.0$ não existe uma dependência apreciável, portanto, considera-se incerto o comportamento das cinzas (PRONOBIS, 2005).

Tabela 2.6 – Indicadores de fusibilidade de cinzas e incrustações.

INDICADOR	CORRELAÇÃO	VALORES	GRAU DE SLAGGING/FOULING	REFERÊNCIAS	
CORRELAÇÕES DE SLAGGING					
Indicador Rs, Slagging	$R_s = (B/A) * S$	$R_s < 0,6$ $R_s = 0,6 - 2,0$	Baixo Médio	INDUSTRIAL STANDARD GUIDELINE FOR CHARACTERIZING FOULING AND SLAGGING. Winegartner, E. C., <i>Coal fouling and slagging parameter book, No. H-86, ASME (1974)</i> (JENKINS, et al., 1998), (OSBORN, 1992), (WINEGARTNER, 1974), (PRONOBIS, 2005), (BRYERS, 1996)	
	$S_d = \%S \text{ (b.s.)}$	$R_s = 2,0 - 2,6$ $R_s > 2,6$	Alto Severo		
Taxa Ferro/ Cálcio	$h = Fe_2O_3/CaO$	$h = 0,3 - 3,0$	Formação de eutéticos com aumento de slagging		
CORRELAÇÕES DE FOULING					
Teor de Cloro	$\% Cl \text{ (a.r.)}$	$Cl < 0,2$ $Cl = 0,2 - 0,3$ $Cl = 0,3 - 0,5$ $Cl > 0,5$	Baixo Médio Alto Severo		
Indicador de Fouling	$F_u = (B/A) * (Na_2O + K_2O)$	$F_u \leq 0,6$ $F_u = 0,6 - 40$ $F_u \geq 40$	Baixo Alto Severo		<i>Tortosa Masiá, A.A., et al., Characterising ash of biomass and waste, Fuel processing technology, Vol. 88, (2007).</i>
CORRELAÇÕES SLAGGING/FOULING					
Indicados de Álcali	$AI = (Na_2O + K_2O) \text{ Kg/GJ}$	$0,17 > AI > 0,34$ $AI > 0,34$	Risco provável Slagging e Fouling severo	<i>Mylchreest D. and Butler J., Design and operating considerations for biomass fired CFBs, CIBO Fluid Bed II, (1991)</i>	

O indicador de álcalis AI, é outro indicador que foi desenvolvido pela indústria do carvão para classificar o comportamento das incrustações (slagging) de vários tipos de carvões e que consiste na medição em peso dos óxidos álcali ($K_2O + Na_2O$) por unidade de calor (kg/GJ) no combustível (MILES, et al., 1996). A experiência prática e medidas de campo tem demonstrado que:

- para $0,17 > AI > 0,34$ – existe um risco provável de slagging a medida que o valor de AI aumenta.
- Para $AI > 0,34$ – é virtualmente seguro que o combustível produza incrustações

(slagging e fouling) num grau incontrolável (MYLCHREEST e BUTLER, 1991).

Contudo isto se ressalta uma fraqueza dos processos empíricos para determinar as incrustações em sistemas industriais, sendo estes indicadores ferramentas que ajudam a classificar os combustíveis em mais ou menos propensos às deposições, mas não a quantificar realmente o fenômeno (OSBORN, 1992).

2.7.3.3 *Análises térmicas simultâneas (STA)*

Uma metodologia quantitativa análoga às determinadas anteriormente é a baseada na aplicação simultânea das seguintes análises térmicas (MACKENZIE, et al., 1975): termogravimetria (TGA), termogravimetria diferencial (DTG), a análise térmica diferencial (DTA), e a calorimetria diferencial (DSC).

A avaliação térmica das biomassas e outros combustíveis é um fator imprescindível no momento de determinar quais são os potenciais energéticos, além de outros parâmetros e fenômenos importantes para a caracterização dos mesmos. Para isto, são aplicadas as análises térmicas que correspondem a um conjunto de técnicas onde a propriedade física de uma substância (ou produtos de reação) é medida em função da temperatura ou do tempo enquanto a substância é submetida a uma programação controlada da temperatura (ASTM E473-11a, 2011).

Sendo assim, quando um material é sujeito a uma alteração da temperatura através das análises térmicas simultâneas é possível quantificar variáveis de estado da amostra (temperatura, massa, volume, etc.), as quais são necessárias para determinar propriedades do material ou do processo (entalpia de transição, capacidade calorífica, expansividade térmica) ou mudanças nas propriedades do material, (variações na estrutura e composição química como a fusão, amolecimento, derretimento, oxidação, cristalização, decomposição, transição, expansão e sinterização).

Na instrumentação moderna, estas mudanças nas variáveis de estado e propriedades do material são obtidas por sensores específicos e transformadas em sinais elétricos. Os equipamentos de análise térmica estão compostos de um forno no qual é introduzida uma amostra

e cujos resultados apresentam o comportamento de uma propriedade específica em função da temperatura (GALLAGHER e BROWN, 1998), conformando assim uma gráfica como se observa na Fig. 2.11.

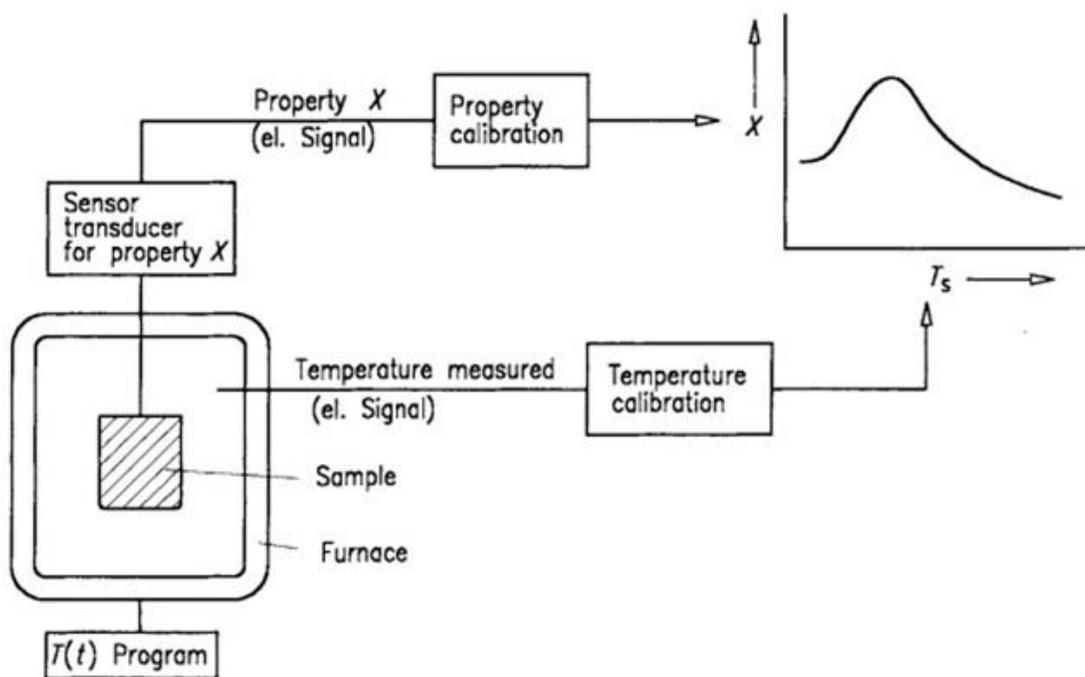


Figura 2.11 – Princípio básico de um instrumento de análise térmica (GALLAGHER e BROWN, 1998).

Os resultados obtidos mediante os métodos termoanalíticos ou calorimétricos, podem depender de maneira conjunta dos parâmetros operacionais (taxa de aquecimento, atmosfera, pressão, etc.) e dos parâmetros da amostra (massa, estrutura, formato, etc.), portanto, na interpretação dos resultados recomenda-se a utilização das diferentes curvas, daí que seja conveniente utilizar técnicas simultâneas.

Como se apresenta na Tab. 2.7, as aplicações das diferentes análises térmicas disponíveis abrangem uma grande quantidade de campos.

A análise termogravimétrica (TGA) é o método de análise térmica mais utilizado e consiste numa técnica onde as variações na massa da amostra são analisadas enquanto a amostra é submetida a alterações da temperatura. Por consequência, é obtida uma curva que mede as variações contínuas da massa uma vez que é submetida a uma taxa de aquecimento (curva TG)

ou mantida na mesma temperatura (T). A representação gráfica desta curva consiste geralmente numa massa que sofre um decaimento na ordenada (eixo y) em função do aumento da temperatura na abcissa (eixo x). Em alguns casos é possível definir a abcissa como o tempo (MACKENZIE, 1979).

Tabela 2.7 – Técnicas de análises térmicas e algumas das suas aplicações (PHILLIPS ELECTRONICS, 2009).

TÉCNICA	ABREVIÇÃO	PROPRIEDADE	APLICAÇÕES
Análise Termogravimétrica	TGA	Diferença de massa	Pureza da amostra Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Diferença de Temperatura	Mudanças de fase Decomposição Desidratação Reações
Calorimetria Diferencial de Varredura	DSC	Diferença de Energia	Calor específico Mudanças de fase Reações

Na figura 2.12, observam-se três regiões características: uma primeira de massa e aquecimento constante (A - plateau) até atingir a temperatura de volatilização, de modo que começa uma perda de massa dada pela degradação do material (B). Finalmente, quando logra atingir a temperatura final de degradação ou volatilização o material não degrada mais e a massa fica constante (C). Adicionalmente, é apresentada uma curva DTG (Derivative Thermogravimetry) que exhibe as taxas de variações da massa (dm/dt) como uma função da temperatura.

A análise diferencial térmica (DTA) é uma técnica que consiste na medição do diferencial de temperatura produzido entre uma amostra e um material termicamente inerte como referência (alumina), quando são submetidos a um aquecimento ou resfriamento nas mesmas condições. Neste caso o diferencial de temperatura é determinado na ordenada (eixo y) em função da temperatura do forno na abcissa (eixo x), daí que as reações endotérmicas que acontecem na amostra são apresentadas como uma curva ou pico orientado para abaixo (F) na representação

gráfica Fig. 2.13, correspondente a uma transição de estado (MACKENZIE, et al., 1972). Da mesma forma uma reação exotérmica seria identificada com um pico orientado para cima (C) e que pode acontecer, por exemplo, durante a oxidação da amostra (IGNOU, 2012).

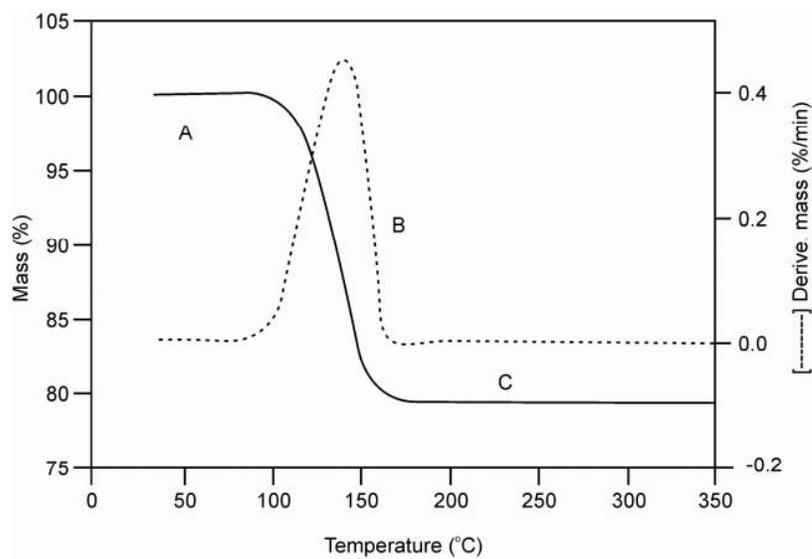


Figura 2.12 – Curva característica da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) (IGNOU, 2012).

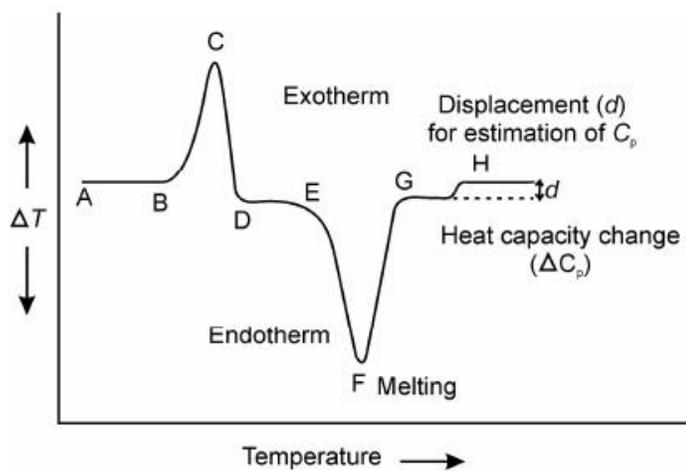


Figura 2.13 – Curva característica de uma análise diferencial de temperatura (DTA) (IGNOU, 2012).

Esta análise permite calcular ou identificar múltiplos fenômenos que não seriam possíveis de enxergar na análise termogravimétrica, dado que não apresentam uma mudança na massa da amostra (transições vítreas, transições cristalinas, etc.) (EARNEST, 1988).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma análise que consegue maiores sensibilidades quando comparado com DTA. Esta análise consiste numa técnica onde o fluxo de calor diferencial entre uma amostra e um material de referência é medido mantendo uma mesma temperatura, ver Fig. 2.14.

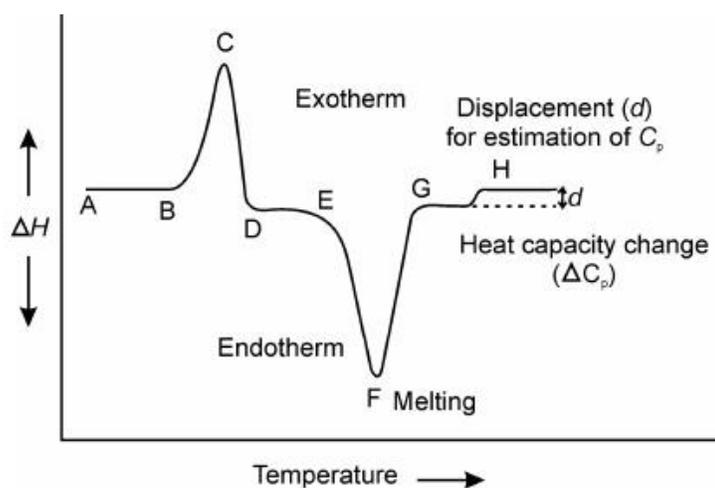


Figura 2.14 – Curva característica de uma análise de calorimetria diferencial (DSC) (IGNOU, 2012).

Portanto, o diferencial de calor transferido é determinado na ordenada (eixo y) em função da temperatura do forno na abcissa (eixo x). De forma similar à análise DTA, este método permite obter uma curva onde o fluxo de calor (dH/dt) é avaliado em função da temperatura ou tempo, sendo as flutuações positivas e negativas correspondentes a transições exotérmicas e endotérmicas respectivamente. Não obstante, a diferença do DTA, a área sob os picos representam a quantidade de calor desenvolvido ou absorvido pela reação, e a altura do pico é diretamente proporcional à taxa de reação (GALLAGHER e BROWN, 1998).

Em conclusão, através destas análises simultâneas podem ser determinados fenômenos de mudanças de fase como fusão, evaporação, cristalização, entre outras. No caso específico, desta pesquisa as cinzas apresentaram um comportamento característico quando submetidas a um

aquecimento constante de modo que, a fusão destas pode ser determinada como uma reação endotérmica que não envolve perdas de massa. Entretanto, a evaporação é identificada como uma reação endotérmica que envolve perdas de massa (HANSEN, et al., 1999).

Nos resultados obtidos por Hansen, et al (1999) na Fig. 2.15, é observado que existe um pico endotérmico sem perda de massa entre 641°C e 712°C, de forma que pode ser considerado como uma possível fusão da amostra. Não obstante, à medida que aumenta a temperatura aparecem novamente dois picos endotérmicos entre 900 e 1050°C e entre 1150 e 1250°C, respectivamente. A diferença do primeiro pico endotérmico, estes apresentam uma clara diminuição da massa, de modo que, representa um caso típico de volatilização ou evaporação de alguma das espécies constituintes.

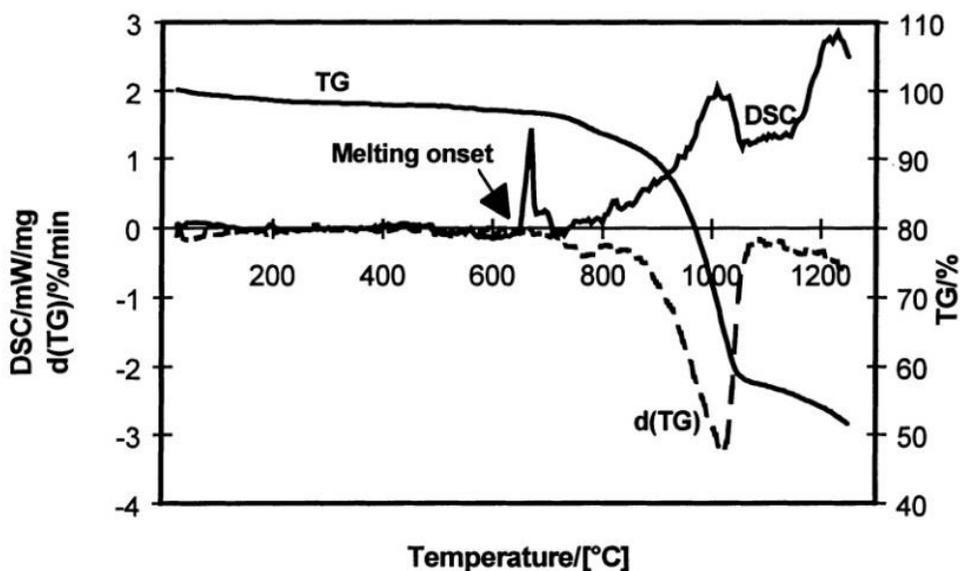


Figura 2.15 – Curva STA de uma biomassa gramínea (HANSEN, et al., 1999).

Alguns pesquisadores como Niu, et al (2010) determinaram a degradação térmica da matéria inorgânica (cinzas) em função de diferentes temperaturas de preparação (ashing temperature): 400°C, 600°C e 815°C. Desta forma, obtiveram uma tendência nos resultados com maiores perdas de massa, nas cinzas preparadas a menores temperaturas, o seja, que uma parcela dos componentes inorgânicos das cinzas é volatilizada nessa faixa de temperaturas. No caso do caule de algodão (CNS – Cotton Stalks), Fig. 2.16, apresentam-se diferentes picos de perda de massa na análise DTG para as cinzas formadas a 400°C (CNS400°C) nas temperaturas de 698°C, 943°C

e 1376°C. Porém, para as cinzas preparadas a 815°C (CNS815°C), os primeiros dois picos que apareceram nas cinzas a 400°C e o primeiro pico que se apresentou nas cinzas preparadas a 600°C (CNS600°C) desapareceram.

Assim, acoplando estes resultados com os resultados obtidos da análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), na faixa de temperaturas 650°C a 950°C, foi observado que existiu uma perda de massa simultaneamente com queda parcial relativa na porcentagem em massa de óxido de potássio K_2O de 47,27% a 30,52% e total na porcentagem de cloro Cl de 4,11% a 0%, enquanto se aumentava a temperatura de preparação de cinzas (ashing temperatura). Entretanto, outros compostos como MgO , CaO , Fe_2O_3 , e Al_2O_3 apresentaram um aumento na porcentagem em massa relativa das cinzas.

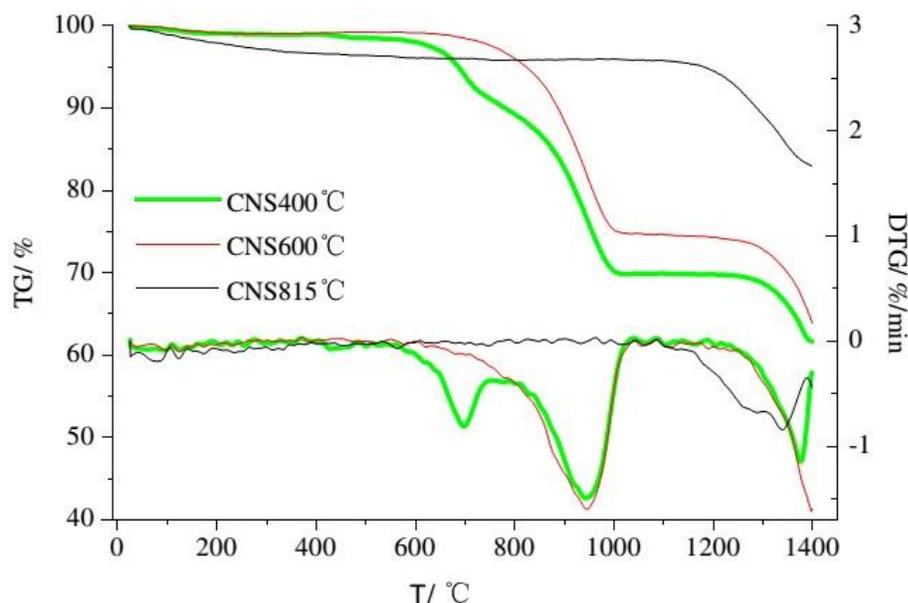


Figura 2.16 – Termogravimetria de cinzas de caule de algodão a diferentes temperaturas de preparação (NIU, et al., 2010).

Esta tendência da composição elementar das cinzas foi correlacionada com o comportamento da temperatura de fusão, em particular, com a temperatura de deformação inicial (IDT). Segundo (Niu, et al., 2010), a temperatura de deformação inicial esteve inversamente correlacionada com as concentrações de potássio (K_2O) e cloro (Cl), e diretamente correlacionada com os seguintes óxidos: MgO , CaO , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Outros compostos como Na_2O , SiO_2 e Cl não tiveram uma

tendência definida com relação à temperatura de deformação inicial das cinzas. Desta forma, para maiores concentrações de potássio e cloro, foram obtidas menores temperaturas de deformação inicial, evidenciando uma importante dependência em relação à temperatura de preparação das cinzas. As temperaturas de amolecimento (ST), hemisférica (HT) e de fluxo (FT) não foram afetadas pela variação da temperatura de preparação das cinzas (NIU, et al., 2010).

Outro estudo desenvolvido através das análises técnicas simultâneas para caracterizar as cinzas de diferentes tipos de biomassa herbácea foi o realizado por (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004). Neste trabalho, foram de grande importância a determinação do teor de cinzas emitidos na fase gasosa e do comportamento da fase fundida como função da temperatura. Para facilitar a compreensão dos resultados e do comportamento térmico das cinzas foram analisadas diferentes substâncias puras padrões como: SiO_2 , KCl , K_2SO_4 , CaCO_3 , CaSO_4 e diferentes misturas entre si.

A partir das análises destas substâncias podem ser identificadas regiões específicas onde podem acontecer diferentes fenômenos de fusão ou evaporação. Um dos compostos analisados foi o cloreto de potássio (KCl), ver Fig. 2.17. Deste gráfico são identificados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 770°C (sem perda de massa) e entre 850 - 1150°C (com perda de massa) e que correspondem respectivamente à fusão e evaporação da substância. A diferença do cloreto de potássio (KCl), o sulfato de potássio (K_2SO_4) teve dois picos endotérmicos sem perda de massa nas temperaturas 590°C e 1075°C , e que são vinculados a uma transição de fase sólida e à fusão respectivamente, como se apresenta na Fig. 2.18.

Não obstante, o comportamento das misturas entre componentes puros tem diferenças nas tendências de fusão ou evaporação dependendo da habilidade de interação mútua durante o aquecimento. No caso particular da mistura $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ (50%/50%, em peso) sua tendência mudou com relação as substâncias puras, ver Fig. 2.19. Em primeiro lugar, existiram dois picos endotérmicos a 580°C e 683°C , relacionados à transição de fase sólida do K_2SO_4 e à temperatura de fusão do KCl . Em seguida, entre 850°C e 1150°C existiu uma reação endotérmica com perda de massa de 50% relacionada com a volatilização do KCl . A partir deste ponto o comportamento da mistura é imprevisível já que entre as temperaturas 1150 e 1450°C , existiu uma perda de massa de 34% causada possivelmente por emissão de SO_3 ou pela evaporação do K_2SO_4 . No entanto, este comportamento não ocorreu para o sulfato de potássio puro.

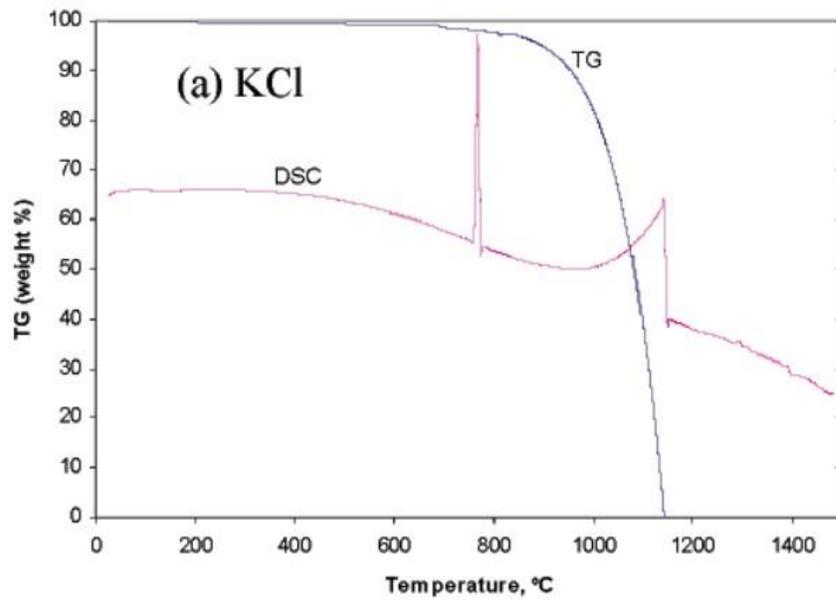


Figura 2.17 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) do KCl (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004).

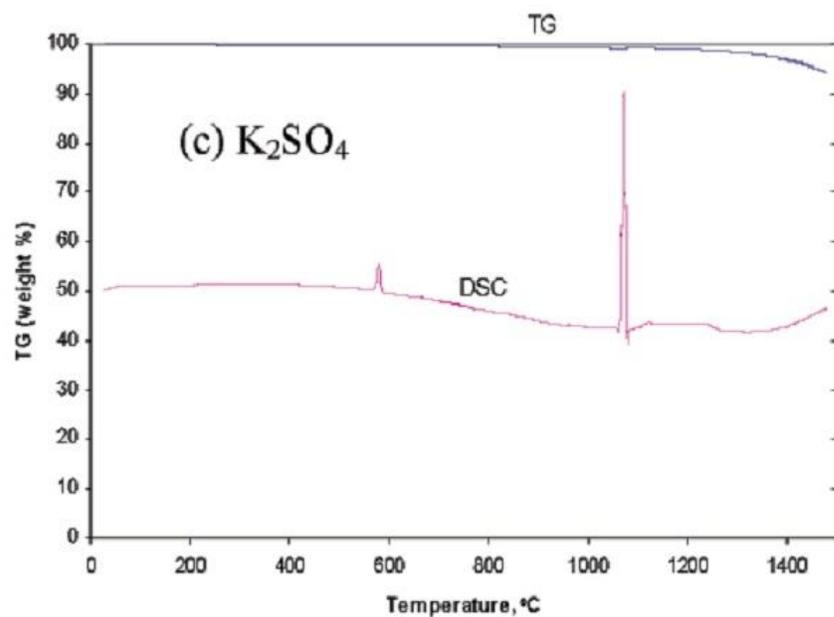


Figura 2.18 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) do K₂SO₄ (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004).

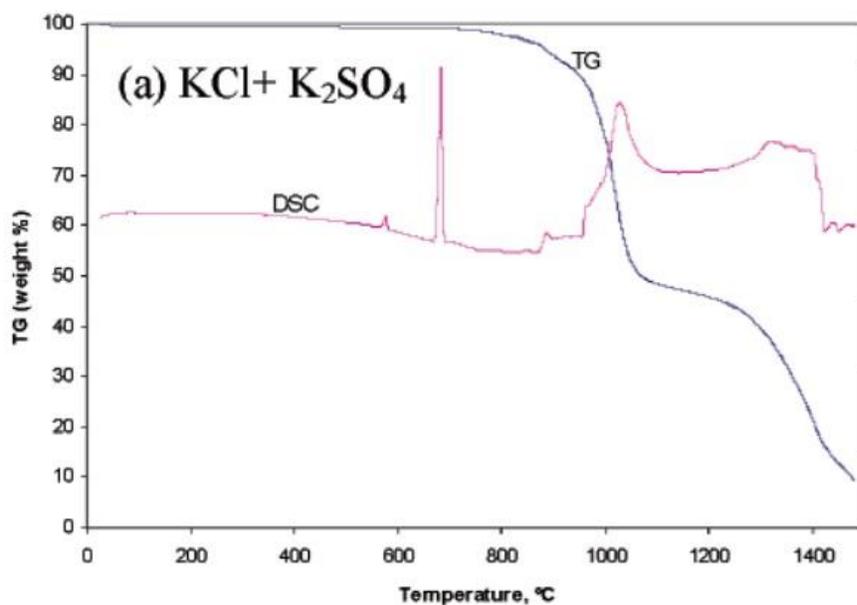


Figura 2.19 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) da mistura KCl e K_2SO_4 (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004).

Outros tipos de misturas e de substâncias puras foram avaliados neste estudo e apresentaram comportamentos interessantes e por sua vez inesperados. Desta forma, se evidencia que as análises térmicas simultâneas permitem identificar ou caracterizar o comportamento das cinzas da biomassa, no entanto, sua interpretação e compreensão do comportamento é ainda uma grande dificuldade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O estudo foi desenvolvido utilizando-se a palha de cana-de-açúcar obtida num canavial localizado no município de Piracicaba da empresa RAIZEN.

3.1.1 Colheita

A colheita foi feita de forma manual no dia 12 de julho de 2013 através de duas formas. A primeira foi realizada de forma manual diretamente da planta sem influência das impurezas (areia) obtidas do solo da colheita mecanizada, ver Figura 3.1. Além disso, o material foi devidamente separado e classificado segundo seus componentes principais correspondentes a: folhas secas, folhas verdes e pontas, as quais foram denominadas como DL, GL e TS, respectivamente.



Figura 3.1 – Colheita manual da palha diretamente da planta sem contato com o solo.

Alternativamente foram colhidas amostras de palha deixadas no campo logo depois da colheita mecanizada, ver Figura 3.2. Neste caso, a colheita foi feita em diferentes pontos do plantio e a diferentes profundidades da cama de palha para garantir uma amostra representativa do total da biomassa. Não obstante, é importante ressaltar que a biomassa (palha) deixada no campo depende de muitas variáveis como: a colheitadeira, o tempo de residência no campo, entre outras. Estes são parâmetros que podem afetar os resultados e não estão sendo inclusos na pesquisa. Este material foi identificado como RS.



Figura 3.2 – Colheita mecanizada da cana de açúcar.

3.1.2 Pretratamento do Material

Após disso, o material foi processado para conseguir as condições físicas adequadas para cada uma das análises da pesquisa. Para tal fim, foram acompanhadas as recomendações dadas pela norma ASTM E1757-01 (2007), que define diferentes procedimentos e cuidados na preparação de amostras de biomassa para análise composicional.

3.1.2.1 Secagem

A primeira etapa do acondicionamento das diferentes amostras de palha foi à secagem em estufa a $50\pm 10^{\circ}\text{C}$, até não obter mudanças do peso maiores a 1% em 24 horas. O material colhido foi colocado em bandejas e pesados antes e depois da secagem numa balança marca OHAUS Explorer com incerteza de 0,1g, como se apresenta na Figura 3.3. Desta forma, consegue-se determinar a umidade da biomassa in natura (as received – a.r.).



Figura 3.3 – Secagem da palha de cana de açúcar. a) bandejas com amostras, b) bandejas dentro da estufa e c) balança OHAUS Explorer.

Além disso, uma vez que o material encontra-se seco considera-se apropriado para a moagem, obtendo uma melhor eficiência do equipamento e uma adequada homogeneização do material.

3.1.2.2 Moagem

A moagem da biomassa foi realizada em duas etapas de modo que, os tamanhos ou granulometrias das amostras fossem as necessárias para o desenvolvimento das análises. A primeira redução do tamanho foi feita num moinho de facas marca RONE através de uma peneira de 4 mm na oficina do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, ver Figura 3.4. Aliás, na Figura 3.4c observa-se que a granulometria do material depois da trituração não foi à adequada, de forma que, requereu-se fazer uma segunda etapa de moagem.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4 – Primeira etapa da moagem da palha de cana de açúcar. (a) moinho de facas, (b) moagem da palha e (c) granulometria da moagem.

Em consequência as amostras foram moídas novamente num moinho de facas menor marca THOMAS WILEY no Instituto Agronômico de Campinas utilizando uma peneira de 4 mm, ver Figura 3.5. Neste caso, o material já adquiriu um tamanho adequado para as análises subsequentes.



Figura 3.5 – Moinho de facas THOMAS WILEY do Instituto Agronômico de Campinas.

Em conclusão, como se apresenta na Figura 3.6, as amostras sofreram um pré-tratamento que envolveu uma secagem e moagem. Com isso, obteve-se uma redução significativa do tamanho e da umidade contida na amostra para os fins específicos de caracterizá-las em laboratório.

Uma vez colhidos e preparados o materiais para as análises estes foram armazenados e classificados independentemente de forma que permitiu identificar e caracterizar cada um dos componentes da palha separadamente e também da sua mistura. Assim, foi possível prever e esclarecer alguns conceitos e comportamentos no processo de combustão da palha a partir dos diferentes resultados obtidos das amostras.



Figura 3.6 – Acondicionamento das amostras depois de uma das etapa: (a) secagem, (b) primeira moagem e (c) segunda moagem.

3.2 Método

O método de análises obedeceu ao esquema representado na Figura 3.7 onde depois de ter acondicionado a biomassa com a granulometria adequada, esta foi submetida a uma sequência de análises com o objetivo de estudar o comportamento das cinzas durante a combustão da palha de cana de açúcar.

A primeira parte corresponde às análises convencionais na caracterização térmica de biomassas constituída pelas análises imediata, elementar e poder calorífico. Em adição, foi realizado um estudo do comportamento termogravimétrico do material quando submetido a aquecimento numa atmosfera inerte e oxidante. Com isto, identificou-se para cada um dos constituintes da palha (folhas verdes, folhas secas e pontas) a composição elementar dos componentes orgânicos (CHONS) e as frações correspondentes à umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas.

Não obstante, numa segunda etapa de experimentos, foi estudado o fenômeno de fusão de cinzas da palha de cana-de-açúcar (misturada) por meio de diferentes testes simultâneos para diferentes temperaturas de preparação de cinzas (575°C, 785°C e 950°C). Estas temperaturas permitiram identificar os comportamentos das diferentes amostras de cinzas nas análises térmicas simultâneas, assim como, as mudanças de sua composição elementar, a fim de identificar tendências à medida que aumenta a temperatura. As análises incluíram: termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial (DSC) até uma temperatura de 1200°C. Este conjunto permitirá quantificar a volatilização das espécies com baixa temperatura de evaporação e também identificar as temperaturas de fusão. Em adição, a espectrometria de energia dispersiva (EDS) permitirá determinar a composição das cinzas das diferentes amostras analisadas nas análises térmicas. Desta maneira, será possível identificar as espécies inorgânicas que são evaporadas como consequência da temperatura de combustão numa caldeira de biomassa e que equivale a temperaturas em torno de 1204°C (THE BABCOCK AND WILCOX COMPANY, 2005).

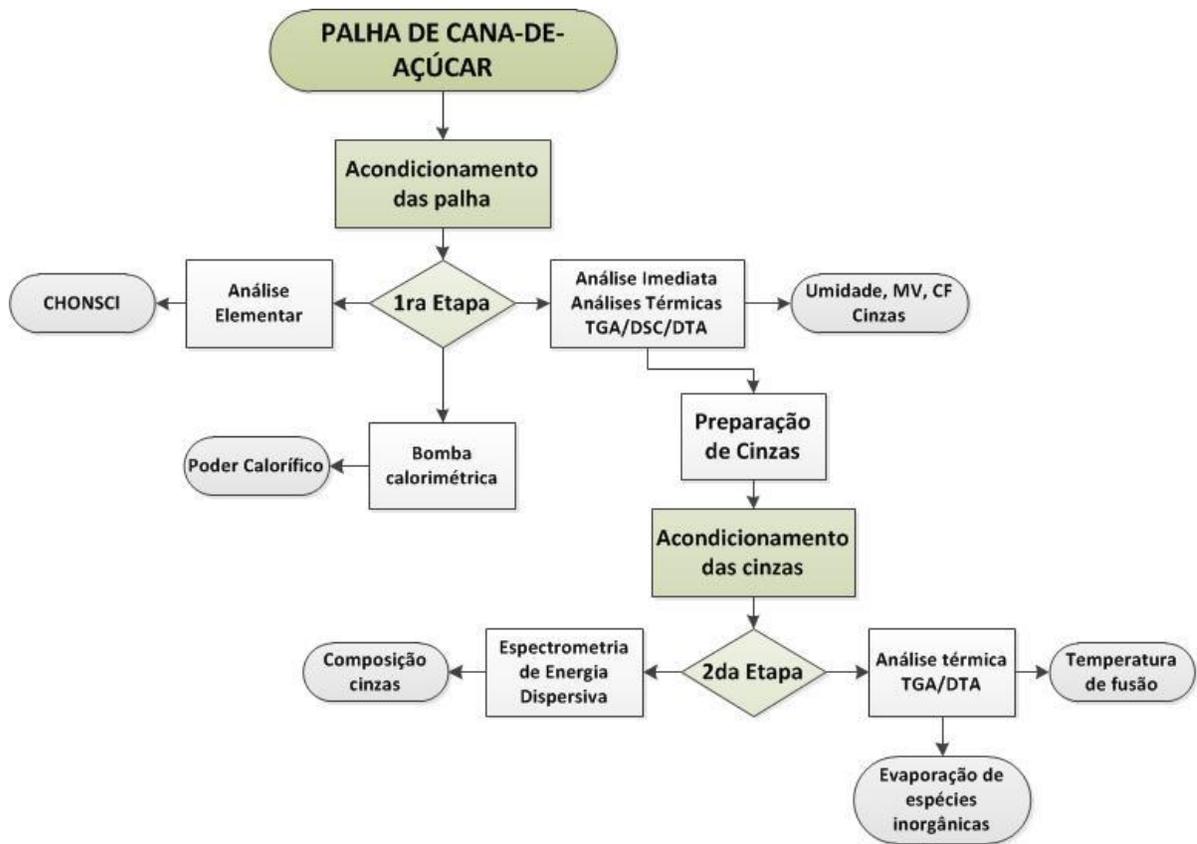


Figura 3.7 – Diagrama de fluxo do método de avaliação da palha de cana-de-açúcar.

3.2.1 Análise Imediata

Esta análise foi desenvolvida disponibilizando dos recursos do Laboratório de Sistema Térmicos e teve como objetivo isolar e determinar as frações das espécies que constituem a palha de cana-de-açúcar correspondente à: umidade, matéria volátil, carbono fixo e teor de cinzas. Para o desenvolvimento destas análises foram acompanhadas as observações e recomendações das normas: ASTM E871-82 (2013) e ASTM E1756 (2008) para calcular o teor de umidade; ASTM E872 (2006) para calcular o teor de voláteis; ASTM D1102 (2007) para calcular o teor de cinzas e o carbono fixo medido por diferença.

Para cada um dos materiais da pesquisa (RS, DL, GL, TS) foi aplicado o mesmo procedimento utilizando os seguintes recursos de laboratório: cadinhos cerâmicos de 30 e 50 ml, um dessecador, uma balança digital marca OHAUS série GA200 com incerteza de 0,0001g e um forno mufla programável marca EDG serie 3P-S, ver Figura 3.8. As quantidades de amostras utilizadas para as análises estiveram entre 1,7 e 7,8g segundo o material e o cadinho utilizado.

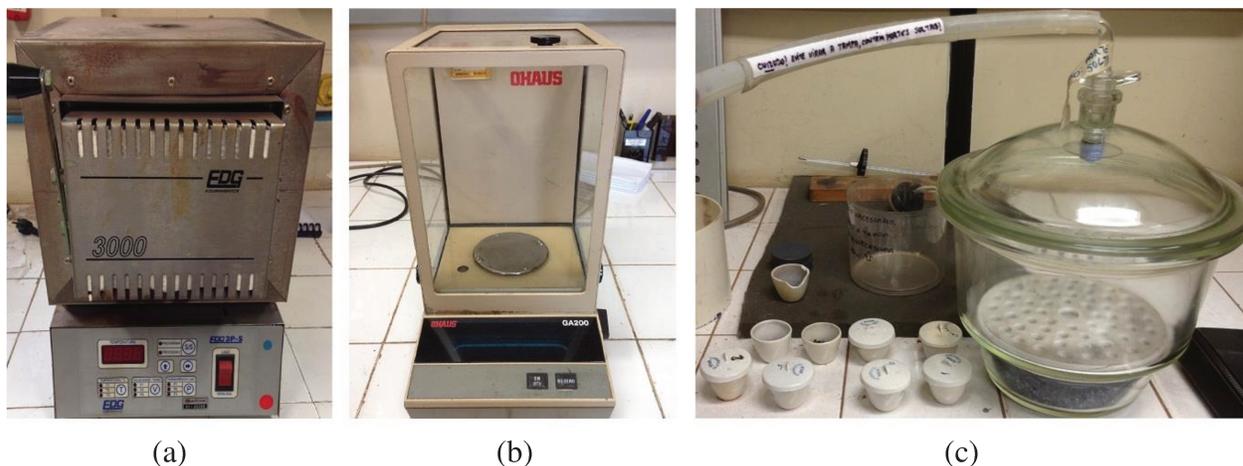


Figura 3.8 – Os equipamentos utilizados para a análise imediata incluíram: (a) mufla programável, (b) balança digital, (c) dessecador e cadinhos.

Para a medição do teor de cinzas foram utilizadas duas rampas de aquecimento, isto para evitar a formação de chama durante a oxidação da amostra. Portanto, o material foi aquecido com uma rampa de 5°C/min até uma temperatura de aproximadamente 220°C e deixado nessa temperatura por trinta (30) minutos para garantir que os voláteis já tinham sido emitidos. Logo, a amostra foi aquecida até 525°C com uma rampa de 10°C/min e em seguida diminuída para 3°C/min até 575°C. Isto foi feito (segundo a qualidade do controlador de temperatura) para evitar que a inercia térmica do forno aquecesse a amostra muito acima da temperatura requerida e da mesma forma influenciasse nos resultados. Finalmente foram medidos os pesos das cinzas na balança até que estivesse estabilizado.

Uma vez que foi medido o teor de cinzas a 575°C, as amostras foram colocadas de volta dentro da estufa e aquecidas até 950°C o que representa uma temperatura típica nas câmaras de combustão de caldeiras de bagaço de cana. Deste modo, foi possível medir as perdas de massa de matéria inorgânica nas cinzas da biomassa e a fusibilidade das amostras quando submetidas a

altas temperaturas.

No caso da análise de voláteis, uma vez que a mufla encontra-se à temperatura requerida ($950 \pm 20^\circ\text{C}$) as amostras devem ser inseridas na mufla com tampa para evitar o arrastamento mecânico de partículas finas como consequência da chama produzida pela combustão dos voláteis. Recomenda-se aquecer a mufla até $960 - 970^\circ\text{C}$ antes de iniciar o experimento devido a que a perda de calor da câmara de combustão com o ambiente, enquanto as amostras são inseridas dentro da mufla. A temperatura interna da mufla pode diminuir até $15 - 20^\circ\text{C}$ dependendo do tempo que demore este procedimento.

3.2.1.1 Preparação de cinzas a diferentes temperaturas

Com o objetivo de determinar a temperatura de fusão foram obtidas múltiplas amostras de cinzas, através do procedimento estabelecido pela norma ASTM D1102 a diferentes temperaturas de preparação, desta forma, permitiu-se estudar o fenômeno de evaporação dos constituintes inorgânicos como consequência da temperatura de combustão.

Devido à baixa massa específica da palha de cana, as diferentes amostras de palha (RS, DL, GL, TS) entre $4 - 7\text{g}$ foram colocadas em múltiplos cadinhos cerâmicos de 50 ml , devidamente secados. Isto, com o propósito de preparar suficiente quantidade de cinzas de cada material para cada uma das temperaturas de avaliação ($575^\circ\text{C} - 785^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$).

Neste caso, a preparação foi feita na mufla EDG serie 3P-S. O procedimento para a preparação das cinzas teve primeiro uma secagem do material a 105°C durante um período de 120 minutos.

Posteriormente o material foi aquecido numa taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até 225°C e deixado nessa temperatura por 120 minutos para garantir que não existisse chama durante a emissão da matéria volátil nem na oxidação do carbono fixo. Assim, evitou-se que o efeito de arrastamento mecânico sobre o material devido à oxidação com chama acontecesse, mantendo uma maior fidelidade nas amostras de cinzas. Finalmente, quando a maior parte do material foi oxidada, foi aquecido até a temperatura de avaliação ($575^\circ\text{C} - 785^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$) com uma taxa de aquecimento baixa correspondente a $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

As amostras foram deixadas na temperatura de avaliação durante um período de 24 horas para

assegurar que todo ou a maior quantidade de material orgânico das cinzas fosse oxidado efetivamente, principalmente os carbonatos álcali como o carbonato de cálcio CaCO_3 (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004).

Por último, as amostras de cinzas foram tiradas da mufla, resfriadas no dessecador, pesadas e moídas no almofariz para garantir homogeneização.

3.2.2 Poder Calorífico (PC)

Para a determinação do poder calorífico superior foram avaliadas as amostras por meio da técnica de bomba calorimétrica no Laboratório de Celulosa e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV), seguindo as recomendações da norma NBR 8633 (1984), num Calorímetro 6300 marca PARR. Desta forma foi medido o calor liberado pela combustão da palha com oxigênio. As amostras devem ser condicionadas preferivelmente numa granulometria de 60 tyler e queimadas em oxigênio puro numa pressão de 3000 kPa. Por meio desta técnica é determinado o poder calorífico superior do material a volume constante (SANCHEZ, 2003).

3.2.3 Análise elementar

Fornece as frações em peso dos elementos constituintes da biomassa, correspondentes a: oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, enxofre e cloro. A análise elementar foi feita num analisador elementar CHNS marca LECO. Os percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram calculados utilizando o módulo CHN TruSpec Micro, o oxigênio o módulo O TruSpec e o enxofre o módulo S TruSpec. É importante aclarar que a fração de oxigênio somente pode ser calculada por diferença se a fração de cloro foi medida com antecedência uma vez que seu cálculo é fundamental na determinação de metais álcali volatilizados (MILES, et al., 1996).

Como resultado da análise elementar permanece um resíduo que também é considerado e que corresponde ao teor de cinzas, portanto, uma amostra com alto teor de cinzas possui um correspondente alto teor de resíduos nesta análise. As análises foram feitas pelo Laboratório de Celulosa e Papel no Departamento de Engenharia Floresta da Universidade Federal de Viçosa.

3.2.4 Análises térmicas (TGA/DTA/DSC)

As análises térmicas simultâneas que incluem: termogravimétrica, termogravimetria diferencial, análise térmica diferencial e calorimetria diferencial, foram desenvolvidas por meio do equipamento SDT Q600 da marca TA Instruments. Este equipamento opera através de uma balança e forno horizontal com capacidade máxima de material de 200mg e uma sensibilidade de $\pm 0,1\mu\text{g}$. As temperaturas de operação estão no intervalo desde a temperatura ambiente até 1500°C com taxas de aquecimento desde $0,1 - 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O equipamento tem uma sensibilidade de $0,001^{\circ}\text{C}$ para a análise do diferencial térmico. Enquanto à calorimetria diferencial (DSC), a precisão dos resultados é de $\pm 2\%$.

Neste trabalho, as amostras de biomassa foram analisadas utilizando cadinhos de alumina com capacidade de $90\mu\text{l}$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob ambiente inerte utilizando uma vazão de nitrogênio de $100\text{ml}/\text{min}$ para a identificação da pirólise; e sob ambiente oxidante utilizando uma vazão de ar sintético de $100\text{ml}/\text{min}$ para a identificação da combustão. Esta taxa de aquecimento permite visualizar melhor os picos de decomposição ou oxidação da biomassa, não obstante, dificulta a análise imediata uma vez que a ocorrência de chama durante a combustão na atmosfera oxidante pode arrastar mecanicamente partículas de cinzas. Os intervalos de temperatura de avaliação para as biomassas (palha misturada, folhas secas, folhas verdes e pontas) foram desde temperatura ambiente até 900°C . Esta temperatura foi definida uma vez que a biomassa considera-se totalmente degradada acima de 700°C .

No caso das cinzas, as análises foram feitas sob condições de atmosfera inerte com uma vazão de nitrogênio de $100\text{ml}/\text{min}$. Além disso, o intervalo de temperatura das análises foi desde 450 até 1200°C , uma vez que, o comportamento das cinzas da temperatura ambiente até 450°C não apresentou mudanças apreciáveis nas curvas de TGA e DSC. Portanto, foi utilizada uma rampa de aquecimento maior para este intervalo até estabilizar em 450°C . A temperatura máxima de avaliação das cinzas (1200°C) permitiu identificar o comportamento das cinzas às temperaturas máximas que poderia experimentar numa caldeira de leito fixo (THE BABCOCK AND WILCOX COMPANY, 2005).

Os ensaios foram feitos pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE, localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM, em Campinas, São Paulo.

3.2.5 Espectrometria de energia dispersiva (EDS)

É uma técnica analítica que permite determinar ou caracterizar os elementos de uma amostra, por meio da análise dos raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que a energia dos raios X emitidos é característica desta estrutura, que identifica o elemento. Assim, pretende-se determinar a composição elementar da matéria inorgânica, correspondente a fração de cinzas. Esta análise foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) marca FEI modelo Inspect F50 com espectrómetro de energia dispersiva XEDS de alta sensibilidade integrado. Este equipamento tem uma incerteza de $\pm 1,5\%$ nas medições.

As análises de espectrometria de energia dispersiva EDS para a caracterização elementar das cinzas, foram feitas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LME - LNNano, localizado dentro do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM em Campinas, São Paulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da primeira etapa de experimentos foram semelhantes aos resultados publicados na literatura com algumas exceções como: o teor de cinzas e sua composição, assim como o teor de enxofre e de cloro na análise elementar da biomassa. Não obstante, os resultados gerais da análise elementar correspondente aos elementos carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, e da análise elementar correspondente às frações de matéria volátil, carbono fixo e umidade, foram próprios deste tipo de biomassa gramínea. No entanto, nos resultados elementares das cinzas, estes foram divergentes em função do material e das temperaturas de preparação de cinzas.

4.1 Umidade In Natura

Numa primeira série de experimentos foram medidas as umidades da palha e seus diferentes constituintes in natura, de forma que possa ser obtido um valor estimativo da umidade com que a palha chegaria às usinas ou às diferentes plantas de processamento. Os resultados obtidos, ver Tab. 4.1, apresentam teores de umidade muito alta destas biomassas excluindo às folhas secas que tiveram um teor de umidade correspondente a 4,76% (base úmida).

Tabela 4.1 – Umidade in natura das amostras de palha de cana-de-açúcar coletada (a.r.)

UMIDADE in natura (%)			
Colheita Manual			Colheita Mecanizada
Folhas Verdes	Folhas Secas	Pontas	Mistura
63,6	4,7	48,0	31,3

Entretanto, as umidades in natura das folhas verdes, pontas e palha misturada foram 63,6%, 48% e 31,3% respectivamente. Estes valores representam uma grande desvantagem desta biomassa, pois, altos teores de umidade num combustível diminui consideravelmente a eficiência da sua combustão, causando problemas de ignição (DEMIRBAS, 2004). Portanto, é necessário executar diferentes técnicas de secagem sobre estas biomassas antes de ser utilizadas numa caldeira. Isto pode ser feito em diferentes partes do processo como na: colheita, transporte,

estocagem ou na própria linha de processo da usina. No entanto, a umidade in natura pode mudar muito em função das condições climáticas, dos métodos de transporte, dos métodos de colheita, entre outros.

4.2 Análise Imediata

Na análise imediata foram obtidos os resultados apresentados na Tab. 4.2. Destes resultados conseguidos é evidente que existe uma convergência entre as amostras de palha que foram colhidas diretamente da planta e que correspondem a: folhas secas, folhas verdes e pontas. Estas biomassas tiveram resultados similares com uma predominância do teor da matéria volátil que correspondeu a valores entre 76 - 80% em peso (base seca). Entretanto os teores de carbono fixo e as cinzas estiveram nas faixas de 14 - 18% (b.s.) e 4,7 - 5,7% (b.s.), respectivamente. O poder calorífico superior também teve convergência com estas três biomassas com valores ao redor de 18,5 MJ/kg.

Contrariamente, a palha misturada que foi colhida do solo após a colheita mecanizada teve um aumento significativo das cinzas (matéria inorgânica) na biomassa. Apesar, de ter preponderância da material volátil conforme as biomassas colhidas diretamente da planta, nota-se que o teor de cinzas atingiu 13% em peso (base seca) do material inicial.

Tabela 4.2 – Análise imediata dos diferentes componentes da palha de cana-de-açúcar.

COMPONENTE	Palha Misturada (RS)	Folhas Secas (DL)	Folhas Verdes (GL)	Pontas (TS)
Análise Imediata (% base seca)				
Umidade*	8,8	9,6	9,6	9,4
Voláteis	74,2	78,3	76,6	80,4
Carbono Fixo	12,8	16,0	18,7	14,3
Cinzas	13,0	5,7	4,7	5,3
PCS (MJ kg⁻¹)	17,1	18,4	18,4	18,6

Os efeitos desta alta quantidade de cinzas na biomassa são prejudiciais para os diferentes processos de termoconversão. Em primeiro lugar, a presença de cinzas, representa uma menor

quantidade de combustível na caldeira e, portanto, um menor valor do poder calorífico. Além disso, as cinzas podem gerar problemas operacionais relacionados com a erosão, emissões de material particulado e de projeto relacionado com a geometria uma vez que será necessária uma câmara de combustão maior e um sistema de extração de cinzas mais efetivo e robusto. A composição da biomassa também é um fator crítico, sendo que, se as cinzas da biomassa são suscetíveis à fusão e, em adição, estão presentes em altas porcentagens, apareceram problemas críticos relacionados com incrustações e corrosão.

4.3 Análise Elementar

A análise elementar das diferentes amostras de palha de cana-de-açúcar forneceu os resultados apresentados na Tab. 4.3. É claro que não existem divergências significativas com relação às porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio, correspondentes a aproximadamente 48,8%, 5,7% e 44,3%, respectivamente. Estes teores representam principalmente a matéria orgânica dos combustíveis e que reage na combustão produzindo calor. Estes elementos estão presentes na biomassa lignocelulósica na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina (polímero complexo composto de grupos metoxi e fenilpropânicos) (BNDES e CGEE, 2008).

Tabela 4.3 – Análise elementar dos diferentes componentes da palha de cana-de-açúcar.

COMPONENTE	Palha Misturada (RS)	Folhas Secas (DL)	Folhas Verdes (GL)	Pontas (TS)
Análise Elementar (daf) (%)				
Carbono	49	49	48	49,3
Hidrogênio	5,6	5,7	5,7	5,7
Oxigênio*	44,0	45,0	44,6	43,8
Nitrogênio	0,8	0,1	0,9	0,6
Enxofre	0,3	0,1	0,2	0,3
Cloro	0,27	0,06	0,55	0,29

*Medido por diferença

Os elementos correspondentes ao: nitrogênio, enxofre e cloro, apresentaram diferenças significativas e que definem a qualidade da combustão com relação à quantidade de emissões de gases poluentes, assim como, ao comportamento da matéria inorgânica (cinzas). Não obstante, o

teor de enxofre foi consideravelmente menor ao obtido em carvões. Desta forma se garante uma combustão mais limpa, em relação às emissões poluentes quando comparado com o carvão.

A biomassa que apresentou os resultados mais favoráveis desta análise foi folhas secas, com teores de nitrogênio, enxofre e cloro em torno a 0,1%, 0,1% e 0,06% respectivamente. Desta forma, se preveem baixos níveis de emissões e incrustações das cinzas de folhas secas durante a combustão.

Aliás, as biomassas correspondentes às folhas verdes, pontas e à palha misturada tiveram altos níveis de cloro, portanto são predispostas à manifestação de possíveis problemas de incrustações e fusão de cinzas a menores temperaturas. As folhas verdes exibiram o maior teor de cloro equivalente a 0,55%. No entanto, o comportamento de fusão de cinzas é um fenômeno complexo e não pode ser determinado exclusivamente a partir do teor de cloro, de modo que, é necessário analisar outros parâmetros como a composição elementar das cinzas, análises STA, entre outros.

4.4 Constituintes orgânicos

A tabela 4.4, contém os resultados médios dos componentes orgânicos da palha de cana-de-açúcar. Nota-se que todas as diferentes amostras de palha de cana, tiveram uma maior porcentagem de carboidratos. Dentro os que foram analisados ressalta-se a maior concentração de celulose conformada por glicanas com um valor médio de 34,4%, (daf) embora com uma maior porcentagem nas folhas secas com 37,2%. No caso das hemiceluloses, estes polissacarídeos tiveram um valor médio entre as diferentes amostras de 23,2% com maior influência de xilanas em sua composição representando aproximadamente 80% do valor total de hemiceluloses. Desta forma, os carboidratos totais nas amostras de palha representam ao redor de 60% dos constituintes orgânicos da palha de cana de açúcar, incluindo os extrativos.

A lignina total, composta por a lignina solúvel e insolúvel, teve um valor médio na composição orgânica da biomassa de 25,4%, com uma maior porcentagem na palha integral ou misturada equivalente a 30,6%. Este valor pode estar associado à maior quantidade de espécies inorgânicas não solúveis na biomassa como consequência do maior teor de cinzas, particularmente da sílica (CARVALHO, 2012). No caso dos extrativos, ou substâncias que não são parte da estrutura polimérica das biomassas apresentaram um valor médio de 12,3%, com

uma menor quantidade para as folhas secas, equivalente a 7,6%.

Tabela 4.4 – Composição orgânica da palha de cana-de-açúcar

	Palha Integral (RS)	Folhas Secas (DL)	Folhas Verdes (GL)	Pontas (TS)
Celulose (%)	32,9	37,2	33,3	34,1
Hemicelulose (%)	20,9	24,7	23,0	24,5
<i>Xilanas</i>	16,77	19,8	18,1	19,76
<i>Arabinanas</i>	2,50	3,09	3,37	3,13
<i>Galactanas</i>	0,85	1,00	0,95	0,92
<i>Mananas</i>	0,75	0,76	0,58	0,64
Lignina (%)	30,6	25,4	22,6	23,2
<i>Insolúvel</i>	27,93	23,3	18,3	19,8
<i>Solúvel</i>	2,6	2,16	4,29	3,46
Extrativos (%)	10,7	7,6	17,1	13,8
TOTAL	95,1	94,9	96,0	95,6

Resultados encontrados na literatura para a palha de cana-de-açúcar indicam algumas diferenças ou discrepâncias menores relacionadas com maiores concentrações de hemiceluloses e celulose, assim como menores valores de lignina. No estudo feito por Bizzo, et al, (2014) e Carvalho, (2012) foram encontrados valores de hemicelulose de aproximadamente 28%, assim como valores de celulose de 36,7% e 41,4%, respectivamente.

4.5 Preparação de cinzas

A preparação das cinzas, com o fim de determinar sua composição elementar através de espectrometria de energia dispersiva (EDS) mostrou alguns resultados interessantes. Na tabela 4.5, apresentam-se os teores de cinzas obtidos das diferentes amostras quando preparadas a diferentes temperaturas. Destes resultados, observa-se que as porcentagens de cinzas são menores quanto maiores sejam as temperaturas de preparação. Aliás, este comportamento depende de cada tipo de amostra utilizada. Nas folhas secas o teor de cinzas permanece inalterado para qualquer temperatura em aproximadamente 4,8%. Não obstante, para a palha misturada, pontas e folhas

verdes apresentaram-se perdas de massa de 18,1%, 9,6% e 4,4%, respectivamente. Isto, quer dizer que uma porcentagem de cinzas da biomassa é volatilizada.

Tabela 4.5 – Teor de cinzas (base seca) em função da temperatura de preparação.

BIOMASSA	Temperatura de Preparação de Cinzas (°C)			$\Delta\%$ (575°C - 785°C)	$\Delta\%$ (575°C - 850°C)
	575°C	785°C	850°C		
Palha Integral (RS)	14,1%	10,4%	11,5%	26,6%	18,2%
Folhas Secas (DL)	4,8%	4,7%	4,9%	1,7%	-1,1%
Folhas Verdes (GL)	4,4%	4,2%	4,0%	4,3%	9,7%
Pontas (TS)	4,2%	4,2%	4,0%	0,03%	4,4%

Inicialmente, foram definidas as temperaturas 575°C, 785°C e 950°C. Porém, para as biomassas correspondentes a pontas e folhas verdes foi necessário diminuir a temperatura para 850°C, uma vez que, quando preparadas a 950°C estas fundiram nos cadinhos, Fig. 4.1(a). Quando o material funde, sua extração mecânica dificulta-se devido a que a amostra deixa de ser um pó de fácil manipulação e vira uma incrustação de alta dureza, Fig. 4.1(b). Finalmente, devido às dificuldades para a extração mecânica das cinzas as probabilidades de quebrar os cadinhos aumenta Fig. 4.1(c). Existem outras técnicas químicas para dissolver os silicatos contidos nos depósitos por meio de ácido fluorídrico ou ácido nítrico, não obstante, sua manipulação dever ser feita por profissionais devido a sua alta toxicidade e riscos para a saúde.



Figura 4.1 – (a) Cinzas fundidas no cadinho, (b) incrustações de alta dureza, (c) incrustação num cadinho quebrado.

Além dos resultados obtidos na Tabela 4.4, é importante salientar que as cinzas tiveram diferenças substanciais com relação à inspeção visual. Quer dizer, que diferentes variáveis do estado físico das cinzas foram diferentes para cada uma das amostras como: a cor, a granulometria e a dureza.

Na figura 4.2, observam-se as diferenças visuais das cinzas de palha misturada (RS). É evidente que existe um escurecimento das cinzas para maiores temperaturas passando de uma cor laranja mate a 575°C, para uma cor marrom a 985°C. Além disso, a granulometria da biomassa também mudou passando de um pó fino a 575°C para grãos maiores de alta dureza a 985°C.

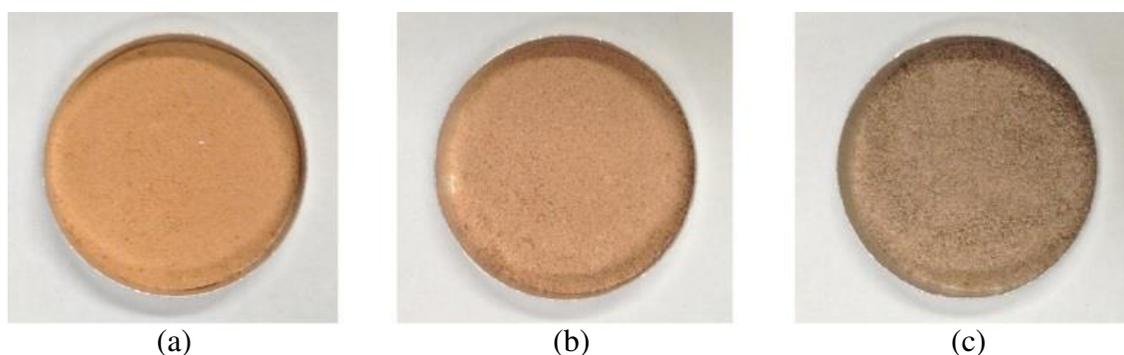


Figura 4.2 – Cinzas de palha misturada quando preparadas a: (a)575°C, (b)785°C e (c)985°C.

Na figura 4.3, se apresentam as diferentes amostras de cinzas obtidas das folhas secas (DL). Neste caso, não existiram mudanças significativas nem em cor como em granulometria ou textura. As cinzas das folhas secas foram de cor bege para cinzas preparadas a 575°C e bege próximo ao branco para as cinzas preparadas a 950°C. A textura e granulometria foram muito próximas para todas as amostras.

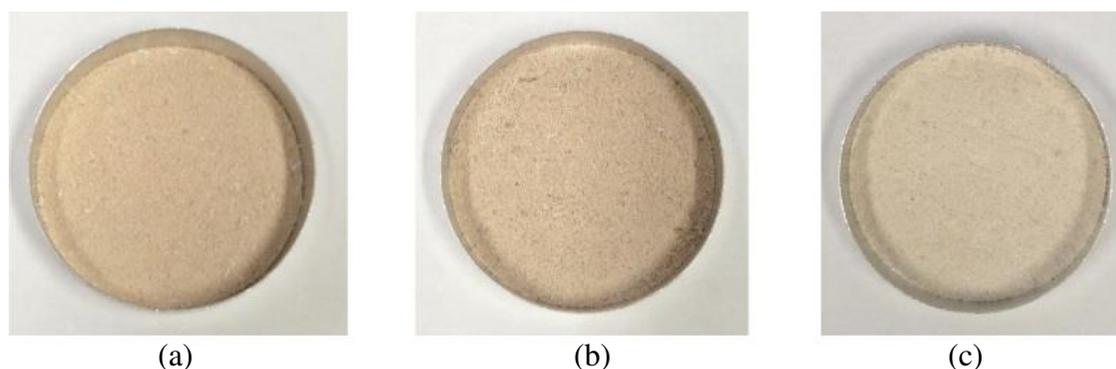


Figura 4.3 - Cinzas de folhas secas quando preparadas a: (a)575°C, (b)785°C e (c)950°C.

No caso das folhas verdes, as cinzas apresentaram um clareamento um pouco mais representativo que as folhas secas quando comparadas as cinzas preparadas a 575°C com as cinzas preparadas a 850°C, ver Fig. 4.4. As cinzas apresentaram um incremento nos grãos de cinzas e da dureza destes.

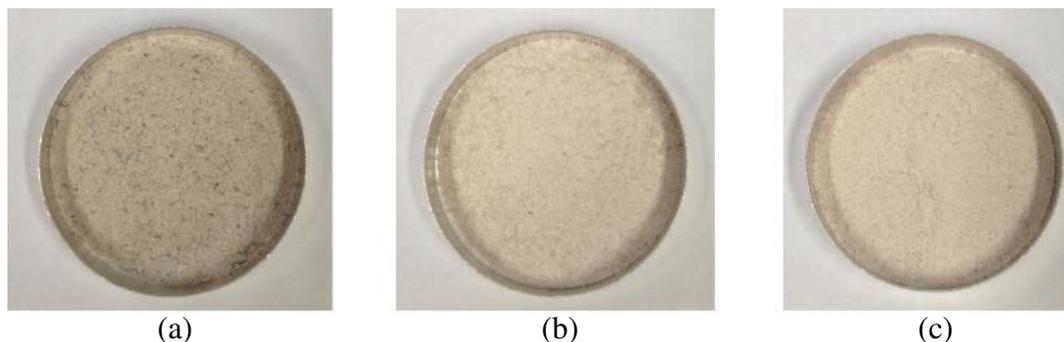


Figura 4.4 - Cinzas de folhas verdes quando preparadas a: (a)575°C, (b)785°C e (c)950°C.

Finalmente, as pontas apresentaram alguns resultados diferentes, de modo que, as cinzas preparadas a 575°C tiveram uma cor bege e cuja granulometria foi muito fina, ver Fig. 4.5. Ao invés dos outros resultados, as cinzas das pontas teve um escurecimento quando preparadas a 785°C tomando uma cor roxa escura e finalmente um clareamento novamente para as cinzas preparadas a 850°C. A granulometria teve uma mudança significativa passando de um pó fino a 575°C para grãos duros e densos a 850°C.

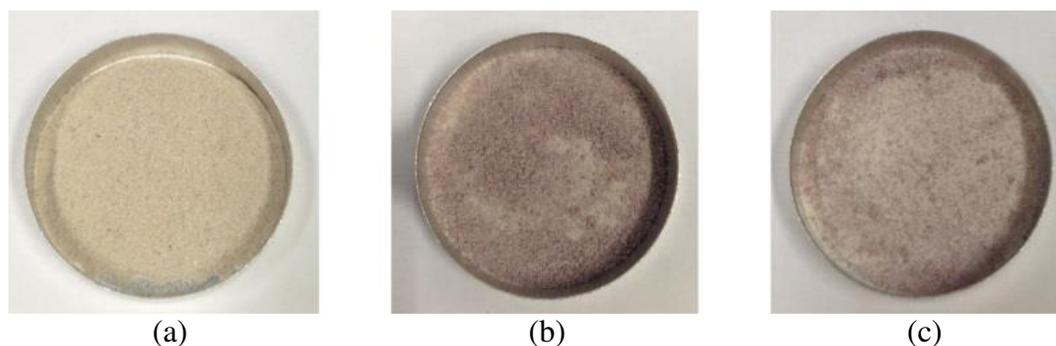


Figura 4.5 – Cinzas das pontas quando preparadas a: (a)575°C, (b)785°C e (c)950°C.

Com estes resultados, é evidente que existem diferenças tanto no comportamento das cinzas e da composição elementar de cada um deles, quando preparadas a diferentes temperaturas.

4.6 Espectrometria EDS

Da análise de espectrometria por dispersão de energia de raios X foram obtidos os dados apresentados nas Tab. 4.6 e 4.7. Nestas aparecem claramente composições elementares diferentes que influem nas características físico-químicas e no comportamento das cinzas quando submetidas à combustão em altas temperaturas.

Na tabela 4.6 estão apresentados os resultados da palha misturada (RSA) e das folhas secas (DLA), biomassas cuja preparação das cinzas não envolveu fusão quando oxidadas em mufla até uma temperatura de 985/950°C. Os resultados estão na forma de porcentagem de óxidos nas cinzas, onde existiu uma predominância da sílica (SiO_2) com uma tendência de crescimento para a palha integral ou misturada. Alguns óxidos na palha integral ou misturada como o óxido de alumínio (Alumina - Al_2O_3), óxido férrico (hematita - Fe_2O_3) e o dióxido de titânio (Titânia - TiO_2), podem ser considerados como impurezas do plantio como consequência da colheita mecanizada, devido a sua pouca porcentagem nas biomassas isoladas.

Tabela 4.6 – Composição elementar das cinzas de palha misturada (RSA) e folhas secas (DLA) a diferentes temperaturas de preparação.

Óxidos (%)	Cinzas Palha Integral (RSA)			Cinzas Folhas Secas (DLA)		
	RSA-575	RSA-785	RSA-950	DLA-575	DLA-785	DLA-950
SiO₂	45,49%	41,26%	63,77%	66,31%	66,29%	66,25%
K₂O	14,66%	14,83%	10,89%	3,32%	2,65%	2,05%
CaO	8,02%	9,96%	4,77%	17,41%	18,00%	19,21%
Al₂O₃	10,59%	12,91%	9,58%	1,44%	1,50%	1,43%
Fe₂O₃	3,95%	4,61%	3,44%	1,14%	1,34%	1,37%
MgO	4,71%	4,71%	2,96%	4,90%	4,82%	4,89%
P₂O₅	5,52%	6,88%	3,09%	1,26%	1,40%	1,98%
SO₃	4,96%	2,96%	0,00%	3,21%	3,32%	2,25%
Na₂O	1,00%	0,97%	0,84%	0,33%	0,00%	0,00%
TiO₂	0,66%	0,91%	0,68%	0,00%	0,00%	0,00%
Cl	0,45%	0,00%	0,00%	0,18%	0,00%	0,00%
MnO₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,48%	0,68%	0,56%

Pelo contrário, foi evidente que as cinzas das folhas secas tiveram o comportamento mais estável com pequenas mudanças na sua composição, principalmente no óxido de cálcio (CaO) com menos de 2% de variação relativa.

Na tabela 4.7, correspondente à composição elementar das cinzas das folhas verdes e pontas, existe uma grande diferença com relação às cinzas de folhas secas e palha integral. Em primeiro lugar, tem que se destacar que o teor de sílica (SiO₂) nas cinzas das folhas verdes e pontas diminuiu consideravelmente (com relação às folhas secas e palha integral) para porcentagens de 36% e 25% respectivamente. Isto foi acompanhado também por um aumento significativo do teor de cloro atômico (aproximadamente 2,7%), óxido de magnésio e pentóxido de fósforo (P₂O₅), quando comparadas com as cinzas de palha misturada e folhas secas, em especial nas cinzas preparadas a 575°C.

Nas cinzas das pontas (TS), apresentou-se uma tendência inesperada com o teor do trióxido de enxofre (SO₃) onde existiu um aumento significativo provavelmente por um enriquecimento de sulfatos no material. Isto, associado a uma alta porcentagem de óxido de potássio, por sua vez representa uma diminuição da temperatura de fusão das cinzas, já que os sulfatos álcali ou alcalinos são compostos com baixa temperatura de fusão em torno de 900°C (BRYERS, 1996) (OSBORN, 1992) (GUPTA, WALL e BAXTER, 2002).

Uma característica própria de todas as análises foi apresentada pelo cloro, onde este composto somente apareceu nas cinzas preparadas a 575°C, o que infere que sua volatilização total deve ocorrer na faixa de 575°C até 785°C. Esta tendência está em concordância no trabalho feito por (NIU, et al., 2010), onde o teor de cloro desaparece na faixa de 600°C a 800°C.

Com o objetivo de visualizar melhor as tendências dos diferentes componentes inorgânicos contidos nas cinzas, nas Figs. 4.6 a 4.7 se apresentam diferentes diagramas de barras onde são comparados os comportamentos de cada composto inorgânico nas cinzas em função das diferentes temperaturas de preparação e das biomassas utilizadas.

Desta forma, na Fig. 4.6, observam-se os compostos correspondentes a óxido de alumínio (Alumina - Al₂O₃), óxido férrico (hematita - Fe₂O₃) e o dióxido de titânio (Titânia - TiO₂) e que foram considerados como impurezas da colheita mecanizada, devido ao contato com o solo. Em adição, a coloração vermelha das cinzas da palha integral coincide com a coloração do solo no lugar do plantio como produto da alta concentração de hematita (Fe₂O₃) (BRADY e WEIL, 2006).

Estes compostos inorgânicos aparecem em proporções evidentemente menores nas biomassas colhidas manualmente.

Tabela 4.7 – Composição elementar das cinzas de folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) a diferentes temperaturas de preparação.

Óxidos (%)	Cinzas Folhas Verdes (GLA)			Cinzas Pontas (TSA)		
	GLA-575	GLA-785	GLA-850	TSA-575	TSA-785	TSA-850
SiO₂	34,3%	36,3%	38,7%	27,8%	28,6%	22,9%
K₂O	12,4%	11,3%	12,4%	22,1%	26,7%	28,8%
CaO	21,8%	21,8%	21,0%	12,8%	8,3%	6,7%
Al₂O₃	1,2%	1,2%	1,0%	0,9%	0,7%	5,6%
Fe₂O₃	1,1%	1,2%	1,0%	0,9%	0,7%	0,0%
MgO	10,7%	10,7%	9,1%	12,2%	8,1%	5,9%
P₂O₅	10,3%	9,0%	7,3%	8,9%	6,1%	4,5%
SO₃	3,57%	6,5%	7,74%	9,07%	18,7%	23,8%
Na₂O	1,1%	1,3%	1,66%	1,16%	1,4%	1,8%
TiO₂	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Cl	2,67%	0,0%	0,0%	2,86%	0,0%	0,0%
MnO₂	0,8%	0,65%	0,0%	1,25%	0,63%	0,0%

Na figura 4.7, se apresentam as porcentagens dos diferentes óxidos álcali e alcalinos nas cinzas para cada uma das biomassas analisadas. Desta figura, destaca-se a estabilidade do teor de óxidos álcali e alcalinos nas folhas secas (DL), além da menor concentração de elementos álcali. Desta forma, se que garante um maior ponto de fusão das cinzas, evitando o fenômeno de slagging ou incrustações na zona radiativa. No caso particular do óxido de sódio presente nas folhas secas os resultados poderiam indicar que esteja na forma de NaCl uma vez que o teor de cloro também desaparece para temperaturas de preparação de 785°C, quer dizer que sua volatilização acontece na faixa de 575°C a 785°C.

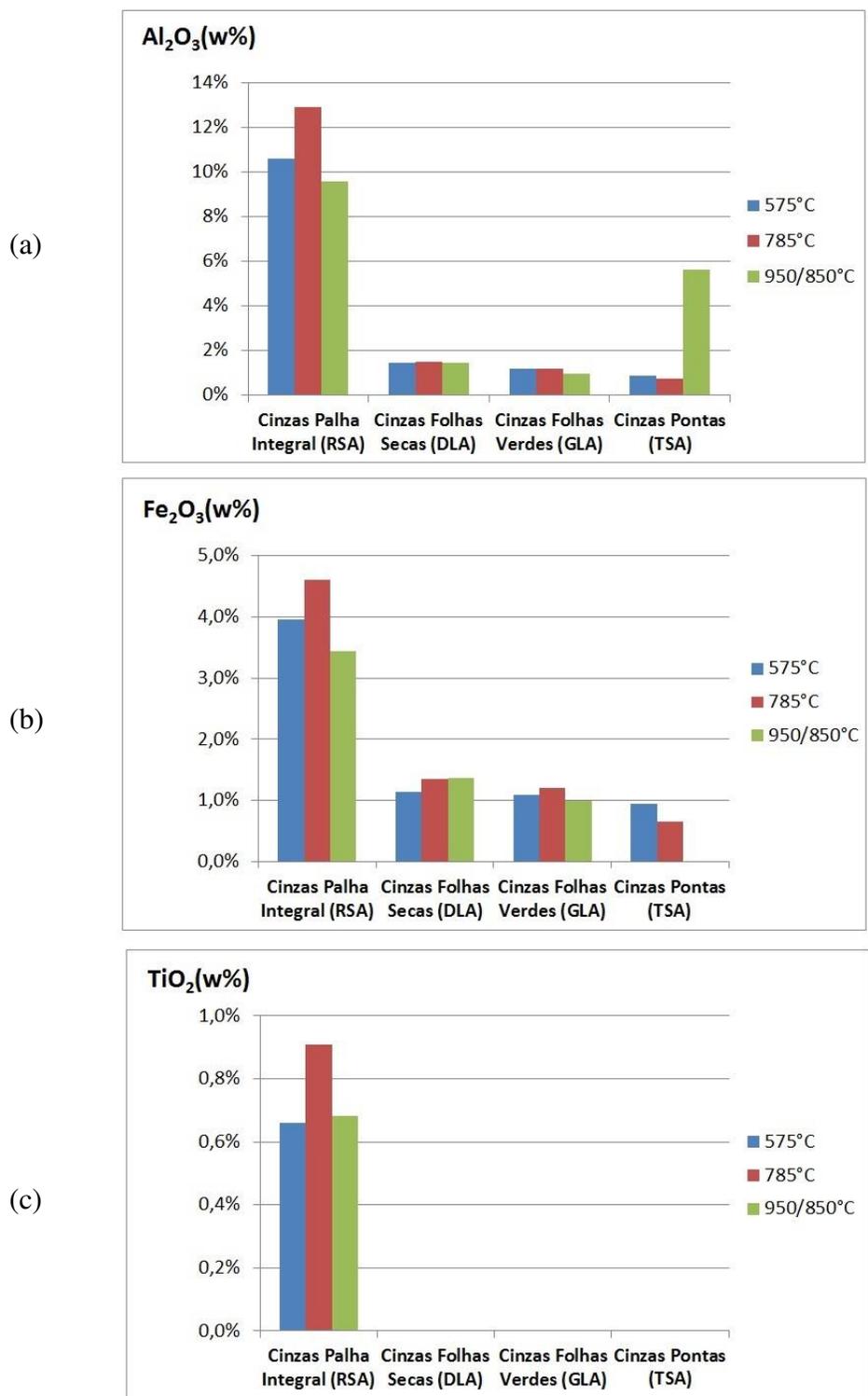
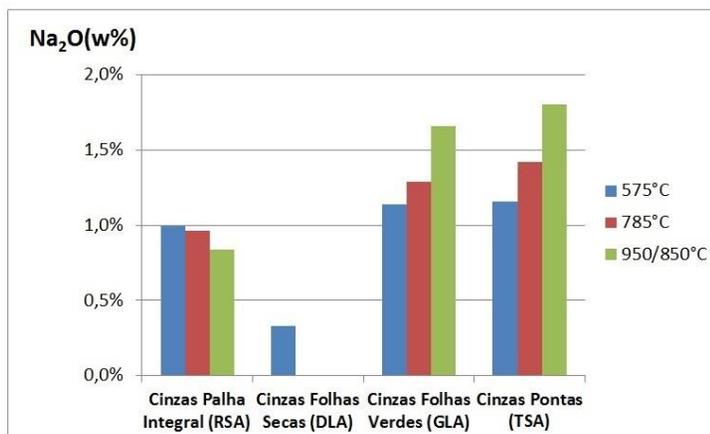
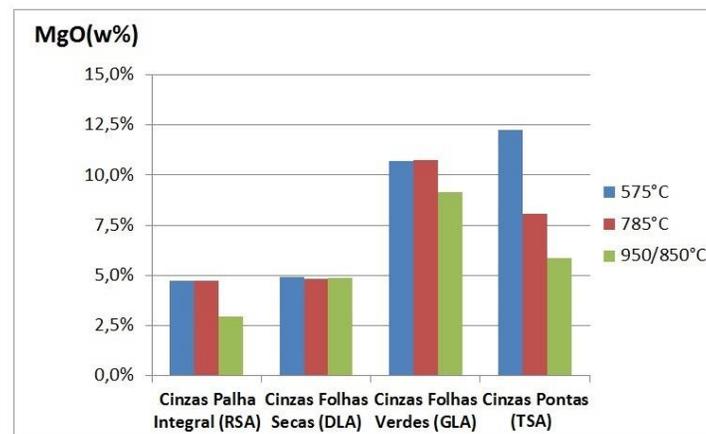


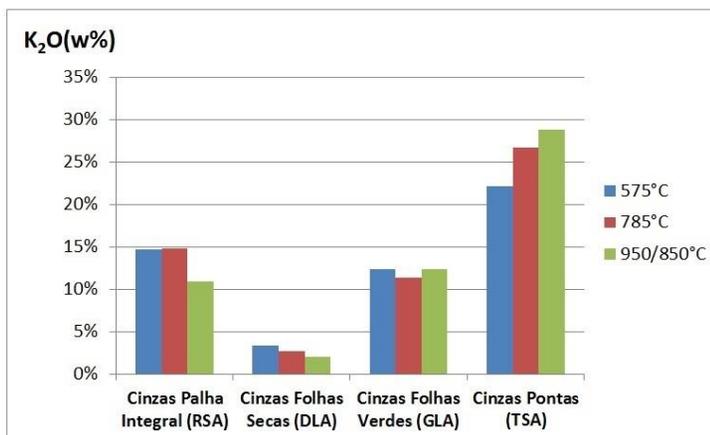
Figura 4.6 – Concentrações mássicas de (a) Al₂O₃, (b) Fe₂O₃ e (c)TiO₂ na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes.



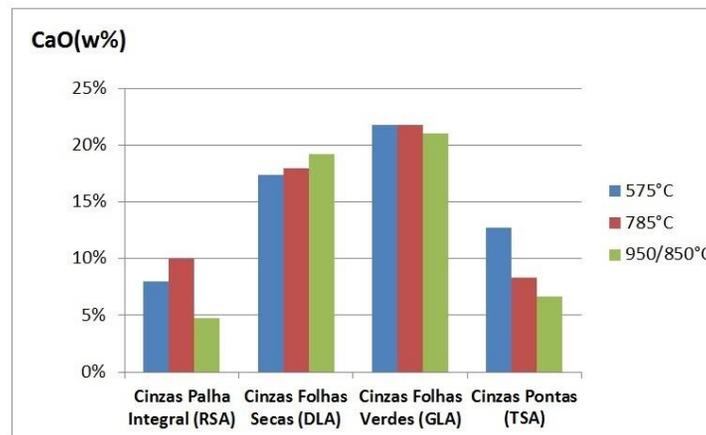
(a)



(c)



(b)



(d)

Figura 4.7 – Concentrações mássicas dos óxidos álcali (a) Na₂O (b) K₂O e dos óxidos alcalinos (c) MgO (d) CaO na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes.

No caso das folhas verdes (GL) e pontas (TS), estas apresentaram uma tendência de aumento das espécies álcali nas cinzas, de forma que é evidente um enriquecimento de espécies com baixo ponto de fusão provavelmente na forma de sulfatos álcali uma vez que o teor de trióxido de enxofre nas cinzas destas biomassas foram muito alto e com uma tendência de crescimento principalmente para as pontas (TS) atingindo um valor máximo de 23,8% em massa, como se apresenta na Fig. 4.8(b). O alto teor de cloro, Fig. 4.8(d), presente nas cinzas de folhas verdes e pontas, 2,67% e 2,86% respectivamente, promove a formação de sulfatos álcali, comportamento que coincide com as tendências dos óxidos álcali e do SO₃.

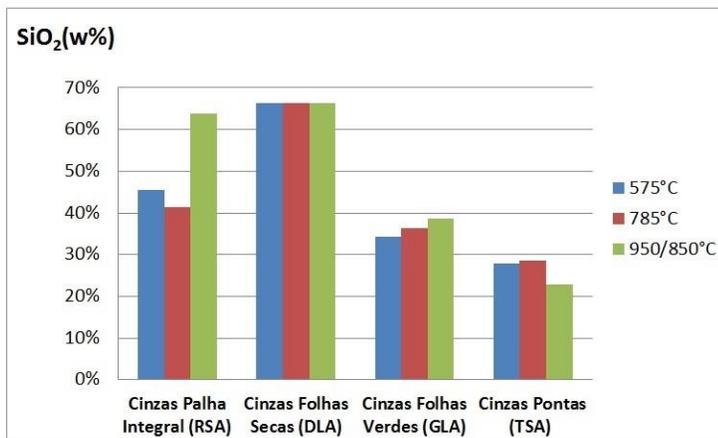
É importante considerar também que o comportamento de diferentes compostos inorgânicos muda as propriedades individuais, devido, à catalisação ou à reatividade entre as espécies da mistura. Não obstante, o conhecimento do comportamento térmico dos compostos minerais isolados ou entre misturas simples (binárias) permite identificar padrões ou tendências que facilitam a interpretação dos resultados.

Na tabela 4.8, foram calculados alguns dos indicadores de incrustações (slagging e fouling) presentes na literatura para avaliar qualitativamente os possíveis efeitos destas quatro biomassas independentes em função da composição elementar das cinzas.

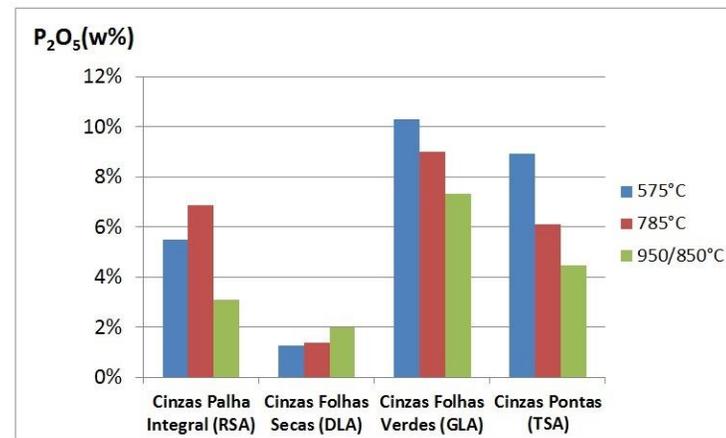
Tabela 4.8 – Indicadores de fusibilidade de cinzas e incrustações.

BIOMASSA	Temp. de Preparação (°C)	Indicador Rs, Slagging	Indicador Fouling	AI (kg/GJ)
Palha Integral (RS)	575	0,20	3,13	1,291
	785	0,23	3,61	0,956
	985	0,11	1,23	0,792
Folhas Secas (DL)	575	0,04	0,15	0,096
	785	0,04	0,11	0,068
	950	0,04	0,09	0,054
Folhas Verdes (GL)	575	0,32	4,39	0,324
	785	0,30	3,73	0,288
	850	0,26	3,72	0,303
Pontas (TS)	575	0,61	14,15	0,522
	785	0,52	14,78	0,631
	850	0,50	15,32	0,657

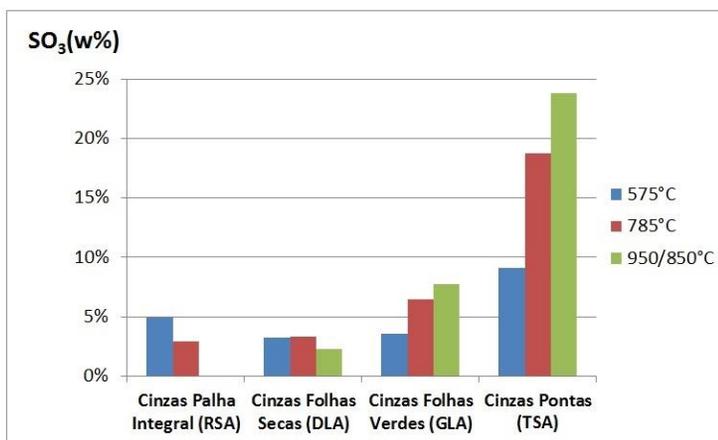
Verificar grau das incrustações na Tab. 2.6.



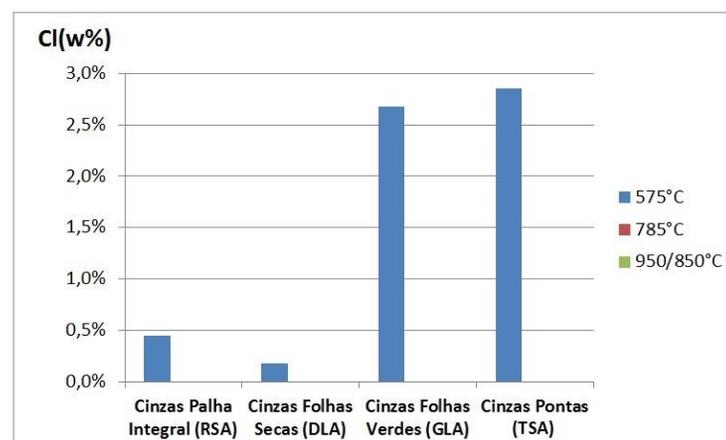
(a)



(c)



(b)



(d)

Figura 4.8 - Concentrações mássicas do (a) SiO₂, (b) SO₃, (c) P₂O₅ e (d) Cl na palha de cana-de-açúcar integral e seus diferentes componentes independentes

Os resultados obtidos destes indicadores claramente demonstram que as cinzas de folhas secas tiveram as melhores características para a combustão a altas temperaturas, uma vez que, nenhum dos indicadores calculados esteve numa região arriscada. No entanto, as pontas apresentaram os piores indicadores de fouling (F_u) e slagging (Rs) devido ao alto teor de óxidos básicos (álcali e alcalinos) nas cinzas assim como do alto teor de enxofre no combustível. Isto esteve de acordo com os resultados obtidos da análise imediata, já que, as cinzas das pontas apresentaram fusão (slagging) na temperatura de preparação de 950°C.

Embora os indicadores permitam identificar algumas tendências, ainda são pouco representativos do fenômeno de incrustações para a biomassa. No caso, da palha misturada ou integral este material teve o maior indicador de álcali (AI), no entanto, durante a análise imediata as cinzas não demonstraram nenhum sinal de fusão ou aglomeração das partículas. Deste modo, os indicadores não representam adequadamente o comportamento.

4.7 Análises Térmicas Simultâneas (STA)

4.7.1 Palha de cana-de-açúcar

Das análises térmicas TGA, DTG e DSC aplicadas nas diferentes amostras de palha de cana-de-açúcar, determinou-se a decomposição típica da matéria lignocelulósica.

Na figura 4.9, se expõem as curvas características das análises térmicas realizadas sobre uma amostra de folhas secas (DL), em condições oxidantes Fig. 4.9(a) e inertes Fig. 4.9(b). Nas duas curvas termogravimétricas (TGA) se observa uma perda de massa entre a temperatura ambiente (25,1°C) e 100°C. Este comportamento é característico da desidratação da amostra. Além disso, a evaporação d'água identifica-se com um pico na curva de termogravimetria diferencial (DTG), simultaneamente com um pico endotérmico (valor negativo) na curva de calorimetria diferencial (DSC) nessa faixa de temperaturas. Assim, o teor de umidade na biomassa correspondeu a aproximadamente 8,5% (base úmida). Em seguida, as curvas apresentam diferenças relacionadas com a volatilização e oxidação da matéria orgânica.

A figura 4.9(a), equivalente à combustão apresentou uma perda de massa na curva termogravimétrica (TGA) em três etapas. A primeira etapa aconteceu entre 220°C e 290°C

seguida imediatamente de uma perda de massa com maior declive na faixa de temperaturas entre 290°C e 346°C. Finalmente, a terceira etapa aconteceu entre 346°C e 500°C. A visualização destas etapas da combustão das folhas secas se facilita por meio da termogravimetria diferencial (DTG) onde são facilmente identificados os picos de perda de massa. A primeira etapa é consequência da volatilização da matéria uma vez que acontece sem a reação exotérmica característica da combustão. Uma vez iniciada a combustão, a degradação da amostra e volatilização da matéria é estimulada, portanto existe uma maior intensidade do segundo pico de perda de massa na curva de termogravimetria diferencial (DTG), e que coincide com a reação exotérmica (valor positivo) da combustão a uma temperatura de 290°C na curva de calorimetria diferencial (DSC).

Este primeiro pico exotérmico da curva de calorimetria (DSC) termina numa temperatura de 370°C e identifica a combustão da matéria volátil. A terceira etapa da combustão concorda com também com um pico exotérmico de maior intensidade ao de combustão da matéria volátil entre 380°C e 530°C, e que representa possivelmente a combustão do carbono fixo na biomassa (SAFI, MISHRA e PRASAD, 2004). A perda de massa nesta etapa teve menor intensidade quando comparada com a combustão da matéria volátil. Finalmente a curva termogravimétrica expõe uma linha base constante a partir de 500°C e que equivalem ao teor de cinzas da biomassa, no caso das folhas secas foi de ao redor de 5,08% (base úmida).

No caso da pirólise, Fig. 4.9(b), o comportamento da degradação da matéria em atmosfera inerte, teve igualmente três etapas características, embora como consequência de fenômenos diferentes, onde são facilmente identificáveis dois picos na termogravimetria diferencial (DTG) entre 220°C e 390°C. O primeiro pico apareceu entre 220°C e 320°C seguido por um segundo pico de maior intensidade entre 320°C até 390°C. A diferença do comportamento de calorimetria diferencial (DSC) da combustão, durante a pirólise, existiu um leve pico endotérmico na faixa de 320°C e 390°C como resultado da evaporação ou volatilização da matéria. Finalmente a terceira etapa da pirólise aconteceu entre 390°C e 518°C, e que correspondeu a uma perda de massa apenas apreciável na termogravimetria diferencial (DTG) e sem evidencia alguma na curva de calorimetria diferencial (DSC). Estas três etapas da degradação da matéria, são resultado da degradação dos diferentes constituintes voláteis da biomassa: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Deste modo, a matéria volátil obtida das análises térmicas simultâneas das folhas secas foi de aproximadamente 70% (base úmida).

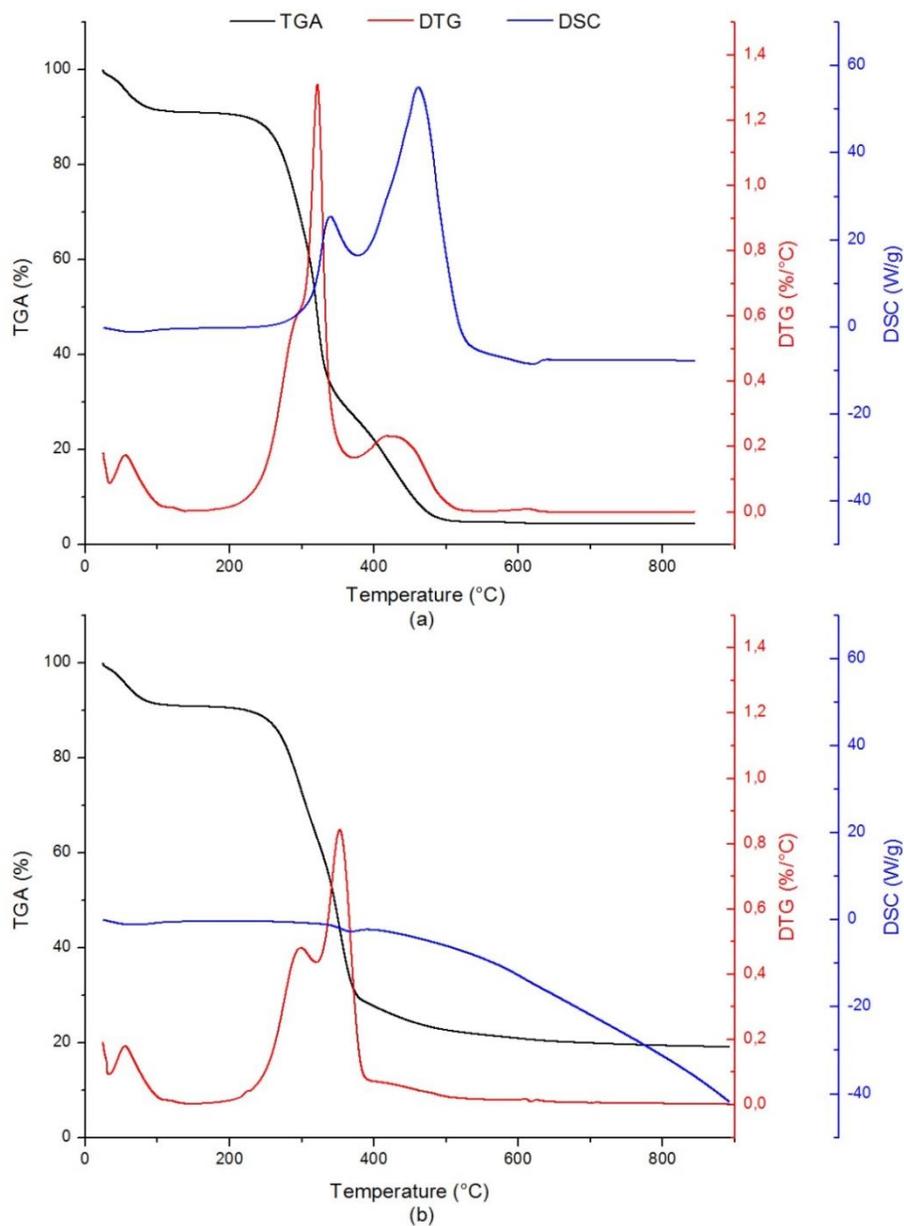


Figura 4.9 – Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas secas (DL) da cana-de-açúcar na (a) combustão e na (b) pirólise.

A partir de 650°C a linha base da curva termogravimétrica (TGA) permanece quase constante com um valor médio de 20% (base úmida) e que corresponde à soma do carbono fixo e das cinzas contidas na biomassa. De modo que, o valor do carbono é calculado pela diferença entre a linha base final da pirólise menos a linha base final da combustão. O teor de carbono fixo correspondeu a 14,9% (base úmida).

Dos resultados obtidos nas análises de calorimetria diferencial (DSC) em atmosfera inerte, é importante ressaltar a aparição de um desvio da linha base a partir de 400°C conhecido como *Baseline Drift*. Este fenômeno está associado a diferentes parâmetros como: mudanças nas propriedades intrínsecas do material, expansão ou encolhimento da amostra, superfícies de contato entre o cadinho e o equipamento, efeitos radiativos, altas taxas de aquecimento, pouca homogeneização da temperatura da amostra, entre outros (GALLAGHER e BROWN, 1998). O *baseline drift* é um comportamento comum nos equipamentos de análises térmicas simultâneas (STA), de modo que, se recomenda utilizar um equipamento de calorimetria diferencial isolado para diminuir as incertezas relacionadas com este fenômeno.

Os resultados obtidos da combustão e pirólise das folhas secas coincidem com os resultados apresentados na literatura relacionada com a degradação térmica dos combustíveis lignocelulósicos. No estudo feito por (LEROY, CANCELLIERI e LEONI, 2006) em condições oxidantes sobre diferentes biomassas foram identificados dois picos exotérmicos que se sobrepõem nas curvas de calorimetria diferencial DSC e que correspondem à oxidação dos gases ou voláteis emitidos e à oxidação do carvão vegetal residual.

Entretanto, os picos apresentados na pirólise da biomassa correspondem à superposição dos mecanismos envolvidos durante a decomposição térmica e volatilização de determinados componentes individuais. No estudo feito por Connor e Piskorz (1994), citado por Cortez, Lora, e Gómez, (2008) foi concluído que a decomposição da biomassa pode ser dividida em cinco intervalos de temperatura, como se apresenta na Tab. 4.9.

Tabela 4.9 – Faixas de temperaturas da decomposição dos componentes dos MLC (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

Zonas	Faixas de Temp. (° C)	CARACTERÍSTICAS DE DECOMPOSIÇÃO
Zona I	<100	Evolução, principalmente, da umidade.
Zona II	100 – 250	Início da decomposição dos extrativos.
Zona III	250 – 350	Predomínio da decomposição da hemicelulose.
Zona IV	350 – 500	Decomposição, principalmente da celulose e parte da lignina.
Zona V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina.

Em adição, (OUENSAGA e PICARD, 1988) fizeram um estudo da degradação térmica do bagaço de cana-de-açúcar onde concluíram que para temperaturas inferiores a 350 °C a

decomposição da hemicelulose e da lignina dominam a pirólise do bagaço, para temperaturas superiores a 350 °C a decomposição da celulose e da lignina ocorrem juntas. Tal observação foi explicada devido ao fato da hemicelulose e celulose serem polímeros formados por repetições de monômeros e a lignina uma macromolécula mais complexa. Assim, a lignina tem sua decomposição dificultada e, portanto, é termicamente mais estável que os outros compostos.

Os resultados correspondentes às outras porções da palha de cana-de-açúcar e para a palha integral tiveram o mesmo comportamento, correspondente às diferentes etapas ou estágios da degradação térmica da matéria lignocelulósica com algumas divergências, principalmente relacionadas com o teor de cinzas final apresentado na linha base final da curva termogravimétrica (TGA) da combustão. Os teores de cinzas obtidos das análises térmicas simultâneas feitas até uma temperatura de 900°C sobre a palha integral, folhas secas, folhas verdes e pontas, foram respectivamente 7,3%, 4,9%, 5,6% e 4,5% (base seca). Estes resultados diferem claramente dos resultados obtidos da análise imediata, em especial no teor de cinzas da palha integral cujo valor foi 43,8% menor. Este comportamento poderia estar ligado ao arrasto de cinzas contidas na biomassa como consequência dos efeitos mecânicos produzidos pela chama durante a combustão. No caso dos resultados obtidos na análise imediata as cinzas foram oxidadas numa temperatura inferior à temperatura de chama diminuindo assim a perda de cinzas como resultado da oxidação com chama. Deste modo, para obter resultados verazes da análise imediata através de termogravimetria se sugere utilizar tampas (“*lids*”) nos cadinhos de 90µm, ou por meio de uma programação com diferentes taxas de aquecimento em cada análise realizada. Desta forma, poderia ser evitada a emissão de partículas de cinzas por motivos de arrasto mecânico.

As curvas características das análises térmicas simultâneas (STA) aplicadas na palha misturada (RS), folhas verdes (GL) e pontas (TS) podem ser observadas no Apêndice A.

4.8 Cinzas de palha de cana-de-açúcar

As análises térmicas simultâneas aplicadas às cinzas de palha de cana-de-açúcar apresentaram comportamentos interessantes. Como estava previsto, todas as cinzas tiveram uma volatilização de algumas das espécies inorgânicas, sendo maior este fenômeno nas cinzas obtidas com

temperaturas de preparação menores ($T = 575^{\circ}\text{C}$). Enquanto a fusão das cinzas na faixa de temperaturas avaliadas pelo equipamento (450°C - 1200°C) somente se apresentou nas amostras de folhas verdes e pontas coincidindo com os resultados obtidos na análise imediata. As cinzas de folhas secas e palha integral tiveram um melhor comportamento com maior estabilidade nos resultados.

4.8.1 Palha integral (RS)

A palha de cana integral exibiu os resultados apresentados nas Figs. 4.10 a 4.12. Observa-se na Fig. 4.10 a curva termogravimétrica (TGA) e sua curva derivada (DTG) das diferentes amostras de cinzas preparadas a três temperaturas diferentes: 575°C , 785°C e 985°C . Estas curvas estão identificadas pelas cores preta, vermelha e azul, respectivamente. É evidente que existiu uma maior intensidade na volatilização para as cinzas preparadas a 575°C entre as temperaturas 840°C e 1060°C , quando comparado com a volatilização das cinzas preparadas a 785°C no mesmo intervalo de temperaturas. A volatilização das espécies inorgânicas das cinzas preparadas a 575°C e 785°C foram 2,4% e 1,5% em massa (base seca), respectivamente, enquanto as cinzas preparadas a 985°C , não existiu nenhuma perda de massa.

Na figura 4.11, representa-se a curva termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial (DSC). As curvas da calorimetria diferencial (DSC) apresentam um decaimento como consequência do *drift* e que dificultam a visualização das reações endotérmicas ou exotérmicas do material. Não obstante, é possível destacar a evidência de um pico endotérmico a 573°C sem evidência de perda de massa. Para visualizar melhor a intensidade dos picos sem a influência do desvio da linha base foi feita a primeira derivada da calorimetria diferencial, ver Fig. 4.12. Nesta figura, se observa uma maior intensidade do pico endotérmico a 573°C para as cinzas preparadas a 575°C . Além disso, esta curva permite identificar também a volatilização das espécies na faixa de temperaturas entre 840°C e 1060°C através de um pico endotérmico. Igualmente, o pico endotérmico teve maior intensidade para as cinzas preparadas a 575°C que por sua vez teve uma maior perda de massa. A inexistência de volatilização de cinzas nesta faixa de temperaturas para as cinzas preparadas a 985°C , também não apresentou evidência de reações endotérmicas calorimetria diferencial (DSC).

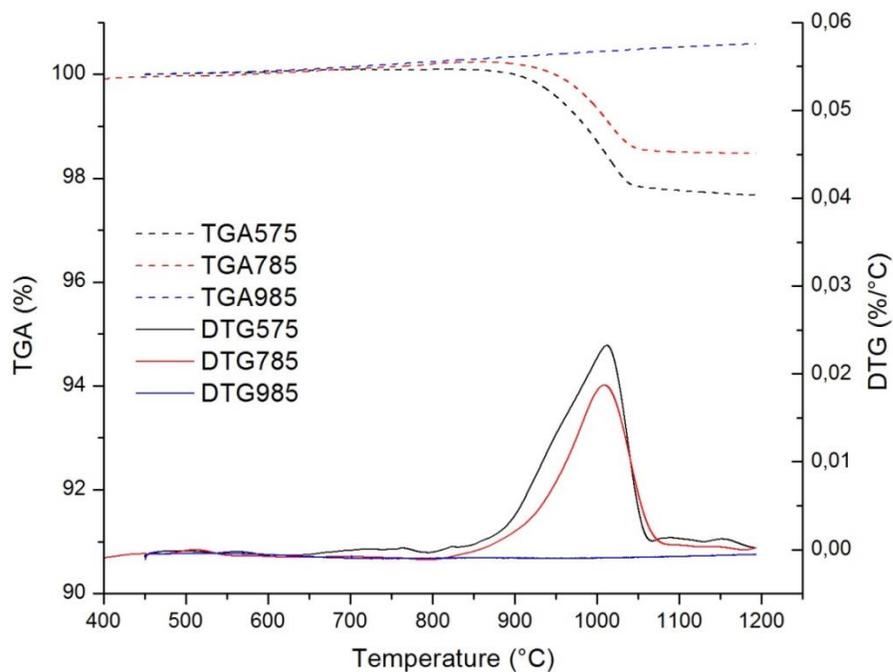


Figura 4.10 – Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N_2 .

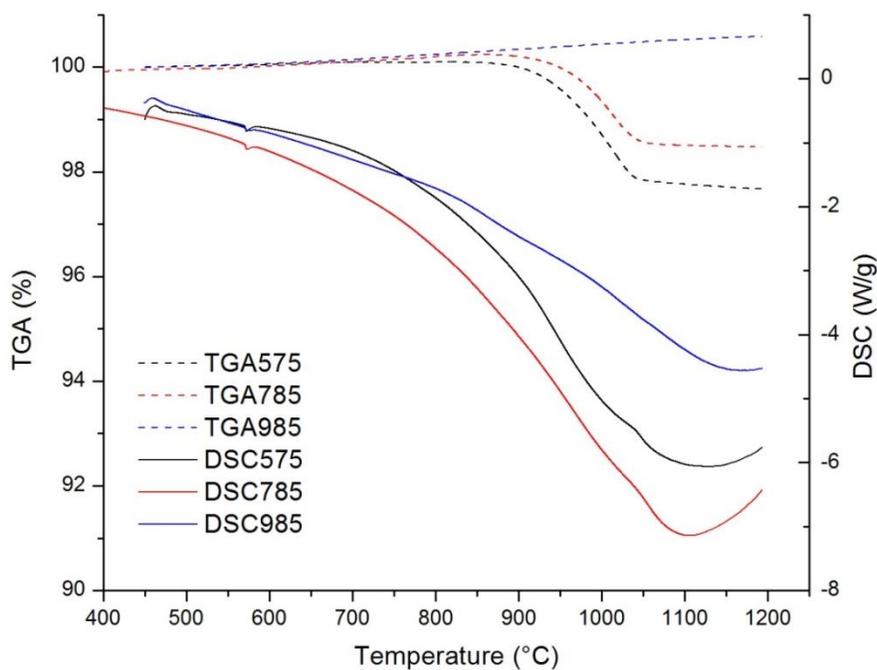


Figura 4.11 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N_2 .

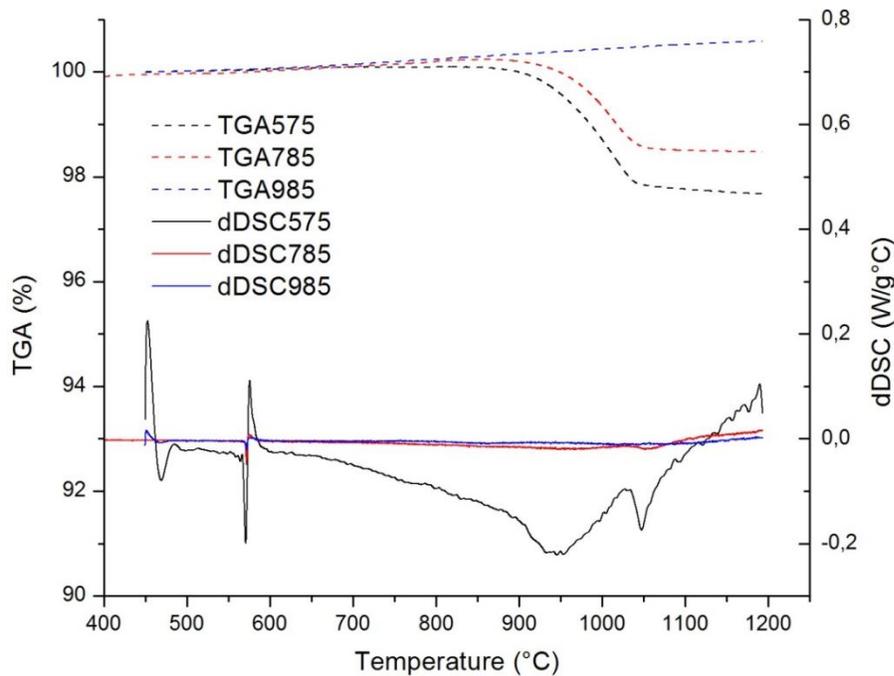


Figura 4.12 – Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) da palha integral (RS) em atmosfera inerte N₂.

O pico endotérmico apresentado a 573°C pode estar relacionado com dois fenômenos. O primeiro com uma volatilização das espécies correspondentes a SO₃ e Cl, uma vez que os resultados da espectrometria apresentaram uma perda total do cloro e parcial do SO₃ (40,32%) entre 575°C e 785°C o qual pode ser evidenciado pela diminuição da intensidade do pico. Embora uma reação endotérmica de volatilização das espécies deveria estar ligada a uma perda de massa, no caso da curva termogravimétrica (TGA) e (DTG) não existiu nenhuma perda de massa nesta temperatura. Portanto, este ponto poderia representar a temperatura de deformação inicial característica das cinzas, correspondente ao fenômeno de fusão ou também a uma transição da fase sólida de alguma das espécies constituintes, possivelmente o K₂SO₄ como apresentado nos resultados por (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004).

Enquanto a volatilização presente entre 840°C e 1060°C esta pode ser resultado da evaporação de espécies relacionados com os compostos CaO, P₂O₅, SO₃ e K₂O nessa faixa de temperatura. Durante a espectrometria EDS foram obtidas quedas relativas nas porcentagens destes compostos equivalentes a 52,1%, 55,1%, 100% e 26,56% (base seca) respectivamente entre as cinzas preparadas a 785°C e 985°C. No estudo realizado por (ARVELAKIS, JENSEN e

DAM-JOHANSEN, 2004) se evidencia uma maior volatilização das espécies K_2SO_4 e $CaSO_4$ na presença de cloreto de potássio KCl , portanto a perda de massa nessa faixa de temperaturas pode ser resultado da degradação e volatilização de silicatos em sulfatos álcali. Além disso, a reação entre a sílica (SiO_2) e o carbonato de potássio (K_2CO_3) poderia promover a liberação de gás carbônico, representando assim uma perda de massa adicional.

4.8.2 Folhas Secas (DL)

As figuras 4.13 a 4.15 mostram as curvas características das análises térmicas das cinzas folhas secas (DL) preparadas a $575^\circ C$, $785^\circ C$ e $950^\circ C$, e as tendências de seu comportamento. Nota-se na figura 4.13, as curvas características da termogravimetria (TGA) e termogravimetria diferencial (DTG). O comportamento das folhas secas a diferença da palha misturada teve duas regiões de perda de massa nas faixas de temperatura entre $500^\circ C$ a $685^\circ C$ e entre $950^\circ C$ a $1170^\circ C$. Não obstante, a primeira região de perda de massa somente se apresentou para as cinzas preparadas a $575^\circ C$ e $785^\circ C$ com maior intensidade nas cinzas preparadas a $575^\circ C$. A perda de massa correspondente à segunda região foi muito próxima entre as diferentes amostras com um pico levemente menor nas cinzas preparadas a $950^\circ C$. Desta forma, a evaporação total de espécies inorgânicas durante o teste em atmosfera inerte correspondentes às cinzas de folhas secas preparadas a $575^\circ C$, $785^\circ C$ e $950^\circ C$ foram respectivamente 5,56%, 2,44% e 0,83%.

Por sua parte, os resultados da calorimetria diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) foram exibidos na Fig. 4.14. Desta figura, é possível identificar um pico endotérmico correspondente à primeira região identificada nas curvas TGA e DTG anteriormente. Este pico endotérmico é mais representativo nas cinzas preparadas a $575^\circ C$ devido a uma maior volatilização da matéria. Aliás, a curva das cinzas preparadas a $575^\circ C$ apresentou algumas diferenças entre a primeira e segunda região de volatilização, quando comparadas com as cinzas preparadas a $785^\circ C$ e $950^\circ C$. Para facilitar a identificação de outros pontos característicos da curva de calorimetria diferencial (DSC), foi calculada sua primeira derivada (dDSC), como se vê na Fig. 4.15. Da curva derivada da calorimetria diferencial (dDSC), se pode enxergar uma melhor identificação do pico endotérmico da volatilização da matéria que acontece entre $500^\circ C$ e $685^\circ C$.

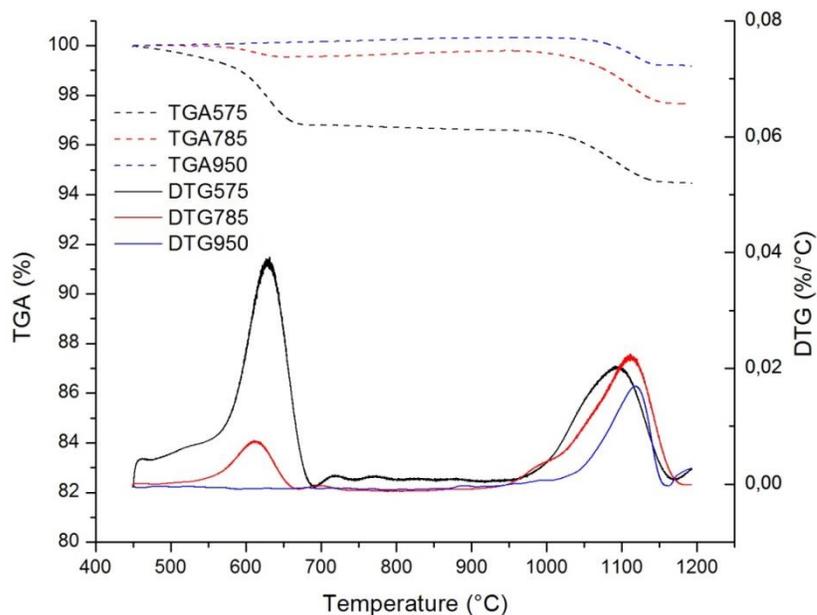


Figura 4.13 – Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N₂.

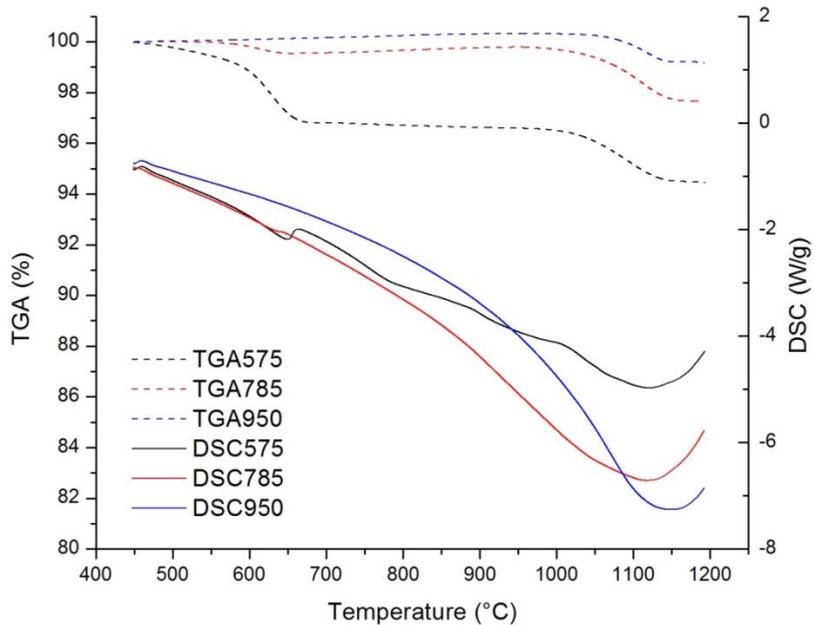


Figura 4.14 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N₂.

Este fenômeno pode estar associado provavelmente à degradação de CaCO_3 (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004) (XIANG e LI, 2012) (TORTOSA MASIÁ, et al., 2007) assim como à volatilização de compostos relacionados com Na_2O e Cl , uma vez que, os resultados da espectrometria EDS apresentaram redução total destes compostos entre 575°C e 785°C . No caso da segunda volatilização esta pode ser consequência da degradação e evaporação de KCl ou da reação entre SiO_2 e K_2CO_3 liberando desta forma gás carbônico CO_2 .

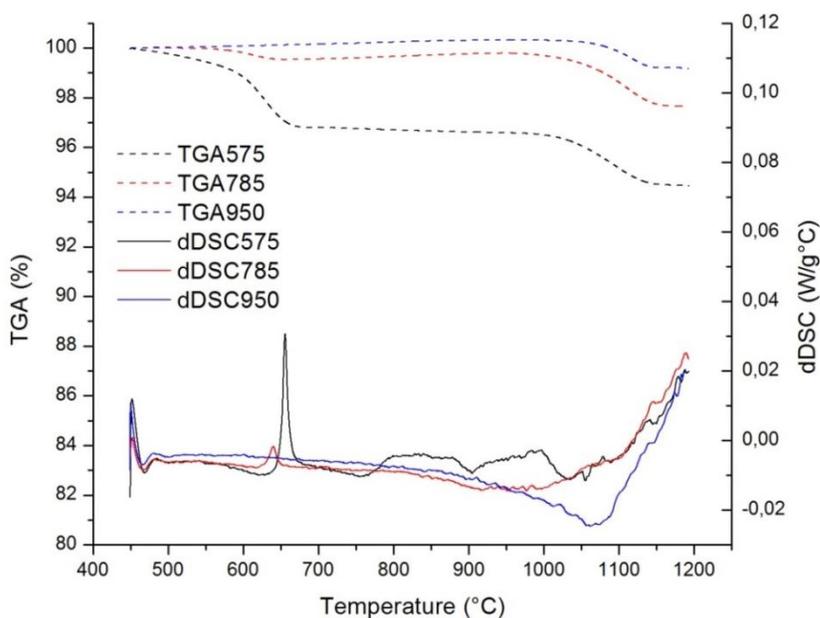


Figura 4.15 – Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) das folhas secas (DL) em atmosfera inerte N_2 .

Nos resultados da espectrometria EDS realizada nas cinzas das folhas secas, não se apresentaram mudanças significativas nas porcentagens relativas entre as espécies constituintes. Portanto, as perdas de massa podem estar associadas à degradação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e da reação entre SiO_2 e KCO_3 uma vez que estes comportamentos produzem a emissão de gás carbônico CO_2 , portanto, não resulta em mudanças significativas da composição das cinzas. Não obstante, se assumem algumas perdas de massa associadas à volatilização de K_2SO_4 e do KCl uma vez que existem pequenas perdas de massa nos constituintes K_2O e SO_3 na faixa de temperaturas de avaliação.

4.8.3 Folhas Verdes

Nas figuras 4.16 a 4.18 se exibem os resultados das análises térmicas simultâneas aplicadas em diferentes amostras de cinzas de folhas verdes preparadas a diferentes temperaturas. Apesar de que, durante o planejamento dos experimentos foram determinadas três amostras de cinzas para avaliação no equipamento de análises térmicas simultâneas, a fusão das amostras dificultou a execução de todas as amostras devido à ausência de cadinhos disponíveis. De modo que os experimentos foram reduzidos a duas amostras de cinzas preparadas às temperaturas de 575°C e 850°C. A fusão das cinzas formou depósitos ricos em silicatos nos cadinhos de 90µl, portanto sua dissolução somente é possível por meio de misturas de ácido nítrico e ácido fluorídrico ou soluções alcalinas (CARVALHO, 2012) altamente tóxicos e perigosos para o ser humano.

Sendo assim, a Fig. 4.16 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) de duas amostras de cinzas de folhas verdes preparadas a 575°C e 850°C. Nestas curvas são identificáveis três etapas de perda de massa para as cinzas preparadas a 575°C. A primeira etapa correspondeu à maior volatilização de massa equivalente a 4,45% (base seca) entre 650°C a 945°C seguida de dois picos menores correspondentes a perdas de massa de 3,3% e 0,85% (base seca) entre as temperaturas de 945°C a 1117°C e 1117°C a 1163°C, respectivamente. Deste modo, a volatilização das espécies inorgânicas durante o experimento representou 8,8% (base seca). No caso das cinzas preparadas a 850°C somente existiu um pico na termogravimetria diferencial (DTG) equivalente a uma diminuição da massa de 3,9% (base seca) entre 950°C até 1200°C.

O comportamento relacionado com a análise de calorimetria diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) se observam na Fig. 4.17. A curva de calorimetria diferencial (DSC) das cinzas preparadas a 575°C de folhas verdes tiveram alguns pontos identificáveis nas temperaturas de 652°C e 1000°C correspondentes a picos endotérmicos. Nesse sentido, o leve pico endotérmico apresentado a 652°C pode estar relacionado com alguma transição de fase sólida ou de alguma temperatura de deformação inicial devido a que não acontece uma perda de massa relacionada com algum fenômeno de volatilização. Entre 652°C e 1000°C existiu uma perda de massa nas cinzas preparadas a 575°C e que se expressa na curva de calorimetria diferencial por meio de um afastamento (shift) com relação à curva das cinzas preparadas a 850°C.

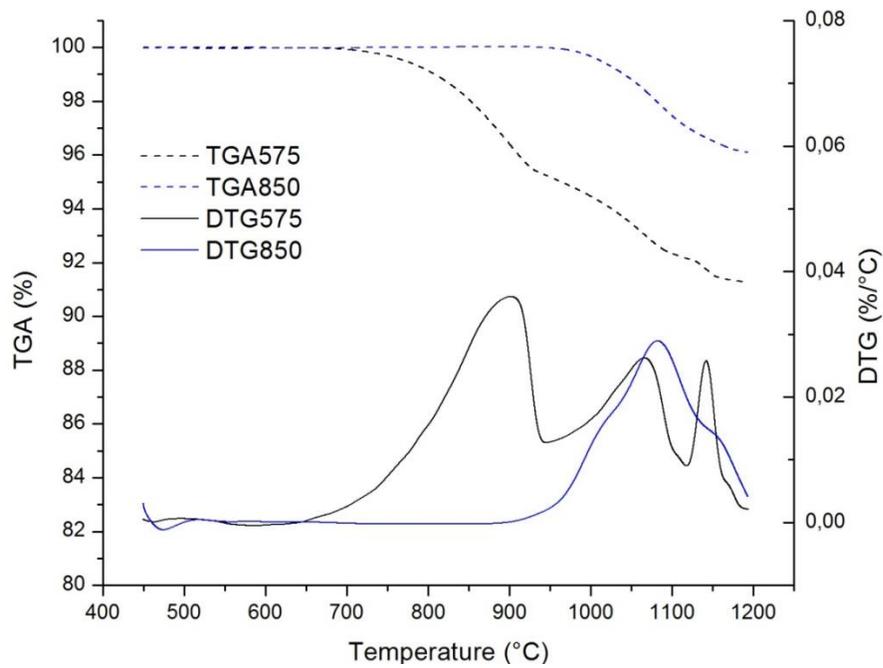


Figura 4.16 – Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N₂.

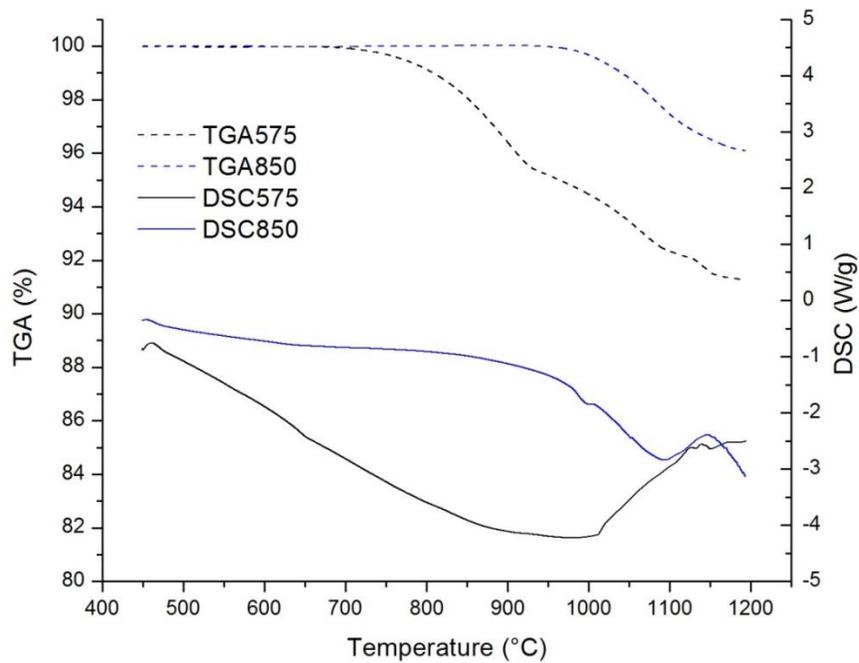


Figura 4.17 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N₂.

No caso destas últimas não existiu nenhum sinal identificável na curva de calorimetria diferencial até uma temperatura de 945 onde se apresenta uma maior inclinação do declive da curva possivelmente relacionado com a volatilização da amostra entre 945°C e 1150°C. Não obstante, simultaneamente a 985°C aparece um pico endotérmico sem evidência clara de uma maior volatilização da amostra. Portanto, esta temperatura pode ser caracterizada como uma temperatura de fusão da amostra uma vez que depois das análises as cinzas se converteram num depósito vítreo dentro do cadinho. Na figura 4.18 é possível identificar melhor os pontos característicos obtidos da calorimetria diferencial (DSC) por meio de sua primeira derivada (dDSC). Nestas figuras se vê a presença de um pico endotérmico a 652°C nas cinzas preparadas a 575°C como visto na Fig. 4.17.

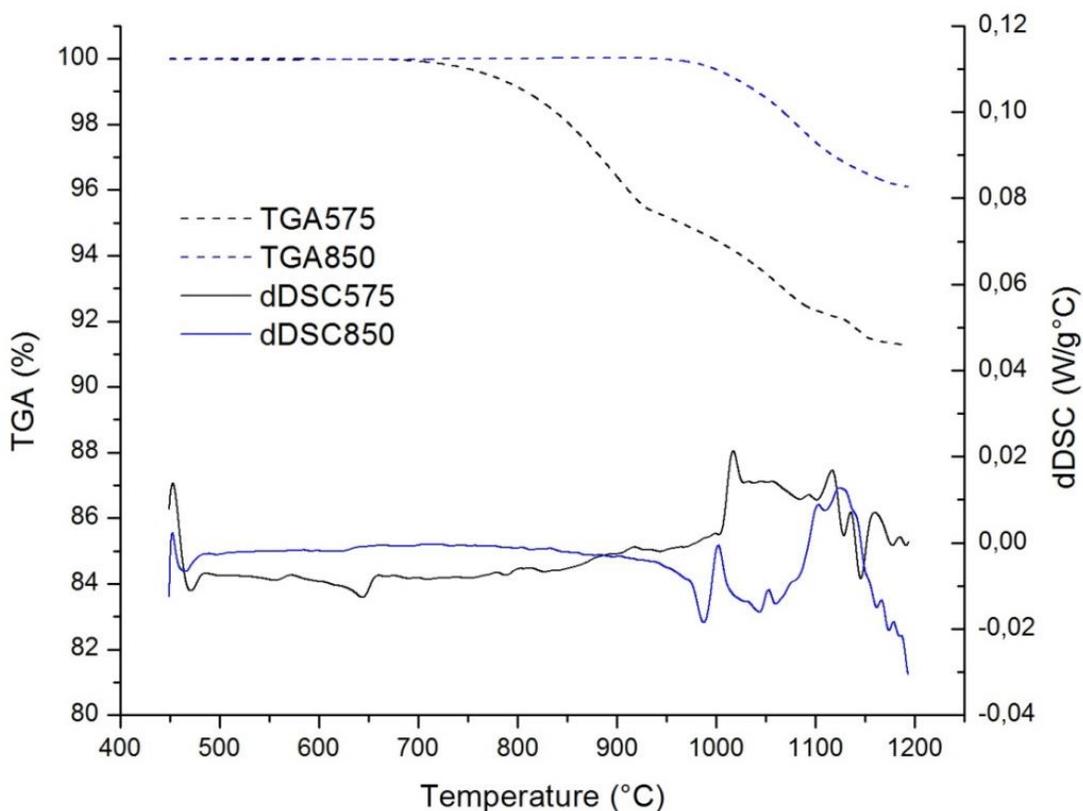


Figura 4.18 – Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) das folhas verdes (GL) em atmosfera inerte N₂.

Além disso, é clara a evidência do pico endotérmico nas duas amostras de cinzas numa

temperatura de aproximadamente 1000°C. Desta maneira esta temperatura estaria relacionada com a fusão das cinzas devido a pouca evidência de um aumento na intensidade na curva termogravimétrica diferencial (DTG) nessa temperatura como consequência da volatilização da matéria.

Embora os resultados obtidos da composição elementar das cinzas das folhas verdes através da espectrometria de energia dispersiva EDS, é possível associar a perda de massa ocorrida entre 650°C e 945°C na amostra de cinzas preparada a 575°C, a algum fenômeno de decomposição de carbonatos como CaCO_3 liberando gás carbônico CO_2 , ou como consequência das reações entre SiO_2 e K_2CO_4 liberando igualmente gás carbônico (ARVELAKIS, JENSEN e DAM-JOHANSEN, 2004). Durante este intervalo também existiu uma diminuição da porcentagem de pentóxido de fósforo P_2O_5 e do cloro. Além disso, a presença de um enriquecimento de SO_3 poderia ter favorecido a formação de espécies de baixo ponto de fusão como sulfatos álcali, principalmente K_2SO_4 e estimuladas principalmente pelo alto teor de cloro presente.

4.8.4 Pontas (TS)

Nas figuras 4.19 a 4.21, estão contidas as curvas características das análises térmicas simultâneas realizadas sobre diferentes amostras de cinzas das pontas da cana-de-açúcar. Devido aos mesmos problemas relacionados com a fusão das cinzas nos cadinhos de alumina, apresentados nas cinzas de folhas verdes, a quantidade de experimentos foi reduzida a dois, quer dizer, para cinzas preparadas a 575°C e 850°C.

Os resultados das curvas termogravimétricas (TGA) e da termogravimetria diferencial (DTG) se expõem na Fig. 4.19. Desta figura pode-se observar que as cinzas das pontas preparadas a 575°C apresentam duas perdas de massa apreciáveis entre 700°C e 880°C e entre 995°C e 1200°C, equivalentes a 1,89% e 6,26% (base seca) respectivamente. A segunda volatilização da matéria a partir de 995°C ocorreu com maior intensidade e evidencia uma tendência de maiores perdas a temperaturas superiores a 1200°C como se vê na termogravimetria diferencial (DTG). Aliás, entre 535°C e 600°C aparece um leve pico na curva termogravimétrica diferencial (DTG), equivalente uma perda de massa de 0,3%. Deste modo, a perda total de massa nas cinzas de pontas de cana-de-açúcar preparadas a 575°C foi de 9,1% (base seca), enquanto as cinzas

preparadas a 850°C esta somente evidenciou uma etapa de volatilização entre 995°C e 1200°C equivalente a um total de volatilização de 6,1%.

Da curva de calorimetria diferencial (DSC) se obtiveram resultados interessantes e evidentes dos fenômenos que acontecem nas pontas de cana-de-açúcar, ver Fig. 4.20. As duas amostras de cinzas avaliadas tiveram um comportamento similar com um afastamento entre si, como consequência da volatilização das cinzas preparadas a 575°C até uma temperatura de 995°C, manifestando-se na curva com uma tendência endotérmica de maior intensidade. Aliás, entre as temperaturas de 1017°C e 1052°C aconteceu um pico endotérmico nas duas curvas calorimétricas (DSC) sem presença de evaporação ou diminuição significativa da massa. Portanto, este pico endotérmico registrado nessa faixa de temperaturas é consequência da fusão das cinzas de pontas de cana de açúcar.

Em seguida da fusão das amostras de cinzas e, em virtude do aquecimento a volatilização das espécies inorgânicas é fortemente estimulada e representada com um maior declive das curvas (DSC/TGA/DTG) após 1052°C. Estes resultados podem ser visualizados derivando a curva de calorimetria diferencial (dDSC) como se vê na figura 4.21. Desta figura, também pode ser observado um leve pico endotérmico numa temperatura de 571°C nas cinzas preparadas a 575°C. Neste caso, o pico pode estar relacionado com uma volatilização de alguma das espécies inorgânicas das cinzas (particularmente como resultado da degradação de CaCO_3) uma vez que na termogravimetria diferencial (DTG) aconteceu simultaneamente um leve pico nesta temperatura.

Este comportamento obtido das curvas de análises térmicas (STA) e da espectrometria (EDS) indica que existiu um possível enriquecimento de espécies como sulfatos álcali uma vez que as espécies álcali como K_2O e Na_2O assim como o trióxido de enxofre SO_3 tiveram aumentos significativos nas suas porcentagens mássicas. Isto por sua vez, pôde ter sido consequência do alto teor de cloro nas cinzas fomentando a vaporização de álcalis das moléculas de silicatos (MILES, et al., 1996). Além disso, as baixas temperaturas de fusão das cinzas pode estar ligada à diminuição da porcentagem de SiO_2 nas cinzas fomentando possíveis pontos eutéticos entre as espécies.

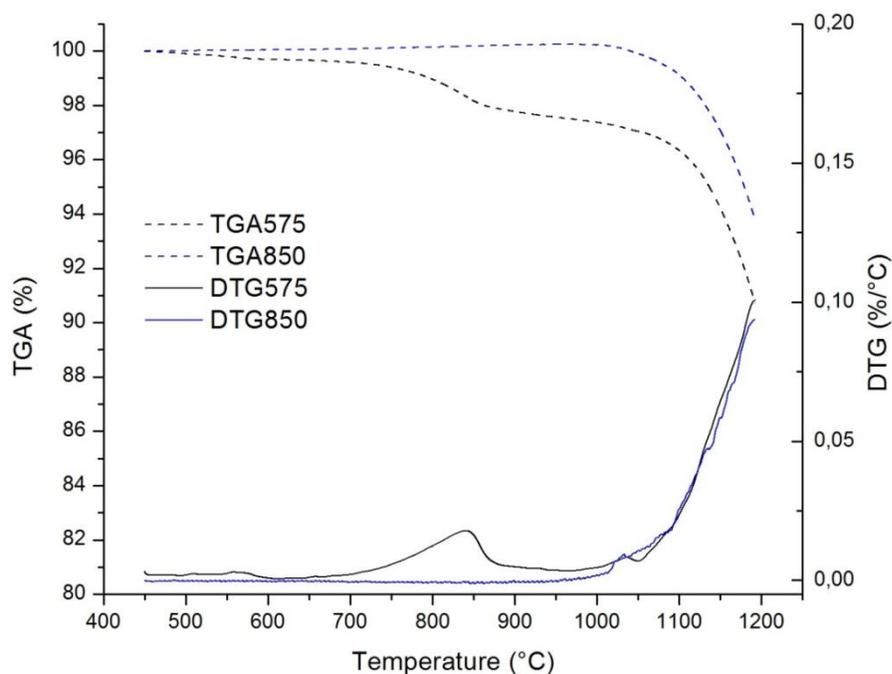


Figura 4.19 – Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pontas (TS) de cana-de-açúcar em atmosfera inerte N₂.

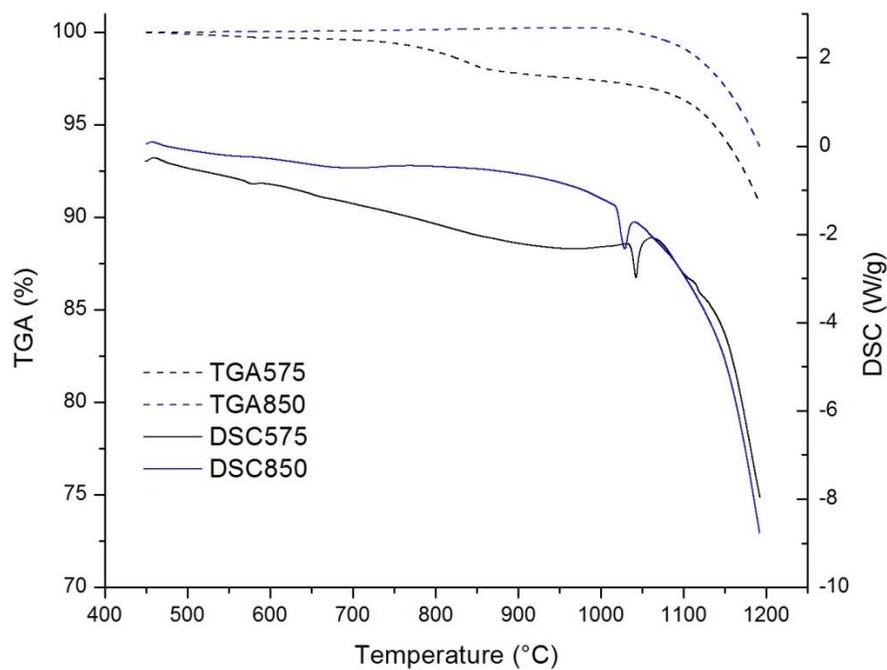


Figura 4.20 – Curva termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) das pontas (TS) da cana-de-açúcar em atmosfera inerte N₂.

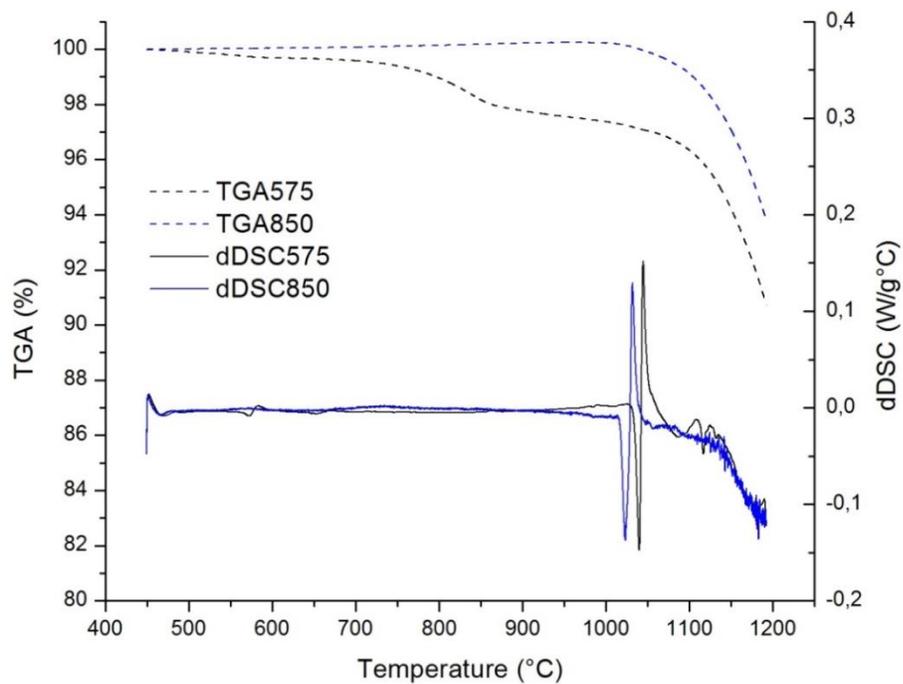


Figura 4.21 – Curva termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada da calorimetria diferencial (dDSC) das pontas (TS) de cana-de-açúcar em atmosfera inerte N₂.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Este trabalho caracterizou como combustível as diferentes partes da palha de cana de açúcar: folhas secas, folhas verdes e pontas colhidas diretamente da planta; e palha integral, recolhida do solo após a colheita mecanizada. Avaliaram-se também as características de fusibilidade e propriedades das cinzas das diferentes partes da palha de cana, produzidas a diferentes temperaturas de preparação: 575°C, 785°C e 985/950/850°C.

A palha de cana-de-açúcar e seus diferentes componentes apresentaram características térmicas similares ao bagaço de cana-de-açúcar, com valores de poder calorífico entre 17,1 a 18,6 MJ/kg. As análises de matéria volátil e carbono fixo tiveram resultados característicos das biomassas gramíneas com valores entre 74,2 a 80,4% e 12,8 – 18,7% (base seca), respectivamente. Não obstante, as porcentagens de cinzas foram maiores quando comparadas com o bagaço de cana. Dos resultados da análise imediata evidenciam uma maior porcentagem de cinzas (13% base seca) na palha integral como possível consequência das impurezas obtidas do solo na biomassa após a colheita mecanizada. Este valor foi maior que as amostras de folhas secas (DL), folhas verdes (GL) e pontas (TS) recolhidas diretamente da planta sem contato com o solo, com teores de cinzas 5,7%, 4,7% e 5,3% respectivamente. Esta alta porcentagem de cinzas na palha integral também encaminhou a uma diminuição em 7,4% do poder calorífico superior com relação ao valor médio obtido dos constituintes individuais da palha (DL, GL, TS) equivalente a 18,46 MJ/kg. Desta forma, destacam-se as técnicas de colheita da palha de cana-de-açúcar como uma variável fundamental na determinação da qualidade do combustível com relação à quantidade e composição das cinzas.

A análise elementar das diferentes partes da palha apresentou resultados semelhantes ao bagaço e outras gramíneas em relação aos teores de carbono, hidrogênio e oxigênio. Os valores de nitrogênio, cloro e enxofre apresentaram algumas diferenças significativas. No caso das folhas secas apresentaram-se as menores porcentagens de nitrogênio, cloro e enxofre correspondentes a 0,1%, 0,06% e 0,1%, respectivamente. No entanto, a palha integral, folhas verdes e pontas tiveram maiores porcentagens de nitrogênio, cloro e enxofre, com valores entre 0,6 – 0,9%, 0,27 – 0,55% e 0,2 – 0,3%, respectivamente, quando comparadas com as folhas secas.

Das análises térmicas simultâneas executadas nas biomassas obtiveram-se comportamentos

característicos da degradação simultânea dos diferentes constituintes orgânicos: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. Durante a pirólise das amostras observaram-se dois picos consecutivos de perda de massa entre 220°C-390°C nas curvas de termogravimetria diferencial como resultado da degradação da hemicelulose e da celulose. Neste sentido, as folhas secas tiveram uma maior intensidade dos picos quando comparadas com as outras amostras, devido a maiores concentrações de hemicelulose e celulose equivalentes a 24,7% e 37,2, respectivamente. As análises de composição orgânica apresentaram maiores teores de extrativos nas folhas verdes e pontas equivalentes a 17,1% e 13,8% quando comparados com a palha integral e folhas secas com valores equivalentes 10,7% e 7,6%. Foi identificada uma maior porcentagem de lignina na palha integral equivalente a 30,6% quando comparada com a porcentagem média dos componentes da palha correspondente a 23,7%.

Da combustão da biomassa foram observados dois picos exotérmicos consecutivos nas curvas de calorimetria diferencial. O primeiro pico equivalente à combustão de voláteis aconteceu entre 290°C e 370°C, e teve menor intensidade quando comparado com o segundo pico consecutivo visto entre 370°C e 500°C, atribuído à combustão do carbono fixo.

Os resultados da preparação de cinzas em mufla permitiu concluir que as amostras de folhas verdes (GL) e pontas (TS), apresentaram um amolecimento e fusão das cinzas quando preparadas numa temperatura de 950°C. Também foram identificadas visualmente diferenças entre as diferentes amostras de cinzas, em função das temperaturas de preparação: 575°C, 785°C e 985/950/850°C.

Dos resultados da análise elementar das cinzas foi encontrado que o cloro (Cl) somente se apresentou nas cinzas preparadas a 575°C de forma que indica que sua volatilização ocorre na faixa de 575°C a 785°C em todas as amostras de palha. Além disso, foram identificadas maiores porcentagens de Al_2O_3 (11,0%), Fe_2O_3 (4,0%) e TiO_2 (0,75%) nas cinzas de palha integral (RS), quando comparadas com as cinzas de folhas secas (DL), folhas verdes (GL) e pontas (TS) e que podem estar associadas com as impurezas obtidas do solo após a colheita mecanizada. Enquanto as cinzas de folhas secas (DL) estas tiveram a maior estabilidade da sua composição com pequenas mudanças relacionadas principalmente com o teor de CaO (ao redor de 2% em peso). As cinzas de folhas secas e palha integral apresentaram uma alta proporção de sílica (SiO_2) com valores médios de 66,3% e 50,2% respectivamente, assim como teores de cloro correspondentes a 0,18% e 0,45% nas cinzas preparadas a 575°C.

Pelo contrário as cinzas das pontas (TS) e folhas verdes (GL) tiveram resultados claramente diferentes das amostras de palha integral (DR) e folhas secas (DL). Em primeiro lugar, existiu uma baixa porcentagem de sílica nas amostras com valores médios de 36,4% e 26,4%, para as folhas verdes e pontas respectivamente. As altas concentrações de cloro (Cl) e enxofre (representado como SO₃) identificadas nas amostras de junto com um alto teor de óxidos alcali, particularmente óxido de potássio (K₂O), são fatores determinantes na diminuição das temperaturas características de fusão segundo resultados na literatura.

A palha integral (RS) mostrou resultados favoráveis nas análises térmicas simultâneas, já que não se evidenciou fusão de cinzas até 1200°C. Nas cinzas preparadas a 575°C e 785°C, obteve-se uma volatilização das espécies inorgânicas equivalentes a 2,4% e 1,5% (em massa, base seca), provavelmente pela degradação de silicatos em sulfatos alcali na presença de cloreto de potássio KCl.

As folhas secas (DL) tiveram duas regiões de evaporação de espécies durante as análises térmicas simultâneas sem evidência de fusão de cinzas até 1200°C. Estas ocorreram entre 500°C a 685°C e entre 950°C e 1170°C, com maior intensidade nas cinzas preparadas a menor temperatura e equivalente a 5,56% em massa (base seca). A primeira etapa de perda de massa pode estar relacionada à degradação de CaCO₃ ou pela volatilização de compostos relacionados com Na₂O e Cl. A segunda etapa de evaporação possivelmente é consequência da degradação do KCl ou da reação entre SiO₂ e K₂CO₃.

As folhas verdes (GL) apresentaram nos resultados das análises térmicas simultâneas três estágios de volatilização com evidência de fusão das cinzas numa temperatura de 985°C. A volatilização das espécies inorgânicas das cinzas produzidas a 575°C foi de 8,8% em massa (base seca).

As pontas (TS) tiveram a maior volatilização de espécies inorgânicas nas análises térmicas simultâneas, equivalente a 9,1% em massa (base seca) nas cinzas preparadas a 575°C com evidência de fusão a 995°C. A volatilização das espécies ocorreu com maior intensidade logo depois do ponto da fusão a 995°C. As altas concentrações de SO₃ nas cinzas preparadas, assim como, o alto teor de óxidos alcali e cloro poderia ter fomentado a formação de sulfatos alcali de baixa temperatura de fusão.

Os indicadores de incrustações baseados na composição elementar das cinzas permitiram identificar às folhas secas como a biomassa com menores problemas relacionados com

incrustações, coincidindo claramente com os resultados experimentais. Enquanto à palha integral, os indicadores não apresentaram uma coerência junto com os resultados experimentais. Por último, as folhas verdes e pontas tiveram indicadores de incrustações médios. Não obstante, estes valores não são representativos dos fenômenos que acontecem no equipamento industrial, senão que oferecem uma informação qualitativa das possíveis tendências de uma biomassa.

5.1 Sugestões para próximos trabalhos

A partir dos resultados desta pesquisa e conhecendo os possíveis resultados da combustão da palha de cana-de-açúcar e seus componentes individuais, sugerem-se para trabalhos futuros as seguintes sugestões:

Continuar esta pesquisa numa bancada de laboratório piloto que permita identificar e quantificar os efeitos das incrustações em função de diferentes parâmetros de projeto e das condições operacionais numa caldeira de leito fixo.

Determinar o grau de fusão de cinzas de diferentes misturas de palha de cana-de-açúcar em função de diferentes métodos de colheita.

Quantificar ou avaliar os níveis de incrustações em caldeiras industriais de geração de vapor que aproveitem uma porcentagem da palha, por meio da utilização de sondas em diferentes pontos estratégicos, como uma alternativa para fortalecer a participação científica na resolução dos problemas industriais.

A utilização de cadinhos de platina nas análises térmicas simultâneas, e a dissolução dos depósitos nos cadinhos por meio de ácido fluorídrico como método de limpeza.

Conformar uma linha de pesquisa orientada ao estudo da matéria inorgânica da biomassa e seus fenômenos de transformação durante processos termoquímicos de conversão, apontando à continuação desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E872 - 82 (Reapproved 2006)**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1757 - 01 (Reapproved 2007)**: Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1102 - 84 (Reapproved 2007)**: Standard Test Method for Ash in Wood. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1756 - 08**: Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1857/1857M-04 (Reapproved 2010)**: Standard test method for fusibility of coal and coke ash. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E473 - 11a.**: Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E871 - 82 (Reapproved 2013)**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohoken, PA, United States of America: ASTM International, 2013.

ARVELAKIS, S., GEHRMANN, H., BECKMAN, M., & KOUKIOS, E. Studying the ash behaviour of agricultural residues using thermal analysis. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v.72, pp.1019-1030, 2003.

ARVELAKIS, S., JENSEN, P. A., & DAM-JOHANSEN, K. Simultaneous Thermal Analysis (STA) on Ash from High-Alkali Biomass. **Energy & Fuels**, v.18, pp.1066-1076, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: Determinação do poder calorífico, 1984.

BARRETT, R. E., MURIN, J., DIMMER, J. P., & MEHTA, A. K. Slagging and fouling due to impurities in combustion gases. **Conference Slagging and Fouling due to Impurities in Combustion Gases**. New York: Engineering Foundation Conferences, Copper Mountain, Colo, 1989.

BIZZO, W. A., LENÇO, P. C., CARVALHO, D. J., & VEIGA, J. P. 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, pp.589-603, 2014.

BNDES e CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar. Energia para o desenvolvimento sustentável**, 1ra ed., Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BRADY, N., & WEIL, R. **The Nature and Properties of Soils**. Prentice Hall, 2006, p.95.

BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling and high temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.22, pp.29-120, 1996.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar. Safra 2012/2013 Quarto Levantamento**. Brasília: CONAB, 2013.

CIB - CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA. (2009). *Guia da cana-de-açúcar. Avanço científico beneficia o País*. CIB.

CORTEZ, L., LORA, E., & GÓMEZ, E. **Biomassa para energia**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.30, pp.219-230, 2004.

EARNEST, C. M. **Compositional Analysis by Thermogravimetry**. Baltimore: American Society for Testing and Materials, 1988.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energética Nacional 2013 - Ano base 2012: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2013.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2013: Ano base 2012**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2013.

FAOSTAT - FOOD & AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. (Agosto de 2013). **Sugarcane Production**. Acesso em 19 de Agosto de 2013, disponível em <http://faostat3.fao.org/home/>

GALLAGHER, P., & BROWN, M. E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Principles and Practice** Vol. I. M. Brown, Ed., Amsterdam, 1998.

GERHARDT, T., REBMANN, M., SPLIETHOFF, H., & HEIN, K. Investigations of co-combustion of sewage sludge in PF-Boilers. **VGB Kraftwerkstechnik**, v.76, pp.403-413, 1996.

GUPTA, R., WALL, T., & BAXTER, L. **Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion**. New York: Kluwer Academic, 2002.

HANSEN, L., FRANDSEN, F., DAM-JOHANSEN, K., & SORENSEN, H. Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion. **Thermochimica Acta**, v.326, pp.105-117, 1999.

HASSUANI, S., LEAL, M., & MACEDO, I. **Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash**. PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Piracicaba: PNUD-CTC, 2005.

INDIRA GANDHI NATIONAL OPEN UNIVERSITY. (2012). Thermogravimetric Analysis. In: Electroanalytical and other methods.

JENKINS, B., BAXTER, L., MILES, T., & MILES, T. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v.54, pp.17-46, 1998.

KITAYAMA, O. **Situação da co-geração; As possibilidades de co-geração com biomassa de cana; Legislação Nacional**. Rio de Janeiro: BNDES, 2003.

KRACEK, F., BOWEN, N., & MOREY, G. The system potassium metasilicate-silica. **Journal of Physical Chemistry**, v.33, pp.1857-1879, 1929.

LEROY, V., CANCELLIERI, D., & LEONI, E. Thermal degradation of ligno-cellulosic fuels: DSC and TGA studies. **Thermochímica Acta**, v.451, pp.131-138, 2006.

LEVIN, E., ROBBINS, C., & MCMURDIE, H. **Phase Diagrams for Ceramist**. Columbus: The American Ceramic Society, 1979.

MACKENZIE, R. Nomenclature in Thermal Analysis - Part IV. **Thermochimica Acta**, v.28, pp.1-6, 1979).

MACKENZIE, R. C., KEATTCH, C. J., DANIELS, T., DOLLIMORE, D., FORRESTER, J., REDFERN, J., et al. Nomenclature in Thermal Analysis - Part III. **Thermochimica Acta**, v.12, pp.105-107, 1975.

MACKENZIE, R., KEATTCH, C., DOLLIMORE, D., FORRESTER, A., HODGSON, A., & REDFERN, J. Nomenclature in Thermal Analysis - Part II. **Thermochimica Acta**, v.5, pp.71-75, 1972.

MANYÀ, J. J., & ARAUZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v.139, pp.549-561, 2008.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, pp.37-46, 2002.

MILES, T. R., MILES, T. R., BAXTER, L. L., BRYERS, R. W., JENKINS, B. M., & ODEN, L. L. Boiler deposits from firing biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.10, pp.125-138, 1996.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Matriz Energética Nacional 2030**. Brasília: Ministério de Minas e Energia / Empresa de Pesquisa Energética, 2007.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira - Exercício de**

2012. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2013.

MORAIS DE CARVALHO, Danila. **Caracterização físico-química e polpação etanol/soda do bagaço e da palha de cana-de-açúcar**. 2012. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

MYLCHREEST, D., & BUTLER, J. Design and operating considerations for biomass fired CFBs. **CIBO Fluid Bed, II**, 1991.

NIU, Y., TAN, H., WANG, X., LIU, X., LIU, H., LIU, Y., et al. Study on fusion characteristics of biomass ash. **Bioresource Technology**, v.101, pp.9373-9381, 2010.

OSBORN, G. Review of sulphur and chlorine retention in coal-fired boiler deposits. **Fuel**, v.71, pp.131-142, 1992.

OTS, A., & ŻELKOWSKI, J. Evaluation of coal tendency to slagging and fouling basing on coal data and laboratory investigation. **XXXII Kraftwerkstechnisches Kolloquium**, pp. 47-58, Dresden, 2000.

OUENSAGA, A., & PICARD, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse. **Thermochemica Acta**, v.125, 89-97, 1988.

PHILLIPS ELECTRONICS. (Setembro de 2009). Thermal Analysis. *Technical Note*, 18.

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

RIPOLI, T., MOLINAJR, W., & RIPOLI, M. Energy Potential of Sugar Cane Biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v.57, no.4, pp.667-681, 2000.

SAFI, M., MISHRA, I., & PRASAD, B. Global degradation kinetics of pine needles in air. **Thermochemica Acta**, v.412, pp.155-162, 2004.

SANCHEZ, C. G. **Tecnologia da Gaseificação**. Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SEABRA, J. E. **Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor da cana-de-açúcar e suas implicações.** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas: UNICAMP, 2008.

THE BABCOCK AND WILCOX COMPANY. **Steam/its generation and use**, 41 ed., Barberton: John B. Kitto and Steven C. Stultz, 2005.

TORTOSA MASIÁ, A., BUHRE, B., GUPTA, R., & WALL, T. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, v.88, pp.1071-1081, 2007.

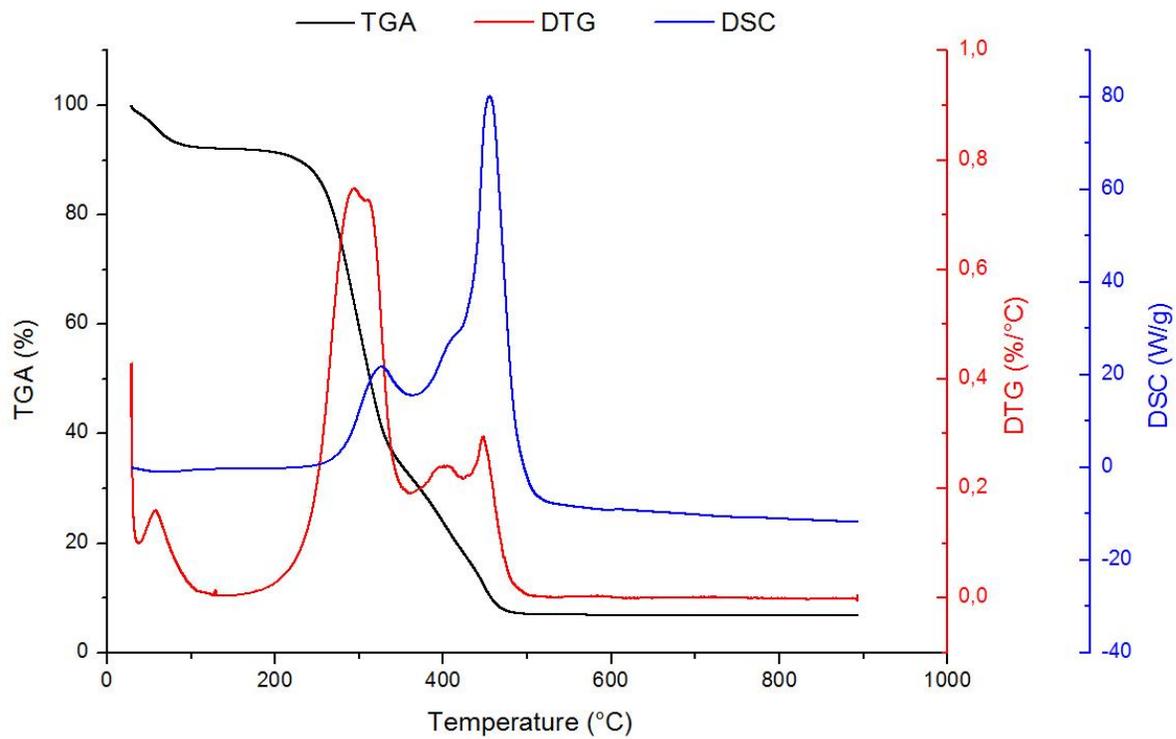
TURN, S., KINOSHITA, C. M., & ISHIMURA, D. M. Removal of inorganic constituents of biomass feedstock by mechanical dewatering and leaching. **Biomass and Bioenergy**, v.12(4), pp.241-252, 1997.

WINEGARTNER, E. Industrial Standard Guideline for Characterizing Fouling and Slagging. **ASME - Coal fouling and slagging parameter book**, H-86, 1974.

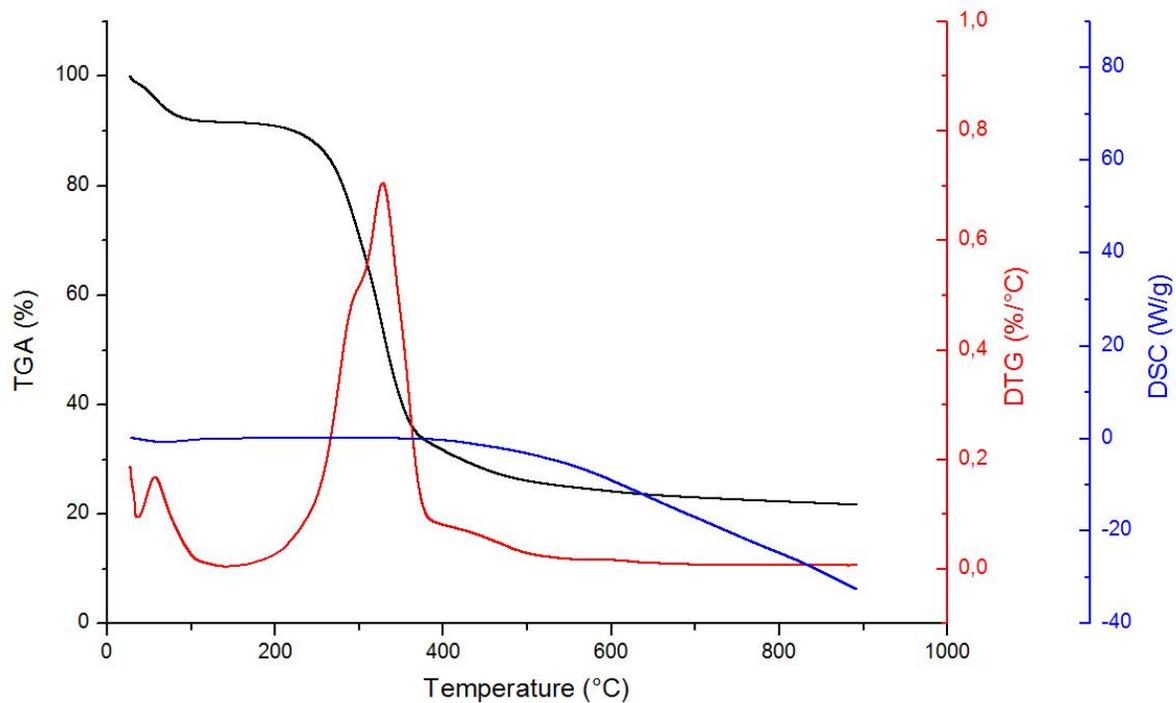
XIANG, F., & Li, J. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass. **Bioresource Technology**, v.104, pp.769-774, 2012.

APÊNCIDE A – Curvas características das análises térmicas simultâneas (STA)

A.1 Este apêndice contém as curvas características das análises térmicas simultâneas das diferentes biomassas avaliadas na pesquisa. As figuras A.1 a A.4 expõem as curvas características do comportamento das biomassas quando degradadas em atmosfera oxidante (ar sintético) e inerte (N_2). Para facilitar a comparação dos resultados entre as biomassas foram realizados múltiplos arranjos das curvas isoladas de TGA, DTG, DSC e dDSC em atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (N_2), como se mostram nas Figs A.5 a A.12.



(a)



(b)

Figura A.1 – Curvas TGA/DTG/DSC características palha integral (RS) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.

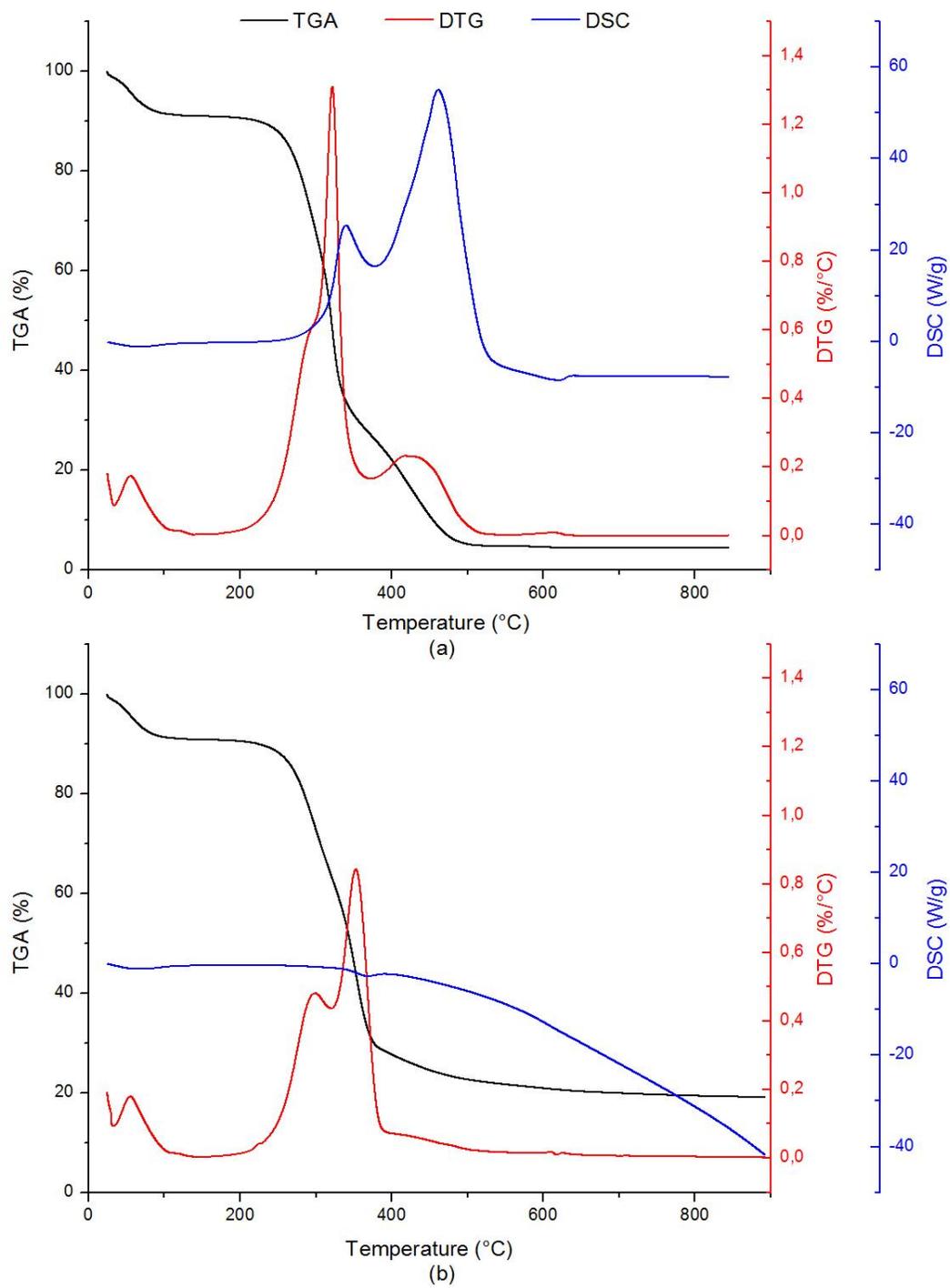
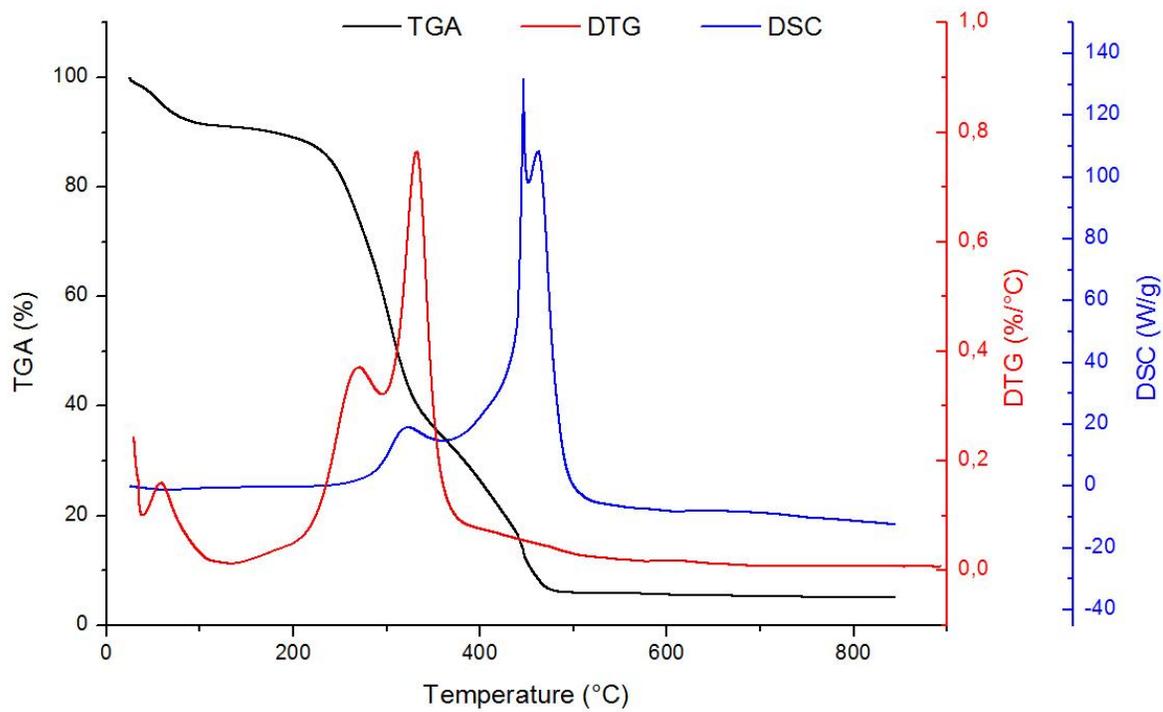
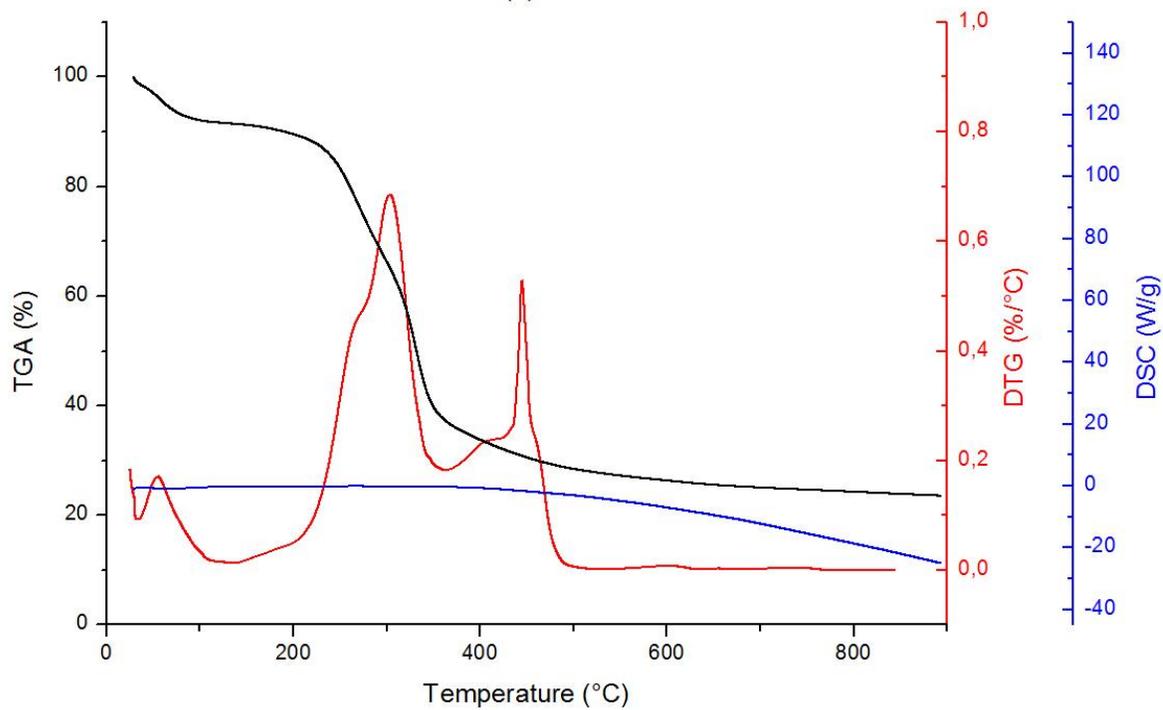


Figura A.2 – Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas secas (DL) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.

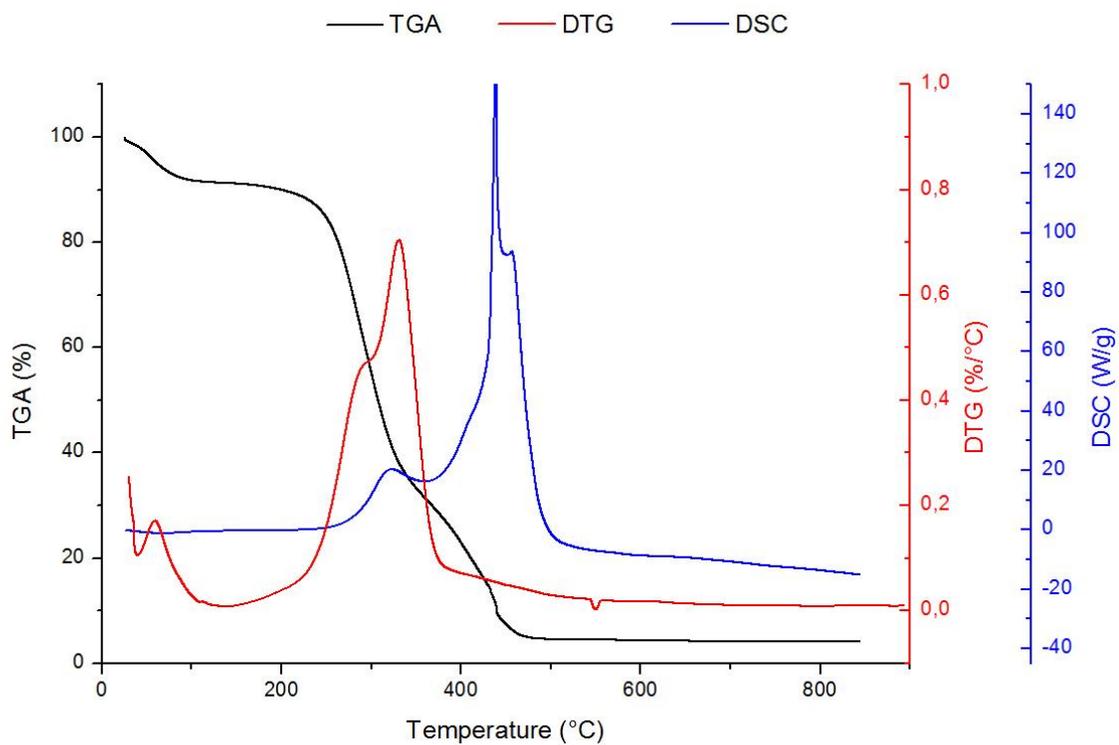


(a)

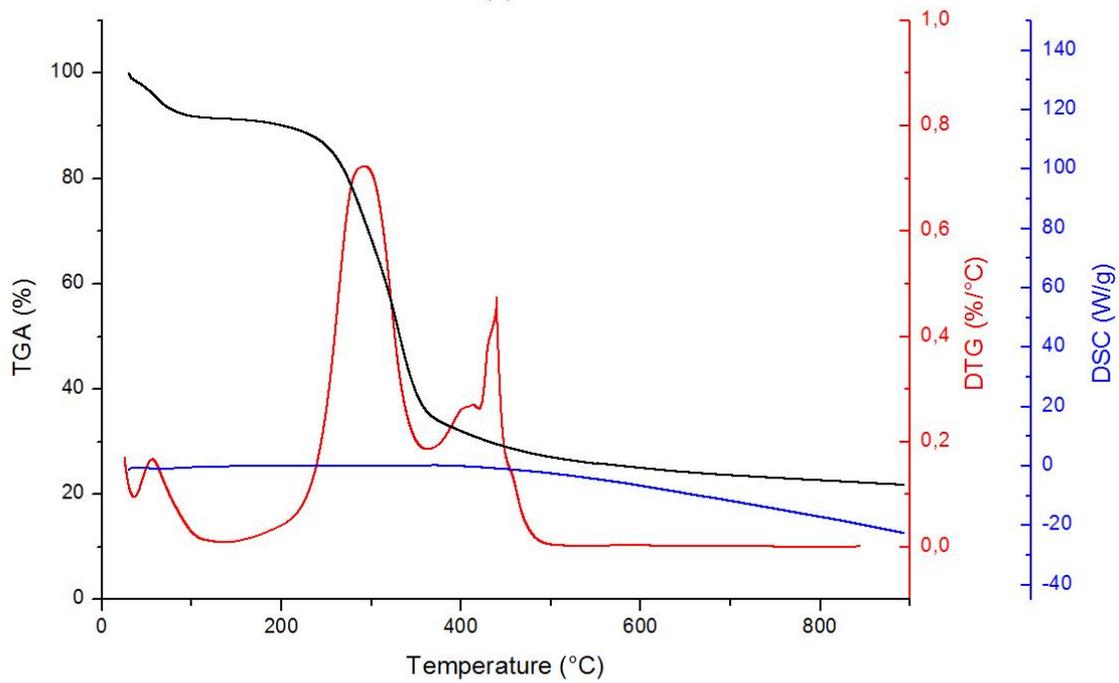


(b)

Figura A.3 – Curvas TGA/DTG/DSC características das folhas verdes (GL) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.



(a)



(b)

Figura A.4 – Curvas TGA/DTG/DSC características das pontas (TS) da cana-de-açúcar durante a (a) combustão e (b) pirólise.

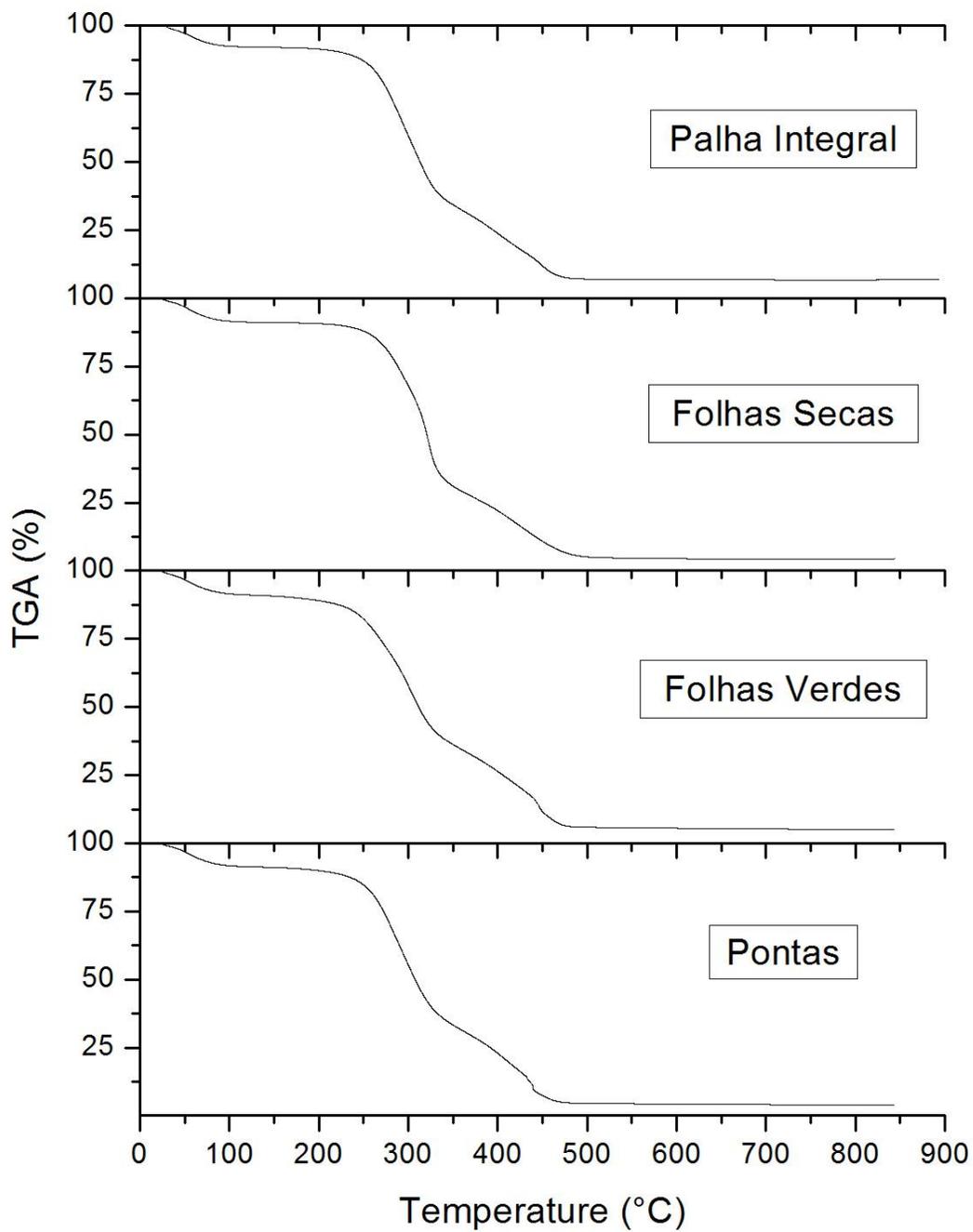


Figura A.5 – Curvas termogravimétricas TGA das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.

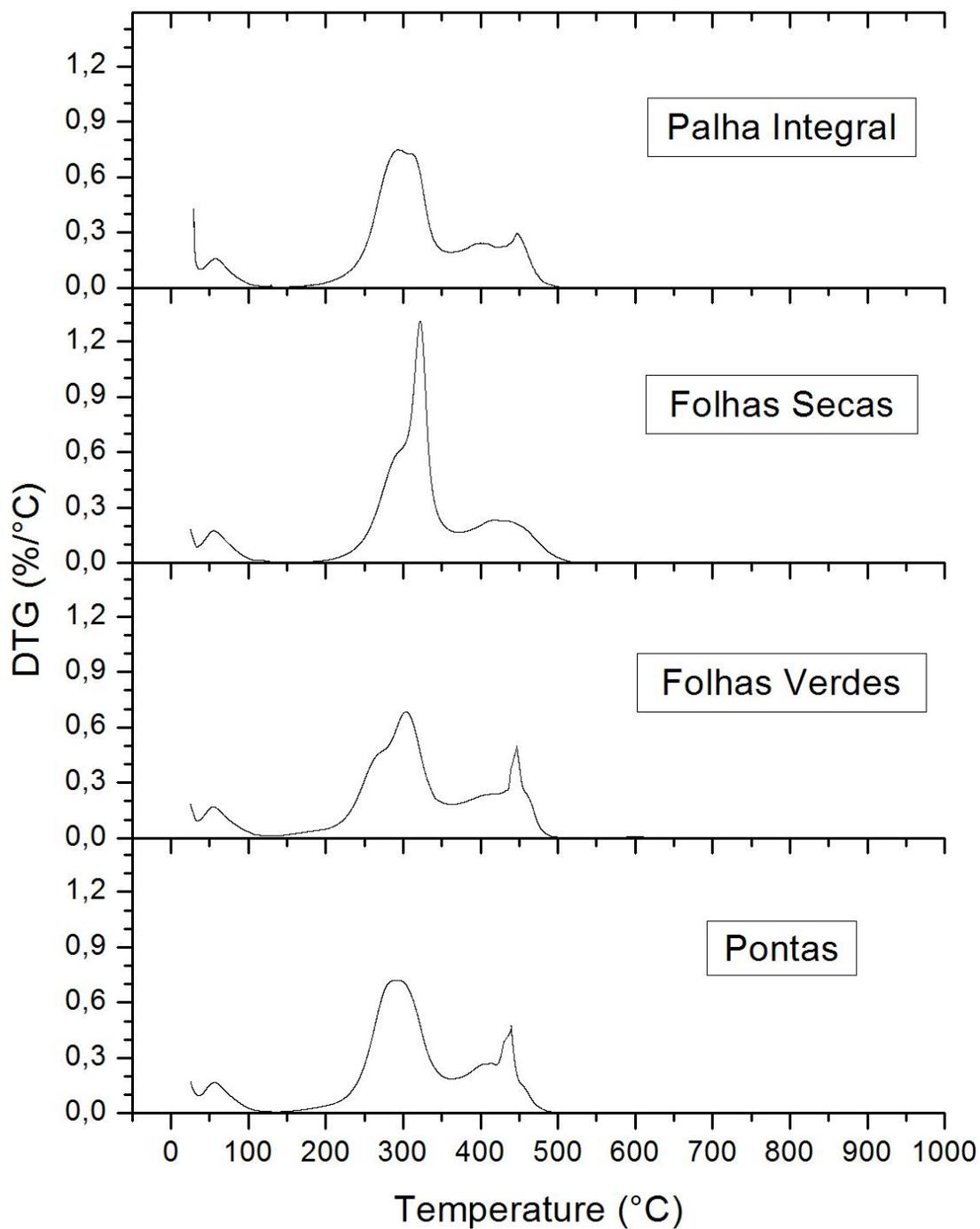


Figura A.6 – Curva termogravimétrica diferencial DTG das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.

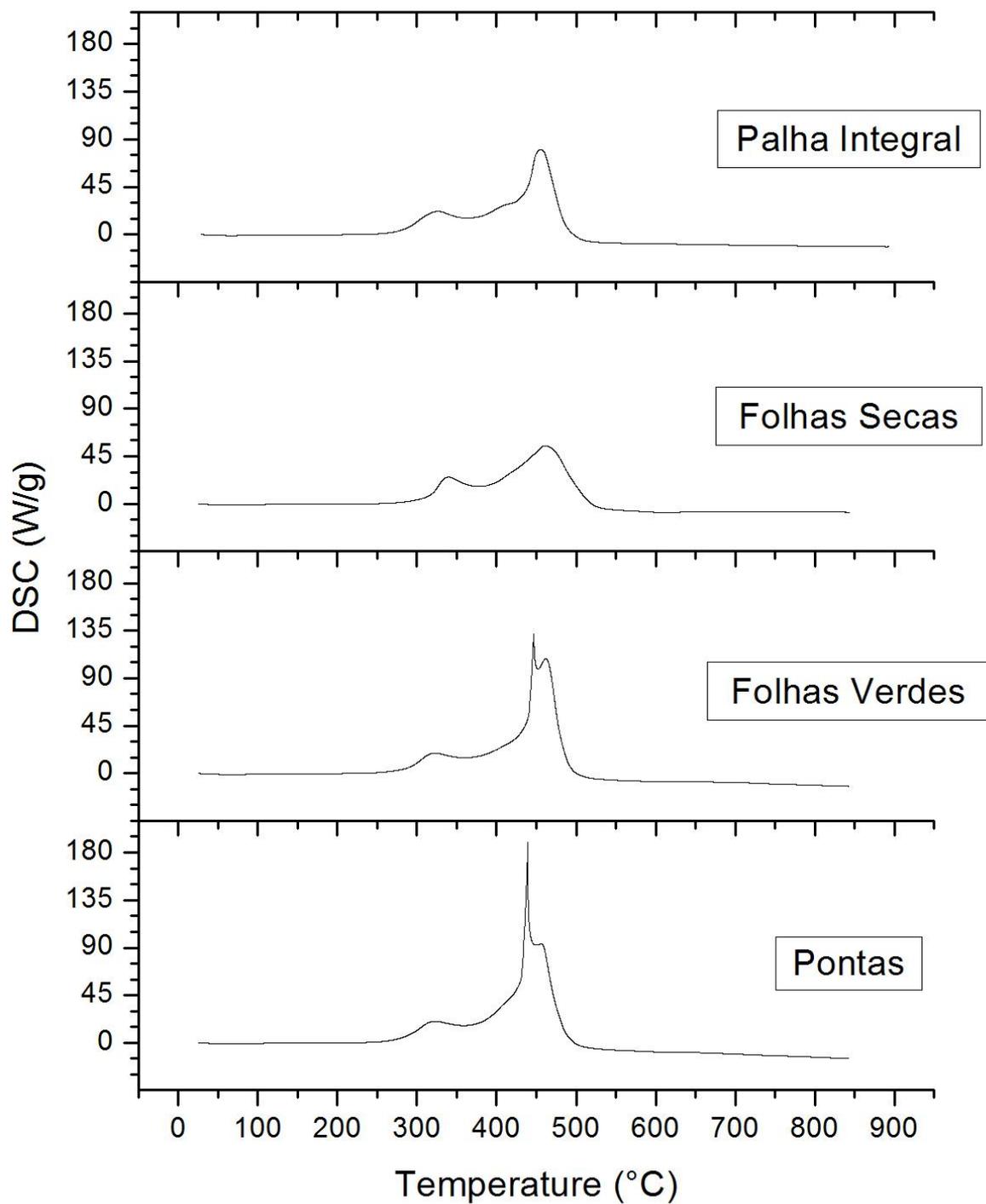


Figura A.7 – Curvas calorimétricas DSC das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.

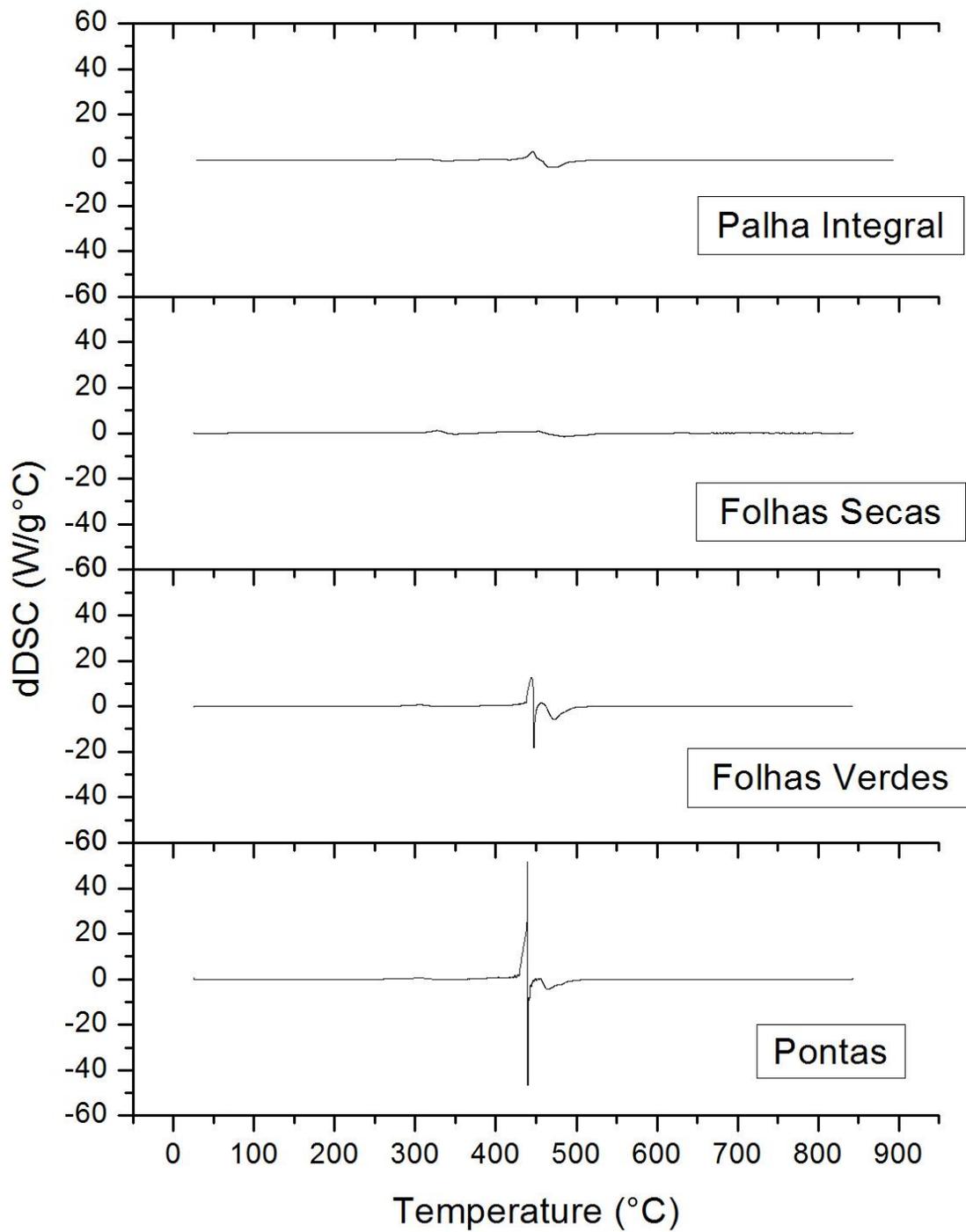


Figura A.8 – Curvas da primeira derivada da calorimetria DSC das diferentes amostras de palha durante a combustão em ar sintético.

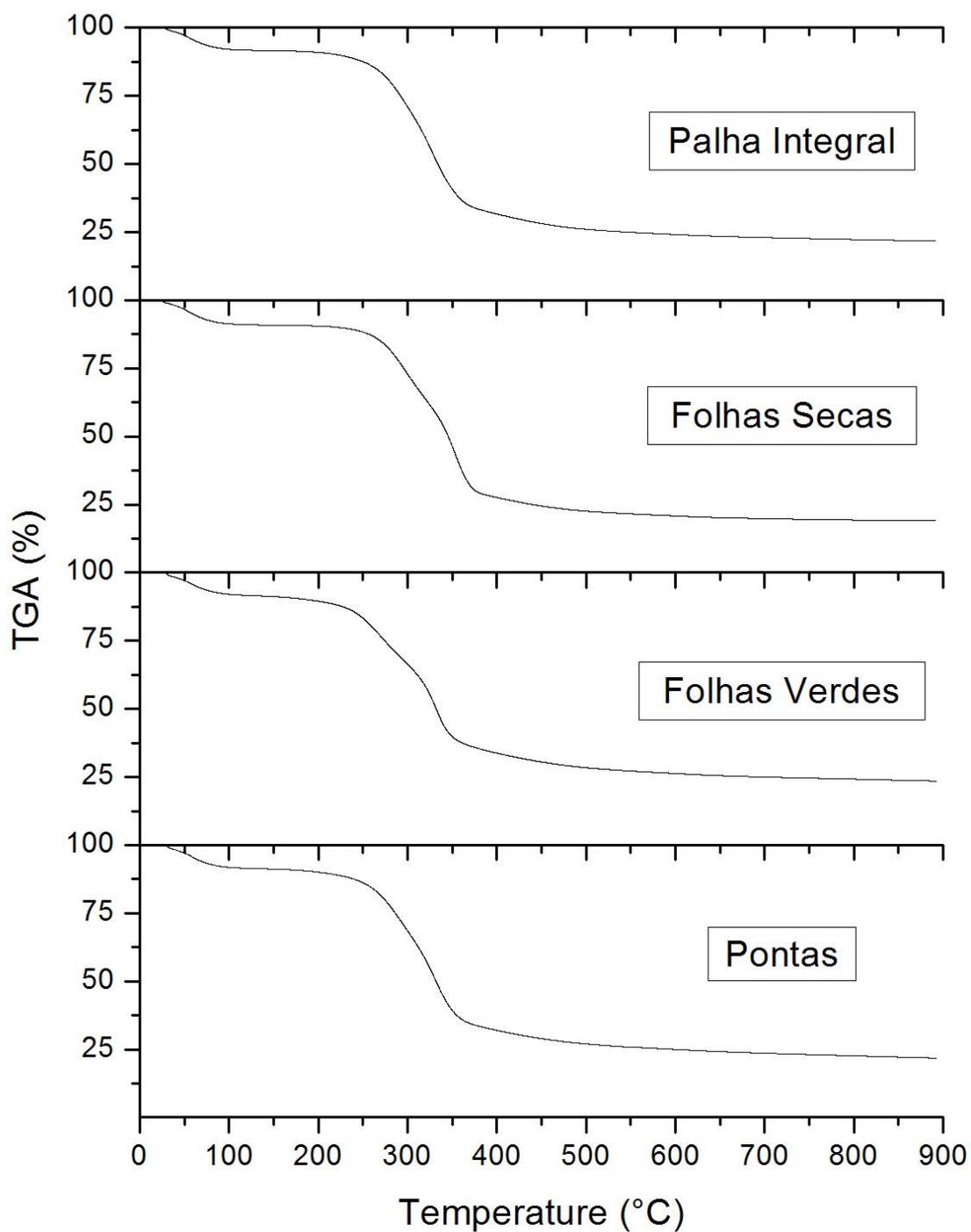


Figura A.9 – Curvas termogravimétricas TGA das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N₂).

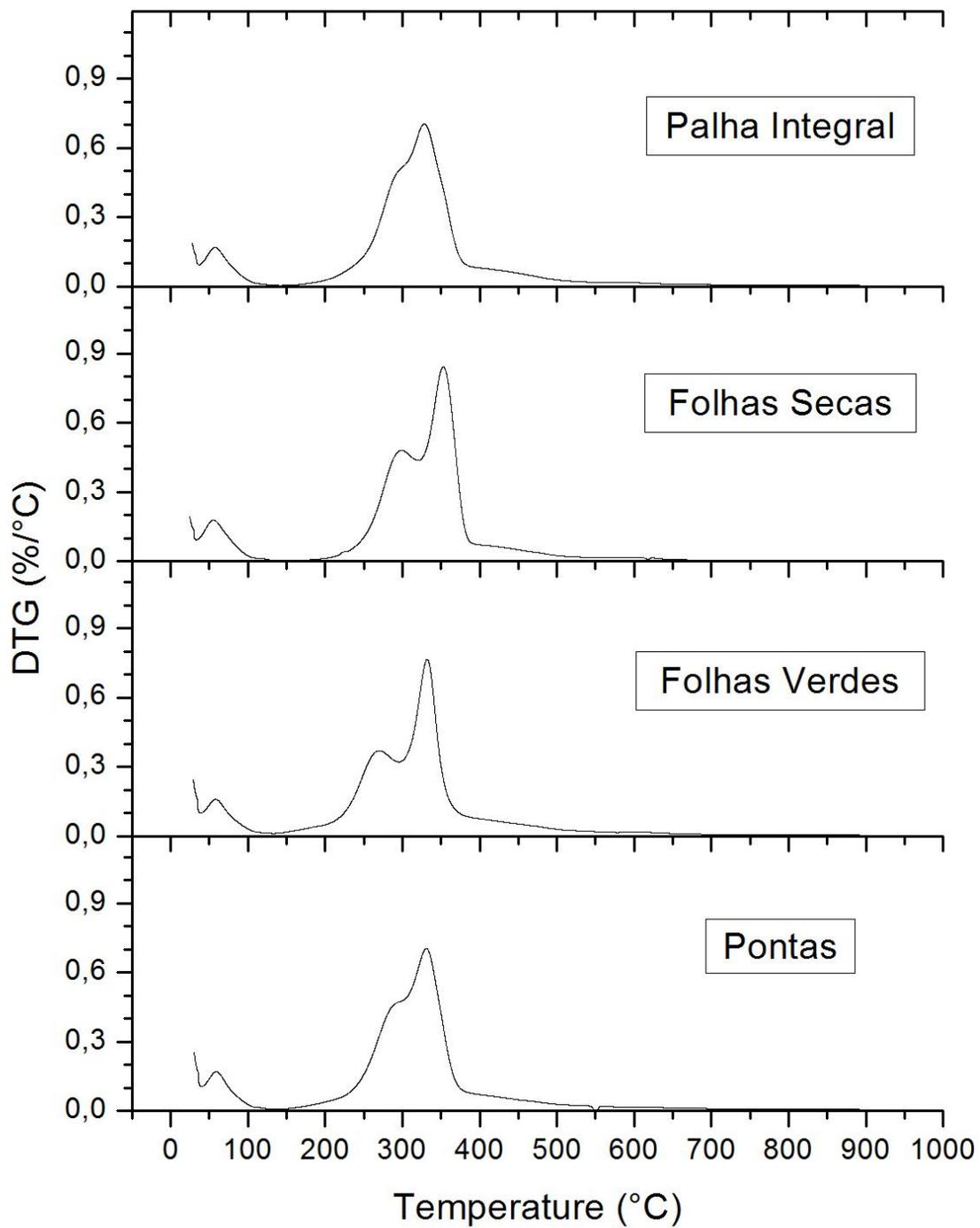


Figura A.10 – Curva termogravimétrica diferencial DTG das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N₂).

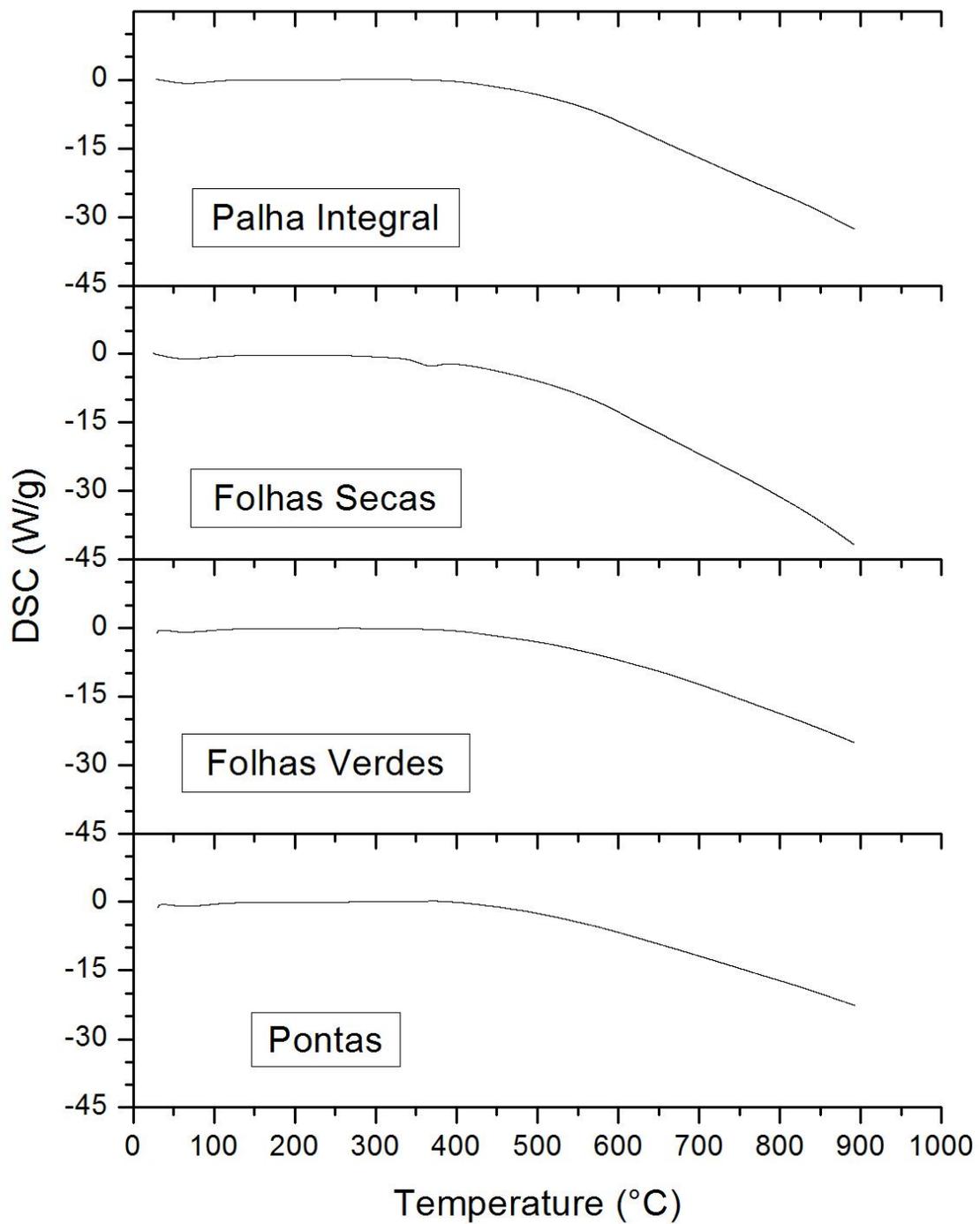


Figura A.11 – Curvas calorimétricas DSC das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N₂).

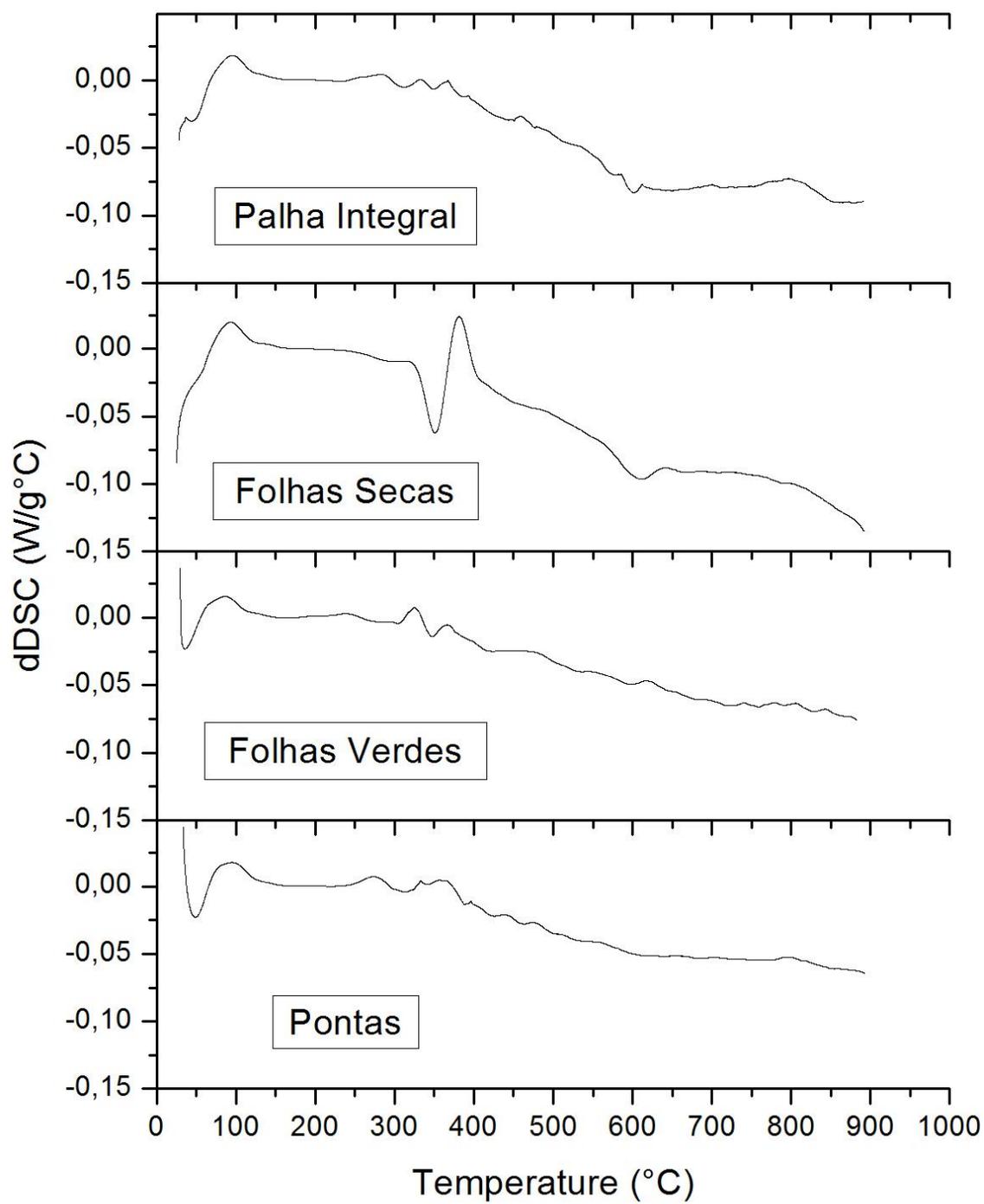


Figura A.12 – Curvas da primeira derivada da calorimetria TGA das diferentes amostras de palha durante a pirólise em nitrogênio (N₂).

A.2 Este apêndice contém as curvas características das análises térmicas simultâneas executadas nas diferentes amostras de cinzas em atmosfera inerte (N_2). As figuras A.13 a A.16 expõem comparativamente os resultados de cada uma das técnicas (TGA, DTG, DSC e dDSC) realizadas das cinzas de palha integral, folhas secas, folhas verdes e pontas preparadas a $575^\circ C$. Pelo contrario, as Figs A.17 a A.20 expõem comparativamente os resultados de cada uma das técnicas (TGA, DTG, DSC e dDSC) realizadas das cinzas de palha integral, folhas secas, folhas verdes e pontas preparadas a $985/950/850^\circ C$.

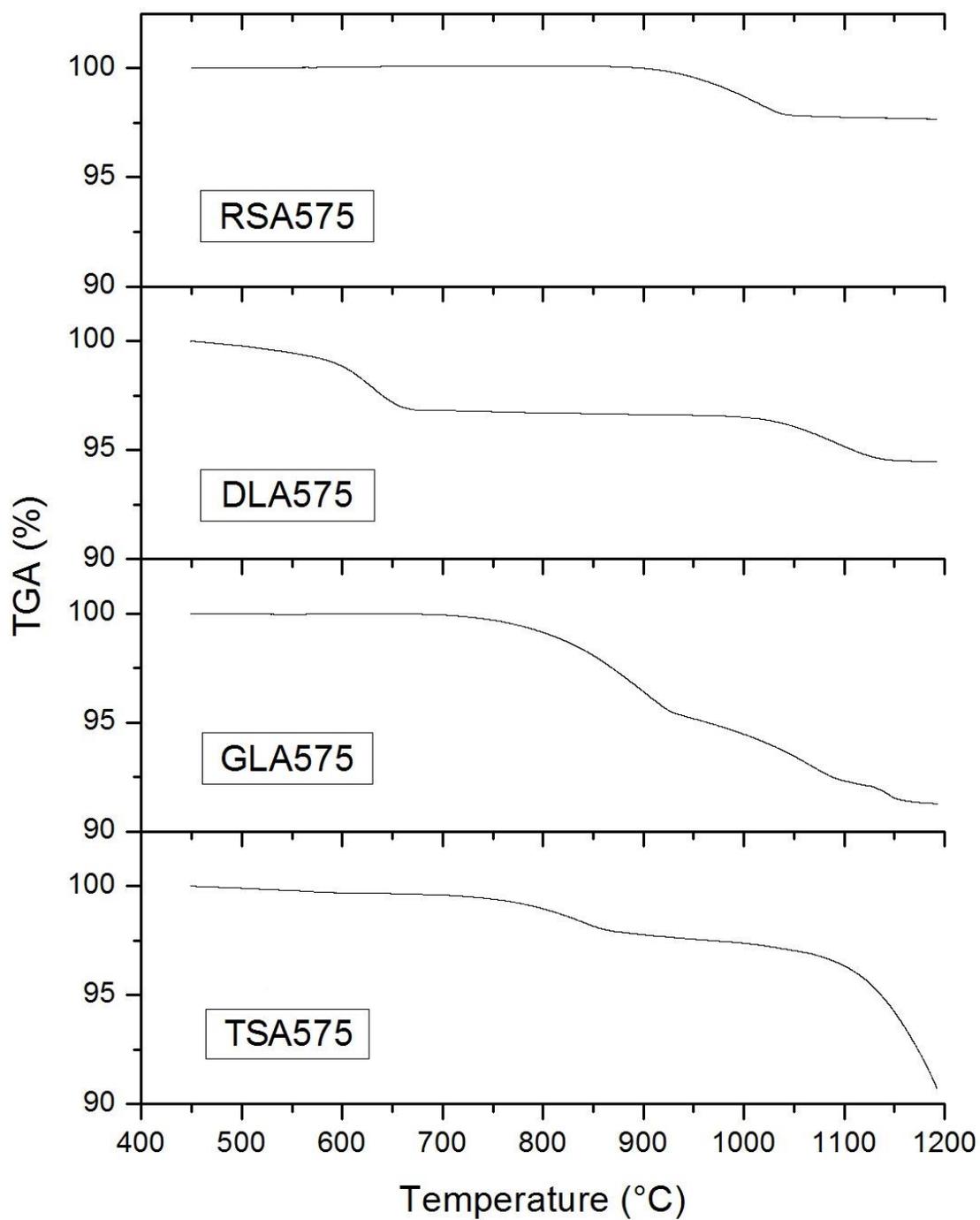


Figura A.13 – Curvas termogravimétricas TGA em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C

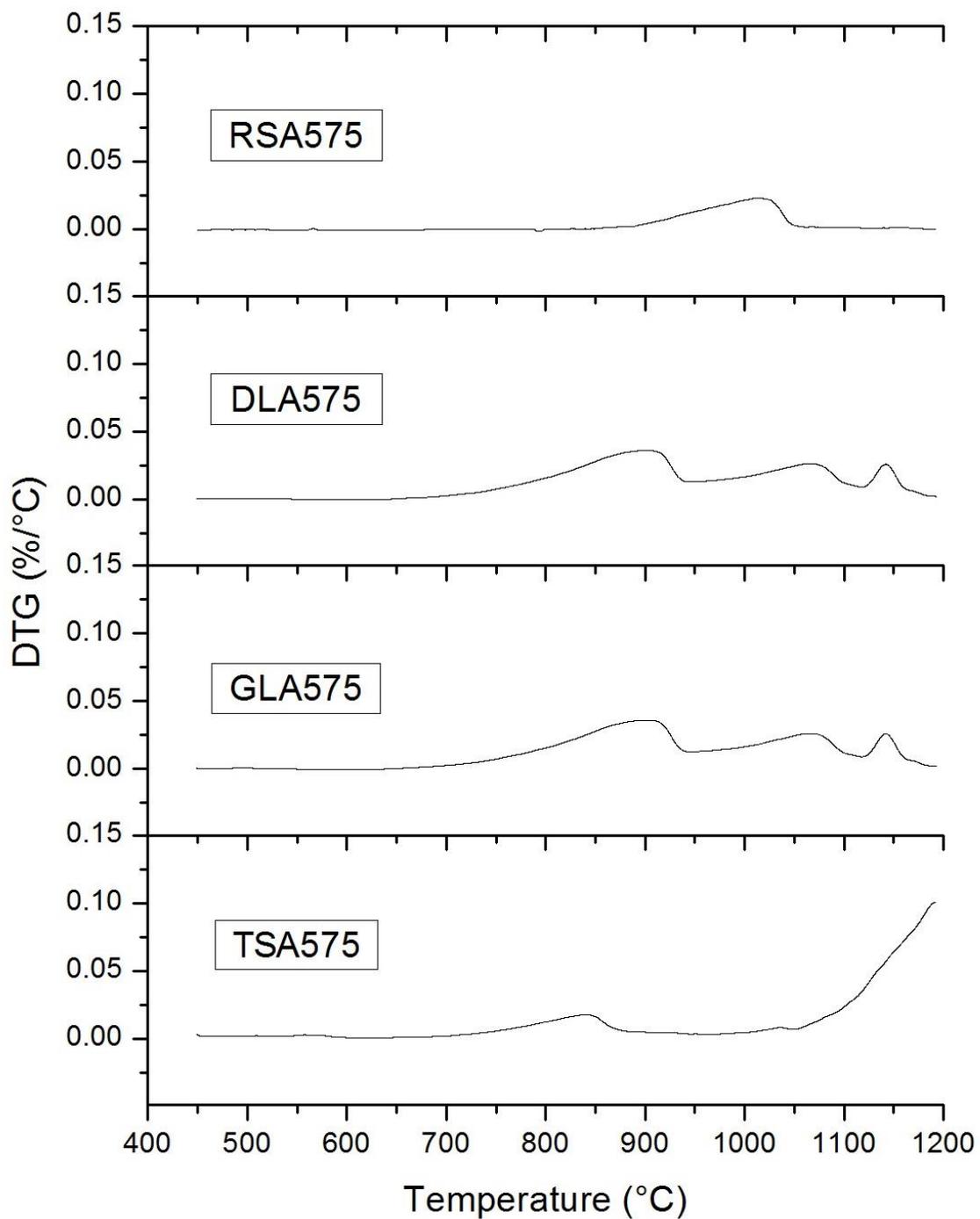


Figura A.14 – Curva termogravimétrica diferencial DTGA em atmosfera inerte (N_2) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C

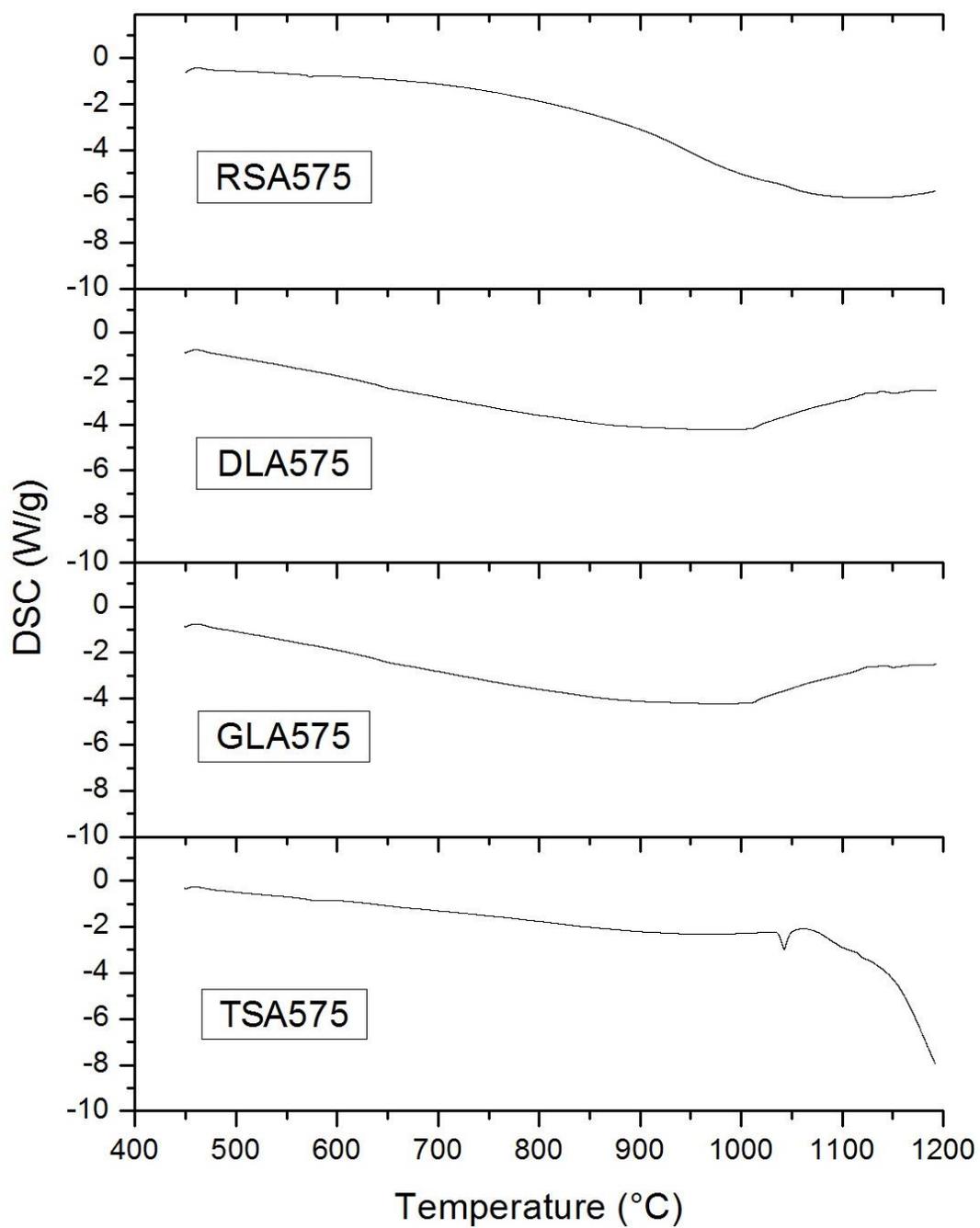


Figura A.15 – Curvas da calorimetria DSC em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C

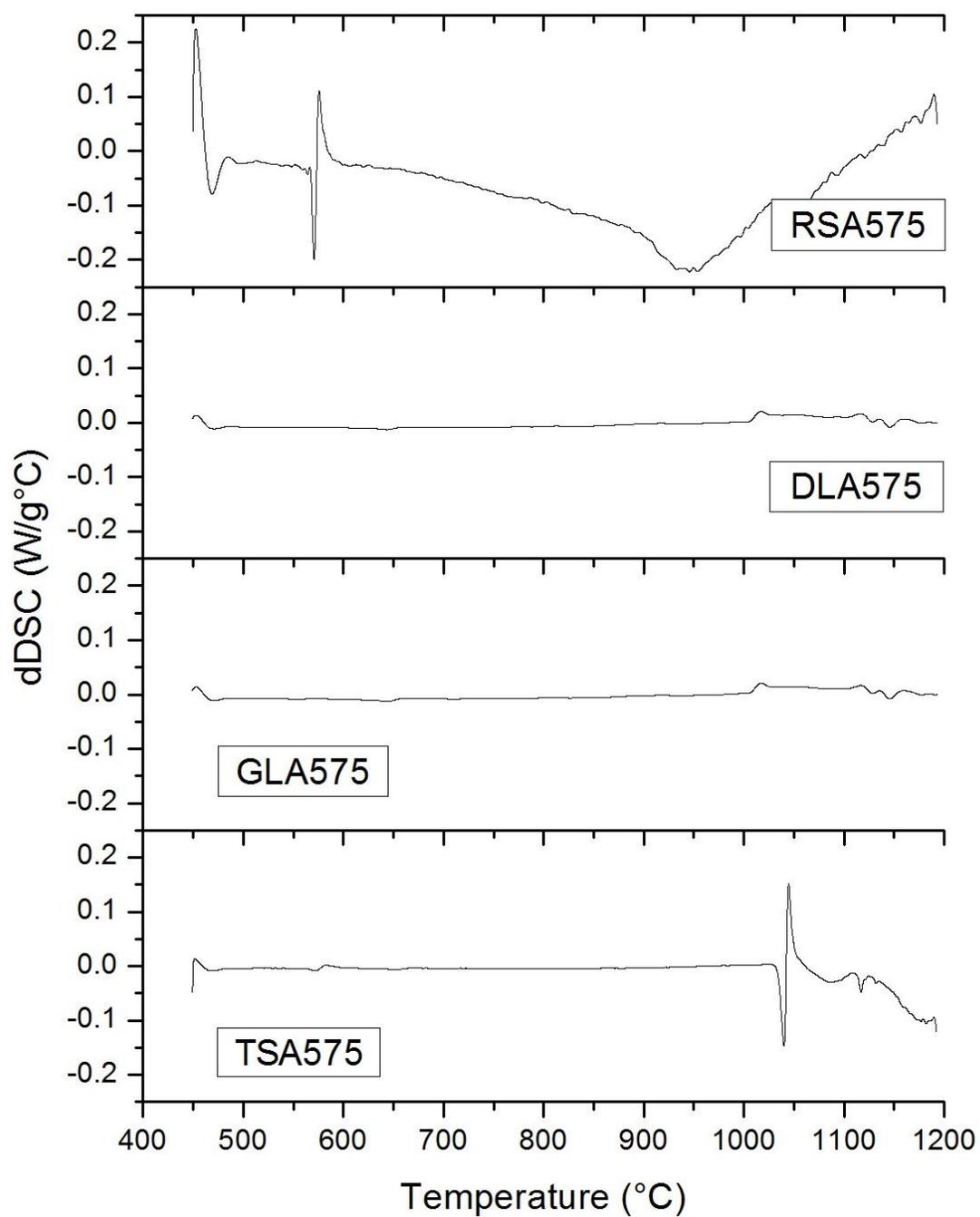


Figura A.16 – Curvas da primeira derivada da calorimetria dDSC em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 575°C

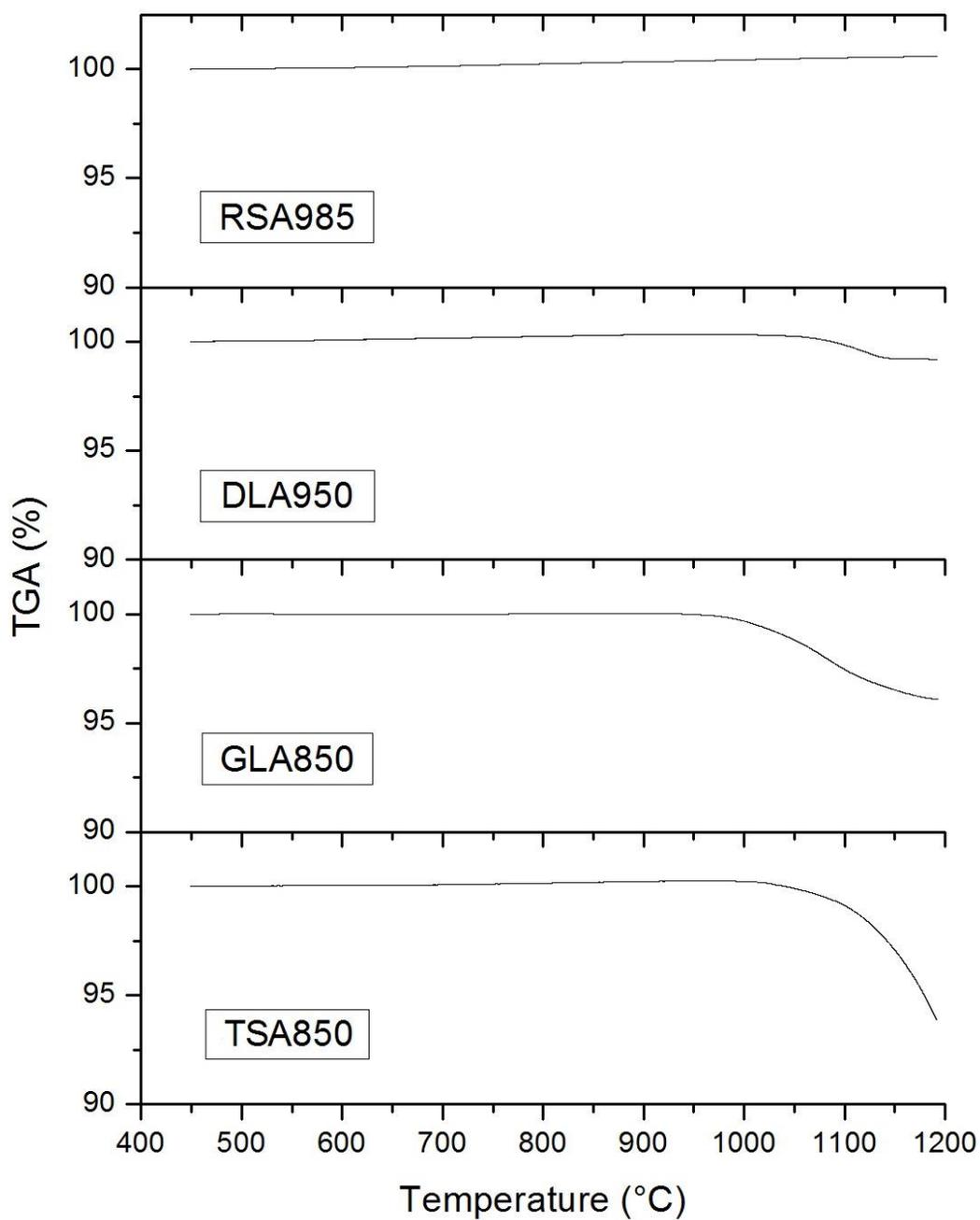


Figura A.17 – Curvas termogravimétricas TGA em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C

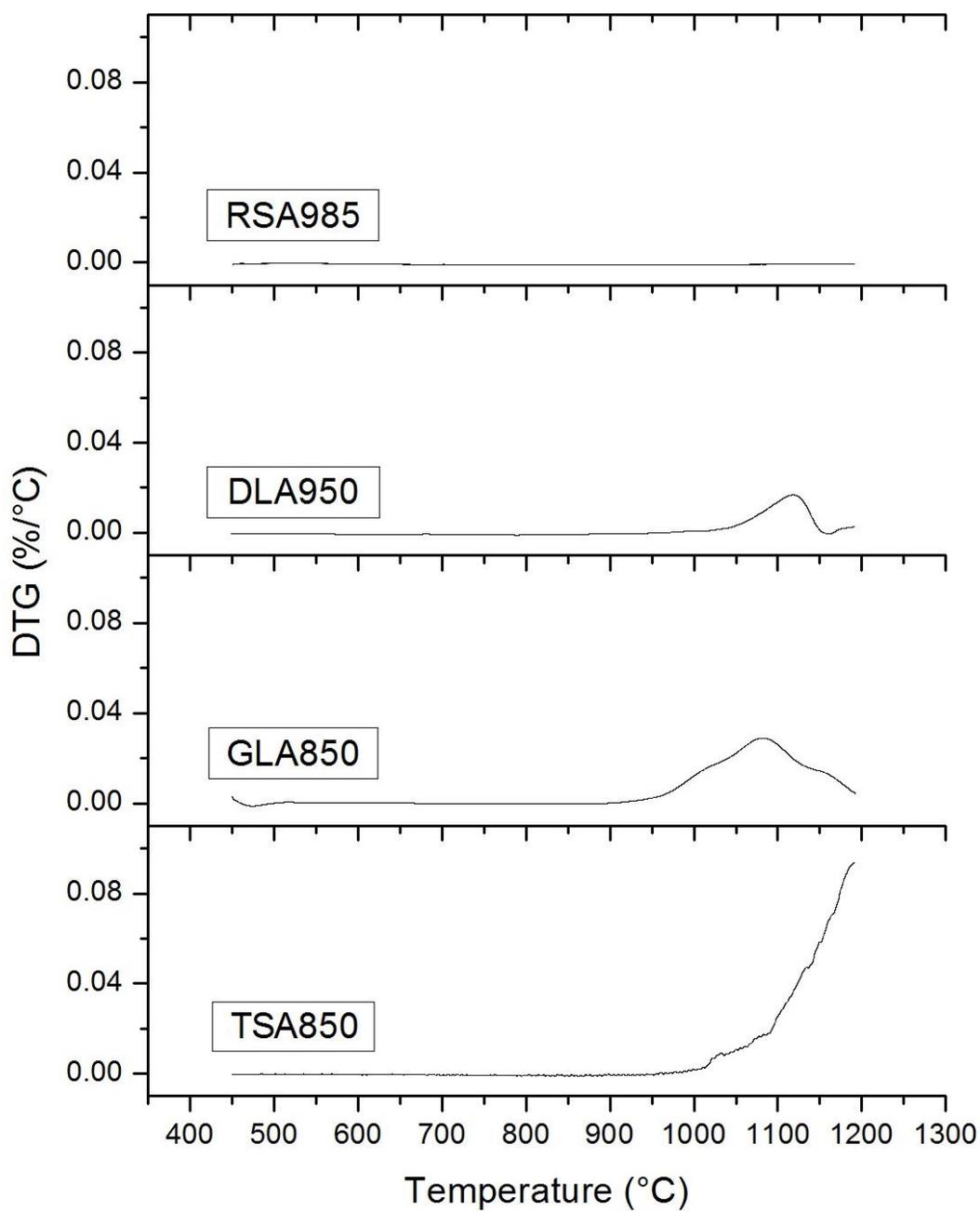


Figura A.18 – Curva termogravimétrica diferencial DTG em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C

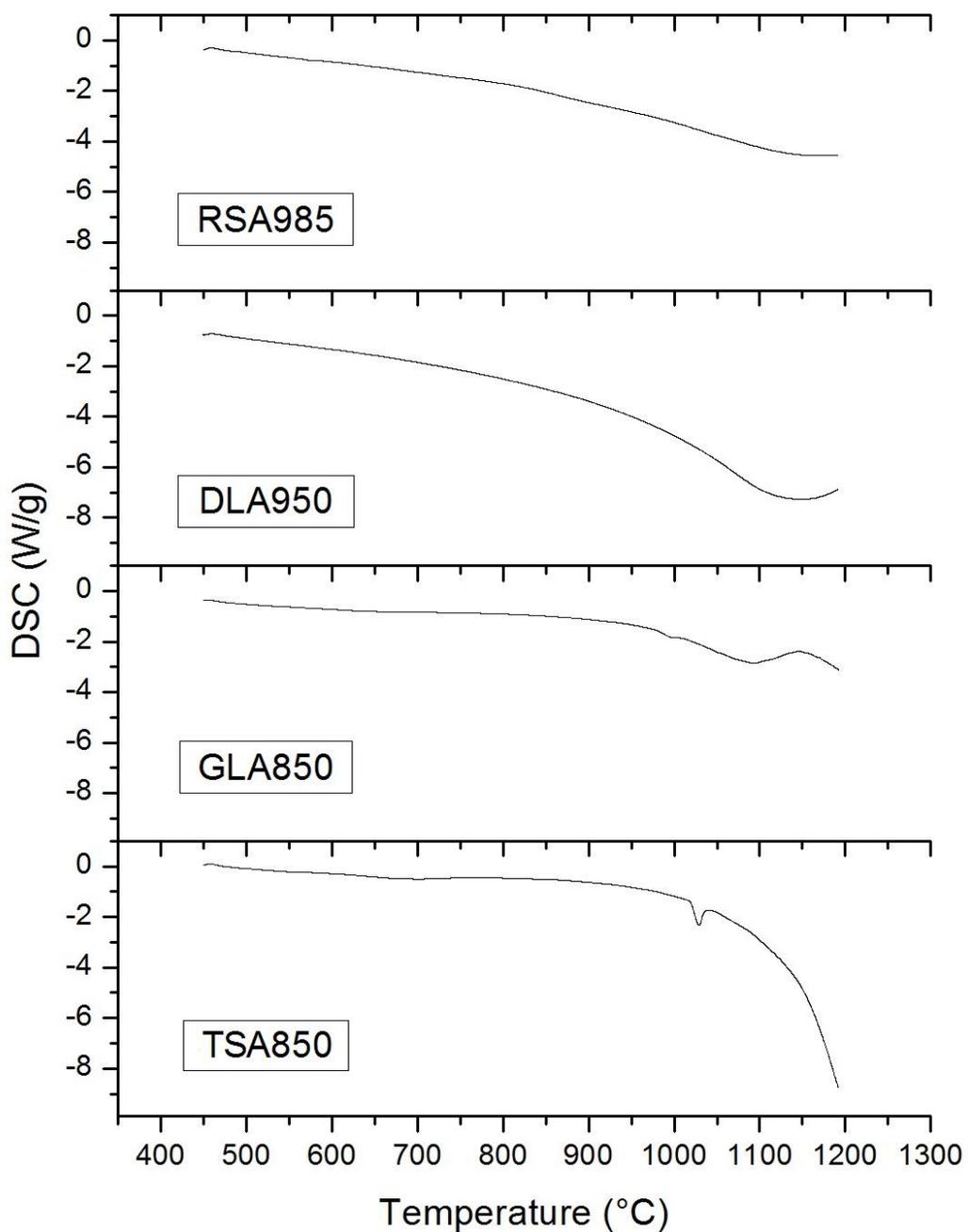


Figura A.19 – Curvas da calorimetria DSC em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C

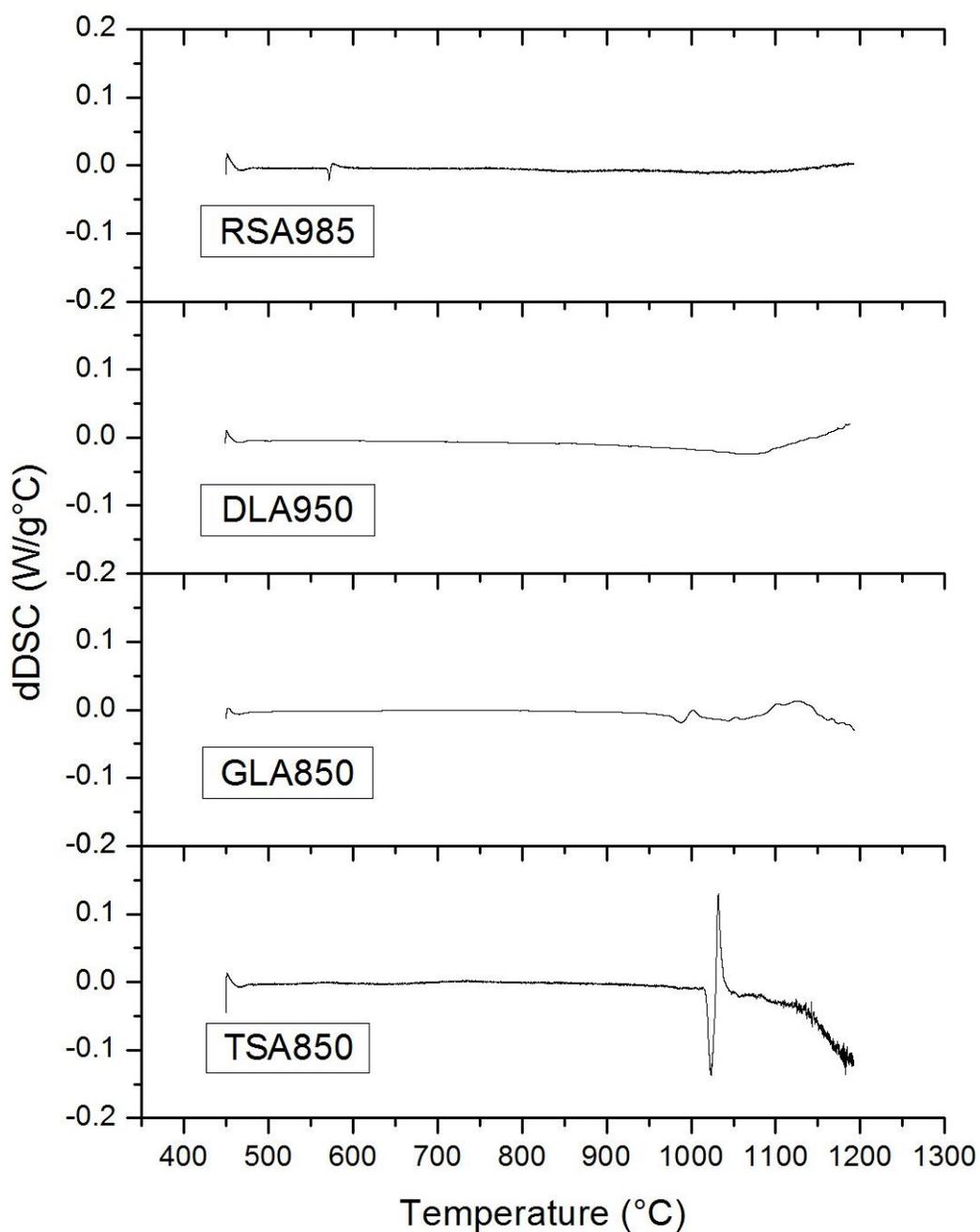


Figura A.20 – Curva da primeira derivada da calorimetria dDTG em atmosfera inerte (N₂) das cinzas de palha integral (RSA), folhas secas (DLA), folhas verdes (GLA) e pontas (TSA) preparadas a 985/950/850°C