



HANDEL ANDRES MARTINEZ SARACHE

Avaliação Físico-Química das Cinzas dos Resíduos da Cultura da Mandioca Durante a Formação de Aglomerações com Material Inerte

01/2014

**Campinas
2014**



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

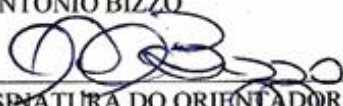
HANDEL ANDRES MARTINEZ SARACHE

Avaliação Físico-Química das Cinzas dos Resíduos da Cultura da Mandioca Durante a Formação de Aglomerações com Material Inerte

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 Térmica e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO HANDEL ANDRÉS MARTÍNEZ
SARACHE E ORIENTADA PELO PROF. DR.
WALDIR ANTONIO BIZZO



ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2014**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

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

M366a Martinez Sarache, Handel Andres, 1986-
Avaliação físico-química das cinzas dos resíduos da cultura da mandioca durante a formação de aglomerações com material inerte / Handel Andres Martinez Sarache. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

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

1. Aglomeração. 2. Leito fluidizado. 3. Biomassa - Combustão. 4. Análise térmica. 5. Microscopia eletrônica de varredura. I. Bizzo, Waldir Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Physical/chemical assessment of the ashes from residues of cassava harvest during the formation of agglomerations with inert material

Palavras-chave em inglês:

Agglomeration

Fluidized bed

Biomass combustion

Thermal analysis

Scanning electron microscopy

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Waldir Antonio Bizzo [Orientador]

Caio Glauco Sanchez

Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

Data de defesa: 11-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Avaliação Físico-Química das Cinzas dos
Resíduos da Cultura da Mandioca Durante a
Formação de Aglomerações com Material
Inerte**

Autor: Handel Andres Martinez Sarache

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. Caio Glauco Sanchez

Instituição: Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

Prof. Dr. Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

Instituição: Escola de Engenharia de São Carlos - USP

Campinas, 11 de agosto de 2014

Agradecimentos

Agradeço sinceramente a todas aquelas pessoas que de alguma ou outra maneira participaram na execução deste trabalho. A minha mãe pelo apoio incondicional, a minha namorada quem deu cor a uma vida cinza, e aos meus amigos com dos quais sempre recebi palavras de ânimo.

Ao meu orientador, o professor Dr. Waldir Bizzo, pelo eu apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Antônio Luz Lisboa, e a professora Dra. Kátia Tannous da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao pessoal do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM), especialmente a Eduardo Jose Bermardes, Marcia de Oliveira Taipina e Claudenete Vieira Leal. Ao pessoal do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM) pelo suporte técnico no microscópio eletrônico e particularmente à Dra. Talita Mazon.

Agradeço finalmente à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento desta dissertação.

There is no end to education. It is not that you read a book, pass an examination, and finish with education. The whole of life, from the moment you are born to the moment you die, is a process of learning.

Jiddu Krishnamurti

Resumo

A tecnologia do leito fluidizado é considerada uma das alternativas que oferece maior eficiência e flexibilidade para o aproveitamento energético de combustíveis sólidos. O material de leito geralmente usado é a areia devido aos seus baixos custos e facilidade de obtenção. Porém, o aproveitamento energético de resíduos agrícolas, que possuem alto teor de álcalis, em reatores de leito fluidizado apresenta um problema relacionado às interações entre o material do leito e as cinzas da biomassa. Este problema é caracterizado pela aglomeração do material contido no interior do leito, o que pode conduzir à perda do estado de fluidização ocasionando paradas não programadas do reator para troca do material. Entre os diversos mecanismos propostos para combater a formação de aglomerações, durante a combustão de biomassa, o uso de matérias de leito de baixo conteúdo de sílica e a lavagem prévia da biomassa tornam-se alternativas economicamente viáveis. Através das técnicas de Análise Térmica Simultânea (TG/DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) buscou-se avaliar a tendência das cinzas dos ramos grossos da planta de mandioca à formação de aglomerações, como consequência das interações físico-químicas quando estão misturadas com areia a altas temperaturas. Misturas das cinzas com alumina e com dolomita foram testadas a fim de comprovar que reduzem a formação de aglomerações. Também foi estudado o efeito da lavagem simples da biomassa com água. Os resultados obtidos mostraram que ao redor de 770 °C o potássio contido nas cinzas reagiu com a sílica da areia formando eutéticos de baixo ponto de fusão compostos pelo sistema K_2O-SiO_2 , que se depositaram sobre os grãos de quartzo e aderiram as partículas de inerte ao redor, promovendo a formação de aglomerações. Aproximadamente a 900 °C ocorreu a difusão de Mg, Ca e Fe que reagiram com o material depositado formando uma camada adicional de recobrimento, composta pelos sistemas K_2O-SiO_2-MgO e/ou $K_2O-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$, que fortaleceu as uniões formadas entre as partículas de areia aglomeradas. Estes resultados concordam com os mecanismos de formação de aglomerações propostos na literatura.

Palavras chave: Leito fluidizado, Aglomeração, TG/DTA, MEV/EDX, Combustão de biomassa

Abstract

The fluidized bed technology is considered one of the alternatives that offer greater efficiency and flexibility for the energetic use of solid fuels. The bed material commonly used is silica sand due to its low cost and ease of production. However, the energetic use of agricultural residues in fluidized bed reactors, often present a problem related to the interactions between the bed material and biomass ashes, which generally have high alkali content. This problem is characterized by the agglomeration of the material contained within the bed, which can lead to defluidization and unscheduled shutdowns of the reactor to change the bed material. Among the different mechanisms proposed to counteract the formation of agglomerations during the biomass combustion, the use of alternative bed materials of low content of silica and water leaching of the biomass, become economically viable alternatives. Simultaneous Thermal Analysis (TG/DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques were used to evaluate the trends of the ashes produced from cassava branches to agglomerations, as a result of physicochemical interactions when mixed with sand at high temperatures. Different mixtures between ashes with alumina and with dolomite were tested in order to reduce the formation of agglomerations. The effect of leaching the biomass with water was also studied. The results showed that about 770°C, the potassium contained in the ashes reacted with the silica sand particles surface, forming low melting point eutectics governed by the K_2O-SiO_2 system, which were deposited and adhered to quartz particles around, promoting the formation of agglomerations. Around 900°C took place the diffusion of Mg, Ca and Fe which reacted with the deposited material, forming an additional coating layer composed of K_2O-SiO_2-MgO and/or $K_2O-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$ systems, that strengthened the joints formed between the agglomerated sand particles. These results agreed with the agglomerations formation mechanisms, proposed in the literature.

Keywords: Fluidized bed, Agglomeration, Biomass combustion , TG/DTA, SEM/EDX

Lista de Figuras

Figura 1.1: (a) Mapa de precipitações no Brasil e (b) Mapa do potencial produtivo nas terras no Brasil	4
Figura 1.2: (a) Mapa de precipitações na Colômbia e (b) mapa das regiões naturais da Colômbia.....	4
Figura 2.1: Aplicações da planta de mandioca.....	8
Figura 2.2: Distribuição mundial da produção de mandioca.....	9
Figura 2.3: Principais produtores de mandioca no mundo	10
Figura 2.4: Partes principais da planta de mandioca	11
Figura 2.5: Gráfica de TGA e DTG dos resíduos da cultura da mandioca em atmosfera oxidante (a) e inerte (b)	14
Figura 2.6: Amostras de material aglomerado em combustores de leito fluidizado	18
Figura 2.7: Principais problemas de deposições de material em caldeiras e fornos de biomassa: Fouling (a) e slagging (b)	18
Figura 2.8: Regímenes de fluidização	23
Figura 2.9: Caldeira tipo RLFC (a) e RLFB (b).....	24
Figura 2.10: Descrição do mecanismo de formação de aglomerações induzido por recobrimentos.....	29
Figura 2.11: Descrição do processo de deposição dos álcalis das cinzas sobre as superfícies das partículas do material do leito.....	30
Figura 2.12: Esquema do processo de segregação e desfluidização do leito, consequência da formação de aglomerações.....	32
Figura 2.13: Balanço de massa para as partículas de carvão e de cinzas durante a combustão em reatores de leito fluidizado.....	33
Figura 2.14: Fotografia de uma partícula de biomassa (casca de semente de pino) junto com uma imagem da partícula de carvão formada durante a combustão e uma amostra de material do leito aglomerado	34
Figura 2.15: Definição esquemáticas das temperaturas identificadas durante o teste de fusibilidade de cinzas.....	36
Figura 2.16: Diagrama esquemático para a DTA.....	37
Figura 2.17: Diagrama esquemático da TG.....	38
Figura 2.18: Esquema dos principais sistemas de componentes envolvidos no funcionamento do MEV ...	39
Figura 2.19: Sinais emitidas pela amostra quando é bombardeada pelo jato de elétrons	40
Figura 3.1: Diagrama de fluxo da metodologia de avaliação das amostras	45
Figura 3.2: Processo de moagem.....	47
Figura 3.3: Equipamento usado na análise imediata dos grupos de ramos. De esquerda para direita Balança digital, mufla e dessecador	48
Figura 3.4: Amostras de biomassa antes e depois do processo de transformação a cinzas a 550° durante 24 horas	49
Figura 3.5: Material aderido achado no fundo dos cadinhos usados. (a) Cadinho após do processo de transformação dos ramos a cinzas; (b) cadinho após das STA das cinzas.	50
Figura 3.6: Materiais inertes usados. Da esquerda para a direita: Areia, dolomita e alumina	51

Figura 3.7: Amostras preparadas para a análise elementar por SEM/EDS: (1) CL, (2) C, (3) A, (4) D, (5) Al.....	52
Figura 3.8: Microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Inspect F50 usado nas análises.....	52
Tabela 3.2: Composição das misturas preparadas entre os grupos de cinzas e inertes	53
Figura 3.9: Analisador Netzsch modelo STA 409 usado neste trabalho	54
Figura 3.10: Pastilha de resina epóxi com a amostra embutida (esquerda) e matriz usada na conformação do embutimento.....	55
Figura 3.11: Microscópio Levca DFC 295 usado na controle da qualidade das pastilhas de epóxi	56
Figura 4.1: Comparação na composição das cinzas formadas para os dois grupos de ramos objeto de estudo	58
Figura 4.2: DTA/TG das cinzas dos ramos não lavados (a) e dos ramos lavados (b).	61
Figura 4.3: DTA/TG dos inertes usados: (a) Areia, (b) Dolomita e (c) Alumina.	63
Figura 4.4: DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com areia, (a). A curva inferior, (b), corresponde à região A.	65
Figura 4.5: (a), DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos lavados com areia. A curva (b) corresponde à comparação dos resultados do DTA da mistura com os componentes que a formaram	66
Figura 4.6: DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com dolomita.	67
Figura 4.7: (a) DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com alumina e (b) DTA da mistura comparada com os componentes que a formaram.....	68
Figura 4.8: Detalhe das amostras para as análises MEV/EDX após da sua preparação na mufla.....	70
Figura 4.9: Amostra CA910 após retirada da mufla	71
Figura 4.10: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CA769	72
Figura 4.11: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CA769.....	73
Figura 4.12: Resultados MEV/EDX da amostras CLA769.....	74
Figura 4.13: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CA910	75
Figura 4.14: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CA910.....	76
Figura 4.15: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CLA910.....	77
Figura 4.16: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CLA910	77
Figura 4.17: Distribuição dos elementos governantes ao longo das regiões estudadas nas amostras compostas pelas misturas de cinzas com areia.....	78
Figura 4.18: Amostras das misturas C + Al (b) e C + D (b) após de mantidas a 900 °C	79
Figura 4.19: Imagem MEV de duas regiões sobre as amostras CAL580 e CAL900.....	80
Figura 4.20: Resultados EDX das amostras CAL580 e CAL900	81
Figura 4.21: Imagem MEV de duas regiões sobre as amostras CD580 e CD900.....	82
Figura 4.22: Resultados EDX das amostras CAL580 e CAL900	83
Figura A 1: TGA e DTA das amostras dos grupos de cinzas, a, C; b, CL	97
Figura A 2: TGA e DTA da amostra de areia	98
Figura A 3: TGA e DTA da amostra de alumina	98
Figura A 4: TGA e DTA da amostra de dolomita.....	99
Figura A 5: TGA e DTA da mistura C + A.....	99
Figura A 6: TGA e DTA da mistura CL + A	100
Figura A 7: TGA e DTA da mistura C + Al.....	100

Figura A 8: TGA e DTA da mistura C + D.....	101
Figura B 1: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA769 (I)	103
Figura B 2: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA769 (II)	104
Figura B 3: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA769	106
Figura B 4: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA910 (I)	108
Figura B 5: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA910 (II)	109
Figura B 6: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA910 (I).....	111
Figura B 7: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA910 (II)	112
Figura B 8: Fotografias tiradas pelo MEV das amostras CAL580 (a) e CAL900 (b).....	114
Figura B 9: Fotografias tiradas pelo MEV das amostras CD580 (a) e CD900 (b).....	114

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Produção das principais culturas agrícolas e participação no PIB nacional das regiões brasileiras	3
Tabela 1.2: Produção das principais culturas agrícolas e participação no PIB nacional das regiões colombianas.....	3
Tabela 2.1: Análises imediata e elementar para biomassas seletas e o carvão.....	20
Tabela 2.2: Análise elementar das cinzas de biomassas seletas e carvão.	21
Tabela 2.3: Poder calorífico de biomassas seletas e carvão	22
Tabela 3.1: Descrição dos métodos padrão usados na análise imediata dos grupos da biomassa.....	48
Tabela 3.2: Composição das misturas preparadas entre os grupos de cinzas e inertes	53
Tabela 4.1: Resultados das análises imediata dos grupos de ramos e elementar das suas cinzas	57
Tabela 4.2: Índices de aglomeração para os grupos de ramos.....	59
Tabela 4.3: Composição elementar dos inertes usados	60
Tabela 4.4: Informação das amostras levadas ao MEV/EDX	69
Tabela B 1: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CA769	105
Tabela B 2: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CLA769	107
Tabela B 3: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CA910.....	110
Tabela B 4: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CLA910	113
Tabela B 5: Composição elementar das regiões avaliadas nas amostras CD580, CD900, CAL580 e CAL900.....	115

Lista de Abreviaturas

A	Areia
AL	Alumina
b.s.	Base seca
b.s.l.c.	Base seca livre de cinzas
b.u.	Base úmida
BSE	Elétrons retroespalhados
C	Cinzas dos ramos não lavados
CL	Cinzas dos ramos lavados
D	Dolomita
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria diferencial por varredura
DTG	Análise diferencial gravimétrica
EDX	Espectrometria de raios-x por dispersão de energia
LF	Leito fluidizado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCS	Poder calorífico superior
PIB	Produto interno bruto
R	Ramos grossos diretamente tomados do solo
RL	Ramos grossos lavados
RLFB	Reator de leito fluidizado borbulhante
RLFC	Reator de leito fluidizado circulante
SE	Elétrons secundários
STA	Análise térmica simultânea
TA	Temperatura de amolecimento
TDI	Temperatura de deformação inicial
TF	Temperatura de fluidez
TGA	Análise termogravimétrica

TH	Temperatura hemisférica
TIA	Temperatura inicial de aglomeração
TMA	Análise termomecânica

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	vii
Resumo.....	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas.....	xix
Lista de Abreviaturas	xxi
SUMÁRIO	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	6
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1 Descrição da planta:	8
2.1.1 Produção e uso da parte aérea	10
2.2 Uso da biomassa residual como fonte de energia térmica.....	12
2.2.1 Combustão de resíduos agrícolas	13
2.2.2 Propriedades da biomassa como combustível:	15
2.2.3 Combustão de biomassa em leitos fluidizados:	22
2.3 Aglomeração de leitos fluidizados	25
2.3.1 Mecanismos de formação:.....	26
2.3.1.1 Aglomeração induzida por recobrimentos.....	28
2.3.1.2 Aglomeração Induzida por fusão	31
2.3.2 Métodos de caracterização e avaliação das cinzas na biomassa para a predição da formação de aglomerações em reatores de leito fluidizado.....	35
2.3.2.1 Análises Térmicas	36
2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS).....	38
2.3.3 O índice de aglomeração	41
2.3.4 Mecanismos para combater a formação de aglomerações em reatores de leito fluidizado ..	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Coleta e acondicionamento das amostras.....	44
3.1.1 Ramos residuais.....	44

3.1.1.1	Coleta e separação.....	44
3.1.1.2	Secagem	46
3.1.1.3	Moagem.....	46
3.1.1.4	Análise imediata dos ramos residuais	47
3.1.1.5	Preparação das cinzas.....	48
3.1.2	Materiais inertes	50
3.2	Descrição dos experimentos.....	51
3.2.1	Composição elementar dos componentes das misturas.....	51
3.2.2	Análise Térmica Simultânea das amostras e a suas misturas	53
3.2.3	MEV/EDX das amostras	54
3.2.3.1	Embutimento das amostras.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Análise elementar e imediata dos ramos grossos da mandioca.....	57
4.2	Materiais inertes	59
4.3	TG/DTA	60
4.3.1	Grupos de cinzas	61
4.3.2	Materiais inertes	63
4.3.3	Misturas.....	64
4.3.3.1	Cinzas + Areia (C + A e CL + A)	64
4.3.3.2	Cinzas + Dolomita (C + D)	66
4.3.3.3	Cinzas + Alumina.....	68
4.4	MEV/EDX.....	69
4.4.1	Cinzas + Areia (C + A e CL + A)	70
4.4.1.1	CA769 e CLA769.....	71
4.4.1.2	CA910 e CLA910.....	74
4.4.2	Cinzas + Alumina e Cinzas + Dolomita.....	79
4.4.2.1	CAL580 e CAL900	80
4.4.2.2	CD580 e CD900.....	81
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	84
5.1	Conclusões	84
5.2	Recomendações para próximos trabalhos	86

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A – Curvas características das análises TG/DTA das amostras de cinzas, inertes e as suas misturas.....	96
APÊNDICE B – Resultados das EDX efetuadas das amostras de misturas.....	102

1 INTRODUÇÃO

Entre as diversas formas para a produção de energia como alternativa para reduzir o incremento do efeito estufa, consequência da queima de combustíveis fósseis, a biomassa é a única opção sustentável baseada no carbono (KHAN et al., 2009).

A biomassa, em nível mundial, ocupa o quarto posto como fonte de energia, representando aproximadamente 14 % das necessidades humanas e industriais. Além disso, é a fonte de energia mais importante de países em desenvolvimento, fornecendo 35 % da quota energética nesses territórios (DEMIRBAS, 2003; WERTHER et al., 2000). Aliás, quando produzida em forma eficiente e sustentável, a energia da biomassa traz inúmeros benefícios ambientais e sociais em comparação com os combustíveis fósseis. Esses benefícios incluem o melhor manejo da terra, a geração de empregos, o uso das áreas agrícolas excedentes nos países industrializados, o fornecimento de vetores energéticos modernos às comunidades rurais nos países em desenvolvimento, a redução dos níveis de emissão de CO₂ e o controle de resíduos e a reciclagem de nutrientes (ROSILLO-CALLE, BAJAY, ROTHMAN, 2005).

O Brasil é um dos países líderes na produção de biocombustíveis, com uma marcada tradição na obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar, assim como no uso de resíduos agrícolas e florestais para a produção de calor (ROSILLO-CALLE, BAJAY, ROTHMAN, 2005). Embora os principais resíduos vegetais usados para a geração de energia sejam da indústria do papel e da cana-de-açúcar, têm sido feitas pesquisas com diversas biomassas residuais da produção agrícola com o fim de avaliar o seu potencial energético, seja através da combustão direta, gaseificação ou pirólise.

No caso da Colômbia, até o início do presente século, começou a sua participação na produção de biocombustíveis. A partir de cultivos energéticos através da aprovação de projetos de lei pelo governo colombiano. A partir do ano 2001 com a aprovação da lei 693 iniciou a entrada da Colômbia na era dos combustíveis de origem vegetal ¹ (COLÔMBIA,

¹ Lei 693 de 2001: Pela qual se estabelece as normas sobre o uso de álcoois carburantes, cria-se estímulos para a produção, comercialização e consumo, e mais outras disposições.

2008; COLÔMBIA, 2009), e.g. bioetanol e biodiesel. A partir deste ano, outros decretos foram aprovados para facilitar o ingresso dos biocombustíveis no mercado energético nacional e animar a produção e comercialização, através da promoção da competência em base de critérios de sustentabilidade (COLÔMBIA, 2009). Atualmente as principais culturas energéticas para a produção de biocombustíveis na Colômbia são a cana-de-açúcar, a palma africana, a beterraba e a mandioca, sendo as duas primeiras as de maior uso.

A maioria da produção mundial de mandioca é feita por pequenos agricultores que vivem em ambientes marginais e frágeis em África, Ásia e América latina. A planta cresce usualmente em solos de alta acidez e infertilidade (propensos à erosão) onde outros tipos de produtos agrícolas não cresceriam muito bem (FAO, 2000).

A cultura da mandioca é um dos principais produtos agrícolas do Brasil e da Colômbia (COLÔMBIA, 2012; BRASIL 2013). A Tabela 1.1 e a Tabela 1.2 mostram a produção por regiões da cultura da mandioca comparada com os principais produtos agrícolas para os territórios do Brasil e da Colômbia. Também se encontra a participação de cada região no PIB de cada país.

Em ambos os países, as regiões com maior produção de mandioca se caracterizam por serem áreas com solos de baixa fertilidade e/ou com temporadas de seca na maior parte do ano (Figura 1.1 e Figura 1.2). Outra característica destacável dessas regiões é a sua baixa participação no PIB nacional respectiva.

A raiz da planta, embora tenha alto potencial para a produção de etanol (SALLA et al., 2010), a tecnologia de produção de etanol, a partir desta matéria-prima, ainda é pouco aproveitada para essa finalidade. Veiga (2012) avaliou o potencial dos resíduos da cultura para o seu aproveitamento energético, obtendo resultados que mostraram a possibilidade dos resíduos para serem utilizados na combustão direta. Portanto, é possível aproveitar a energia armazenada pelos resíduos da colheita da mandioca e, através de um processo de combustão, fornecer eletricidade, aumentando o valor da cultura e garantindo uma melhor qualidade de vida às comunidades de agricultores das regiões produtoras de mandioca.

Tabela 1.1: Produção das principais culturas agrícolas e participação no PIB nacional das regiões brasileiras

Região	Principais produtos agrícolas (Toneladas produzidas) (BRASIL, 2013)					Participação no PIB nacional (%) (BRASIL, 2012)
	Cana-de-açúcar	Soja (em grão)	Milho (em grão)	Mandioca	Arroz (em casca)	
Norte	2.240.816	2.125.069	1.618.960	7.779.696	819.037	5,34
Nordeste	72.079.965	2.113.661	3.904.692	6.643.769	706.740	13,46
Sudeste	436.257.582	4.545.167	12.470.749	2.795.493	152.612	55,39
Sul	50.821.990	17.964.320	22.748.412	5.784.205	8.955.474	16,51
Centro-Oeste	113.614.296	34.975.669	30.747.828	1.310.720	745.081	9,30
Total	675.014.649	61.723.886	71.490.641	24.313.883	11.378.944	100

Tabela 1.2: Produção das principais culturas agrícolas e participação no PIB nacional das regiões colombianas

Região	Principais produtos agrícolas (Toneladas produzidas) (COLÔMBIA, 2012)					Participação no PIB nacional (%) (COLÔMBIA, 2013)
	Cana-de-açúcar	Cana-de-rapadura	Frutas	Banana da terra	Mandioca	
Caribe	-	25.793	-	297.069	1.046.480	14,9
Andina	75.599	960.297	-	1.330.998	463.056	62,0
Pacífico	2.163.027	198.093	-	497.492	83.480	11,7
Orinoquia	-	12.247	-	576.122	187.254	10,2
Amazônia	-	23.398	-	126.578	91.248	1,2
Total	2.238.626	1.219.828	3.305.049	2.828.259	1.871.518	100

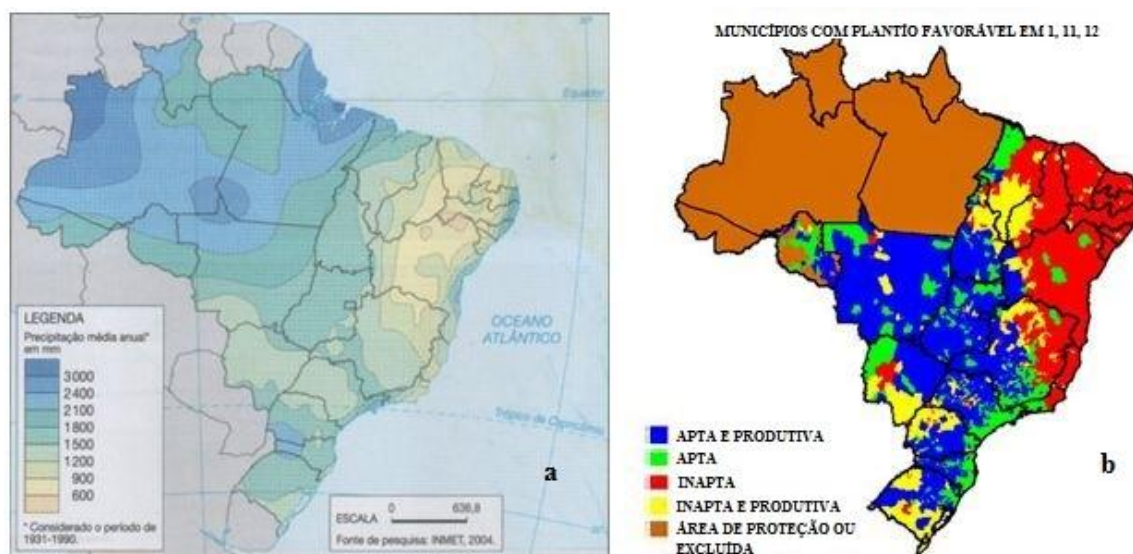


Figura 1.1: (a) Mapa de precipitações no Brasil e (b) Mapa do potencial produtivo nas terras no Brasil (FONTANAILLES, 2013; AGROSOFT BRASIL, 2008).

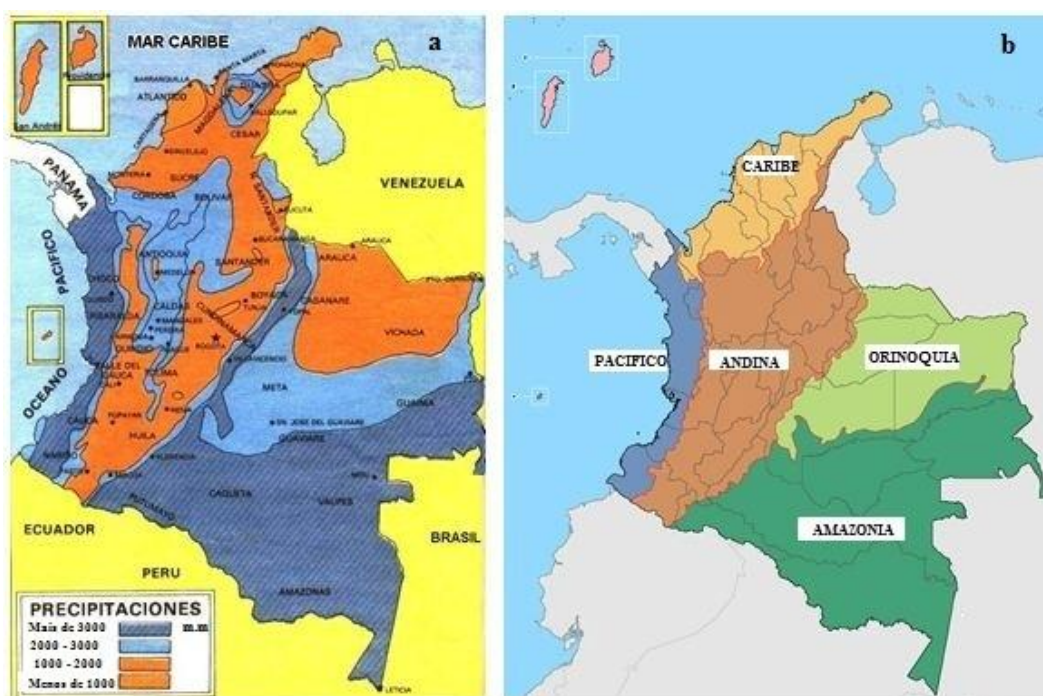


Figura 1.2: (a) Mapa de precipitações na Colômbia e (b) mapa das regiões naturais da Colômbia (CICLO... 2004).

A tecnologia do leito fluidizado é considerada uma das alternativas que oferece maior eficiência e flexibilidade para o aproveitamento energético de combustíveis sólidos (KHAN et al., 2009; METTANANT; BASU; BUTLER, 2009; ÖHMAN et al., 2000). Essa tecnologia oferece a possibilidade de manter a uniformidade na temperatura ao longo do processo de termoconversão o que é ideal para muitas aplicações industriais.

A experiência obtida na combustão de biomassa em leitos fluidizados, principalmente com os resíduos agrícolas, tem mostrado que o principal problema que acontece nas caldeiras está relacionado à aglomeração do material do leito. A formação de aglomerações envolve a adesão das partículas do material do leito o que pode levar à perda do estado de fluidização e paradas não programadas do reator para substituição do material do leito (BARTELS et al., 2008).

Este fenômeno é controlado pela formação de compostos com baixo ponto de fusão nas cinzas e/ou de camadas ao redor das partículas do leito, que atuam como material adesivo das partículas adjacentes (GRIM et al., 2011), isto, por sua vez, é governado pela temperatura no interior do leito (VAN DER DRIFT; OLSEN, 1999). A composição química das camadas que envolvem as partículas do material do leito durante a aglomeração tem mostrado uma forte dependência da composição das cinzas da biomassa empregada e do material do leito (GRIM et al., 2011). Tem sido amplamente reportado que os álcalis contidos na biomassa, liberados nas cinzas durante a combustão, são os principais responsáveis de dar início à formação de aglomerados no leito. Estes compostos, na presença de elementos como Si ou P, reagem para formar misturas eutéticas de baixo ponto de fusão, as quais atuam como meio adesivo para as partículas adjacentes no interior do leito.

Entre as diversas estratégias para reduzir o efeito da formação de aglomerações no leito, a utilização de materiais inertes com baixo conteúdo de sílica sustenta uma opção interessante para ser aplicada. Estudos feitos em combustão de biomassas vegetais, com alto conteúdo de álcalis, quando são fluidizados com materiais de leito diferentes da areia, demonstraram que, embora não eliminem o problema das aglomerações, aumentam o ponto de fusão das misturas eutéticas formadas. Isso se traduz em operar a caldeira com maiores temperaturas e menores custos de manutenção por paradas inesperadas. Também tem sido

reportado que a prévia lavagem da biomassa combustível, para limpá-la das impurezas e minerais adquiridos do solo durante a colheita, reduz a concentração de cinzas formadas, em especial dos álcalis.

O conhecimento sobre as propriedades e comportamento da biomassa quando submetida às condições próprias dos processos de termoconversão (combustão, gaseificação, pirólise, etc.) fornecerá os argumentos necessários para combater os atuais problemas que têm sido reportados na maioria de trabalhos achados na literatura especializada no tema e na indústria (DARVELL et al., 2010; JENKINS et al., 1998; KHAN et al., 2009; WERTHER et al., 2000). Portanto, a determinação da temperatura na qual da inicio a mudança de fase para o sistema cinzas-material do leito é de importância para ter uma compreensão dos mecanismos de formação das aglomerações.

As análises térmicas, incluindo análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica (TGA/DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial por varredura (DSC), análise termomecânica (TMA) e a análise dinâmico-mecânica (DMA); têm sido usadas para fornecer uma estimativa em relação às características térmicas para cinzas de biomassa e de carvão (ARVELAKIS; JENSEN; DAM-JOHANSEN, 2004). Neste trabalho foi usada a análise térmica simultânea (STA) (aplicação em paralelo da TGA e DTA) para obter informação da temperatura de inicio da formação das aglomerações, para varias amostras de misturas de cinzas e três diferentes materiais de leito, assim como cinzas procedentes da biomassa lavada após a colheita.

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura junto com Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDX) observou-se como variou a estrutura e composição das aglomerações formadas para cada uma das amostras usadas.

1.1 Objetivos

- Avaliar o comportamento das cinzas dos resíduos da cultura da mandioca, quando misturados com areia, através da técnica de Análise Térmica Simultânea (TG/DTA).

- Determinar a temperatura de início para a formação de aglomerações para cada um dos sistemas cinzas-material inerte.
- Analisar a composição das pontes de aglomerados, formadas entre as partículas de material inerte via a análise acoplada Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Massa de Raios-X por Dispersão em Energia (SEM/EDX).
- Comparar a tendência à aglomeração das cinzas dos resíduos da cultura da mandioca quando misturados com três materiais inertes normalmente usados em reatores de leito fluidizado.
- Avaliar o comportamento da mistura cinzas-areia de sílica, quando os ramos residuais da colheita da mandioca são lavados com água.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Descrição da planta:

A mandioca é uma planta perene, da família Euphorbiaceae, do gênero *Manihot*, originária das regiões subtropicais da América do Sul. Tem sido domesticada por mais de 5000 anos pelas povoações indígenas pré-colombianas. Devido a seu alto teor de carboidratos, a raiz da mandioca é uma grande fonte de calorias, sendo consumida diariamente por mais de 600 milhões de pessoas (JANSSON et al., 2009). A mandioca ocupa o quinto posto como fonte para a produção mundial de amido (com níveis de conteúdo acima do 90% de massa seca) (JANSSON et al., 2009), razão pela qual o tubérculo da planta, além de ser usado para a alimentação humana e animal, é usado para o uso industrial e farmacêutico (Figura 2.1) (CISNEROS; GONZÁLEZ, 2009).

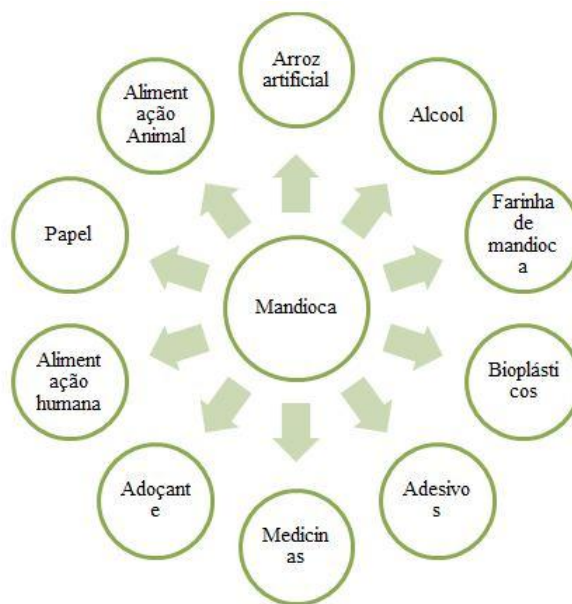


Figura 2.1: Aplicações da planta de mandioca

A planta possui características que tem facilitado a sua expansão pela América do Sul, e regiões tropicais da África e a Ásia (Figura 2.2). Tais características incluem a sua alta

tolerância à seca e ao calor, e o seu baixo requerimento de fertilizantes agrícolas. O seu alto conteúdo de amido faz da mandioca uma das plantas mais atrativas para a produção de amidos no futuro, e como fonte prometedora de etanol de qualidade para a geração de combustível (inclusive superior ao produzido por outras culturas energéticas) (CISNEROS; GONZÁLEZ, 2009; SALLA et al., 2010).

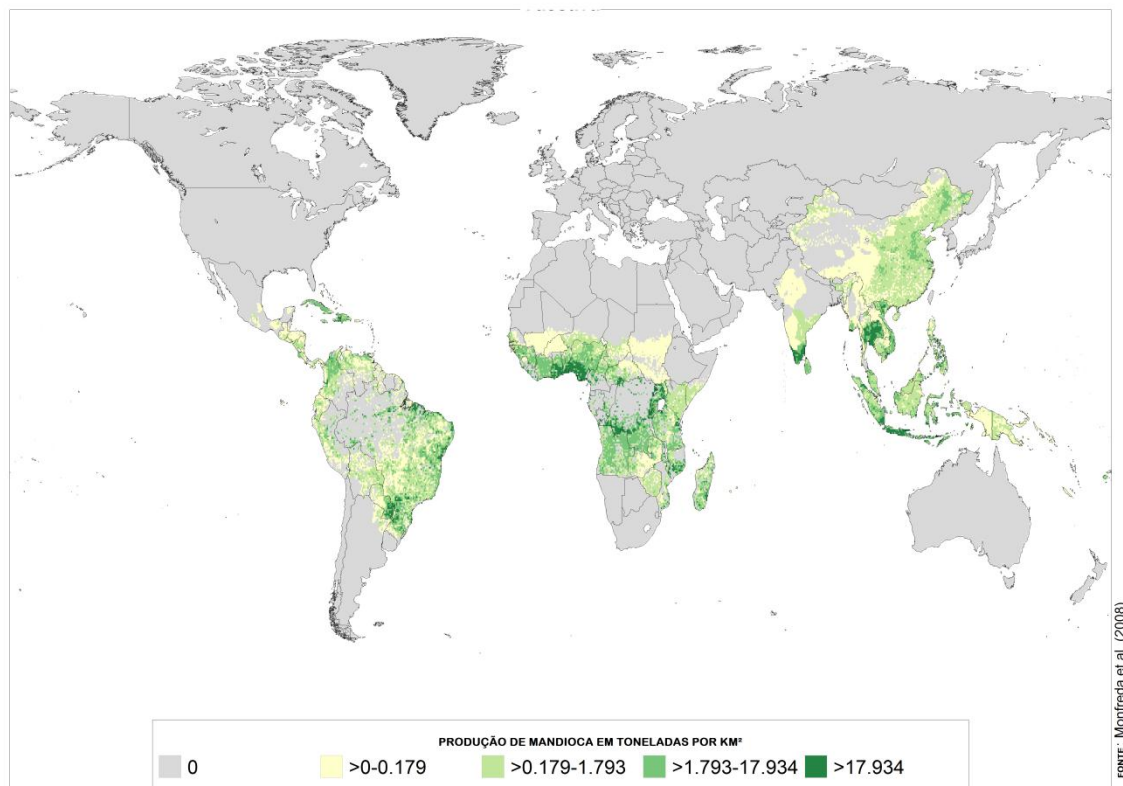


Figura 2.2: Distribuição mundial da produção de mandioca (CAPRA-EPPO, 2008)

A Figura 2.3 apresenta os principais produtores de mandioca no mundo sendo o Brasil e a Colômbia importantes fornecedores do cultivo mundial. A maior produção de mandioca no Brasil está nos estados do Pará, Paraná e Bahia que respondem por aproximadamente 50% do total nacional (BRASIL, 2013). No caso da Colômbia os maiores produtores são os departamentos de Bolívar, Córdoba e Sucre com uma produção acumulada de 43% (COLÔMBIA, 2012).

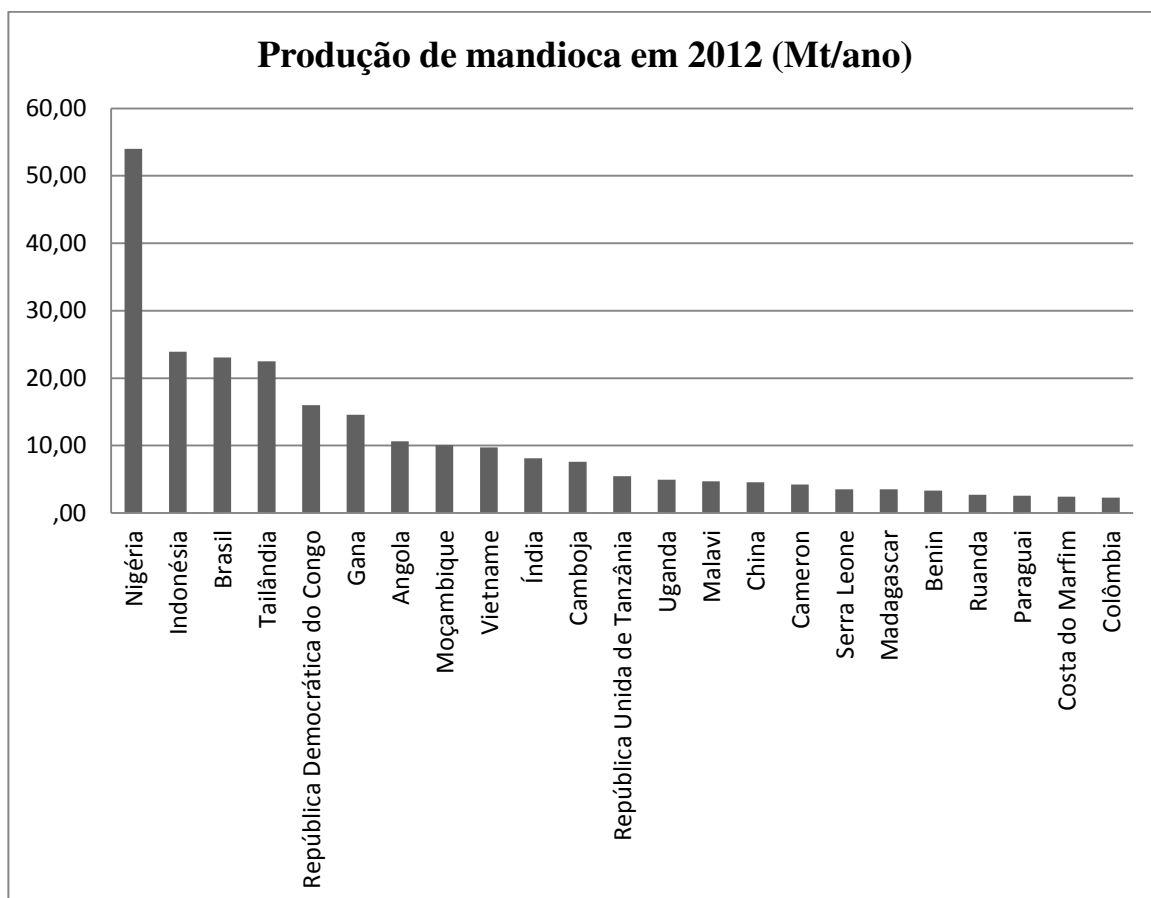


Figura 2.3: Principais produtores de mandioca no mundo (FAOSTAT, 2012).

2.1.1 Produção e uso da parte aérea

Apesar de que a mandioca prospera em solos férteis, a sua vantagem, em comparação com outras culturas mais rentáveis, é a sua capacidade para crescer em solos ácidos, de baixa fertilidade e com esporádicos tempos de chuva ou longos períodos de seca.

O seu ciclo de crescimento, desde o semeado até a colheita, depende das condições ambientais: o menor, de sete até doze meses, em áreas mais cálidas; e é maior, 12 meses ou mais, em regiões com altitudes entre 1300 até 1800 m sobre o nível do mar.

A planta, quando pronta para a sua colheita, tem uma altura média de 3 m, com raízes que podem atingir até um metro de comprimento e ao redor de 10 cm de diâmetro (FAO, 2001; JANSSEN et al., 2009).

A razão em massa média entre a parte aérea (base seca) e a raiz (base úmida) é de 0,263 (relação resíduos/produtos) (desta relação aproximadamente 41% é aportado pelos ramos grossos), mas este valor pode mudar dependendo do local do cultivar e da época da colheita (VEIGA, 2012).

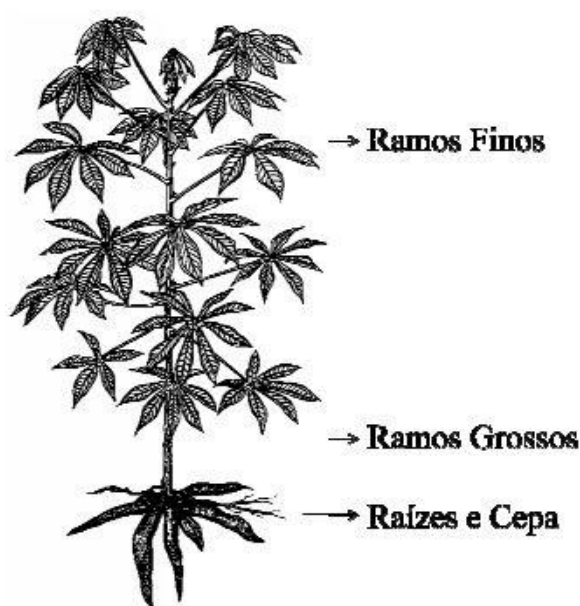


Figura 2.4: Partes principais da planta de mandioca (VEIGA, 2012).

Veiga (2012) dividiu, para facilidade de análise, a planta em duas partes: aérea, que contém as ramas grossas e as finas, e subterrânea que contém as raízes e cepas (Figura 2.4).

Em geral, a parte da mandioca com interesse comercial é a raiz que é utilizada para o consumo humano ou como matéria-prima para a produção de farinha e amidos. Da parte aérea da planta (ramos e folhas), residual do processo de colheita, os produtores locais usam parte para a produção das manivas empregadas no replantio, sendo usualmente 20% dos ramos grossos os utilizados para esse propósito (MOTA, 2009). Dos resíduos restantes (ramos finos), mais uma porcentagem, que ainda não está bem definida, é deixada no solo para repor parte dos nutrientes extraídos durante o crescimento da planta.

2.2 Uso da biomassa residual como fonte de energia térmica

Segundo a UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*), a biomassa define-se como um material orgânico não fóssil e biodegradável procedente das plantas, animais, e micro-organismos. Nesta definição deve-se também incluir os produtos, subprodutos, resíduos e desperdícios das indústrias agrícola, florestal, assim mesmo como as frações orgânicas e biodegradáveis dos resíduos industriais e municipais (BASU, 2010; WERTHER et al., 2000).

O uso da biomassa, para fornecer uma substituição parcial dos combustíveis fósseis, tem uma importância adicional com a atual preocupação ambiental. Isto devido que a sua combustão tem o potencial de neutralidade nas emissões de CO₂, particularmente para o caso dos resíduos agrícolas e as culturas energéticas, as quais são periodicamente plantadas e colhidas (WERTHER et al., 2000). O CO₂ atmosférico é absorvido durante o crescimento da planta, que utiliza o gás no processo de fotossíntese para assim fornecer a sua própria energia. Durante a combustão da planta, o CO₂ retido por ela é liberado de volta ao ambiente (DEMIRBAS, 2003; JENKINS et al., 19998; WERTHER et al., 2000). Atualmente, a biomassa é a terceira maior fonte de energia primária no mundo depois do carvão e o petróleo. O 97 % da energia disponível na biomassa do planeta é aproveitada através da combustão (VAN LOO, KOPPEJAN, 2008).

Com base na grande produção de material residual da cultura da mandioca, como consequência da grande produção nacional (para o ano 2011 aproximadamente 2,1 Mt ramos grossos/ano para o Brasil), e na busca de fontes renováveis de energia, estudos demonstraram o potencial da utilização dos ramos residuais da produção da mandioca como fonte de energia (VEIGA, 2012). Consequentemente, os ramos da mandioca podem ser utilizados para suprir as necessidades energéticas de uma usina ou a distribuição de eletricidade para a região de produção da cultura.

Alguns processos, tais como a combustão, a pirólise e a gaseificação, têm sido amplamente aplicados à biomassa para obter assim a energia que se encontra armazenada

na estrutura da planta, porém, ainda existe um conjunto de problemas técnicos que precisam ser resolvidos. Alguns destes problemas, como os associados à formação de depósitos de cinzas nas paredes de troca de calor das caldeiras, estão relacionados com o conteúdo de certos elementos na biomassa

2.2.1 Combustão de resíduos agrícolas

A combustão representa talvez a mais antiga forma de utilização da biomassa como fonte de energia. Quimicamente, a combustão é uma reação exotérmica entre oxigênio e os hidrocarbonetos na biomassa (BASU, 2010), e envolve um número de aspectos físico-químicos muito complexos. A natureza da combustão depende das propriedades do combustível e a aplicação em que ele será usado. O processo de combustão pode ser dividido em quatro processos gerais: secagem, pirólise, gaseificação e combustão (VAN LOO, KOPPEJAN, 2008).

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica na ausência de um meio oxidante. A gaseificação é a degradação térmica do combustível num ambiente com concentração deficiente de oxidante. Tanto a pirólise quanto a gaseificação são processos que ocorrem durante a liberação dos voláteis na biomassa combustível, depois de acabar a etapa de secagem.

A Figura 2.5 apresenta as curvas resultado das Análises Termogravimétrica e Diferencial Gravimétrica (TGA e DTG respectivamente) dos resíduos da mandioca, obtidas por Veiga (2012). Nelas se pode apreciar uma série de zonas as quais representam as diversas etapas da decomposição térmica da biomassa vegetal. No exemplo, são representados os resultados da degradação térmica da biomassa submetida a atmosferas inerte e oxidante. O uso de uma atmosfera inerte faz mais visíveis algumas etapas da decomposição da amostra de biomassa, deferentemente ao uso da atmosfera oxidante.

A umidade interna da biomassa se evapora inicialmente às baixas temperaturas (< 100°C). Como a energia necessária para secar a umidade é tomada a partir do calor liberado durante a combustão, o conteúdo de umidade nas biomassas diminui a temperatura de combustão e aumenta os tempos de residência (tempo indispensável para que o combustível

consiga se queimar completamente). Na Figura 2.5 pode se observar que o máximo desprendimento de umidade nos resíduos da mandioca acontece a 85 °C, para o caso da análise feita numa atmosfera inerte, curva (a), às condições da análise.

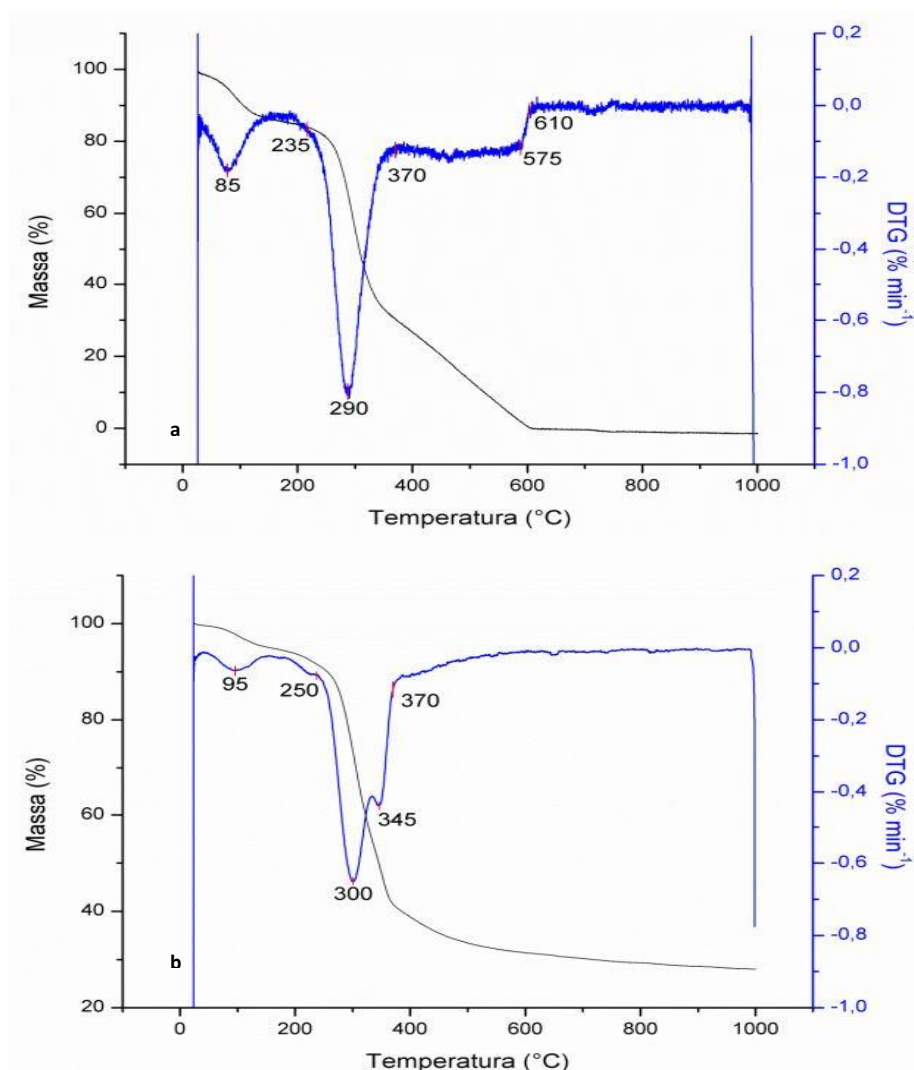


Figura 2.5: Gráfica de TGA e DTG dos resíduos da cultura da mandioca em atmosfera oxidante (a) e inerte (b) (VEIGA, 2012).

Continuando com a Figura 2.5 (a), a 235 °C ocorre a ignição dos voláteis da biomassa, representado pela queda abrupta na curva do DTG. À medida que a temperatura

vai incrementando, a saída dos gases aumenta. Os dois picos observados na curva (b) da Figura 2.5 representam a máxima taxa de decomposição da hemicelulose e a celulose, a 300 °C e 345 °C respectivamente. Estas duas temperaturas se podem correlacionar com a máxima degradação da hemicelulose (300 °C) e celulose (345 °C) (VEIGA, 2012). Acima de 370 °C, a maioria dos voláteis foi liberada, e a taxa de perda de massa desacelera. A baixa perda de massa mostrada desde 370°C em diante representa a degradação da lignina restante, que já tinha iniciado a sua degradação, ou a formação do carvão fixo (VEIGA, 2012), etapa final na pirólise de combustíveis sólidos.

Em geral, o perfil das etapas anteriormente descritas através das curvas das TGA e DTG, para os resíduos da cultura da mandioca, não se diferenciam muito para a maioria das biomassas lignocelulósicas. O desenvolvimento da combustão ou degradação térmica depende principalmente das propriedades da biomassa como combustível e da composição estrutural da planta.

2.2.2 Propriedades da biomassa como combustível:

As propriedades mais importantes de um combustível para o projeto e seleção de sistemas para o aproveitamento do seu conteúdo energético são: massa específica, tamanho de partícula, conteúdo de umidade, poder calorífico e composição química.

Para a biomassa podem ser definidos três tipos de **massas específicas**: verdadeira ou absoluta, aparente e a granel (BASU, 2010):

A **densidade absoluta** é o peso por unidade do volume ocupado pelo sólido que compõe a biomassa. As paredes celulares constituem a maioria do conteúdo sólido da planta.

A **massa específica aparente** está baseada no volume externo, aparentemente ocupado pela biomassa. Isto inclui o volume dos seus poros (ou cavidades). O volume do poro de uma biomassa, expresso como fração do seu volume total é conhecido como **porosidade**. A densidade aparente é mais usada para cálculos de projeto, devido a que é

mais fácil de medir e oferece informação do volume efetivo ocupado pela partícula no sistema.

A **densidade a granel (densidade bulk)** está baseada no espaço total ocupado por uma quantidade ou grupo de partículas de biomassa. A densidade bulk inclui o volume intersticial das partículas. Então depende consideravelmente da forma como a biomassa é empacotada.

Em geral a biomassa, principalmente os resíduos agrícolas, possuem massas específicas muito baixas o que dificulta o seu processamento, armazenamento e transporte. Portanto, os processos de empacotamento e acondicionamento da biomassa destinada à termoconversão energética, são uma etapa importante para garantir o correto desempenho da combustão.

Dependendo do processo de preparação, a biomassa combustível está disponível como material a granel, ou matéria unitária. Para o material a granel, a dimensão da partícula pode variar de poucos milímetros até ao redor de 50 cm. Aliás, a distribuição do tamanho de partícula pode ser homogênea ou heterogênea. A dimensão da partícula e a granulometria determinam o sistema mais apropriado de alimentação e a tecnologia de combustão a aplicar (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

Em aplicações de leito fluidizado, o **tamanho de partícula** terá um máximo dependendo da capacidade do combustível para fluidizar-se e, ao mesmo tempo, atingir a combustão completa. Mas as baixas densidades específicas e/ou a diversidade nos tamanhos de partícula da biomassa dificultam a sua fluidização. Em aplicações para a indústria da termoconversão é utilizado, junto à matéria-prima, outro material particulado, de características inertes, para que funcione como um meio que melhore a troca de energia entre as partículas do leito, mantendo as condições isotérmicas ao longo do reator durante o processo.

O **conteúdo de umidade** varia consideravelmente, dependendo do tipo de biomassa, o seu armazenamento e o processo de separação dos resíduos do produto da cultura. Em alguns casos, é preciso secar a biomassa antes do processo de queima para que a combustão, assim, consiga sustentar-se. O incremento das concentrações de umidade reduzirá a temperatura máxima possível da combustão, definida como temperatura de chama adiabática, e aumentará o tempo de residência do combustível na câmara. Também

afetará o volume de gases produzidos durante a queima do combustível. Assim o conteúdo de umidade governa o tamanho da câmara de combustão a ser empregada (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; WERTHER et al., 2000).

A **composição elementar** da biomassa define a eficiência e comportamento dela durante a sua combustão. A biomassa está formada por uma quantidade de compostos orgânicos complexos, umidade e elementos inorgânicos não combustíveis (cinzas).

Os compostos orgânicos envolvem quatro elementos principais: hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio. A biomassa pode também ter pequenas quantidades de cloro e enxofre. O carbono e o hidrogênio são os principais responsáveis da quota combustível da biomassa através da sua oxidação para formar CO_2 e H_2O respectivamente. A energia liberada, através das reações de oxidação durante a combustão, é medida numericamente através do valor do poder calorífico da biomassa. O oxigênio contido na estrutura da planta fornece parte do oxidante necessário para que a combustão aconteça. As concentrações de nitrogênio e enxofre na biomassa governam as emissões de alguns gases poluentes durante a combustão da biomassa.

Os elementos que formam as cinzas, produto da combustão de biomassa, estão em forma de sais, ligados à estrutura do carbono (cinzas inerentes) e na forma de partículas de minerais e sujeira, introduzidas na biomassa durante a colheita ou transporte (cinzas ingressadas) (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

Existe uma serie de problemas, experimentados durante a combustão de alguns resíduos agrícolas. Estes problemas estão relacionados com as concentrações de silício e de metais alcalinos, como sódio e potássio, e se relacionam aos baixos pontos de fusão dos compostos que formam nas cinzas.

A Figura 2.6 e a Figura 2.7 apresentam exemplos destes problemas, atribuídos aos baixos pontos de fusão das cinzas da biomassa. Eles são principalmente: a aglomeração das partículas em leitos fluidizados e a formação de incrustações e a corrosão das superfícies de troca de calor da caldeira (fouling e slagging) (BARTELS et al., 2008; KHAN et al., 2009; WHERTER et al., 2000).

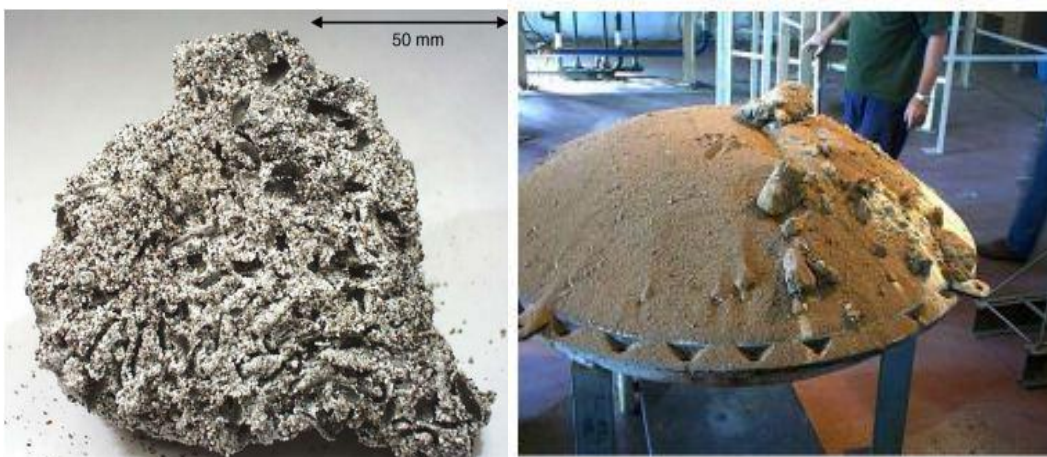


Figura 2.6: Amostras de material aglomerado em combustores de leito fluidizado (CHIRONE et al., 2006; FERNANDEZ et al., 2006).



Figura 2.7: Principais problemas de deposições de material em caldeiras e fornos de biomassa: Fouling (superior) e slagging (inferior). (BE SUSTANIABLE, 2013; C4, 2014).

O **poder calorífico** de um combustível representa a máxima energia, por unidade de massa, que pode liberar um combustível durante a sua combustão completa. Esta

propriedade é expressa dependendo da fase final da água que participa na reação, seja através da umidade própria da biomassa ou da formada a através da reação entre o oxigênio e o hidrogênio. Assim, define-se o poder calorífico superior e inferior. O primeiro representa o valor da energia total liberada quando a água, ao final da reação, sai no estado líquido. O segundo termo, poder calorífico inferior, é o medido quando a água que sai junto com as fumaças está no estado de vapor.

A primeira impressão do futuro comportamento do combustível é dada através das análises imediata, elemental e poder calorífico. A Tabela 2.1, Tabela 2.2 e a Tabela 2.3 mostram as propriedades principais para várias biomassas de importância energética em comparação com as propriedades do carvão mineral.

Das propriedades exibidas nas tabelas se pode distinguir que, em comparação ao carvão, a biomassa possui um menor conteúdo de carbono e maior de oxigênio, razão pela qual o poder calorífico da biomassa é menor, a concentração de elementos nocivos para a saúde e o ambiente, como o enxofre, é menor em comparação ao combustível fóssil, também a biomassa tem alto teor de cloro e potássio, elementos prejudiciais para os processos na caldeira.

O conhecimento das propriedades de um combustível e a forma como elas influenciam o desenvolvimento do processo de combustão é vital para o projeto de caldeiras e o controle do processo nela; bem como para a predição do comportamento da combustão do combustível respectivo. No caso da biomassa, as suas propriedades como combustível formam frequentemente a base para a seleção do processo de combustão a utilizar. A diferença dos combustíveis convencionais, algumas propriedades físicas e químicas dos resíduos agrícolas complicam o seu processamento termoquímico; razão pela qual uma biomassa pode ser excluída para uma opção específica de combustão por problemas técnicos ou ambientais.

Tabela 2.1: Análises imediata e elementar para biomassas seletas e o carvão

BIOMASSA	ANÁLISE IMEDIATA (%)				ANÁLISE ELEMENTAR ^c (%)						REFERÊNCIA
	UMIDADE ^a	CARBONO FIXO ^b	VOLÁTEIS ^b	CINZAS ^b	C	H	O	N	S	Cl	
Bagaço de cana	10,40	12,39	85,49	2,12	49,80	6,00	43,90	0,20	0,06	0,03	VASSILEV et al. (2011)
Palha de cana-de-açúcar	-	10,10	82,25	7,50	42,50	6,02	50,20	0,60	0,24	0,44	BIZZO et al. (2014)
Palha de trigo	10,10	18,13	74,75	7,12	49,40	6,10	43,60	0,70	0,17	0,61	VASSILEV et al. (2011)
Resíduos madeiros	26,40	16,58	77,99	5,43	51,40	6,10	41,90	0,50	0,08	0,05	VASSILEV et al. (2011)
Carvão	5,50	46,46	32,59	20,95	78,20	5,20	13,60	1,30	1,70	0,03	VASSILEV et al. (2011)

a: b.u.

b: b.s.

c: b.s.l.c.

Tabela 2.2: Análise elementar das cinzas de biomassas seletas e carvão.

BIOMASSA	ANÁLISE ELEMENTAR DAS CINZAS (%b.s.)											REFERÊNCIA
	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	Outros	
Bagaço de cana	46,79	4,91	6,95	3,87	14,60	4,56	11,12	3,57	1,61	2,02	-	Vassilev et al. (2011)
Palha de cana-de-açúcar	40,81	21,15	8,03	1,77	9,64	4,49	4,47	4,62	0,54	1,17	3,26	Bizzo et al. (2014)
Palha de trigo	50,35	8,21	24,89	3,54	1,54	2,74	0,88	4,24	3,52	0,09	-	Vassilev et al. (2011)
Resíduos madeireiros	53,15	11,66	4,85	1,37	12,64	3,06	6,24	1,99	4,47	0,57	-	Vassilev et al. (2011)
Carvão	54,06	6,57	1,60	0,50	23,18	1,83	6,85	3,54	0,82	1,05	-	Vassilev et al. (2011)

Tabela 2.3: Poder calorífico de biomassas seletas e carvão

BIOMASSA	PCS (MJ/kg)	REFERÊNCIA
Bagaço de cana	17,72	Vassilev et al. (2011)
Palha de cana-de-açúcar	17,10	Bizzo et al. (2014)
Palha de trigo	17,94	Vassilev et al. (2011)
Resíduos madeiros	19,40	Vassilev et al. (2011)
Carvão	25,00	Vassilev et al. (2011)

2.2.3 Combustão de biomassa em leitos fluidizados:

A fluidização é um fenômeno no qual um leito de partículas sólidas consegue atingir um comportamento semelhante a um fluido, quando um gás ou um líquido escoar através do leito a uma velocidade suficientemente alta para vencer a inércia do sistema de partículas, inicialmente em repouso, fazendo que o material particulado fique suspenso.

Entre as principais características do leito fluidizado, destaca-se o alto grau de mistura entre as partículas sólidas do leito, elevado coeficiente de transferência de calor e massa, capacidade para manter aproximadamente a mesma temperatura ao longo do leito durante o processo (como o processo de mistura entre as partículas do leito é muito eficiente são formados baixos gradientes de temperatura entre elas), e alta flexibilidade em relação ao tamanho de partícula do material usado no leito. Essas características são a razão pela qual o leito fluidizado tem sido amplamente utilizado em operações comerciais.

Os principais campos de aplicação do leito fluidizado, LF, na indústria envolvem a conversão energética, termoeletricas, gaseificação; processamento petroquímico, craqueamento catalítico; processamento de minerais, calcinação de alumina, pré-redução de ferro mineral; química e farmacêutica e processamento físico.

A Figura 2.8 exibe a curva de queda de pressão, contra a velocidade do fluxo de gás. Na figura também se podem observar os diferentes regimes fluidodinâmicos pelos quais atravessará um leito de partículas na medida em que a velocidade do escoamento aumenta.

Atualmente, a partir do seu regime fluidodinâmico de trabalho, as principais tecnologias usadas na indústria da termoconversão de combustíveis, que aplicam, por sua vez, a fluidização nos seus processos, são os reatores de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante, RLFB e RLFC, respectivamente (NATARAJAN et al., 1998; KHAN et al., 2009). Essas duas tecnologias têm como principal diferença o regime de fluidização, governado pela velocidade de deslizamento da partícula (velocidade da partícula relativa à velocidade superficial do ar), sendo de maior ordem de grandeza para o caso do RLFC e de menor para o RLFB (Figura 2.8 e Figura 2.9).

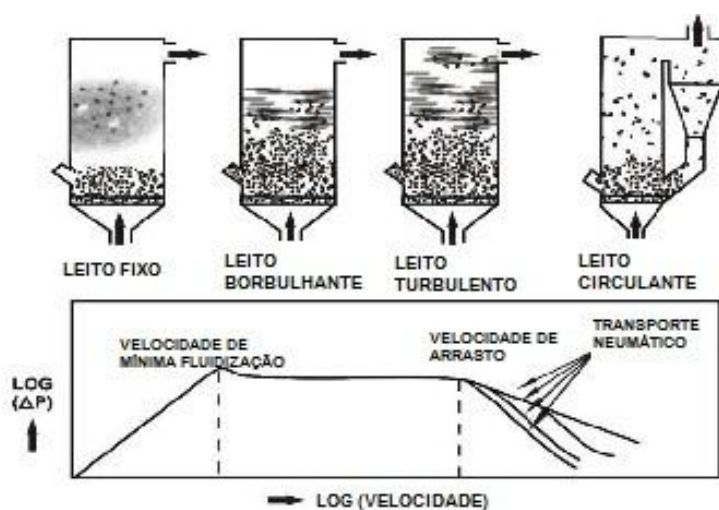


Figura 2.8: Regímenes de fluidização (RAJI; OYEWOLA; SALAU, 2012)

Para melhorar a fluidização e o processamento no reator de algumas partículas sólidas com propriedades físicas que impedem de alcançar o comportamento fluido (o que acontece com as partículas de biomassa), é utilizado um segundo material particulado. Em geral, materiais inertes (areia, alumina, hematita, etc.) são utilizados para facilitar a fluidização de biomassa e para agir como um bom meio de troca de calor no interior do reator (PAUDEL; FENG, 2013). Geralmente,

o material do leito representa 90-98% da mistura entre o combustível e o material do leito (VAN LOO, KOPPEJAN, 2008).

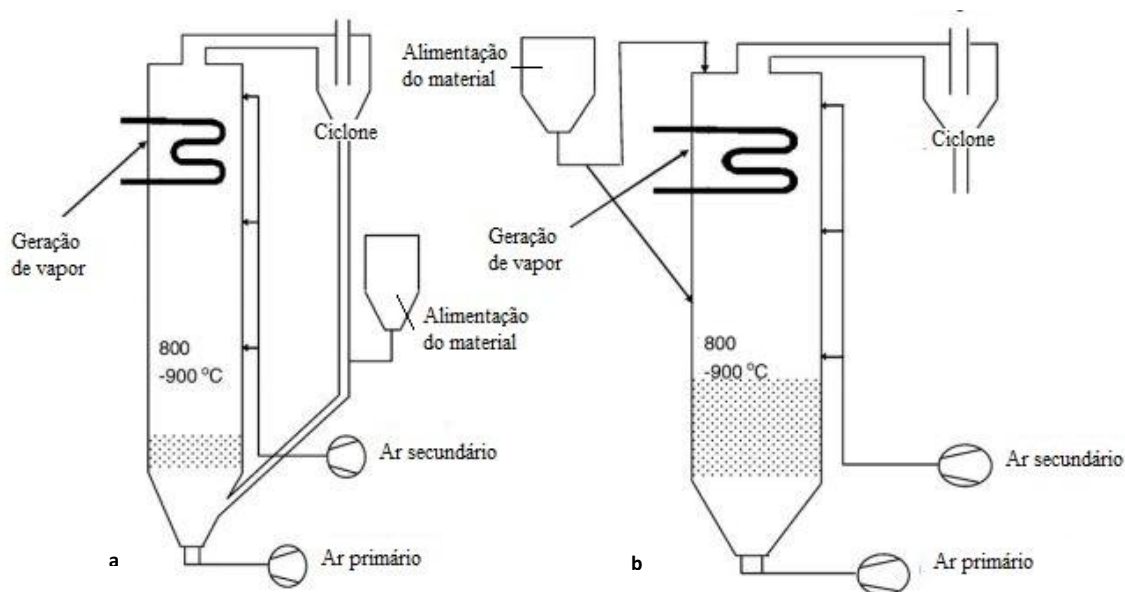


Figura 2.9: Caldeira tipo RLFC (a) e RLFB (b) (KHAN et al., 2009)

Além das características físicas que o material do leito deve possuir outras propriedades importantes para aplicações termoquímicas são necessárias. Essas propriedades incluem a inatividade química, o que significa que as partículas do leito não devem participar das reações que acontecerão entre os reagentes no processo dentro do leito, e devem ser refratários para manter a suas propriedades as altas temperaturas.

O material inerte geralmente utilizado em leitos fluidizados industriais é a areia. A sua ampla utilização é devida aos seus baixos custos, como consequência da sua facilidade de obtenção. Ela é composta principalmente de sílica, ou quartzo (SiO_2), com um conteúdo em massa ao redor do 97%, óxido de ferro, ou hematita, (Fe_2O_3), alumina (Al_2O_3), Cal (CaO), magnésia (MgO), óxido de titânio (TiO_2) e pequenas porcentagens de minerais pesados. A sílica da areia comporta-se como um meio absorvente dos compostos que formam as cinzas da biomassa, principalmente os menos voláteis compostos por elementos como Si, Al, Ca, Mg e P. Os compostos voláteis compostos por K, Na e S, podem ser também retidos em grandes proporções pela sílica do material do leito.

Dependendo do processo, outros materiais inertes são usados como material do leito, ou aditivos. Estes incluem hematita, calcita (CaCO_3), Magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), alumina, entre outros (METTANANT; BASU; BUTLER, 2009). Os dois últimos foram usados neste trabalho.

2.3 Aglomeração de leitos fluidizados

O uso de biomassa residual como combustível sólido, embora possua grandes benefícios ambientais e alta sustentabilidade, ainda tem problemas a serem resolvidos.

A combustão da biomassa produz cinzas que podem-se depositar sobre as partículas do leito causando a aglomeração ou a sinterização do leito, assim como a formação de depósitos sobre as superfícies de troca de calor, dado que a biomassa tem alto conteúdo de metais alcalinos (álcalis), principalmente potássio, K, e sódio, Na, que estão presentes nas cinzas em forma de óxidos e sais (formados na presença de um ambiente oxidante, como num processo de combustão, e de um agente catalizador que facilita a reação). Estes formam compostos de baixo ponto de fusão que se grudam facilmente com o material do leito ou as superfícies do reator (KHAN et al., 2009; METTANANT; BASU; BUTLER, 2009).

A aglomeração perturba a mistura dos sólidos, reduzindo a troca de calor e causando que a temperatura do leito seja menos uniforme. Geralmente, a aglomeração conduz à perda do estado fluidizado do leito (NATARAJAN et al., 1998). Como consequência, a operação deve ser parada e o material substituído, ocasionando grandes custos de manutenção na usina.

Por conseguinte, ter um conhecimento do comportamento das cinzas, de uma biomassa combustível, quando estão em contato com o material inerte, empregado em combustores de leito fluidizado durante um processo a altas temperaturas, é importante para entender e minimizar os efeitos da aglomeração (METTANANT; BASU; BUTLER 2009).

2.3.1 Mecanismos de formação:

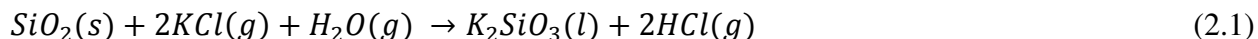
A composição do material contido na biomassa varia muito com a fonte de crescimento e o tipo de espécie. Porém, o material inorgânico ligado à estrutura da biomassa ou na forma de impurezas, está principalmente formado por silício, cálcio, potássio, fósforo e, em alguns casos, pequenas quantidades de alumínio (METTANANT; BASU; BUTLER 2009). Quando este material inorgânico é liberado na forma de cinzas, durante a combustão da biomassa, forma ligações com o oxigênio, cloro, enxofre, etc. Alguns destes compostos formados (seja nos estados sólido, gasoso ou de aerossol), principalmente aqueles que incluem álcalis nas suas moléculas, reagem com as superfícies das partículas do material do leito para formar misturas eutéticas que possuem temperaturas de fusão menores que as temperaturas normais de operação em reatores de leito fluidizado (BARTELS et al. 2008; CHIRONE; MICCIO; SCALA, 2006). Assim, estes compostos formados são parcialmente fundidos e agem como meio aderente das outras partículas do leito, iniciando assim, e com a ajuda das colisões próprias do movimento caótico do leito fluidizado, a formação de aglomerações no reator. Portanto, o início da aglomeração é atribuído principalmente à presença de espécies com álcalis nas cinzas da biomassa e é governado pela temperatura experimentada ao interior do leito (BRUS; ÖHMAN; NORDIN, 2005; ÖHMAN et al. 2000).

O material de leito mais usado é a areia. A sílica da areia é um meio absorvente das cinzas da biomassa lignocelulósica e os seus elementos, especialmente os menos voláteis tais como Si, Al, Ca, Mg e P. Os elementos voláteis, como K Na e S podem ser retidos em grandes proporções pela sílica do material do leito (FERNANDEZ et al., 2006). Têm sido extensamente reportado que a presença de álcalis em leitos cujo material inerte é areia conduz a graves problemas de aglomeração (GHALY; ERGUNDENLER; LAUFER, 1993; OLOFSSON et al., 2002).

Os resultados reportados na literatura indicam que os silicatos de álcalis (K_2SiO_3 e Na_2SiO_3), formados a partir das interações entre os álcalis nas cinzas e o material do leito, são os responsáveis da geração do meio aderente percussor da formação da sinterização e desfluidização do leito (CHIRONE; MICCIO; SCALA, 2006). Estes silicatos de álcalis podem formar uma fase parcialmente fundida sobre a superfície do grão de areia, fazendo que se torne pegajoso (HUPA, 2012).

Os mecanismos de formação dos silicatos de álcalis podem provavelmente seguir as seguintes rotas:

- Entre os vapores dos cloretos de potássio e o quartzo (HUPA, 2012):



- Uma reação similar pode tomar lugar também com outros vapores de álcalis, tais como hidróxidos, os quais podem se os compostos de álcalis dominantes quando não há cloro disponível para ligar-se com os álcalis (HUPA, 2012):



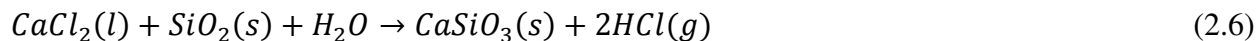
- Os óxidos de álcalis ou os sais podem também reagir com a sílica a partir da reação (WERTHER et al., 2000):



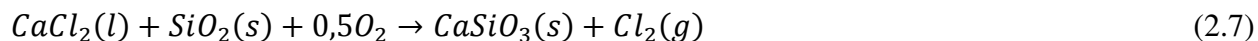
Outro elemento comprometido na formação das camadas que formam os recobrimentos é o cálcio, que também está ligado à partícula do material do leito na forma de silicato. Este composto pode ser gerado a partir da intermediação do cloreto de cálcio segundo reações propostas por Partanen, Backman e Huppa (2002):



↓



Ou



A química envolvida nos processos de formação de aglomerações ainda não está completamente compreendida nem os mecanismos de transporte dos compostos com álcalis, contidos nas cinzas da biomassa, para as superfícies das partículas do material do leito. Contudo, entre os mecanismos sugeridos na literatura, a aglomeração induzida por fusão e, a aglomeração induzida por recobrimentos, são considerados os principais processos de início da aglomeração e desfluidização, durante o uso de biomassa em reatores de leito fluidizado.

Os mecanismos responsáveis da iniciação da formação de aglomerações em reatores de leito fluidizado que conduz logo à desfluidização, quando a matéria-prima utilizada consta de biomassa residual, têm sido extensamente estudados durante as ultimas décadas (HUPA, 2012), tendo como resultado a compreensão de alguns dos processos envolvidos durante as interações entre os componentes responsáveis da aglomeração. No entanto, o mecanismo principal ainda não tem sido completamente entendido. Porém, foram propostas varias rotas a partir da observação do comportamento de vários tipos de biomassas com diversos materiais de leito nas condições próprias dos processos de combustão ou gaseificação. Entre as duas principais rotas propostas, destacam-se os mecanismos de aglomeração induzida por recobrimentos e de aglomeração induzida por fusão (VISSER et al., 2002, *apud*, METTANANT; BASU; BUTLER 2009).

2.3.1.1 Aglomeração induzida por recobrimentos

A partir de extensos estudos há fortes indícios que as camadas dos recobrimentos formados sobre as partículas do leito durante a combustão têm um importante papel na aglomeração e desfluidização em processos de combustão de biomassa em reatores de leito fluidizado. Se este recobrimento consiste de compostos com baixas temperaturas de fusão e alta viscosidade, evidentemente resultará na aglomeração do material do leito (BRUS; ÖHMAN; NORDIN, 2005). Assim, a aglomeração induzida por recobrimentos, ou aglomeração homogênea (OLOFSSON et

al., 2002), é considerada a rota mais provável para o início da sinterização das partículas no leito (NUUTINEN et al., 2004). Nesse caso, uma camada de recobrimento é formada sobre as superfícies das partículas do leito. Em certas condições críticas (e.g. temperatura e espessura da camada), pode ser formada uma ponte (ou pescoço) entre as partículas cobertas, o que pode iniciar a aglomeração. Após da formação das pontes, a desfluidização parcial do leito conduz ao aumento da temperatura local (BRUS; ÖHMAN; NORDIN, 2005). Ohman et al. (2000) sugeriram os seguintes subprocessos químicos iniciantes da formação de camadas sobre as partículas do leito a partir da sua interação com as cinzas da biomassa(Figura 2.10):

1. Deposição das cinzas sobre as partículas do leito, sendo este subprocesso dominado pela combinação de três etapas (Figura 2.10): (i) ligação de partículas finas de cinzas sobre a superfície do grão de material inerte; (ii) condensação das espécies químicas com conteúdo de álcalis na fase gasosa sobre a superfície da partícula do leito; e (iii) a reação química dos compostos de álcalis condensado sobre a superfície do material do leito.
2. Enquanto procede a deposição sobre as partículas do leito, uma camada interna, entre a partícula inerte e a camada de depósitos, é homogeneizada e fortalecida por sinterização.
3. Os silicatos de álcalis formados na superfície da partícula do leito, em estado parcialmente fundido, parecem ser quem controlam as forças adesivas, as quais são as responsáveis do posterior processo de aglomeração das partículas do leito.

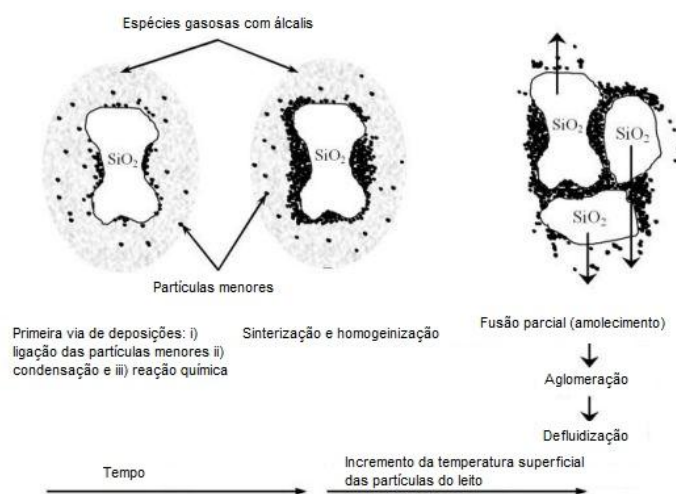


Figura 2.10: Descrição do mecanismo de formação de aglomerações induzido por recobrimentos (ÖHMAN et al., 2000)

Olofsson et al. (2002) sugeriram um mecanismo de formação das aglomerações geradas ao queimar biomassas com alto conteúdo de álcalis e sílica junto com um material inerte com deficiência de sílica, num reator de leito fluidizado. Os álcalis liberados na fase gasosa, na forma de K_2O e Na_2O , inicialmente atacam à superfície das partículas de cinzas mais finas (com conteúdo de SiO_2 e CaO), cobrindo essas partículas com uma fase fundida. Tais partículas finas de cinzas cobertas são muito adesivas e podem facilmente ser ligadas a outras partículas de similar tamanho ou colar-se com as maiores (Figura 2.11). Este mecanismo funciona em condições normais de combustão (OLOFSSON et al., 2002). Assim, a aglomeração homogênea pode acontecer inclusive quando o material do leito é inerte à reação entre álcalis e silício. Aqui, álcalis e silício são fornecidos pelo combustível ou os aditivos. Como consequência disso, a quantidade de silicatos de álcalis formados, a partir do conteúdo nas cinzas, é relativamente menor em comparação às quantidades que poderiam ser formadas se o leito tiver participação ativa na reação com as cinzas. Os silicatos de álcalis gerados são capazes de cobrir as partículas do leito com uma camada aderente muito fina, porém se a velocidade do gás é o suficientemente alta para manter suspensas às partículas aglomeradas, a fluidização não é seriamente afetada. A aglomeração homogênea só precisa que as partículas do leito interajam levemente com as cinzas do combustível, não precisando de altas temperaturas no interior do leito.

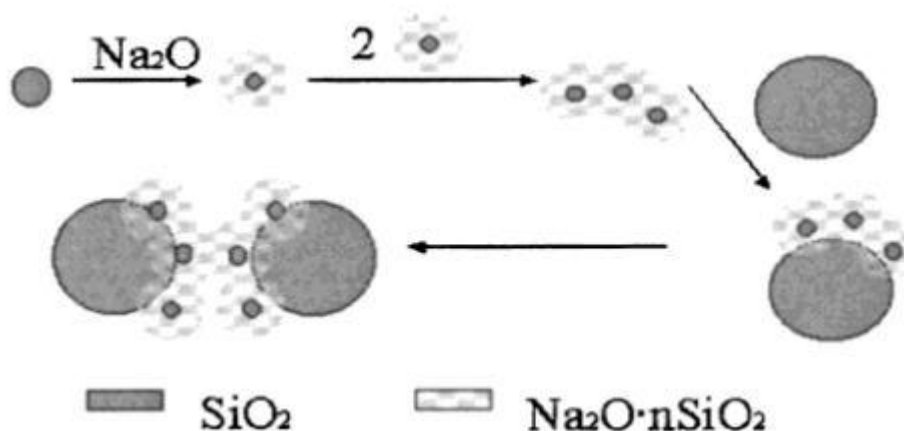


Figura 2.11: Descrição do processo de deposição dos álcalis das cinzas sobre as superfícies das partículas do material do leito (OLOFSSON et al., 2002)

2.3.1.2 Aglomeração Induzida por fusão

Apesar de que o ponto de fusão da sílica é aproximadamente 1450 °C, a mistura eutética que forma com os álcalis funde-se ao redor de 754°C. Assim, durante a combustão de biomassa num reator de leito fluidizado, os silicatos de álcalis fundidos ligam-se às partículas de areia na sua vizinhança iniciando a formação de aglomerações (METTANANT; BASU; BUTLER 2009). Este fenómeno é chamado de aglomeração induzida por fusão, também definida como aglomeração heterogênea (OLOFSSON et al. 2002), e acontece em áreas onde a temperatura é suficientemente alta, principalmente em pontos onde apresentam-se picos na temperatura local (NUUTINEN et al., 2004).

Este mecanismo de aglomeração é governado pela temperatura do leito, enquanto maior for esta temperatura, maior será a tendência à formação de aglomerantes ao longo do leito (OLOFSSON et al., 2002). Outro fator que está muito relacionado com este caminho de sinterização é o grau de mistura, ou a uniformidade da fluidização, no leito: Enquanto um combustível é queimado num leito fluidizado, a não uniformidade na fluidização conduz, no mesmo tempo, a desfluidizações locais, resultando na perda de mobilidade das partículas. Isto inibe a eficiência de troca de calor entre as partículas combustíveis naquela região resultando no incremento da temperatura local. A temperatura de uma partícula combustível ou das outras ao redor poderia aumentar acima da sua temperatura de amolecimento, inclusive acima do seu ponto de fusão. Isto promove a aglomeração das partículas nessa região (METTANANT; BASU; BUTLER, 2009; CHIRONE; MICCIO; SCALA, 2006). Estes aglomerados limitam a mobilidade das partículas não ligadas e conduz ao aumento da temperatura repetindo o processo novamente. Portanto, a aglomeração deste tipo é um processo autoacelerado (OLOFSSON et al., 2002). As partículas aglomeradas aumentam a distribuição de tamanhos das partículas do leito resultando na segregação das partículas e a posterior desfluidização (Figura 2.12). Mas se a força de corte provocada pelas partículas adjacentes à região for suficientemente forte, a aglomeração formada pode não aumentar em tamanho (METTANANT; BASU; BUTLER, 2009; BARTELS et al., 2008).

Não obstante, o aumento da temperatura local é principalmente atribuído à combustão de partículas finas e grossas de carvão (carvão formado durante o processo de termoconversão da biomassa) (CHIRONE; SALATINO; SCALA, 2000; LIN; DAM-JOHANSEN; FRANDSEN, 2003).

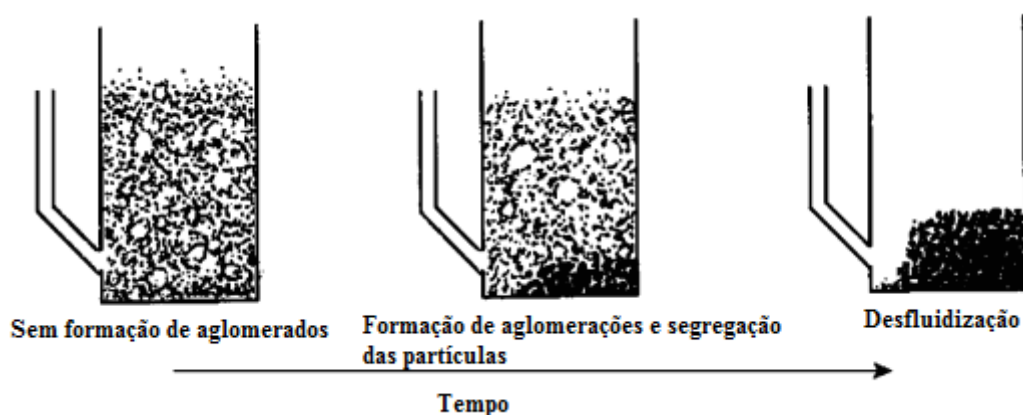


Figura 2.12: Esquema do processo de segregação e desfluidização do leito, consequência da formação de aglomerações (BARTELS et al. 2008)

Chirone, Salatino e Scala (2000), a partir de observações experimentais, propuseram um modelo de aglomeração, que sugere a combinação dos dois mecanismos anteriormente explicados, tendo como principal protagonista a atrição das partículas de carvão e a sua posterior combustão como consequência de dois fatores: (1) a tendência dos combustíveis altamente voláteis para formar carvão de alta porosidade que facilmente gera partículas mais finas e elutriáveis através do desgaste da sua superfície ou impacto com outras partículas, e (2) a grande reatividade à combustão das partículas finas procedentes do char, o que faz a sua combustão mais efetiva. A temperatura de aquelas partículas finas aumenta rapidamente, possivelmente além da temperatura de fusão dos compostos de silício-potássio. Subsequentemente, elas colidem com as partículas do leito e formam uma fase mole ou fluida. A espessura do depósito cresce enquanto continua a adesão do material fino, mas a temperaturas além do ponto de fusão dos compostos de sílica-potássio, o que leva eventualmente à aglomeração do leito.

Um esquema das interações das partículas finas e das cinzas fundidas no leito pode ser observado na Figura 2.13.

Segundo a figura, tanto o carbono fixo como as cinzas estão presentes nas partículas finas de carvão que se movem através dos interstícios entre o material no interior da coluna ou ligadas às superfícies das partículas do material do leito. Durante a combustão da biomassa, o carvão formado é fragmentado, gerando assim partículas finas ainda em estado de combustão. Algumas destas partículas colam-se com os grãos do material do leito através das constantes colisões no interior do leito. Após do impacto com as partículas inertes, é formada uma fase fluida no ponto da colisão. Depois da combustão da partícula fina de carvão, colada na superfície do grão, fica uma fina camada de silicato de potássio que age como agente adesivo das outras partículas ao redor, iniciando assim o processo de aglomeração (CHIRONE; SALATINO; SCALA, 2000).

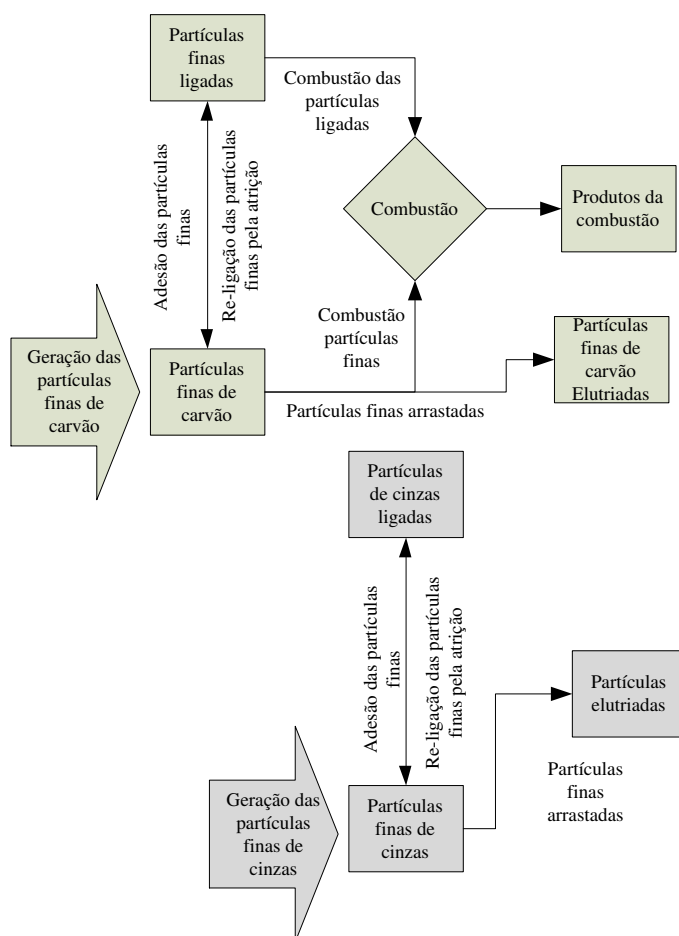


Figura 2.13: Balanço de massa para as partículas de carvão e de cinzas durante a combustão em reatores de leito fluidizado (CHIRONE; SALATINO; SCALA, 2000).

Lin, Dam-Johansen e Frandsen (2003) descobriram, durante a combustão de palha de trigo num combustor de leito fluidizado com areia de sílica como inerte, que as aglomerações formadas, depois de um curto tempo de ser iniciada a sinterização do leito, eram muito frágeis e no seu interior possuíam um núcleo preto de cinzas. As formas das aglomerações dos grãos de areia que foram geradas eram similares aos pellets de biomassa queimados inicialmente, indicando que os aglomerados são formados ao redor das partículas do carvão em combustão concordando em parte com o modelo proposto por Chirone, Salatino e Scala (2000). Eles propuseram que durante a combustão do carvão, a temperatura das partículas de char é maior que a temperatura média do leito, causando que o material inorgânico no carvão seja fundido e escoe fora da partícula. Isto faz com que as partículas de carvão sejam muito adesivas e capturem as partículas de areia durante as colisões, formando assim aglomerados e cobrindo a superfície da partícula de uma camada de material fundido aderente. Quando a combustão acaba, a temperatura dos aglomerados, formados gradualmente, vai se aproximando à temperatura do leito e mais uma fase amorfa pode ser formada. Chirone, Miccio e Scala (2006) e Olofsson et al. (2002) obtiveram resultados similares quando queimaram sementes de pino num leito com areia (Figura 2.14).

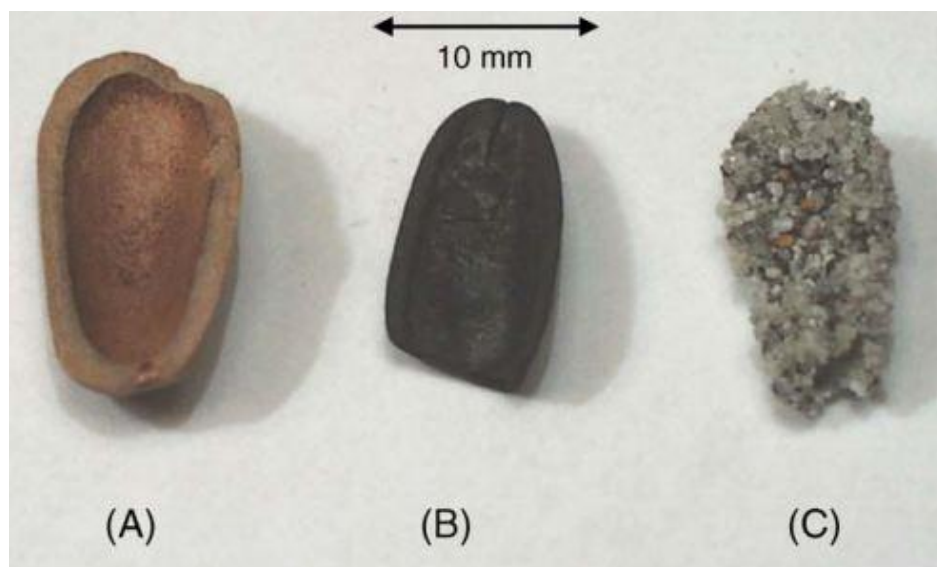


Figura 2.14: Fotografia de uma partícula de biomassa (casca de semente de pino) junto com uma imagem da partícula de carvão formada durante a combustão e uma amostra de material do leito aglomerado (CHIRONE; MICCIO; SCALA, 2006)

2.3.2 Métodos de caracterização e avaliação das cinzas na biomassa para a predição da formação de aglomerações em reatores de leito fluidizado

Durante as últimas décadas têm sido aplicadas diversas metodologias por pesquisadores interessados por compreender o mecanismo central de formação das aglomerações e de prever com sucesso o início da geração de aglomerações que podem conduzir à defluidização total do leito. Tudo isto tem como principal protagonista do fenômeno a interação das cinzas com o material do leito usado. Entre os processos aplicados com o fim de obter informação relevante ao problema em questão destacam-se as análises térmicas, Microscopia Eletrônica de Varredura junto com Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV/EDX), o teste padrão de fusibilidade das cinzas ASTM D1857 (Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash) e a medição dos parâmetros governantes durante um processo controlado em leitos fluidizados a escala de bancada e experimental.

No **teste de fusibilidade de cinzas da ASTM** são identificadas quatro temperaturas características a partir da observação do comportamento de um cone de cinzas (preparado a partir de um procedimento descrito na norma) durante o seu aquecimento controlado. As temperaturas registradas no procedimento são: temperatura de deformação inicial, TDI, temperatura de amolecimento, TA, temperatura hemisférica, TH, e temperatura de fluidez, TF (Figura 2.15). Para efeitos de prever o futuro comportamento de uma biomassa durante a sua conversão térmica, tem sido tomada a TDI como a temperatura de início da formação de aglomerações, segundo os mecanismos descritos anteriormente (SKRIFVARS et al., 1999; VAN DER DRIFT; OLSEN, 1999).

Esta análise tem fornecido resultados duvidosos quando são comparados com as temperaturas nas quais foram reportados os inícios da desfluidização de combustores de leito fluidizado, reportando TDI maiores que as referidas como as iniciantes da sinterização do leito em testes experimentais e em usinas industriais (SKRIFVARS et al., 1999, VAN DER DRIFT; OLSEN, 1999). Portanto, tem sido descartado como ferramenta para caracterizar as propriedades das cinzas de uma biomassa quando submetida a altas temperaturas (BARTELS et al., 2008).

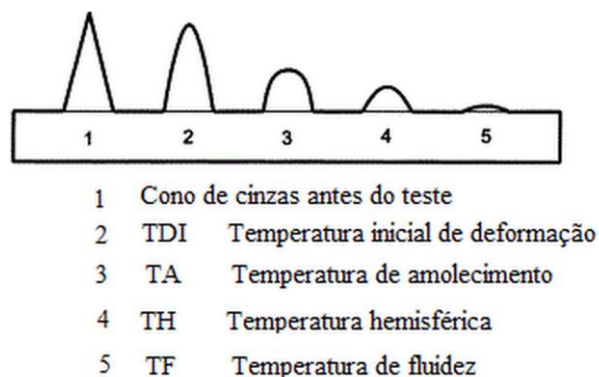


Figura 2.15: Definição esquemáticas das temperaturas identificadas durante o teste de fusibilidade de cinzas (HANSEN, 1999)

No entanto, a aplicação de **leitos fluidizados em escala de bancada ou piloto** tem mostrado resultados muito interessantes para a predição do início das aglomerações durante a queima de resíduos agrícolas (OHMAN et al., 2000; CHIRONE; SALATINO; SCALA, 2000; FERNANDEZ et al., 2006). Isto devido que fornece informação mais confiável sobre as condições e as temperaturas onde a aglomeração acontece. Diferente de outras técnicas de predição e caracterização, todos os processos que podem ser relevantes para a formação de aglomerações acontecem (VAN DER DRIFT; OLSEN; 1999; BARTELS et al., 2008).

2.3.2.1 Análises Térmicas

Os métodos baseadas nas análises térmicas têm provado serem ferramentas muito úteis para avaliar e caracterizar as propriedades térmicas de vários combustíveis tais como biomassas, carvões e resíduos (ARVELAKIS et al., 2003; STENSENG et al., 2001). Elas são definidas como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra (temperatura, entalpia, massa, volume, dureza, módulo de Young, composição química, estrutura cristalina etc.) estudada é monitorada contra o tempo ou a temperatura enquanto a temperatura da amostra, numa atmosfera especificada, é controlada (GALLAGHER, 1998).

A primeira técnica, o DTA, consiste na medição da diferença de temperaturas entre a amostra e outra de referência enquanto são submetidas à alteração da sua temperatura. A Figura 2.16 dá uma representação esquemática da montagem experimental da DTA. O sinal de saída da análise corresponde com a diferença de temperaturas entre o material de referencia e a amostra de interesse (definida na figura como $\Delta T_{AR} = T_A - T_R$). No caso de reações endotérmicas (com absorção de energia, caso de processos de mudança de fase como fusões), aparecerá um pico repentino a uma temperatura determinada, para esse caso, o pico resultante mostrará uma concavidade positiva. Caso contrario, uma reação exotérmica no domínio da temperatura, o pico terá uma concavidade negativa. Porém, esta convenção aqui dependerá do fabricante do analisador térmico.

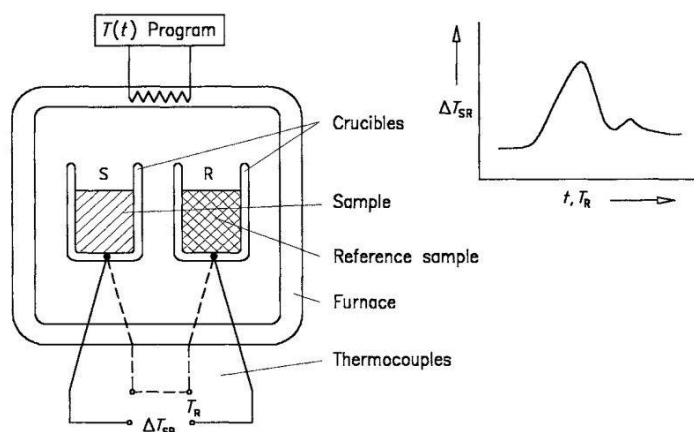


Figura 2.16: Diagrama esquemático para a DTA (GALLAGHER, 1998)

Por outro lado, o TGA é uma técnica na qual é medida a mudança na massa de uma amostra enquanto está submetida à variação da temperatura, a partir da medição numa balança onde são postas a amostra de interesse e uma amostra de referencia² (Figura 2.17). Durante uma mudança de fase, durante o aquecimento controlado da amostra, representado pelo pico endotérmico no DTA, é possível reconhecer se o processo térmico envolvido foi uma fusão ou

² O material de referência é um material cujas propriedades são suficientemente homogêneas para a calibração do aparelho e a avaliação ou medição dos parâmetros medidos na amostra submetida às análises (GALLAGHER, 1998).

evaporação comparando os resultados com o TGA na mesma faixa de temperatura. Assim, se durante a mudança de fase é registrada perda de massa, a amostra sofreu um processo de evaporação, por outro lado, se não é registrada alteração da massa durante a mudança de fase, a amostra experimentou um processo de fusão.

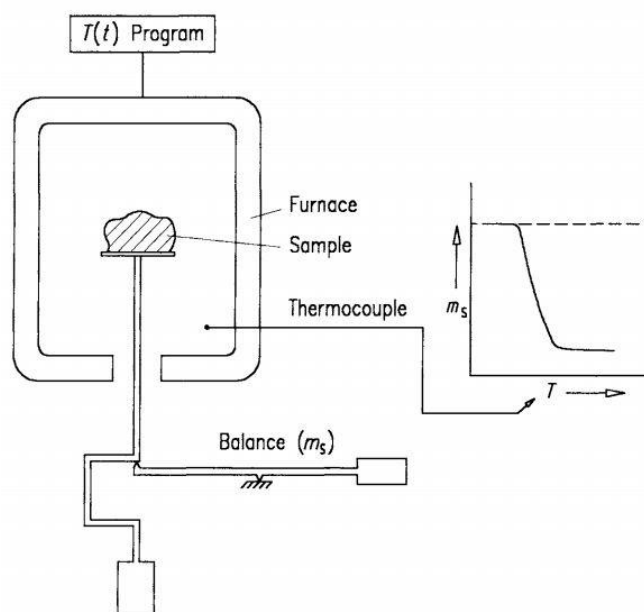


Figura 2.17: Diagrama esquemático da TG (GALLAGHER, 1998)

2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS)

Um microscópio eletrônico é um dispositivo óptico cuja tecnologia está baseada nos descobrimentos realizados por Louis-Victor de Broglie sobre a natureza ondulatória dos elétrons (razão pela qual foi distinguido com o Prêmio Nobel em Física em 1929). Basicamente, um jato de elétrons, gerado a partir de um filamento de tungstênio, é dirigido a través de uma coluna que, após de passar por uma série de lentes magnéticas, é acelerado e focado sobre uma zona pontual da amostra de estudo (Figura 2.18). Para o caso do MEV, o jato de elétrons incidente, a modo de pincel, é varrido ao longo da superfície da amostra. Os diversos sinais obtidos, como

resultado das interações entre o raio de elétrons e a amostra, são divididos em interações elásticas e interações inelásticas (Figura 2.19).

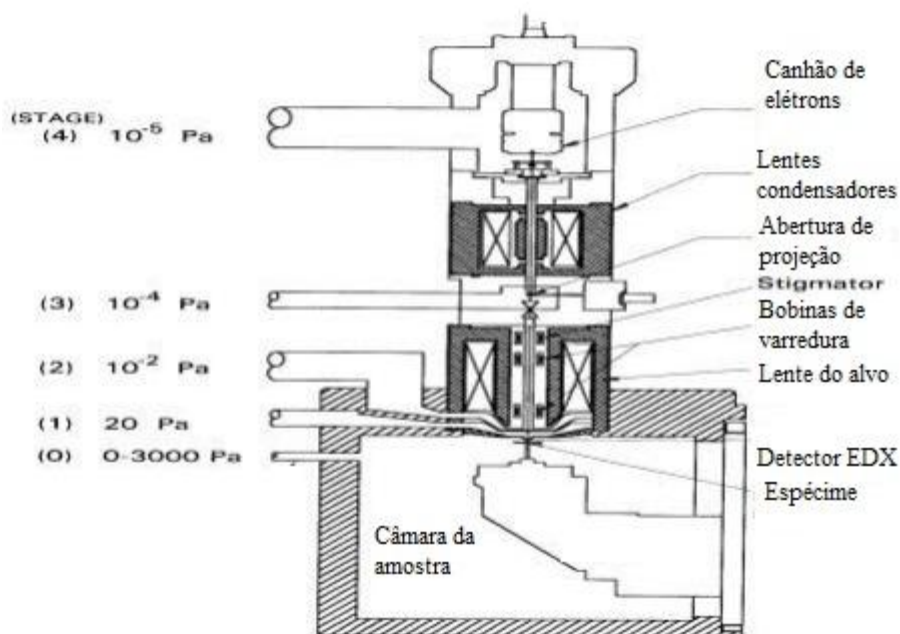


Figura 2.18: Esquema dos principais sistemas de componentes envolvidos no funcionamento do MEV (VAN DER DRIFT, OLSEN, 1999)

As interações elásticas resultam a partir da deflexão do elétron incidente consequência da sua colisão com um núcleo atômico ou com um elétron da amostra de estudo com energia comparável. Nesta classe de interações, os elétrons incidentes têm uma perda de energia desprezível após da colisão e sofrem de uma grande mudança na direção com respeito à direção inicial. Os elétrons refletidos, que são espalhados dentro de certa região, são chamados elétrons retroespalhados, BSE (*Backscattering Electrons*). Os BSE produzem sinais que são utilizados para gerar uma imagem da superfície da amostra (ZHOU et al., 2007). As imagens obtidas através dos BSE são exibidas em escala de cinzas, indicando a diferença entre elementos na amostra analisada, mas sem oferecer uma identificação dos elementos que compõem a região observada. Assim, os elementos com maior massa atômica, que apresentam uma maior probabilidade de serem colididos pelo jato de elétrons, produzirão tonalidades mais claras que os

elementos mais ligeiros, os quais oferecerão menos obstáculos na trajetória dos elétrons incidentes.

Por outro lado, as interações inelásticas acontecem através de diversas interações entre os elétrons incidentes e os elétrons do átomo da amostra, dando como resultado uma considerável troca de energia do elétron incidente ao átomo. Assim, dependendo da quantidade de energia transferida após da colisão, são gerados elétrons secundários, SE pela sua definição inglesa (*Secondary Electrons*). Estes elétrons possuem baixa energia, razão pela qual são facilmente coletados por um detector. A sua principal utilidade é para observar a topografia da superfície da amostra.

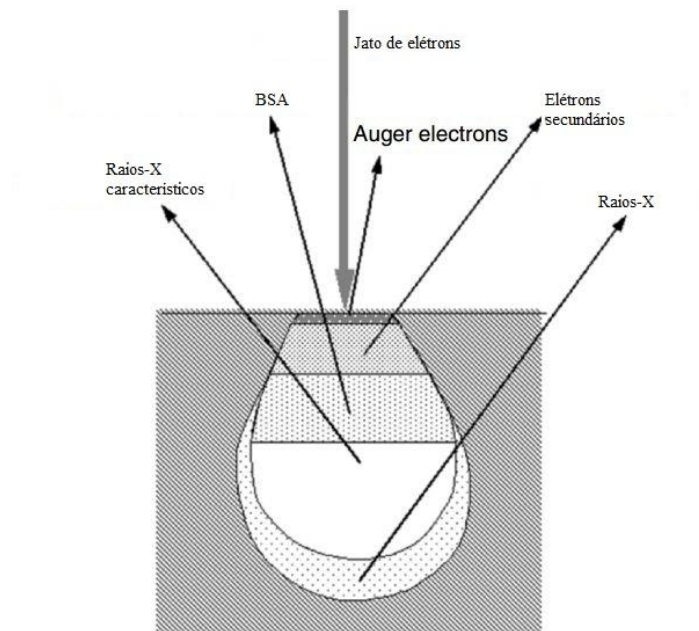


Figura 2.19: Sinais emitidas pela amostra quando é bombardeada pelo jato de elétrons (ZHOU et al., 2007)

Quando um elétron localizado num orbital interno do átomo da amostra é liberado por uma colisão com um elétron primário (do jato incidente), um elétron situado num orbital exterior do átomo, “cairá” no vácuo deixado pelo elétron atingido pela colisão para ocupa-lo, assim reestabelecer o balanço de cargas no orbital interno. Durante este processo, o elétron realocado libera um fóton de raios-x. Os raios-x liberados durante as interações são característicos dos

elementos que compõem a amostra. Portanto, a análise dos raios-x emitidos pela amostra fornece informação química que é usada através da técnica de EDX.

A aplicação do SEM/EDX, para observar a estrutura e composição das camadas de recobrimento ao redor das partículas do leito, tem oferecido importantes avanços para compreender os mecanismos de formação das aglomerações e as interações que acontecem entre as cinzas e o material inerte em reatores de leito fluidizado. Assim, sabe-se que os compostos com álcalis, conteúdos no material inorgânico da biomassa, são os principais responsáveis da iniciação do processo de aglomeração (ZHOU et al., 2007).

O EDX faz uso dos raios-x emitidos pela amostra sólida, quando ela é bombardeada por um jato de elétrons, para assim obter uma análise química localizada (ZHOU et al., 2007). Nesta técnica, podem ser identificados todos os elementos, que possuem um número atômico entre 4 e 92, comparando com resultados padrão para os elementos da tabela periódica (ZHOU et al., 2007).

Por outro lado, o uso do STA dá uma visão sobre a possível tendência de um combustível à aglomeração ao observar o comportamento termodinâmico das suas cinzas, tudo isto suportado pela composição elementar das cinzas da biomassa. Se durante o teste, aparecesse um pico endotérmico nas curvas do DTA a uma temperatura menor que as de operação em caldeiras de leito fluidizado, se pode considerar que o combustível estudado possui uma tendência à aglomeração e podem ser tomadas medidas de prevenção para combater a futura desfluidização do leito quando seja aplicada, como combustível, a biomassa testada.

2.3.3 O índice de aglomeração

Além dos métodos enunciados anteriormente, mais um método usado para prever a tendência de um combustível à aglomeração é dado a partir de índices baseados nos componentes envolvidos no processo de sinterização. Muitos autores trabalham com um parâmetro conhecido como índice da aglomeração que é definido pela Equação 2.8.:

$$\frac{Ca}{Na + K} \quad (2.8)$$

Quanto menor é o valor do índice, maior a probabilidade à aglomeração. Outra forma de expressar o índice é:

$$\frac{(K_2O + Na_2O)}{HHV} \quad (2.9)$$

Na Equação 2.8, se usam as concentrações em massa, no sistema, do Ca, K e Na. Para o caso da segunda forma (Equação 2.9), o índice de aglomeração é calculado usando as concentrações em massa do K₂O e Na₂O, na biomassa, somando os seus valores, e dividindo pelo poder calorífico superior em base seca da biomassa (como foi medido usando a bomba calorimétrica), expresso em GJ, (JENKINS et al., 1998). Hulkkonen, Fabritius e Enestam (2003) sugerem que índices de aglomeração, expressos pela Equação 2.9, possuem valores acima de 0,34 kg.GJ⁻¹, a tendência à sinterização é severa (HULKKONEN, FABRITIUS, ENESMAN, 2003 *apud* METTANANT; BASU; BUTLER, 2009).

2.3.4 Mecanismos para combater a formação de aglomerações em reatores de leito fluidizado

Algumas possíveis soluções para reduzir a formação de aglomerações em uma caldeira de leito fluidizado consistem em controlar os parâmetros de operação da usina. Por exemplo, reduzir as condições de pressão e temperatura do vapor gerado na caldeira, com o objetivo de diminuir a temperatura de operação da fornalha de leito fluidizado. Mais um exemplo consiste em fazer uso de equipamentos de controle da velocidade superficial do ar a partir das medições de pressão e temperatura no interior do leito. O principal problema em aplicar remédios em base aos parâmetros operacionais está no grande investimento necessário. Portanto, para que o projeto de combustão de biomassa em leitos fluidizados seja economicamente viável, é preciso aplicar procedimentos nos elementos que participam na operação do leito, o material inerte e a biomassa.

Visto que as propriedades físico-químicas do material do leito tem um maior efeito na formação de aglomerações, o uso de materiais alternativos no leito é considerado a solução mais atrativa a nível econômico devido ao baixo custo em comparação aos custos relacionados a alterar os parâmetros operativos do reator de leito fluidizado (METTANANT; BASU; BUTLER, 2009; KHAN et al., 2009). Materiais para substituir a típica areia como material inerte do leito inclui Alumina (Al_2O_3), Magnesita ($MgCO_3$), Dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), óxido férrico ou hematite (Fe_2O_3) e Calcita ($CaCO_3$) (GHALY; ERGUDENLER; LAUFER, 1993; METTANANT; BASU; BUTLER, 2009; KHAN et al., 2009). O principal objetivo de usar matérias de leito alternativos ou de aditivos é aumentar o valor no índice de aglomeração para que a tendência seja menor no sistema.

Para o caso da biomassa, muitos trabalhos tem concluído que a prévia lavagem do combustível, desta forma limpá-lo das impurezas e minerais pegados do solo durante a colheita, reduz a concentração de cinzas formadas, em especial de elementos como Si e K. (JENKINS et al., 1998; KHAN et al. 2009; BARTELS et al., 2008)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia experimental que foi utilizada para avaliar o comportamento das cinzas dos resíduos da cultura da mandioca, durante a formação de aglomerações quando misturadas com areia de sílica (material usado na maioria de reatores de leito fluidizado industriais) e o efeito resultante de usar materiais alternativos à areia. Outro efeito que foi avaliado é a aplicação da lavagem dos ramos como medida para mitigar a formação de aglomerações no leito, usando areia de sílica como material inerte.

O capítulo expõe sequencialmente os procedimentos usados durante o estudo. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma da metodologia que foi aplicada durante a realização do projeto.

3.1 Coleta e acondicionamento das amostras

3.1.1 Ramos residuais

3.1.1.1 Coleta e separação

Os resíduos da cultura da mandioca (ramos grossos) foram fornecidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). Após de coletados, os ramos foram cortados em pedaços de aproximadamente 30 cm de comprimento e divididos em dois grupos. Um grupo de ramos manteve as características da biomassa como foi tomada do solo. O segundo grupo esteve composto de resíduos que foram lavados com água, com o fim de limpá-los de impurezas como resíduos de terra e outras partículas adquiridas durante o processo de crescimento e colheita.

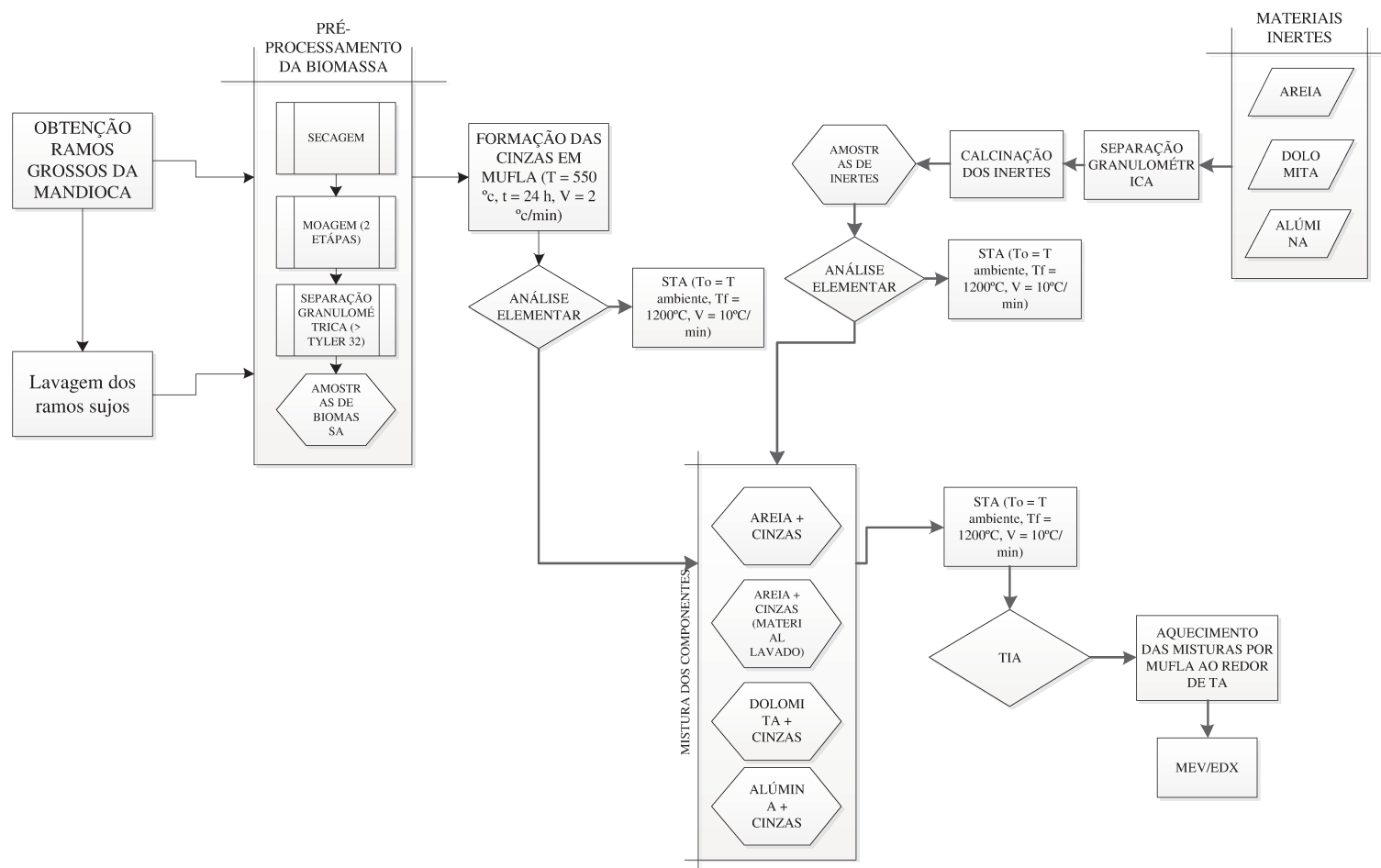


Figura 3.1: Diagrama de fluxo da metodologia de avaliação das amostras

3.1.1.2 Secagem

Depois de dividida nos grupos mencionados, os ramos da planta de mandioca foram levados a uma estufa para serem secados, o que facilitou a sua posterior etapa de moagem. Durante 24 horas cada grupo foi submetido a uma temperatura de 60 ± 10 °C no interior da estufa, garantindo assim a eliminação de uma grande parte da umidade inerente da biomassa. Para o caso dos ramos lixiviados, logo da lavagem estes foram deixados no sol durante um dia e depois levados à estufa sendo mantidos por 48 horas. Após de secados, os ramos continuaram com a seguinte etapa de acondicionamento.

3.1.1.3 Moagem

Logo de passar pela estufa, a biomassa atravessou por um processo de moagem que consistiu de duas etapas (Figura 3.2). A primeira etapa de cominuição foi realizada no moinho de facas, marca RONE, da oficina do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF), da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp; reduzindo-se consideravelmente a dimensão das partículas. Porém, o tamanho final das partículas de biomassa, obtido nesta etapa, ainda era muito grosso, como se pode ver na Figura 3.2, portanto, foi preciso de mais uma etapa de moagem. A segunda etapa foi efetuada no moinho, marca THOMAS WILEY do IAC. (<4 mm, sendo este valor o tamanho de abertura da menor peneira disponível no moinho).

Finalmente, através da técnica de separação granulométrica, com peneiras padronizadas tipo Tyler, foram tomadas as partículas de biomassa retidas na peneira número 32 (> 0,5 mm) como o material que posteriormente foi transformado em cinzas. Este último passo foi feito no peneirador do Laboratório de Processos Térmicos e Ambientais (PROTEA) da FEM.



Figura 3.2: Processo de moagem

3.1.1.4 *Análise imediata dos ramos residuais*

Seguindo as recomendações fornecidas pelas normas da ASTM (Tabela 3.1), foram feitas as análises para obter informação preliminar das concentrações de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, para os dois grupos de ramos. Assim, em cadinhos de 50 ml foram dispostos ao redor de 5 g de biomassa sobre os quais foram medidas as variações em massa visando determinar a participação porcentual de cada componente no combustível.

Entre os equipamentos utilizados na análise estão: uma balança digital marca OHAUS série GA200 com uma sensibilidade de 0,0001 g, uma mufla marca EDG serie 3P-S com uma sensibilidade de ± 15 °C e um dessecador. Os procedimentos foram efetuados no Laboratório de Processos Térmicos da FEM (Figura 3.3).



Figura 3.3: Equipamento usado na análise imediata dos grupos de ramos. De esquerda para direita Balança digital, mufla e dessecador

Tabela 3.1: Descrição dos métodos padrão usados na análise imediata dos grupos da biomassa

Componente da biomassa	Método padrão
Umidade	ASTM E871-82 (2013)
Voláteis	ASTM E872-82 (2006)
Cinzas	ASTM D1102-84 (2007)
Carbono Fixo	Diferença

3.1.1.5 Preparação das cinzas

Uma parte das amostras de biomassa, logo de secadas usando o procedimento recomendado pela norma ASTM E871-82 (2013), foi novamente inserida na mufla para a sua transformação a

cinzas. A mufla foi programada para que aquecesse o ambiente interno até 550 °C, conservando esta temperatura durante 24 horas. A taxa de aquecimento usada foi de 2 °C/min. Após 24 horas a mufla desligou a fonte de energia. As cinzas resultantes foram pesadas e moídas em almofariz para homogeneizar o seu tamanho.

O processo de formação das cinzas, anteriormente descrito, foi baseado no trabalho feito por Arvelakis, Jensen e Dam-Johanssen (2004). O prolongado tempo de residência (24 horas a 550 °C) foi para garantir que todo o material orgânico da biomassa tivesse sido queimado (ARVELAKIS; JENSEN; DAM-JOHANSEN, 2004; THY et al., 2006).



Figura 3.4: Amostras de biomassa antes e depois do processo de transformação a cinzas a 550° durante 24 horas

Quando foram coletadas as cinzas preparadas, do interior da mufla, foi observada no fundo de cada um dos cadinhos usados uma camada de material fortemente aderido, sugerindo que aconteceu a fusão de uma parte das cinzas durante o processo de transformação dos ramos a cinzas. O material fundido escoou para o fundo do recipiente onde se depositou e aderiu quando a temperatura desceu. O mesmo recobrimento foi observado nos cadinhos usados na STA (Figura 3.5).

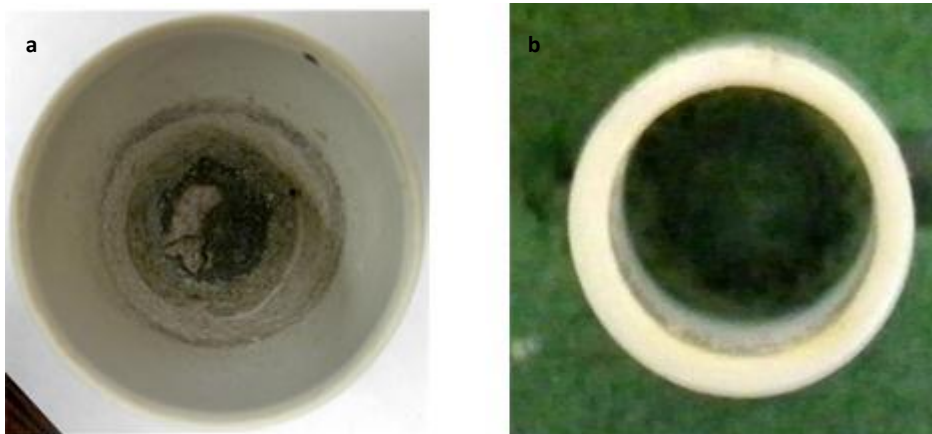


Figura 3.5: Material aderido achado no fundo dos cadinhos usados. (a) Cadinho após do processo de transformação dos ramos a cinzas; (b) cadinho após das STA das cinzas.

3.1.2 Materiais inertes

As amostras de areia e do calcário dolomítico (dolomita) foram tomadas do PROTEA onde anteriores teses que trabalharam com esses materiais foram desenvolvidas (MORITA, 2009; BEHAINNE, 1999; PELLEGRINO, 2006). Por outro lado, as amostras de alumina foram fornecidas pelo Laboratório de Tecnologia de partículas e Processos Multifásicos (LaProm) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp.

Mesmo com as partículas de biomassa, o tamanho da partícula do material inerte foi escolhido via separação granulométrica. O material tomado foi aquele menor que a peneira 80 (tipo Tyler). Finalmente, foram levadas à mufla onde estiveram submetidas a um processo de calcinação, a uma temperatura de 900 °C durante 8 horas, para eliminar as partículas de material orgânico contidos na estrutura dos materiais e, evidentemente, o conteúdo de umidade.



Figura 3.6: Materiais inertes usados. Da esquerda para a direita: Areia, dolomita e alumina

3.2 Descrição dos experimentos

3.2.1 Composição elementar dos componentes das misturas

A composição elementar das amostras de cinzas e de inertes foi obtida a partir da técnica de análise MEV/EDX. Assim, uma fina camada de partículas de cada amostra foi disposta sobre uma fita de grafito, que forneceu um meio de maior condutividade elétrica para fechar o circuito do jato de elétrons; que ficou aderida sobre a superfície da porta amostras (Figura 3.7). As análises foram desenvolvidas no microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Inspect F50 nas instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) (Figura 3.8).

Com a composição elementar das cinzas e inertes, junto com o conteúdo de cinzas medido na análise imediata, foram feitas as misturas, objeto de estudo neste trabalho. As amostras que foram submetidas às análises estavam compostas do sistema binário cinzas-inertes, a uma razão em massa maior que o valor mínimo necessário para dar início à formação de aglomerações, em leitos de areia, durante o seu aquecimento controlado. Essa fração mássica foi medida por Chirone, Miccio e Scala (2006), que mostraram que para aglomerar uma unidade em massa de areia de sílica se requer de 0,012 unidades em massa de K. Como consequência da baixa

quantidade de massa precisada de potássio foram usadas razões em massa aproximadamente 20 vezes a mais que o valor apresentado anteriormente.

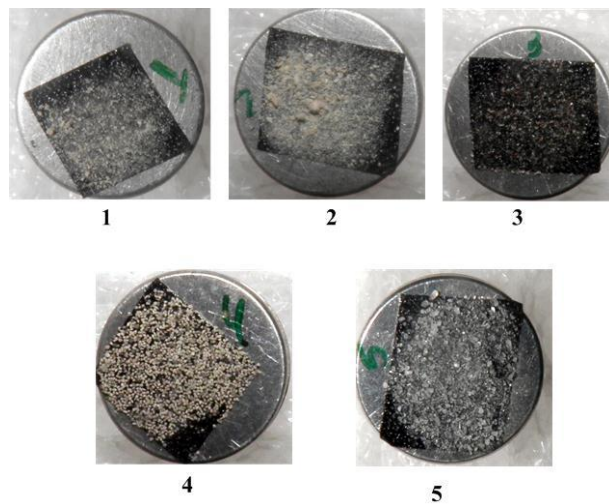


Figura 3.7: Amostras preparadas para a análise elementar por SEM/EDS: (1) CL, (2) C, (3) A, (4) D, (5) Al



Figura 3.8: Microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Inspect F50 usado nas análises

A seguir são apresentadas as misturas feitas, as quais são expressas na relação massa das cinzas/massa do inerte. Estas misturas foram os itens de teste deste trabalho.

Tabela 3.2: Composição das misturas preparadas entre os grupos de cinzas e inertes

Mistura	Proporção Cinzas/Inerte [gCinzas/gInerte]
C+A	0,0179
CL+A	0,0165
C+D	0,0142
C+AL	0,0153

3.2.2 Análise Térmica Simultânea das amostras e a suas misturas

Cada uma das misturas feitas, junto com os seus componentes, foram levados para o analisador térmico marca Netzsch modelo STA 409 do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) da FEM (Figura 3.9). Durante os experimentos, uma amostra de material foi disposta num cadinho de óxido de alumínio sendo logo inserido no analisador STA junto com o material padrão de comparação. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente para 1200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min num ambiente oxidante injetado ao interior do analisador numa vazão de 80 ml/min.

O principal objetivo das análises foi observar a aparição de picos endotérmicos no DTA nas amostras compostas pelas misturas, como consequência das interações entre elementos nas cinzas e nos materiais inertes. As curvas resultantes de cada mistura foram comparadas com as curvas respectivas dos componentes que conformaram a mistura e, escolheram-se várias temperaturas caracterizadas pela presença de picos térmicos.



Figura 3.9: Analisador Netzsch modelo STA 409 usado neste trabalho

3.2.3 MEV/EDX das amostras

Com as temperaturas escolhidas das curvas do TG/DTA para cada mistura, o seguinte passo foi avaliar as mudanças estruturais e de composição durante as interações entre as partículas de cinzas e dos inertes empregados através da técnica MEV/EDX. Os testes foram feitos no microscópio eletrônico de varredura do LNNano. Assim, novamente as misturas foram dispostas cada uma em cadinhos cerâmicos e inseridas na mufla, onde foram aquecidas até cada uma das temperaturas escolhidas.

Após retiradas da mufla, as amostras que experimentaram sinterização foram embutidas numa resina e logo polidas. As amostras que não apresentaram aglomeração dos seus componentes, mantendo a sua estrutura particulada, foram dispostas na fita de grafite segundo o procedimento descrito anteriormente (seção 3.2.1). A composição das interfaces de união, ou pontes, entre os grãos de inerte foi avaliada com ajuda do EDX acoplado ao microscópio.

3.2.3.1 Embutimento das amostras



Figura 3.10: Pastilha de resina epóxi com a amostra embutida (esquerda) e matriz usada na conformação do embutimento. A cor dourada sobre a superfície é consequência do recobrimento da pintura em base ouro

O material usado para o embutimento das amostras foi resina epóxi a qual ofereceu maiores vantagens para a fabricação das pastilhas, em comparação com outro tipo de resinas como a baquelita. A diferença da baquelita, o epóxi solidifica-se a temperatura e pressão ambiente o que ajudou a manter a integridade das amostras coletadas (as pastilhas de baquelita são formadas numa matriz que é submetida a uma temperatura de 140 °C e uma pressão de 2 MPa).

Cada amostra de material coletado foi disposta no fundo de uma matriz plástica, posteriormente uma solução composta entre a resina e 12% vol. de catalizador foi vertida dentro da matriz. Após de reservada por 8 horas, a resina formou no interior da matriz uma pastilha sólida e compacta com as amostras do material embutidas (Figura 3.10).

Em seguida de retiradas do interior das matrizes, cada uma das pastilhas foi submetida a um processo de lixamento da superfície para ser observada no MEV. Neste processo foram usadas sequencialmente lixas de número 600, 800 e 1200 grãos/pol². Para comprovar a qualidade do processo, ao final da sequência a superfície submetida foi observada no microscópio marca Levca modelo DFC 295 localizado no LMCM (Figura 3.11), sendo preciso repetir a lixamento com a lixa 1200 em varias ocasiões. Quando prontas, foi aplicada uma camada de deposição em base ouro sobre a superfície das pastilhas para melhorar a condutividade do material (Figura 3.10).



Figura 3.11: Microscópio Levca DFC 295 usado na controle da qualidade das pastilhas de epóxi

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise elementar e imediata dos ramos grossos da mandioca

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos das análises imediata dos ramos grossos da planta de mandioca, R, assim como do grupo de ramos submetidos à lavagem, RL. Também expõe os resultados da composição elementar das cinzas destes dois grupos. No caso da composição das cinzas, os resultados foram apresentados a modo de óxidos, tal como podem ser encontrados na literatura para diversas biomassas.

Tabela 4.1: Resultados das análises imediata dos grupos de ramos e elementar das suas cinzas

Análise Imediata [%]		
Propriedade	R	RL
Umidade [b.u]	7,95	7,57
Material Volátil [b.s]	75,41	75,38
Cinzas [b.s]	3,82	3,83
Carbono Fixo [b.s]	20,77	20,79
Análise Elementar das cinzas		
Óxido	Composição [%b.s.l.c]	
SiO ₂	0,64	—
Al ₂ O ₃	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—
CaO	21,00	19,85
MgO	5,47	8,32
Na ₂ O	0,88	—
K ₂ O	55,92	54,26
SO ₃	7,00	7,63
P ₂ O ₅	9,09	9,934

A primeira vista é evidente que as concentrações dos parâmetros básicos de ambos os grupos (umidade, material volátil, cinzas, e carbono fixo) apresentaram similaridades, o que também acontece na composição elementar das suas cinzas (Figura 4.1). Isto sugere que a lavagem dos ramos coletados não forneceu mudança nenhuma nas características da biomassa, especialmente no conteúdo de inorgânicos nas cinzas.

Em comparação às biomassas apresentadas na Tabela 2.2, os ramos grossos da mandioca possuem uma menor porcentagem de umidade retida, com conteúdo de material volátil aproximadamente equivalente, característica dos resíduos agrícolas. Os teores de carbono fixo dos resíduos estudados apresentam valores maiores comparado com as outras biomassas da Tabela 2.2. No caso da composição do material achado nas cinzas, os resíduos¹ da cultura da mandioca contêm altos teores de potássio, cálcio e fósforo, sem um conteúdo apreciável ou nulo de silício, ferro e alumínio, e com níveis de enxofre bem maiores que as biomassas da Tabela 2.2. Este alto conteúdo de enxofre nas cinzas pode ser fonte de problemas relacionados à corrosão em caldeiras de biomassa.

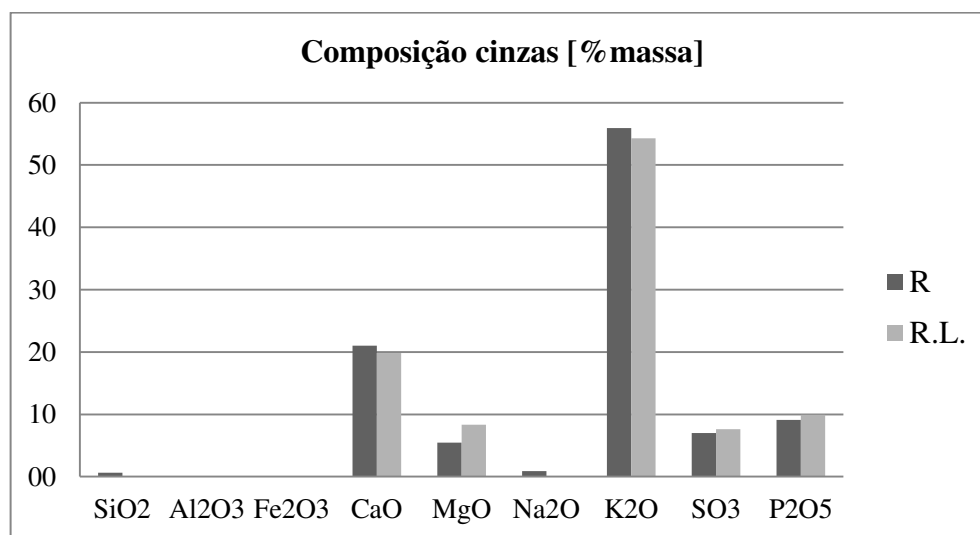


Figura 4.1: Comparação na composição das cinzas formadas para os dois grupos de ramos objeto de estudo

Os altos níveis do sistema K_2O - CaO - P_2O_5 - MgO , poderia ser indício da tendência das cinzas dos ramos da mandioca à aglomeração. A Tabela 4.2 apresenta os índices de aglomeração calculados para cada grupo de ramos. Neste cálculo foi utilizado o poder calorífico superior dos ramos grossos da planta de mandioca medido por Veiga (2012) (16,38 MJ/kg).

Tabela 4.2: Índices de aglomeração para os grupos de ramos

Índice	R	R.L.
$\frac{Ca}{Na + K}$	0,32	0,31
$\frac{(K_2O + Na_2O)}{HHV} [kg.GJ^{-1}]$	1,35	1,27

Os valores apresentados indicam a alta tendência das cinzas à aglomeração, segundo o critério descrito na seção 2.3.3, como consequência das altas concentrações de álcalis. Contudo, apesar dos baixos níveis de cinzas obtidos, estas cinzas possuem uma tendência severa a apresentar problemas de aglomeração e de incrustações nas paredes de caldeiras, sejam de leito fixo ou de leito fluidizado.

4.2 Materiais inertes

A Tabela 4.3 apresenta a composição elementar dos inertes (areia, A, dolomita, D, e alumina, Al). A partir dos resultados obtidos para a areia, junto com a composição elementar das cinzas dos ramos, foram feitas as misturas que posteriormente submeteram-se às análises térmicas.

Devido à fita de grafite usada para melhorar a condutividade elétrica das amostras, cuja composição foi medida no MEV, tornou-se impossível a quantificação do carbono dos espécimes nos resultados apresentados.

Tabela 4.3: Composição elementar dos inertes usados

Análise elementar dos inertes [%b.s.]			
Elemento	Areia	Dolomita	Alumina
O	61,02	64,23	56,33
Na	–	–	0,65
Mg	–	10,17	–
Al	0,3	0,72	43,02
Si	37,96	7,29	–
P	–	–	–
S	–	–	–
K	–	0,16	–
Ca	–	16,83	–
Fe	0,72	0,6	–

4.3 TG/DTA

Esta seção está dividida em varias partes, cada uma apresentando os resultados obtidos das TG/DTA das mistura e os seus componentes.

A partir dos resultados, foram identificadas as temperaturas para as quais apareceram pontos em destaque nas curvas na forma de picos térmicos. Os resultados são apresentados a partir dos 200 °C. Isto devido que abaixo dessa temperatura apareceram mudanças na massa e na diferença de temperatura como consequência da liberação de umidade nas amostras. As curvas completas são exibidas no APÊNDICE A –, ao final deste relatório.

4.3.1 Grupos de cinzas

A Figura 4.2 apresenta as curvas resultantes das TG/DTA das amostras de cinzas dos dois grupos de ramos. Nas duas amostras foram achados picos correspondentes a reações endotérmicas cujas temperaturas estão marcadas no gráfico.

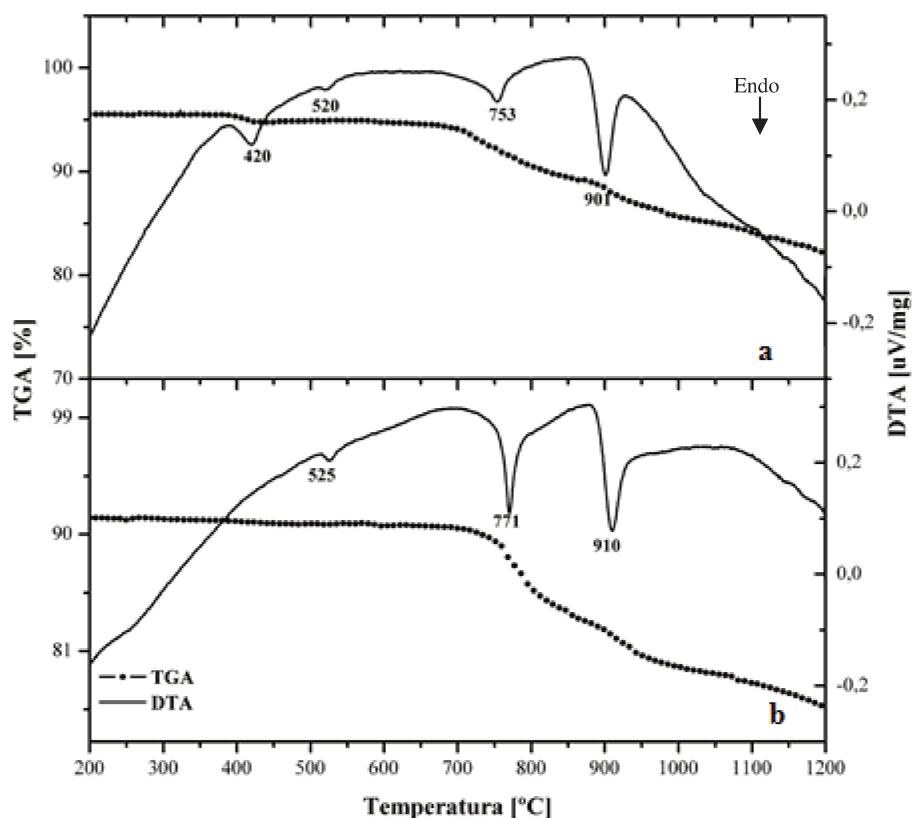


Figura 4.2: DTA/TG das cinzas dos ramos não lavados (a) e dos ramos lavados (b). Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

As duas amostras de cinzas apresentam similaridades nos três picos localizados a partir dos 520 °C. Desses três pontos, e com ajuda do TGA, se pode apreciar que o primeiro pico endotérmico não é acompanhado de uma mudança apreciável na massa da amostra sugerindo a possível fusão de alguma das espécies contidas nas cinzas, o que pode explicar o material aderido

ao fundo dos cadinhos usados na preparação das cinzas obtida após de retirados da mufla (Figura 3.5). O segundo pico, apresentado a uma temperatura ao redor de 762 °C, pode ser consequência de alguma das seguintes reações (MOREY, 1964):

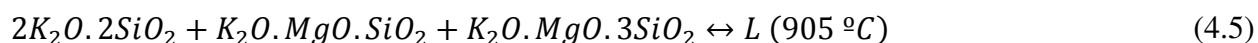
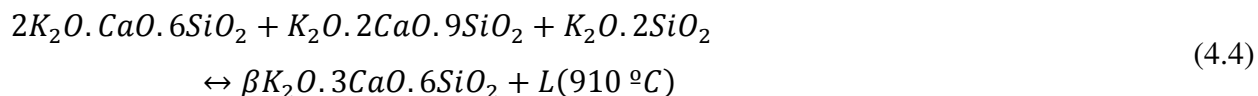


Isto significa que um traço de sílica contido nas cinzas pode ter reagido com o potássio e/ou o cálcio gerando o pico térmico exposto.

Devido ao declive na curva do TGA, que apresenta uma queda a partir da temperatura onde inicia o pico acima dos 750 °C, não é possível definir o tipo de reação que aconteceu: se é uma fusão acompanhada da evaporação ou simplesmente a evaporação de alguma das espécies nas cinzas.

Finalmente, no último pico correspondente a uma temperatura acima dos 900 °C são observados dois picos sobre a curva do DTA, um no processo de aquecimento, de concavidade positiva, e outro sobre a curva de resfriamento de concavidade negativa (ver nos apêndices a Figura A 1). Aqui é evidente a fusão de material na curva de aquecimento seguido da sua solidificação na curva de resfriamento.

Entre 901,1 e 910,1 °C, algumas das seguintes reações podem ser as responsáveis pela aparição dos picos registrados (MOREY, 1964):



Durante os testes, cada amostra perdeu aproximadamente 16% de massa a partir dos 200°C devido ao material que foi liberado em fase gasosa.

4.3.2 Materiais inertes

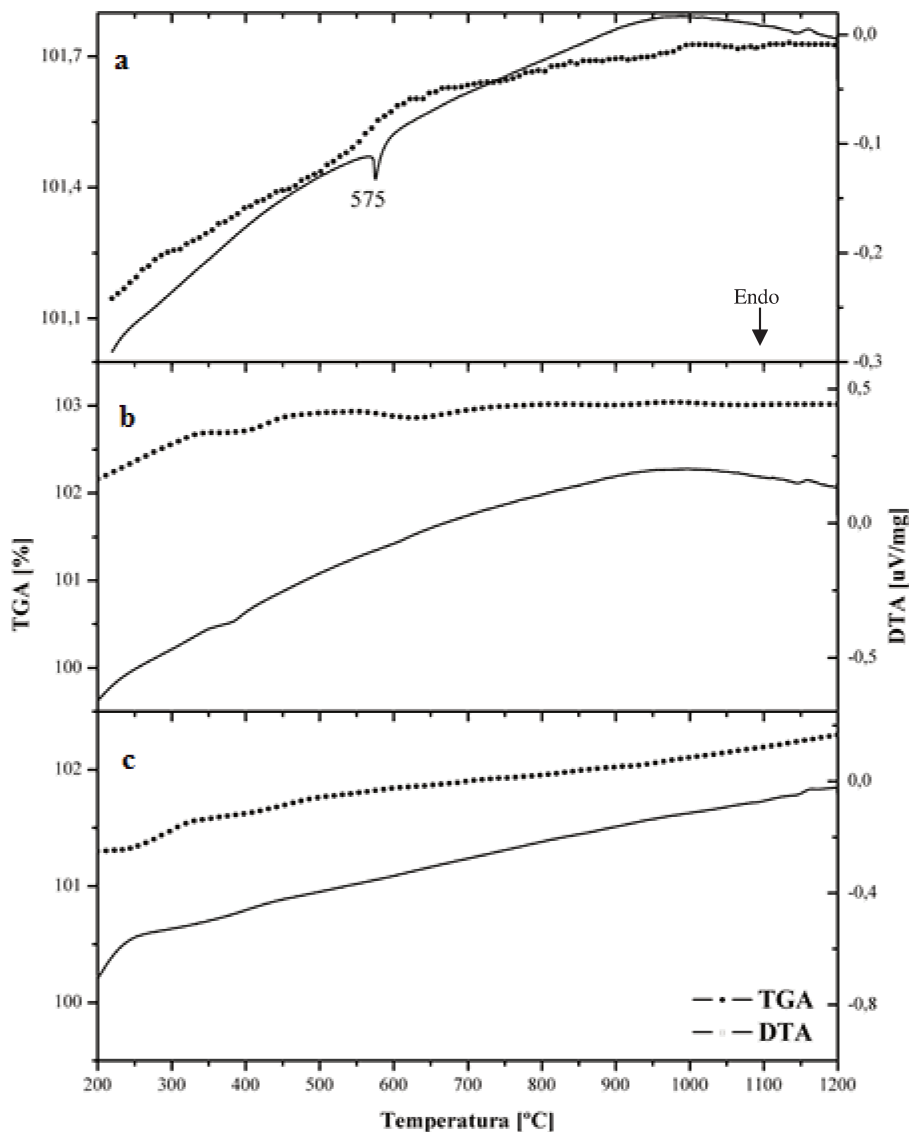


Figura 4.3: DTA/TG dos inertes usados: (a) Areia, (b) Dolomita e (c) Alumina. Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

A Figura 4.3 exibe as curvas da TG/DTA das amostras de inertes empregadas na preparação das misturas. Nas curvas resultantes da TGA é apreciável um ganho de massa que pode ser consequência da formação, pelo aquecedor elétrico, de campos magnéticos que afetaram as leituras. nem de mudança de temperaturas no material, excetuando um pico endotérmico que apareceu a uma temperatura de 575,2 °C correspondente à mudança estrutural do quartzo- α da areia para quartzo- β , o qual só é estável a temperaturas acima de 573°C (MOREY, 1964). Na dolomita, a aproximadamente 389 °C é percebido um pico na curva do TGA acompanhado de outro de menor intensidade no DTA, porém, sendo a uma temperatura muito menor que as experimentadas em caldeiras de leiteo fluidizado não foi considerada como um dado relevante para efeitos deste trabalho.

4.3.3 Misturas

4.3.3.1 Cinzas + Areia (C + A e CL + A)

Os resultados da TG/DTA, para a amostra composta pela mistura de areia e as cinzas do grupo de ramos que foram diretamente tomados do solo, C + A, são apresentados na Figura 4.4. Na curva da DTA é distinguido um pico endotérmico a 574,5 °C atribuído à transição do quartzo, como foi descrito na seção 4.3.2. Mais um pico, ao redor dos 750 °C é dificilmente observado, porém, um aumento na escala na faixa entre 600 e 900 °C permitiu a sua visualização a aproximadamente 752,3 °C. Muito perto desta temperatura, foi também registrado um pico térmico na DTA das cinzas (Figura 4.2).

No caso da mistura das cinzas dos ramos lavados com areia, CL + A, as curvas resultantes amostraram mais picos com maior intensidade que no sistema C + A (Figura 4.5). Cinco picos térmicos são observados nas curvas sugerindo que as cinzas possuem alta reatividade sobre a sílica da areia.

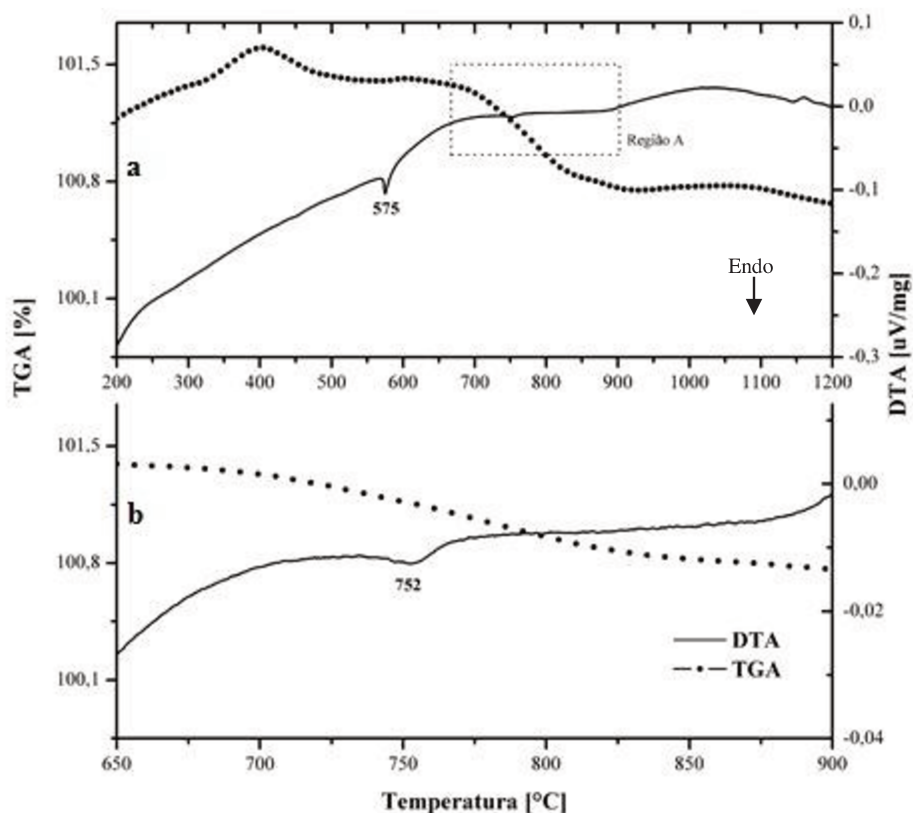


Figura 4.4: DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com areia, (a). A curva inferior, (b), corresponde à região A. Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

A Figura 4.5 apresenta novamente o gráfico da DTA da mistura acompanhada pelas respectivas curvas dos dois componentes que a conformaram. Uma linha vertical isotérmica, que passa sobre cada um dos pontos máximos nos picos da mistura, intercepta as três curvas. Segundo a Figura 4.5, cada pico na mistura é compartilhado por algum dos componentes a uma temperatura aproximadamente igual. Como apresentou-se na DTA do sistema C + A.

Assim, os picos que apareceram na DTA das misturas são a superposição das mudanças de fase acontecidas para cada componente insinuando que só reagem entre eles mesmos durante o seu aquecimento.

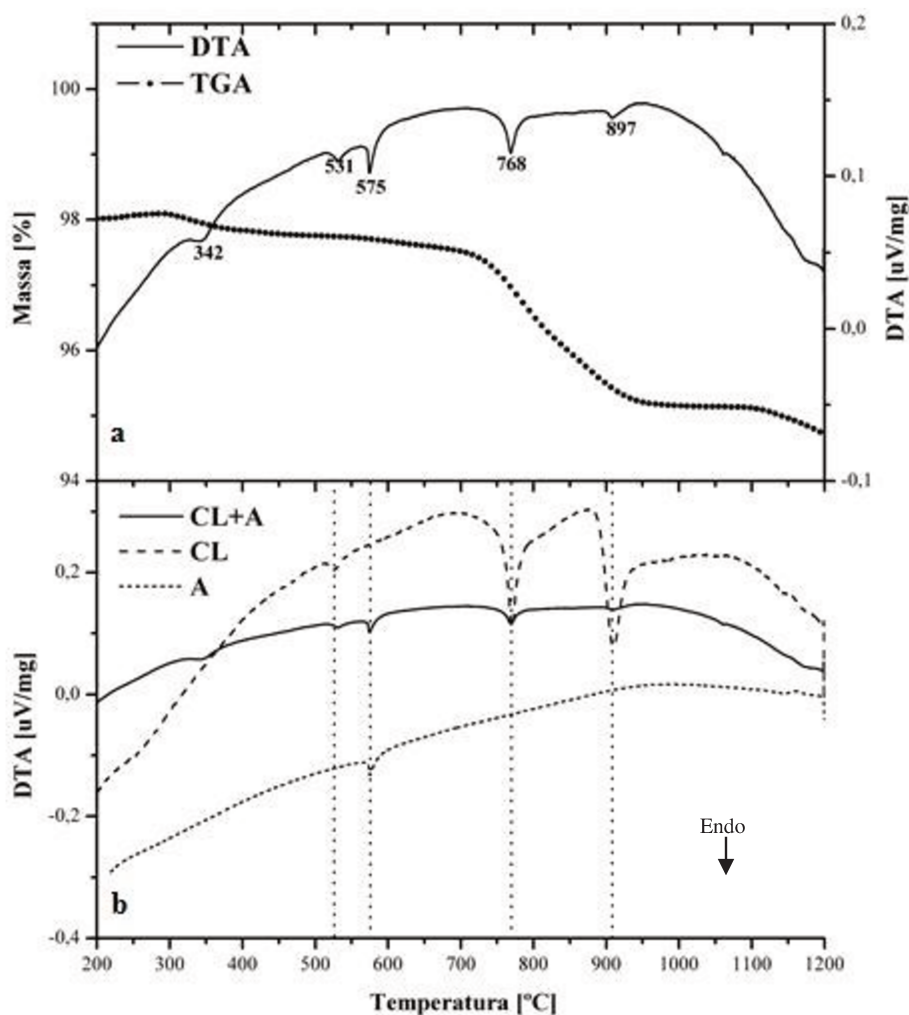


Figura 4.5: (a), DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos lavados com areia. A curva (b) corresponde à comparação dos resultados do DTA da mistura com os componentes que a formaram. Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

4.3.3.2 Cinzas + Dolomita (C + D)

A Figura 4.6 apresenta as curvas correspondentes ao TG/DTA da mistura de cinzas com dolomita, C + D. No DTA da amostra são revelados três picos endotérmicos: a 416, 708 y 757 °C, todos coincidentes com picos achados na DTA das cinzas.

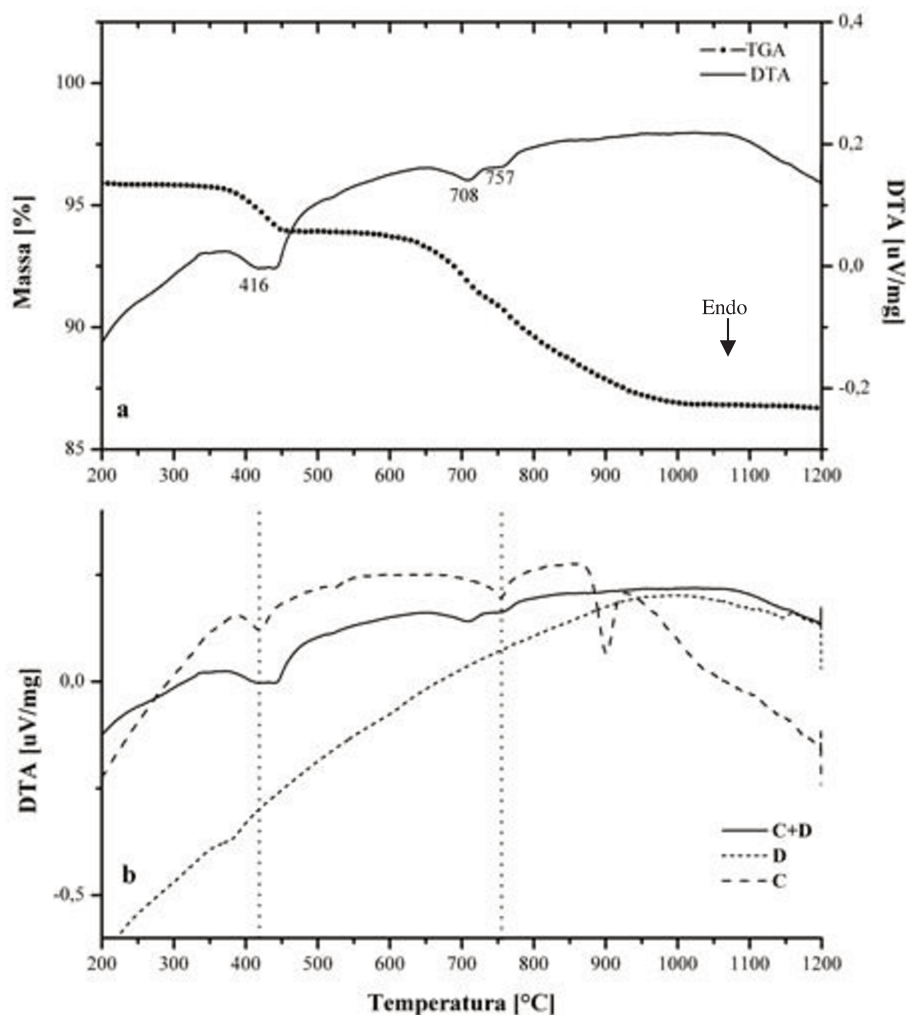


Figura 4.6: (a), DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com dolomita. A curva (b) corresponde à comparação dos resultados do DTA da mistura com os componentes que a formaram. Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

O primeiro pico, posue uma forma bastante singular, similar quanto um vale, iniciando a aproximadamente 380 °C com uma descida na TGA indicando liberação de voláteis, se mantendo a DTA aproximadamente constante no fundo desse vale até chegar a uma temperatura de, aproximadamente, 439 °C, momento no qual, a perda de massa na TGA, para. A razão desta perda de massa, de aproximadamente 2 %massa, não foi possível determiná-la. A

aproximadamente 700 °C uma nova etapa de perda de massa é medida na TGA, similar quanto o comportamento das cinzas ao redor dessa temperatura (Figura 4.2).

4.3.3.3 Cinzas + Alumina

Mesmo que no caso das cinzas com areia (Figura 4.5), a mistura entre as cinzas dos ramos residuais da mandioca e a alumina, C + AL, apresentou uma serie de picos ao longo do DTA correspondentes à superposição das reações térmicas acontecidas nas cinzas.

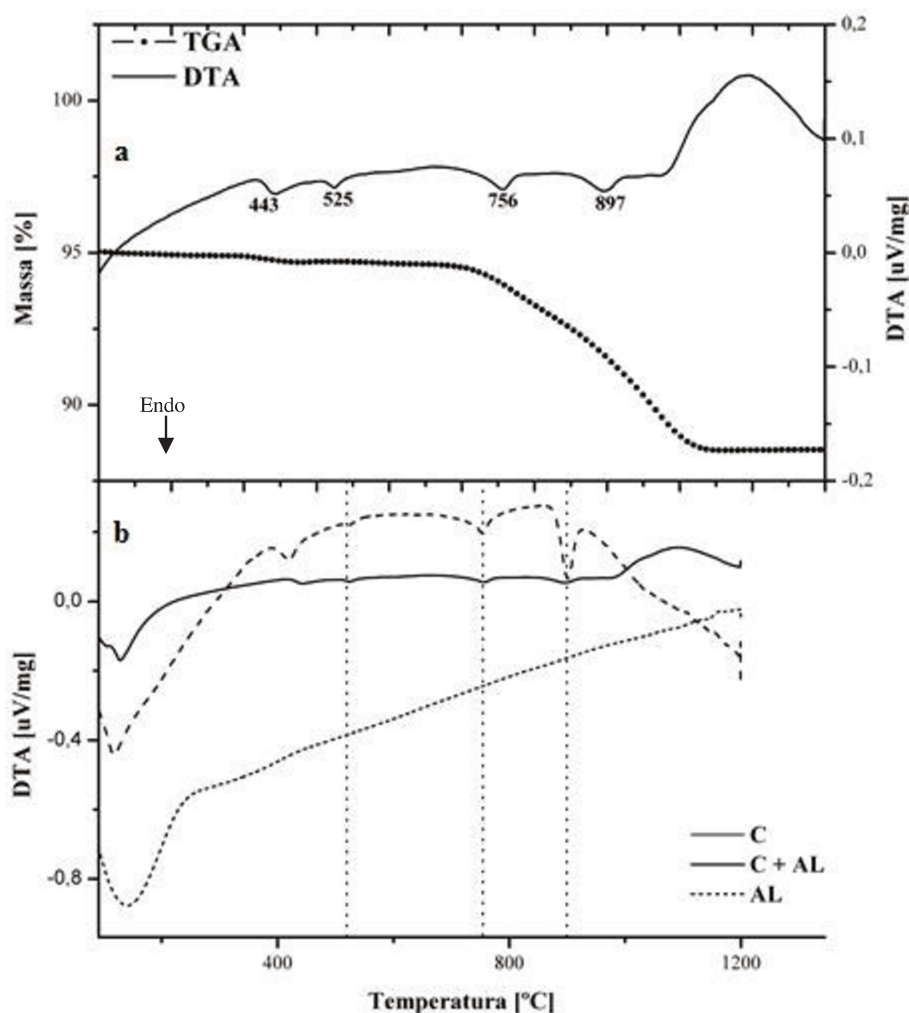


Figura 4.7: (a) DTA/TG da mistura entre as cinzas dos ramos não lavados com alumina e (b) DTA da mistura comparada com os componentes que a formaram. Parâmetros de operação: Taxa de aquecimento 10 °C/min, Atmosfera oxidante, Vazão volumétrica do gás 80 ml/min.

4.4 MEV/EDX

Dos resultados apresentados anteriormente, foram observadas várias temperaturas onde aconteceram reações de mudança de fase para cada mistura expressas através de picos na DTA. A fim de obter informação das interações entre as cinzas e os materiais inertes usados, durante as mudanças de fase registradas, foram escolhidas algumas temperaturas correspondentes aos máximos nos picos térmicos das DTA das misturas.

Tabela 4.4: Informação das amostras levadas ao MEV/EDX

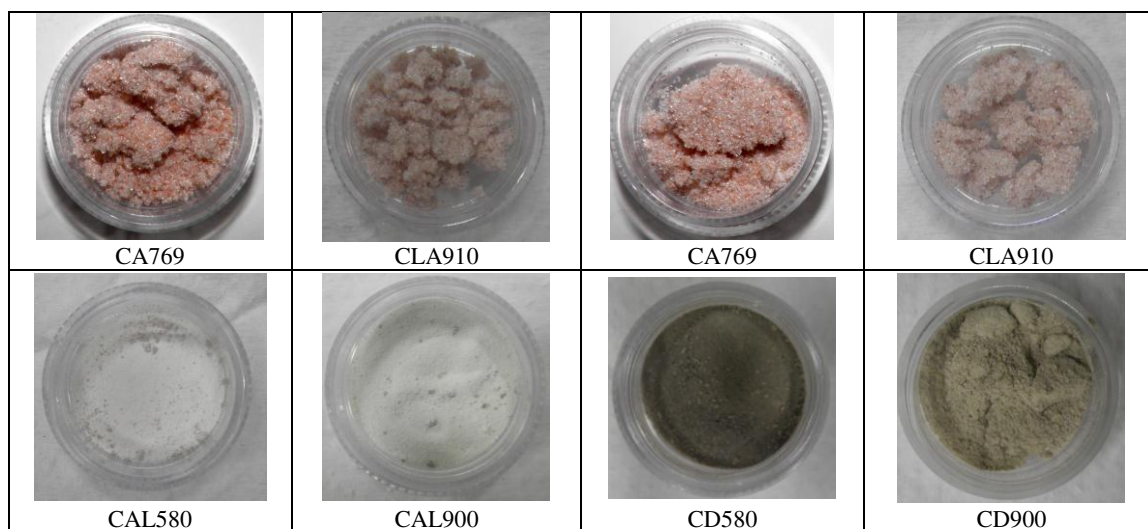
Mistura	Temperatura [°C]	Designação	Tempo de residência na mufla [horas]
C + A e CL + A	769	CA769 e CLA769	8
	910	CA910 e CLA910	12
C + Al	580	CAL580	8
	900	CAL900	12
C + D	580	CD580	8
	900	CD900	12

A Tabela 4.4 apresenta os dados de preparação das amostras que foram levadas posteriormente para o MEV. A Figura 4.8 mostra detalhe das amostras após de serem retiradas da mufla.

Os resultados obtidos estão compostos de duas formas: A primeira consiste da imagem obtida pelo MEV usando os elétrons retroespalhados coletados (BSE). As imagens tiradas dessa forma são exibidas na escala de cinzas indicando a diferença entre elementos na amostra analisada, cada tom de cinza representa um elemento diferente: os elementos mais pesados apresentaram tons mais claros, enquanto que os mais leves, tonalidades mais obscuras. A segunda forma em que são mostrados os resultados é através da composição elementar numa região da

amostra, destes resultados não foram computados o carbono e o oxigênio a fim de poder observar, com maior magnitude, a distribuição na composição das regiões estudadas das amostras.

Figura 4.8: Detalhe das amostras para as análises MEV/EDX após da sua preparação na mufla



4.4.1 Cinzas + Areia (C + A e CL + A)

Após de retiradas do interior da mufla, todas as amostras compostas pelas misturas de cinzas e areia estavam totalmente sinterizadas no cadinho, tomando inclusive a forma do recipiente. Porém, as misturas submetidas a 769 °C, CA769 e CLA769, apresentaram uma menor dureza em comparação às misturas formadas a 910 °C (Figura 4.8 e Figura 4.9), CA910 e CLA910. As amostras aglomeradas foram quebradas até obter partículas de menor tamanho (), espalhadas sobre a superfície da base da matriz, embutidas em epóxi e levadas ao MEV segundo o procedimento descrito na seção 3.2.3.1.



Figura 4.9: Amostra CA910 após retirada da mufla

4.4.1.1 CA769 e CLA769

A Figura 4.10 mostra as imagens obtidas no MEV de duas regiões na amostra CA769. Nestas imagens é possível identificar a formação de uma camada (de tonalidade mais clara) ao redor das partículas de areia, de cor mais obscura. Estas camadas são formadas numa fase fundida e se aderiram ao redor das partículas de quartzo. As camadas, com o passo do tempo, cresceram e colaram com outras camadas formadas sobre as partículas de sílica adjacentes, formando pontes de união e, portanto, aglomerados. Na figura, a coloração mais obscura corresponde à resina sobre a qual as amostras foram embutidas.

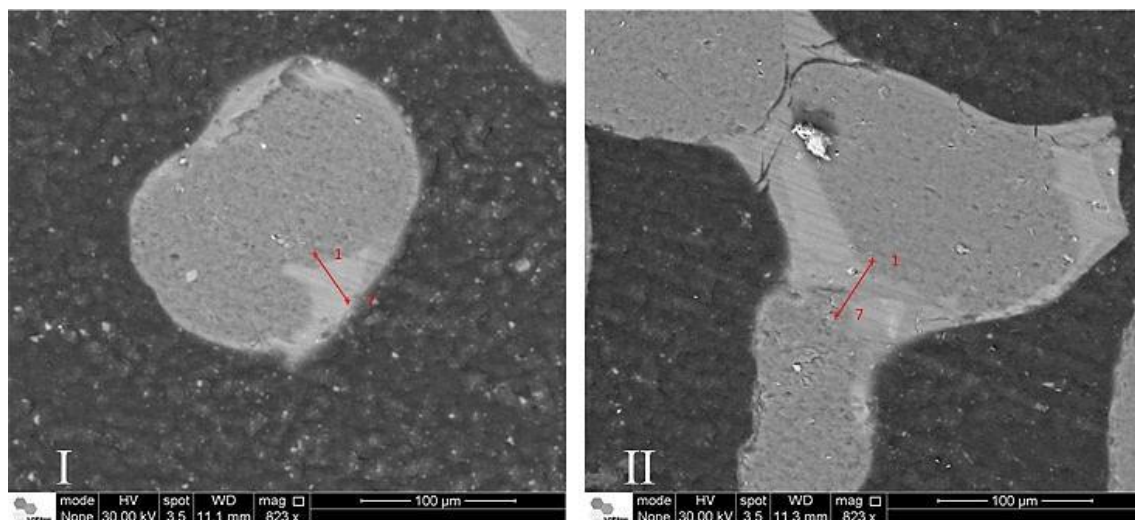


Figura 4.10: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CA769

Uma linha reta, traçada desde o interior das partículas de quartzo e que atravessa a camada formada, foi dividida em sete pontos sobre os quais foi determinada a composição elementar através do EDX. Na Figura 4.10 são ressaltadas as linhas sobre as quais se mediu a composição elementar dos sistemas aglomerados, também são exibidos os pontos de início e fim das análises, ponto 1 e 7, respectivamente.

A Figura 4.11 apresenta os resultados da EDX dos pontos localizados sobre as linhas que atravessam as regiões exibidas na Figura 4.10. Nelas é evidente que o potássio foi o principal responsável da formação da camada de recobrimento ao redor das partículas de quartzo, e das pontes de união entre as partículas aglomeradas.

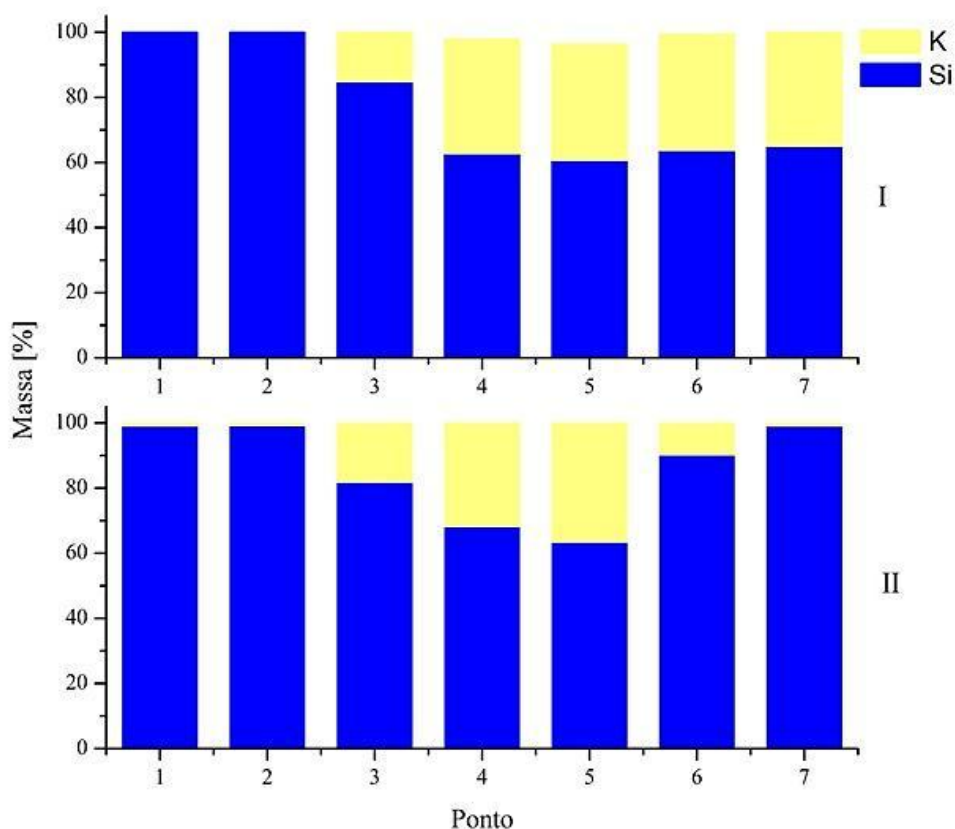


Figura 4.11: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CA769

Resultados similares foram obtidos na amostra CLA769 (Figura 4.12). Novamente a análise EDX, feita em pontos localizados sobre a linha que atravessou a ponte formada entre partículas de quartzo da figura, revelou que a composição do material depositado é governada pelo sistema K_2O-SiO_2 .

Os resultados obtidos nas duas amostras preparadas a 769 °C sugerem que ao redor desta temperatura o potássio contido nas cinzas reage sobre a superfície das partículas de quartzo formando uma camada de material fundido. A medida que o potássio vai-se depositando sobre a superfície da partícula de sílica, a camada vai crescendo até certo valor máximo ou encontrar outra partícula de sílica que ficará presa pela camada aderente, iniciando assim o processo de aglomeração.

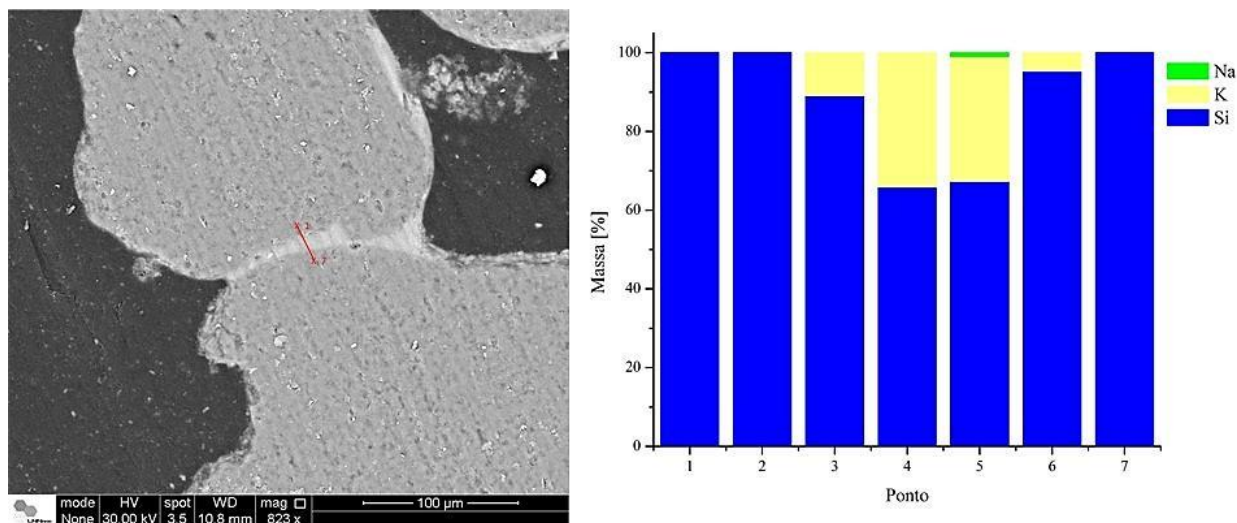


Figura 4.12: Resultados MEV/EDX da amostras CLA769

Outro resultado destacável das análises é a evidencia que a lavagem dos ramos grossos da planta de mandioca, utilizados neste trabalho, não afetou a tendência das cinzas à aglomeração. Isto indica que o material inorgânico da biomassa está contido na estrutura interna da planta, razão pela qual não foi possível removê-los com a aplicação de uma lavagem com água.

4.4.1.2 CA910 e CLA910

A Figura 4.13 exibe imagens obtidas de duas regiões sobre a amostra CA910 pelo MEV a partir dos sinais fornecidas pelos BSE. Novamente é perceptível a formação de uma camada ao redor das partículas de quartzo, as quais colam as partículas de areia adjacentes formando uma ponte ou pescoço de união.

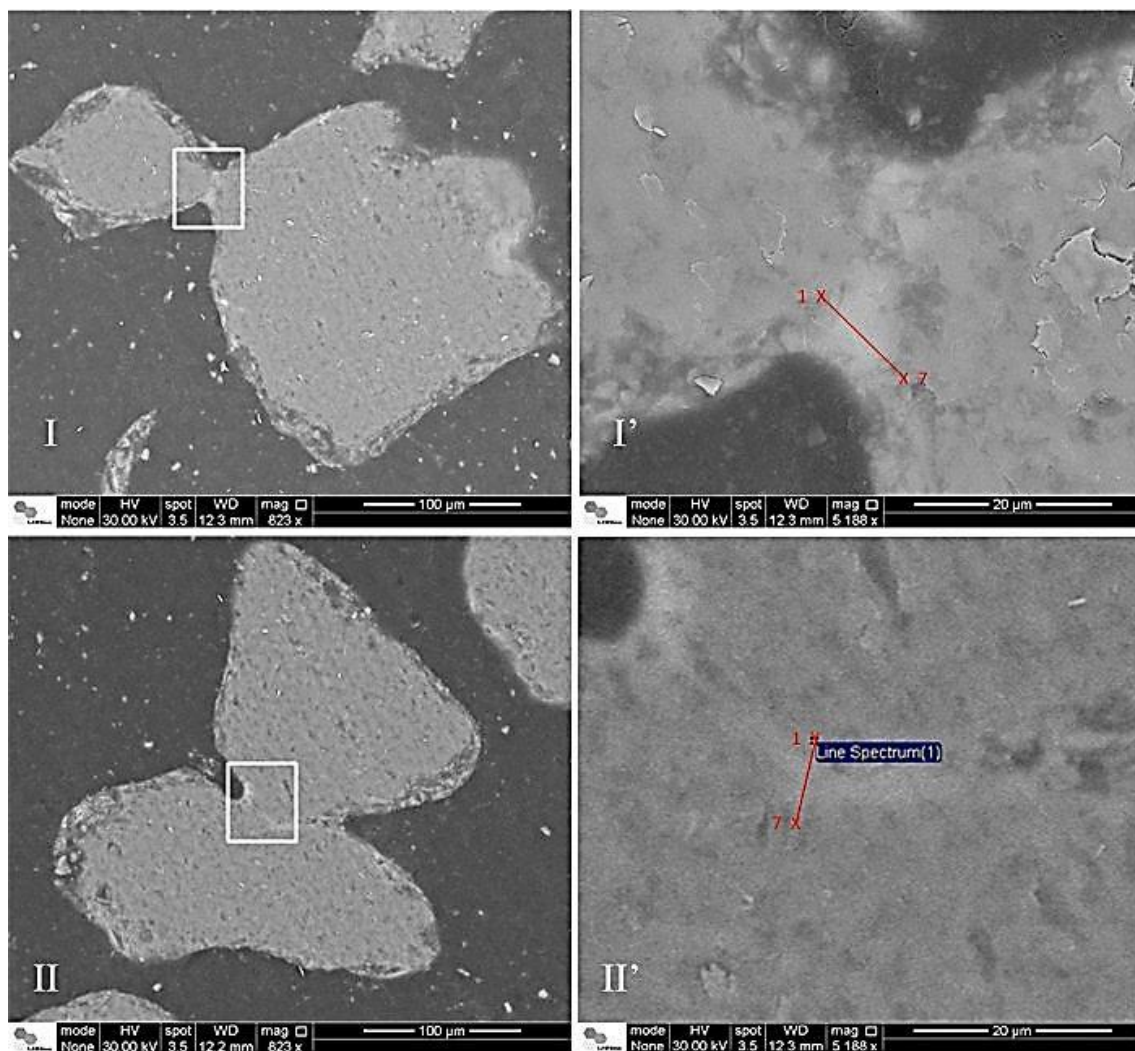


Figura 4.13: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CA910. As imagens identificadas com vírgula representam a ampliação da região quadrada da imagem original

Repetindo o procedimento feito com as amostras CA769 e CLA769, na interface onde está localizado o pescoço que une os grãos de sílica observados na Figura 4.13, foi traçada uma linha que logo se dividiu em sete pontos. A composição elementar sobre cada região pontual foi medida através do EDX. Os resultados são apresentados na Figura 4.14.

Da Figura 4.14 é possível observar que na medida em que mais se avança para fora da partícula de areia, a composição do material depositado sobre ela vai ganhando conteúdo de

outros elementos, sugerindo a formação de camadas adicionais. No entanto, a maior composição é de potássio.

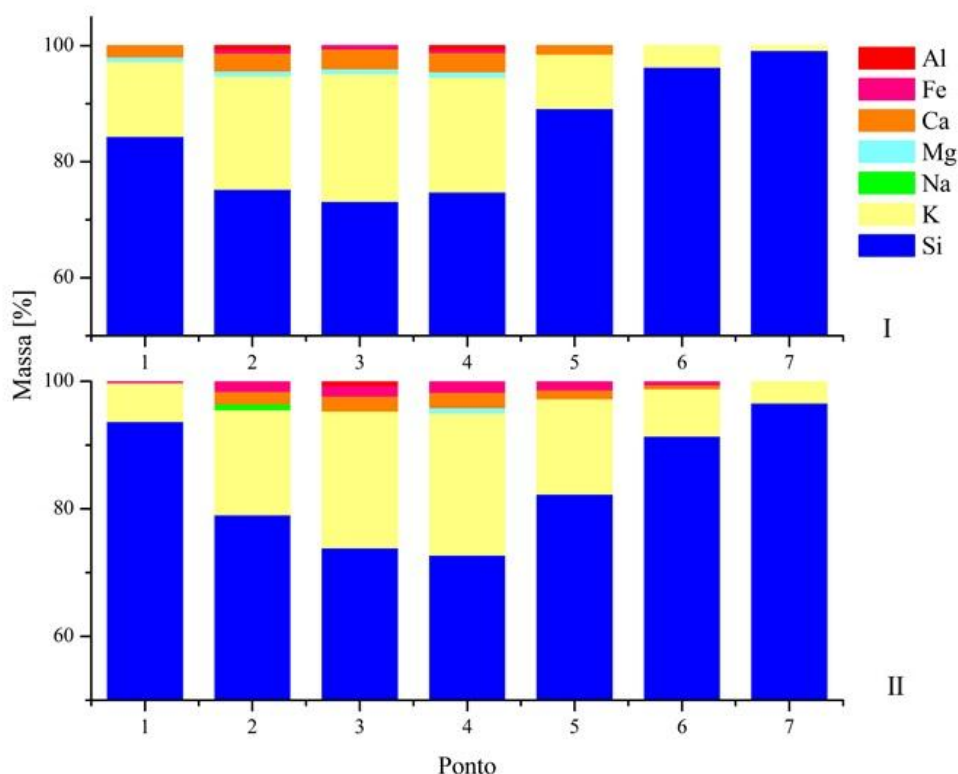


Figura 4.14: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CA910

Resultados parecidos foram achados para a amostra CLA910 (Figura 4.15e Figura 4.16), onde foi avaliada a composição em duas regiões sobre a partícula exibida na Figura 4.15. Novamente é reportada a aparição de outros elementos na composição do material depositado sobre a partícula de quartzo em comparação aos resultados obtidos a 769 °C. Estes resultados apoiam a conjectura da formação de novas camadas de material ao redor do grão de sílica.

Enquanto continua aumentando a temperatura do sistema cinzas-areia, ao redor de 900 °C, sobre a camada de material depositado no grão de sílica, que inicialmente está composto pelo sistema K_2O-SiO_2 , acontece a difusão do Mg e/ou Ca e Fe (Figura 4.17). Estes elementos reagem com o material depositado e formam uma segunda camada de recobrimento ao redor da primeira. Desta análise destaca-se que o cálcio medido apareceu na maioria das vezes acompanhado de ferro (Figura 4.17). A segunda camada reforçou a união formada entre as partículas de areia, o

que explica a maior consistência do material obtido a 910 °C em comparação com aquele que foi preparado a 769 °C (Figura 4.8 e Figura 4.9).

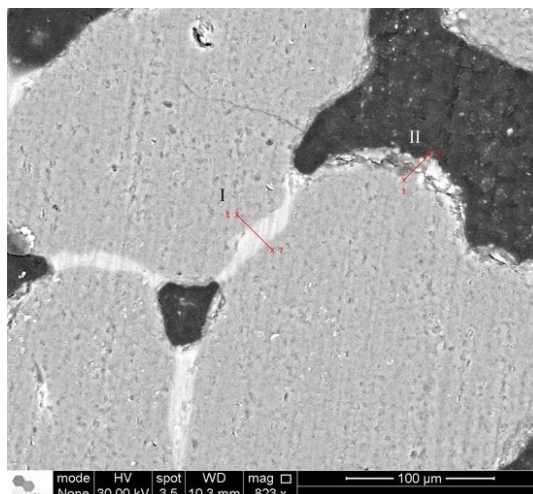


Figura 4.15: Imagem MEV de duas regiões sobre a amostra CLA910

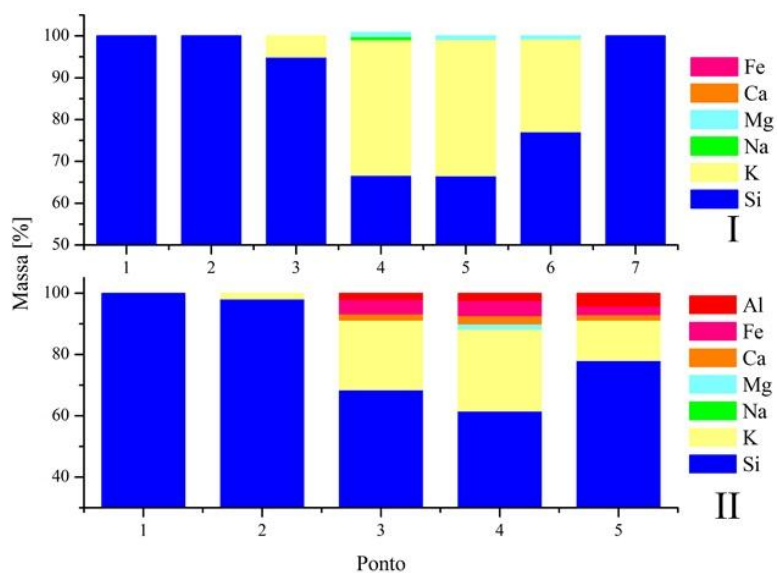


Figura 4.16: Resultados EDX dos pontos ao longo da amostra CLA910

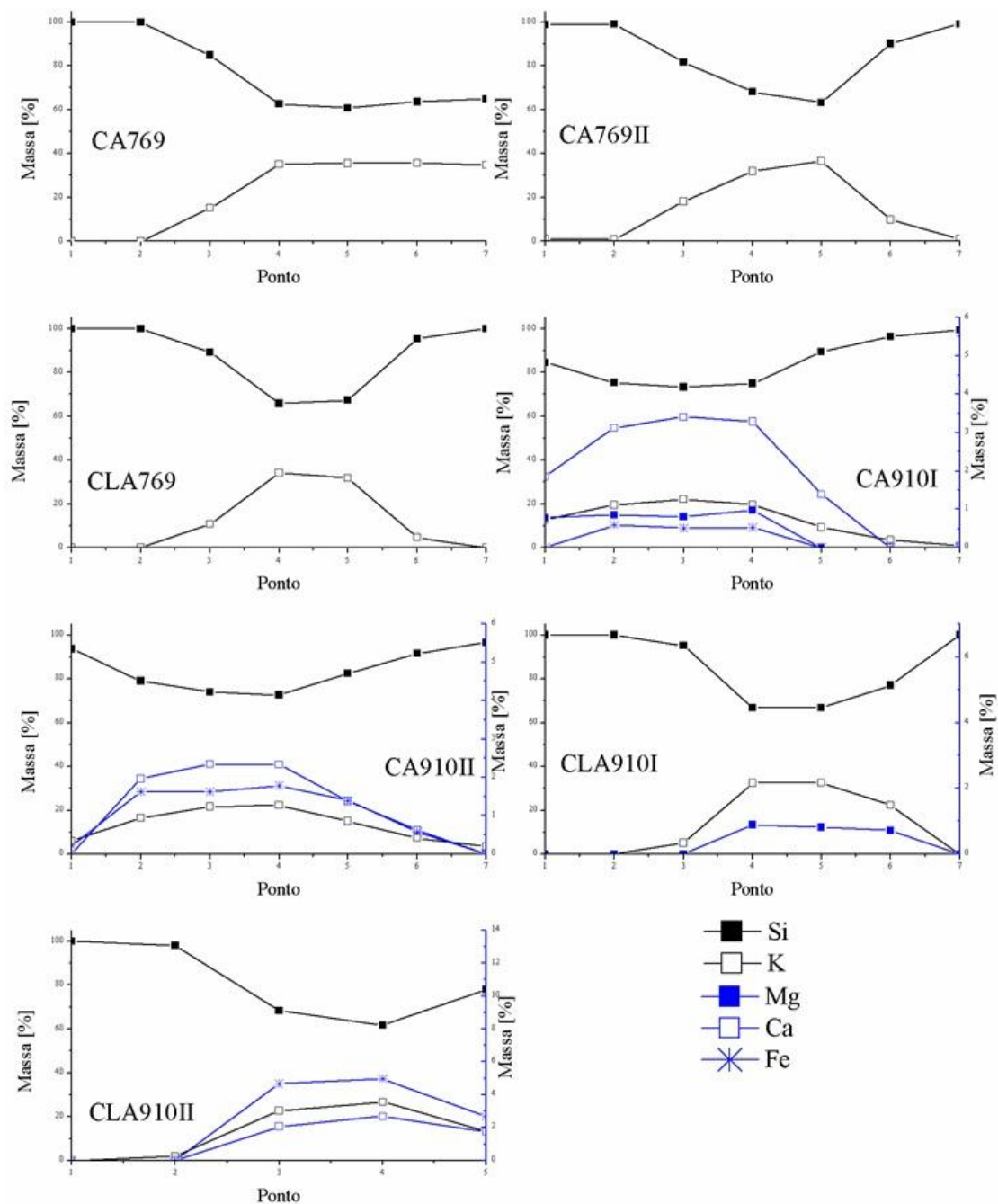


Figura 4.17: Distribuição dos elementos governantes ao longo das regiões estudadas nas amostras compostas pelas misturas de cinzas com areia

A formação de material aglomerado, nas condições do experimento, concorda com o mecanismo de aglomeração induzida por recobrimentos, exposto na seção 2.3.1.1 (ÖHMAN et al., 2000; BRUS; ÖHMAN; NORDIN, 2005; OLOFSSON et al., 2002).

4.4.2 Cinzas + Alumina e Cinzas + Dolomita

As misturas compostas de cinzas com dolomita e alumina, C+D e C+Al, apresentaram uma sinterização parcial dos seus componentes a 900 °C. Porém, o grau de sinterização experimentado por estes inertes não é comparável quanto com as misturas com areia. A Figura 4.18 apresenta fotografias das amostras após de retiradas da mufla logo da sua preparação a 900 °C durante 12 horas. As aglomerações formadas eram menos consistentes, sendo fáceis de desfazer com o simples contato com a mão.

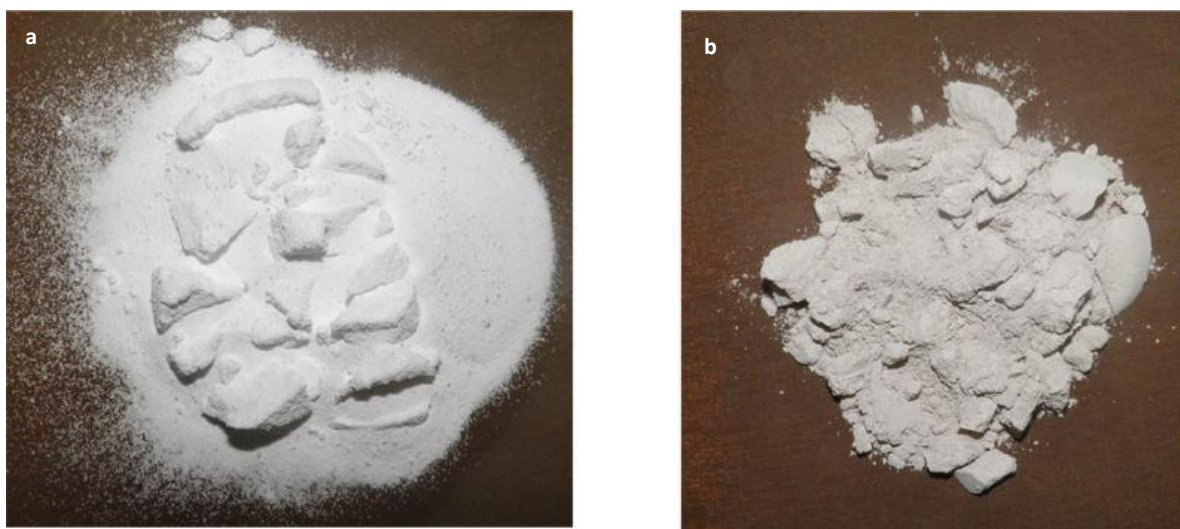


Figura 4.18: Amostras das misturas C + Al (a) e C + D (b) após de mantidas a 900 °C

4.4.2.1 CAL580 e CAL900

A Figura 4.8 apresenta fotografias tomadas das amostras da mistura de cinzas com alumina após de serem submetidas à preparação descrita na seção 3.2.3. Nestas imagens é possível observar a aparição de grãos com uma coloração esverdeada espalhados na alumina como consequência da reação entre os compostos das cinzas, os quais se aglomeraram e formaram essas partículas que facilmente contrastam com a alumina a qual, aparentemente, não participou das reações.

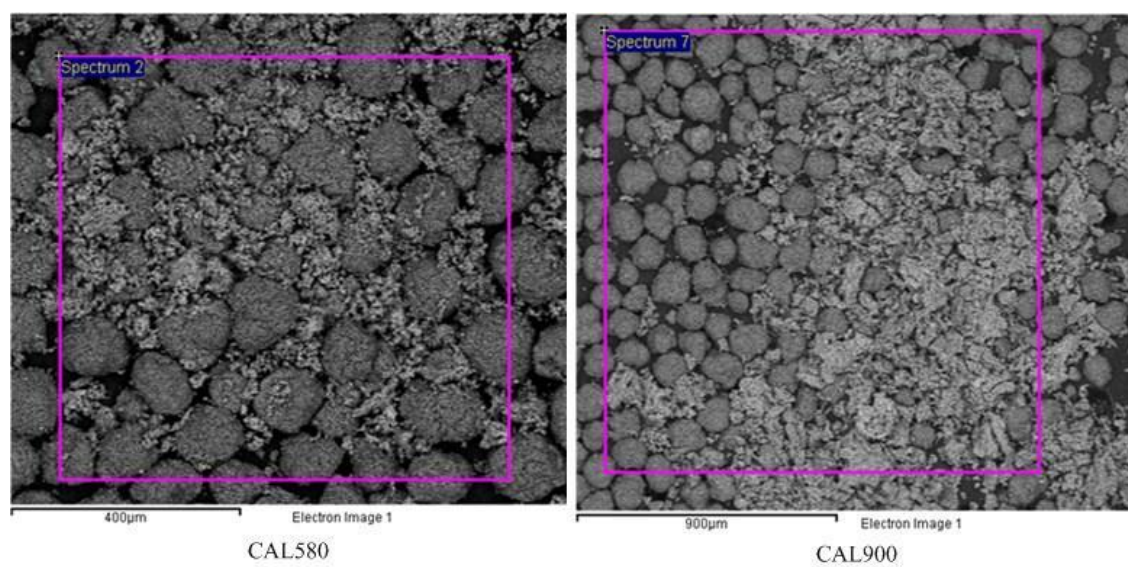


Figura 4.19: Imagem MEV de duas regiões sobre as amostras CAL580 e CAL900

A Figura 4.19 apresenta duas imagens tomadas no MEV de duas regiões nas amostras da mistura de cinzas e alumina. As regiões escolhidas sobre as amostras foram aquelas ao redor das partículas de cinzas aglomeradas. Nas fotografias se observa que as cinzas, de cor mais clara, rodeiam às partículas de alumina, as quais não exibem alguma camada de recobrimento sobre elas.

Dos resultados da composição, obtida no EDX, sobre as regiões exibidas na Figura 4.19 foi tirada a informação correspondente à alumina visando visualizar a composição das cinzas, estes

resultados foram comparadas com a composição das cinzas, fornecida na Tabela 4.1. Os resultados, plotados num diagrama de barras, são mostrados na Figura 4.20.

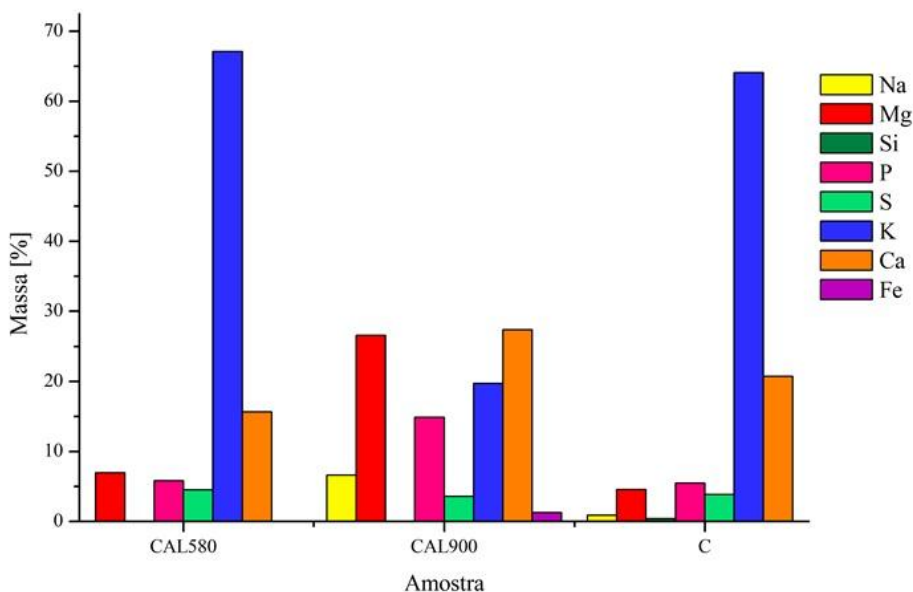


Figura 4.20: Resultados EDX das amostras CAL580 e CAL900 comparadas com os resultados obtidos nas cinzas do grupo C

A 580 °C a composição das cinzas, ao redor das partículas de alumina, é aproximadamente a mesma quanto às cinzas antes da mistura. No caso da composição das cinzas a 900 °C aconteceu a diminuição no conteúdo de potássio (aproximadamente 69% do teor de potássio). Esta redução de potássio corresponde à perda de massa que sofre a mistura, que foi reportada no STA, entre 700 e 1100 °C (Figura 4.7), consequência da volatilização dos compostos com conteúdo de potássio.

4.4.2.2 CD580 e CD900

A Figura 4.21 apresenta as imagens tomadas no MEV das duas amostras compostas pela mistura de cinzas com dolomita e preparadas a 580 e 900 °C. A diferença com as outras misturas,

as imagens tomadas no MEV das misturas com dolomita não apresentam contrastes na escala de cinzas como consequência dos elementos que compõem às cinzas e a dolomita (Tabela 4.1 e Tabela 4.4). O BSE manda um sinal dependendo do peso atômico do elemento com o qual colidiu. Assim, se os elementos na região de observação possuem um peso atômico aproximado, as imagens obtidas não apresentarão muitos contrastes³.

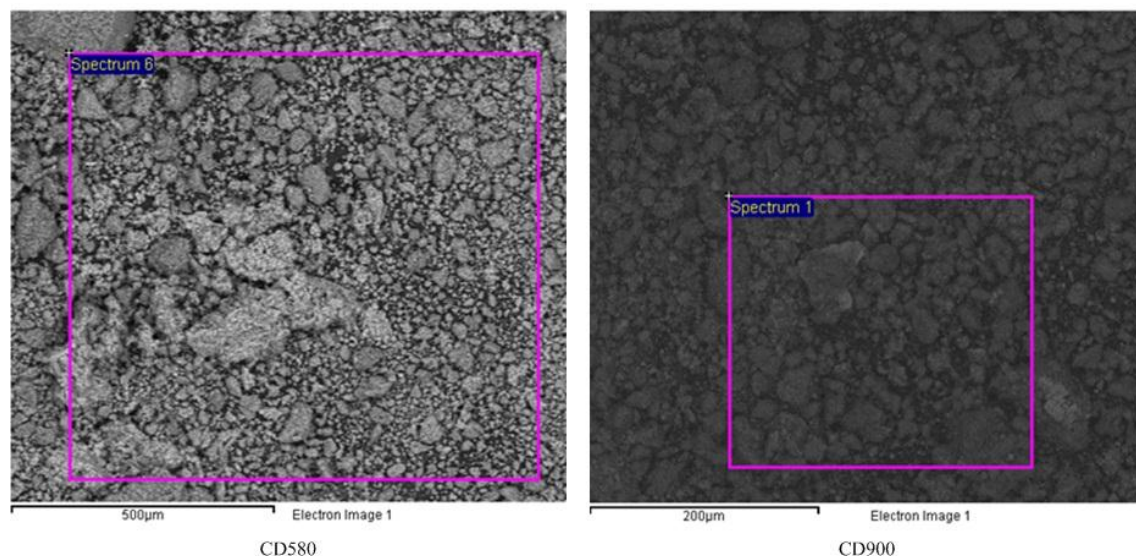


Figura 4.21: Imagem MEV de duas regiões sobre as amostras CD580 e CD900

Os resultados da composição elementar das amostras, sobre as regiões marcadas na Figura 4.21, são apresentados no diagrama de barras da Figura 4.22. A 900 °C é evidente a diminuição no conteúdo de potássio, o qual liberou perto de 95% da sua massa medida a 580 °C. Outros elementos que reduziram os seus teores foram o fósforo e o enxofre, 100 e 60% em massa respectivamente. Esta alta liberação de álcalis poderia aumentar os problemas relacionados à deposição de álcalis sobre as superfícies de troca de calor, como fouling e slagging, em caldeiras de leito fluidizado.

³ Como regra geral se o número atômico entre os elementos, Z, fosse maior que 3, então o contraste pode ser visto (BORDEAUX, 2011).

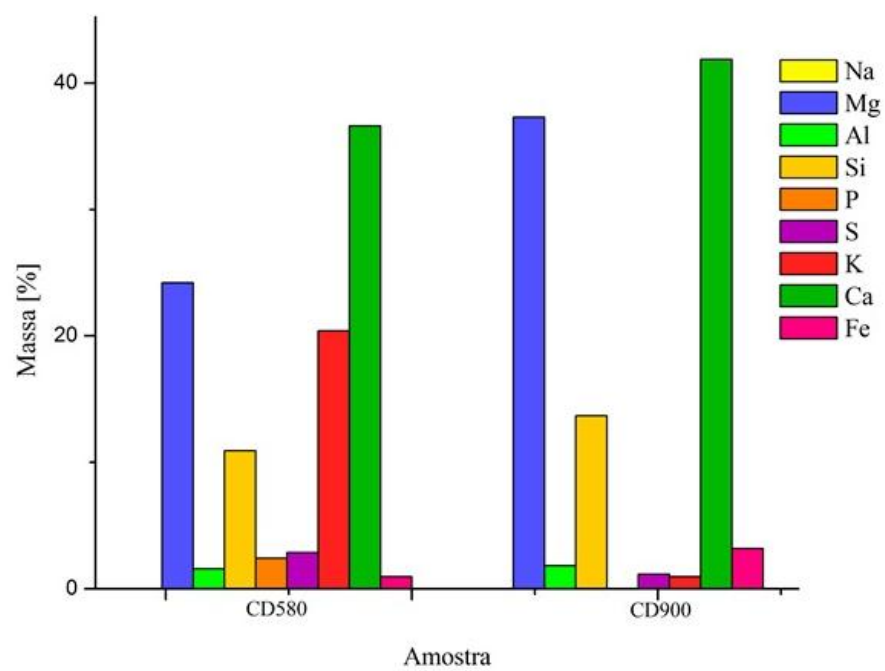


Figura 4.22: Resultados EDX das amostras CAL580 e CAL900

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 Conclusões

Este trabalho avaliou a tendência das cinzas dos ramos grossos da planta de mandioca, residuais da colheita, à formação de aglomerações misturando as mesmas com areia, que é o principal material usado em reatores de leito fluidizado. Também foi estudado o comportamento das misturas das cinzas com alumina e dolomita, materiais inertes com baixo conteúdo de sílica. Além disso, a lixiviação com água, como estratégia para reduzir a tendência à aglomeração.

Entre os resultados obtidos através das análises feitas às misturas compostas de cinzas e os materiais inertes empregados se pode concluir o seguinte:

- Em comparação com os resíduos de outras culturas energéticas, as características térmicas dos ramos grossos da planta de mandioca apresentaram semelhanças no conteúdo de material volátil, 75,41 (%b.s.), maiores teores de carbono fixo, 20,77 (%b.s.), e com baixas porcentagens de cinzas, 3,82 (%b.s.).
- Embora com baixo conteúdo de cinzas, os resultados da análise elementar, feitas sobre as cinzas, revelaram que os ramos grossos da planta de mandioca são ricos nos elementos potássio, enxofre, cálcio e fósforo, com deficiências em silício, ferro e alumínio. Da informação obtida, destaca-se o abundante conteúdo de potássio, 55,92% (base seca) o qual tem sido identificado como o principal responsável da formação de aglomerações em combustores de leito fluidizado; e o alto teor de enxofre, 7,00% (base seca), que caracteriza-se por ser fonte de problemas ambientais como a chuva ácida.
- Ao calcular os índices de aglomeração, partir dos resultados da composição das cinzas, apresentaram-se valores de 0,32 e 1,35 kg.GJ⁻¹ indicando uma alta reatividade das cinzas à sinterização e a formação de incrustações.
- Por outro lado, uma comparação dos resultados obtidos nas análises anteriores, entre os dois grupos de ramos estudados, lavados e não lavados, apresentou características similares. Esta informação obtida evidencia que a lavagem prévia dos ramos grossos da mandioca usados

neste trabalho não forneceu mudança nenhuma nas características da biomassa, especialmente no conteúdo de inorgânicos nas cinzas.

- Dos resultados das medições feitas na STA, sobre as amostras de cinzas, foram identificados vários picos ao longo das curvas da DTA: dois picos a temperaturas menores que 550 °C, temperatura na qual foram preparadas as cinzas estudadas, e outros dois apresentados entre 750 e 910 °C. A curvatura dos picos encontrados correspondeu a reações endotérmicas. Durante às análises foi medida a perda de aproximadamente 16% da massa entre 200 e 1200 °C devido à volatilização de algumas espécies contidas nas cinzas.
- O pico apresentado na DTA a uma temperatura ao redor dos 522 °C não apresentou perda de massa o que indicou a fusão de material contido nas cinzas. Esta fusão explica a formação de uma camada de material, aderido ao fundo dos cadinhos utilizados, durante a formação das cinzas na mufla.
- Os dois picos endotérmicos, correspondentes a temperaturas nas faixas compreendidas entre 752–770 °C e 900–910 °C, estão associados à formação de pontos eutéticos nos sistemas K_2O-SiO_2 e K_2O-SiO_2-MgO e/ou K_2O-SiO_2-CaO , respectivamente.
- As curvas correspondentes às medições feitas na DTA das amostras, compostas pelas misturas entre cinzas e areia, apresentaram uma serie de picos relacionados com reações endotérmicas, no entanto, estes picos apareceram a temperaturas aproximadamente parecidas nas curvas da DTA das amostras separadas de cinzas e de areia. Estas semelhanças são resultado da superposição do comportamento térmico de cada componente sobre a curva da mistura. O mesmo comportamento foi observado no gráfico correspondente à mistura entre as cinzas e a alumina.
- Observações no MEV de amostras aglomeradas de misturas de areia com cinzas, preparadas a 769 e 910 °C revelaram a formação de camadas ao redor das partículas de quartzo. Estas camadas são formadas numa fase fundida que se aderiram ao redor das partículas de sílica. Uma inspeção, feita através da EDX, para conhecer a composição das camadas formadas ao longo de uma reta entre as partículas aglomeradas, revelou que as camadas apresentadas nas amostras preparadas a 769 °C têm uma composição governada pelo sistema K_2O-SiO_2 . No caso das amostras preparadas a 910 °C, a composição sobre as pontes de união revelou a participação de outros elementos: magnésio, cálcio e ferro; sugerindo a formação de outras camadas ao redor dessa temperatura.

- Os resultados obtidos nas duas amostras preparadas a 769 °C sugerem que ao redor desta temperatura o potássio contido nas cinzas reage sobre a superfície das partículas de quartzo formando uma camada de material fundido. Na medida em que o potássio vai-se depositando sobre a superfície da partícula de sílica, a camada vai crescendo até certo valor máximo ou encontrar outra partícula de sílica que ficará presa pela camada aderente, iniciando assim o processo de aglomeração. Enquanto continua aumentando a temperatura do sistema cinzas-areia, ao redor de 900 °C, sobre a camada de material depositado no grão de sílica, que inicialmente está composto pelo sistema K_2O-SiO_2 , acontece a difusão do Mg e/ou Ca e Fe. Estes elementos reagem com o material depositado e formam uma segunda camada de recobrimento ao redor da primeira, formada pelos sistemas K_2O-SiO_2-MgO e/ou $K_2O-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$, que reforça a união formada entre as partículas de areia. A formação de material aglomerado, nas condições do experimento, concorda com o mecanismo de aglomeração induzida por recobrimentos.
- As amostras compostas pelas misturas cinzas-dolomita e cinzas-alumina, não apresentaram a aglomeração das partículas, demonstrando que a utilização de materiais inertes, com baixo conteúdo de sílica, pode reduzir a tendência à aglomeração quando resíduos agrícolas, com alto conteúdo de álcalis, são usados como matéria-prima, em reatores de leito fluidizado.

5.2 Recomendações para próximos trabalhos

- Estudar o efeito de usar misturas entre a areia e materiais inertes com baixo conteúdo de sílica pretendendo a busca de uma alternativa mais econômica para combater o problema da aglomeração em reatores de leito fluidizado.
- Embora as análises feitas nesta pesquisa forneceram informação importante que ajuda a dar uma estimativa da viabilidade no aproveitamento energético dos ramos grossos da mandioca a través da sua combustão em reatores de leito fluidizado, o foco do estudo foi avaliar o comportamento do material inorgânico de uma biomassa durante um processo apresentado a altas temperaturas, durante o estado de fluidização. Portanto, muitas variáveis, relevantes na interação entre o material inorgânico da biomassa e o material do leito, presentes só durante o

estado de fluidização não foram tidas em conta. Com isto presente, torna-se importante a avaliação de fenômenos como a aglomeração através de experimentos num reator de leito fluidizado em escala piloto ou de bancada sob condições de operação reais. Visando, assim, obter resultados mais aproximados que permitam desenvolver estratégias para combater os problemas atualmente presentes pelo uso de resíduos agrícolas em usinas geradoras de energia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROSOFT BRASIL (Brasil). Editor. **Estudo avalia impacto do aquecimento global na agricultura brasileira.** 2008. Disponível em: <<http://www.agrosoft.org.br/agropag/101959.htm>>. Acesso em: 06 fev. 2014.

ARVELAKIS, S. et al. Studying the ash behaviour of agricultural residues using thermal analysis. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v.72, p. 1019-1030, 2003.

ARVELAKIS, Stelios; JENSEN, Peter Arendt; DAM-JOHANSEN, Kim. Simultaneous Thermal Analysis (STA) on ash from high-alkali biomass. **Energy & Fuels**, v.18, n.4, p. 1066-1076. 2004.

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

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

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

BARTELS, Malte et al. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. **Progress In Energy And Combustion Science**, v.34, n.5, p. 633-666. 2008.

BASU, Prabir. **Biomass gasification and pyrolysis: Practical design.** Oxford, Uk: Elsevier, 2010. 363 p.

BE SUSTAINABLE. **ChlorOut ® – Combating corrosion, fouling and emissions in biomass fired heat and power plants.** 2013. Disponível em: <<http://www.besustainablemagazine.com/cms2/chlorout-combating-corrosion-fouling-and-emissions-in-biomass-fired-heat-and-power-plants/>>. Acesso em: 17 mar. 2014.

BEHAINNE RAMIREZ, Jhon Jairo. **Diminuição de H₂S na gaseificação de carvão mineral mediante adição de dolomita em reator de leito fluidizado**. 1999. 173 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

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

BORDEAUX, Nina. **Backscattered electron emission (BSE emission)**. 2011. 15 p. Disponível em
<<http://www.northeastern.edu/nanomagnetism/downloads/Backscattered%20Electron%20Emission.ppt.pdf>>. Acesso em 11 de jul. 2014.

BRASIL. IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Levantamento sistemático da produção agrícola**: Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. v. 26. Rio de Janeiro: Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2013. 118 p.

BRASIL. IPECE (INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ). (Comp.). **A evolução do PIB dos estados e regiões brasileiras no período 2002-2010**: Valores definitivos. 46. ed. Fortaleza: Governo do Estado do Ceará, 2012. 20 p.

BRUS, Elisabet; OHMAN, Marcus; NORDIN, Anders. Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels. **Energy & Fuels**, v.19, p. 825-832. 2005.

CHIRONE, Ricardo; SALATINO, Piero; SCALA, Fabrizio. The relevance of attrition of the fate of ashes during fluidized-bed combustion of a biomass. **Proceedings of the combustion institute**, v.28, p. 2279-2286. 2000.

CHIRONE, Riccardo; MICCIO, Francesco; SCALA, Fabrizio. Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale. **Chemical Engineering Journal**, v.123, n.3, p. 71-80. 2006.

CICLO anual de chuvas. 2004. Disponível em:
<<http://pwp.supercabletv.net.co/garcru/colombia/Colombia/clima.html>>. Acesso em: 6 fev. 2014.

CISNEROS, Antonio; GONZÁLEZ, Elizalde M.P. Characterization of Manihot residues and preparation of active carbon. **Biomass & Bioenergy**, v.34, n.3, p. 389-395, 2009.

C4 (Coffey Coal Combustion Consultants). **Let us video your bad burners and ineffective soot blowers**. 2014. Disponível em: <<http://c4combustion.com/technology/boiler-video-investigative-processes/>>. Acesso em: 17 mar. 2014.

COLÔMBIA. Conpes (concejo Nacional de Política Económica y Social). Departamento Nacional de Planeación. **Documento Conpes 3510**: Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. Bogotá D.c: República de Colombia, 2008. 44 p.

COLÔMBIA. DANE (DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA). . **Cuentas departamentales - Producto Interno Bruto Año 2012**: Cifras preliminares. Bogotá D.c: República de Colombia, 2013. 26 p.

COLÔMBIA. EAM (EVALUACIONES AGROPECUARIAS MUNICIPALES). Anuario Estadístico del sector agropecuario, 2011. Bogotá D.C.: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2012. 205p.

COLÔMBIA. Upme (unidad de Planeación Minero Energética). Ministerio de Minas y Energía. **Biocombustibles en Colombia**. Bogotá D.c: República de Colombia, 2009. 21 p.

CORTEZ, L. A. Barbosa; LORA, E. E. Silva; O LIVARES GÓMEZ, E. Caracterização da biomassa. In: **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008, Cap. 2, Pag. 31-62.

DARVELL L.I. et al. Combustion properties of some power station biomass fuels. **Fuel**, v. 89, p. 2881-2890. 2010.

DEMIRBAS, Ayhan. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress In Energy And Combustion Science**, v.30, n.2, p. 219-230. 2003.

ERGUDENLER, A.; GHALLY, A. E.. Agglomeration of silica sand in a fluidized bed gasifier operating on wheat straw. **Biomass & Bioenergy**, v.4, n.2, p. 135-147. 1993.

FAO (Food And Agriculture Organization On The United Nations). **Strategic enviromental assesment:** An assesment of the impact of cassava production and processing on the enviromental and biodiversity. In PROCEEDINGS OF THE VALIDATION FORUM ON THE GLOBAL CASSAVA DEVELOPMENT STRATEGY, 2000, Roma, Itália. Proceedings Roma:, 2000. 154 p.

FAOSTAT (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION CORPORATE STATISTICAL DATABASE). Fao (food And Agriculture Organization On The United Nations). **World production in MT/Ha of cassava.** 2012. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/home/E>>. Acesso em: 15 out. 2013.

FERNANDEZ Llorente, M.J. et al. Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering. **Fuel**, v.85, p. 2081-2092. 2006

FONTANAILLES, Gilvan. **SOLOS:** Práticas agrícolas e os problemas ambientais no mau uso dos solos no Brasil e no mundo. 2013. Disponível em: <<http://geografalando.blogspot.com.br/2013/05/solos-praticas-agricolas-e-os-problemas.html>>. Acesso em: 6 fev. 2014.

GALLAGHER, Patrick. **Handbook of thermal analysis and calorimetry Vol. 1: Principles and practice.** EUA: M.E. Brown, editor, 1998. 691 p.

GHALY, A E.; ERGUDENLER, A.; LAUFER, E.. Agglomeration characteristics of alumina sand-straw ash mixtures at elevated temperatures. **Biomass & Bioenergy**, v.5, n.6, p. 467-480. 1993.

HANSEN, Lone A. et al. Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion. **Thermochimica Acta**, v. 326, p. 105-117. 1999.

HULKKONEN, S.; FABRITIUS, M.; ENESTAM, S. Application of BFB technology for biomass fuels: technical discussions and experience from recent project *apud* METTANANT, Vichuda; BASU, Prabir; BUTLER, James. Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v.87, n.5, p. 656-684. 2009.

HUPA, Mikko. Ash-Related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: Recent research highlights. **Energy & Fuels**, v.26, p. 4-14. 2012.

JANSSON, Christer et al. Cassava, a potential biofuel crop in (the) People's Republic of China. **Applied Energy**, v.86, p. 595-599. 2009.

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

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

KUNII, Daizo; LEVENSPIEL, Octave. **Fluidization engineering**. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. 491p. (Butterworth-Heinemann series in chemical engineering ISBN 0409902330).

LIN, Weigang; DAM-JOHANSEN, Kim; FRANDSEN, Flemming. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors. **Chemical Engineering Journal**, v.96, p. 171-185. 2003.

METTANANT, Vichuda; BASU, Prabir; BUTLER, James. Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v.87, n.5, p. 656-684. 2009.

MOREY, George W. **Chapter L. Phase-Equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water**. Washington D.C.: Departamento do Interior, 1964. p. 173.

MORITA, Eugênio de Souza. **Estudo experimental das emissões de NOx na combustão de carvão mineral brasileiro em leito fluidizado rápido**. 2009. 205 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOTA, Álvaro Diego Soarez. **Avaliação das silagens da parte aérea de quatro variedades de mandioca cultivadas no norte de Minas Gerais**. 2009. 102p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Produção Vegetal no Semiárido, Universidade Estadual de Montes Claros, Janaúba.

NATARAJAN, E. et al. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification. **Biomass and Bioenergy**, v.15, p. 163-169. 1998.

NUUTINEN, Laura et al. Coating layer on bed particles during biomass fuel combustion in fluidized bed boilers. **Energy & Fuels**, v.18, p. 127-139. 2004.

ÖHMAN, Marcus et al. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels. **Energy & Fuels**, v.14, p. 169-178. 2000.

ÖHMAN, Marcus; NORDIN, Anders. A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis. **Energy & Fuels**, v.12, p. 90-94. 1998.

OLOFSSON, Goran et al. Bed agglomeration problems in fluidized-bed biomass combustion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.41, n.12, p. 2888-2894. 2002.

PAUDEL, Basu; FENG, Zhi-Gang. Prediction of minimum fluidization velocity for binary mixtures of biomass and inert particles. **Powder Technology**, v. 237, p. 134-140. 2013.

PARTANEN, Jatta; BACKMAN, Peter; HUPA, Mikko. The effect of HCl on the formation of calcium silicates in sand beds in fluidized bed boilers. **Combustion and Flame**, v.130, p. 376-380. 2002.

PELLEGRINO, Roberto. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado**. 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAJI, T.; OYEWOLA, O.M.; SALAU, T.A.O. New features for performance enhancement of experimental Model Bubbling Fluidized Bed Combustor. **International Journal O F Scientific & Engineering Research**, v.3. 2012.

ROSILLO-CALLE, Frank; BAJAY, Sergio V.; ROTHMAN, Harry. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora Unicamp, 2005, 448 p.

SALLA, Diones A. et al. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot Sculenta* Crantz). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.4, p. 444-448. 2010.

SKRIFVARS, B.J. et al.. Predicting bed agglomeration tendencies for biomass fuels fired in FBC boilers: A comparison of three different prediction methods. **Energy & Fuels**, v.13, p. 359-363. 1999.

STENSENG, M. et al. Thermal analysis in combustion research. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v.64, p. 1325-1334. 2001.

THY, P. et al. Bed agglomeration in fluidized combustor fueled by wood and rice straw blends. **Fuel Processing Technology**, v.91, n.11, p. 1464-1485. 2010.

THY, P. et al. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. **Fuel**, v.85, n.5-6, p. 783-795. mar. 2006.

VAN DER DRIFT, A.; OLSEN, A. Conversion of biomass prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems. Reporte final para a Comissão Europeia. 1999. ECN-C-99-090.

VAN LOO, Sjaak; KOPPEJAN, Jaap. **The handbook of biomass combustion and cofiring**. Londres: Earthscan, 2008. 464 p.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v.89, n.5, p. 1-33. 2011.

VEIGA Soto, João Paulo. **Caracterização de resíduos de colheita Manihot esculenta CRATZ) e avaliação do potencial de co-geração de energia no processo de produção de etanol Campinas 2012 olheitada CRATZ) e geração de energia no processo de produção de etanol**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VUTHALURU, H.b; ZHANG, D.k.. Remediation of ash problems in fluidised-bed combustors. **Fuel**, 80, n.4, p. 583-598. 2001.

WERTHER, J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress In Energy And Combustion Science**, v.26, n.1, p. 1-27. 2000.

ZEVENHOVEN-ONDERWATER, Maria et al. Bed agglomeration characteristics of wood-derived fuels in FBC. **Energy & Fuels**, v.20, n.2, p. 818-824. 2006.

ZEVENHOVEN-ONDERWATER, Maria et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. **Fuel**, v.80, p. 1489-1502. 2000.

ZHOU, Welie et al. 1. Fundamentals of scanning electron microscopy. In: **Scanning microscopy for nanotechnology**. Nova York: Springer, 2007. p. 1-40.

APÊNDICE A – Curvas características das análises TG/DTA das amostras de cinzas, inertes e as suas misturas

Nesta seção do relatório está dedicada a apresentar as curvas características dos TG/DTA das amostras de misturas de componentes. Para cada amostra, são exibidas juntas as curvas DTA/TGA à mesma escala de temperatura.

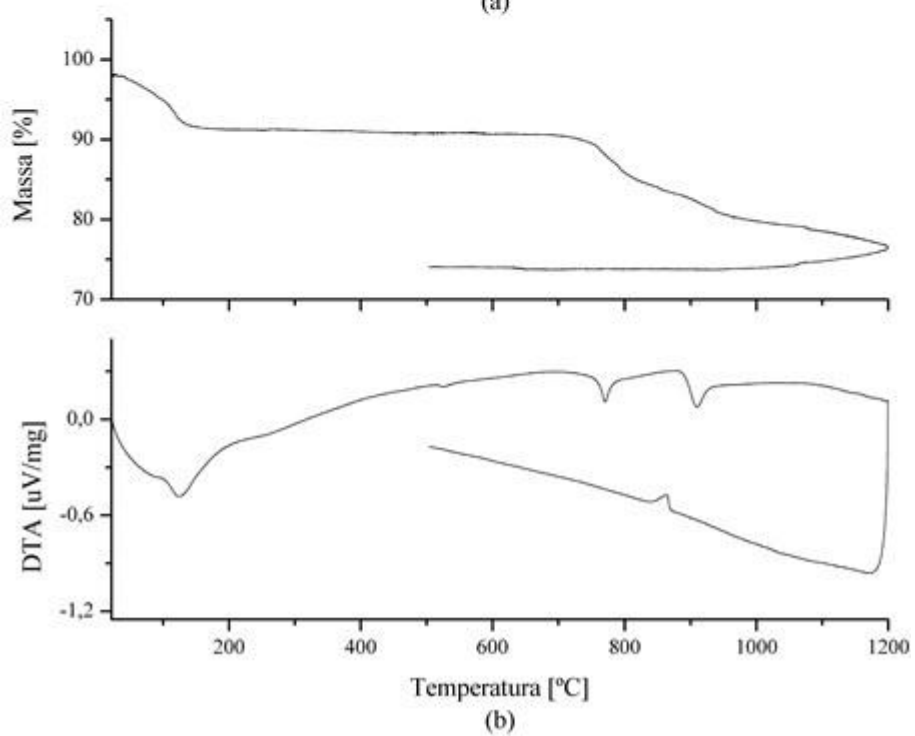
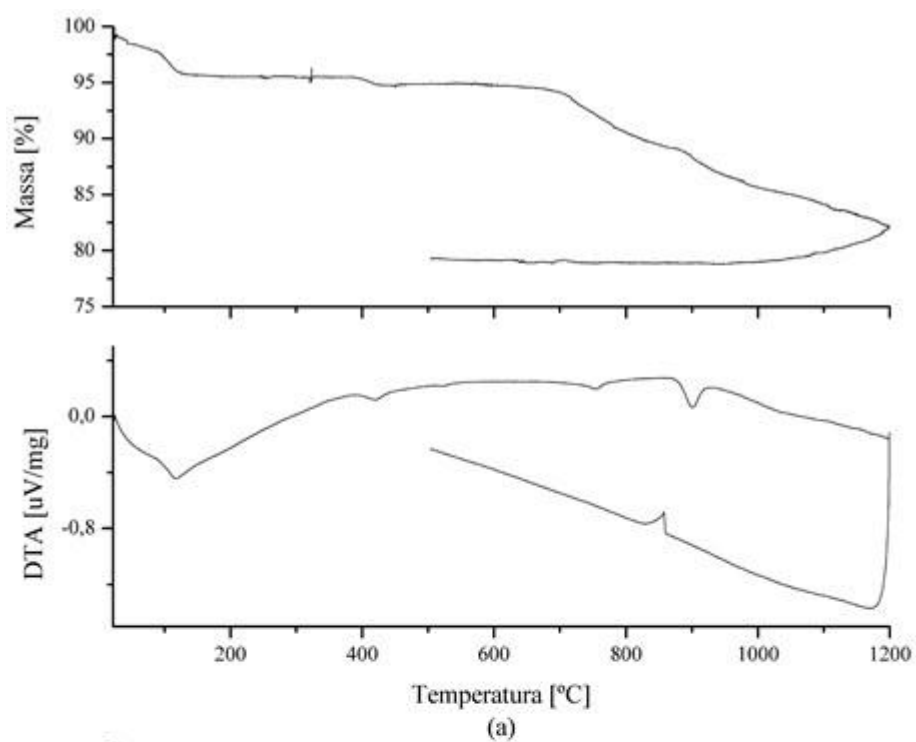


Figura A 1: TGA e DTA das amostras dos grupos de cinzas, a, C; b, CL

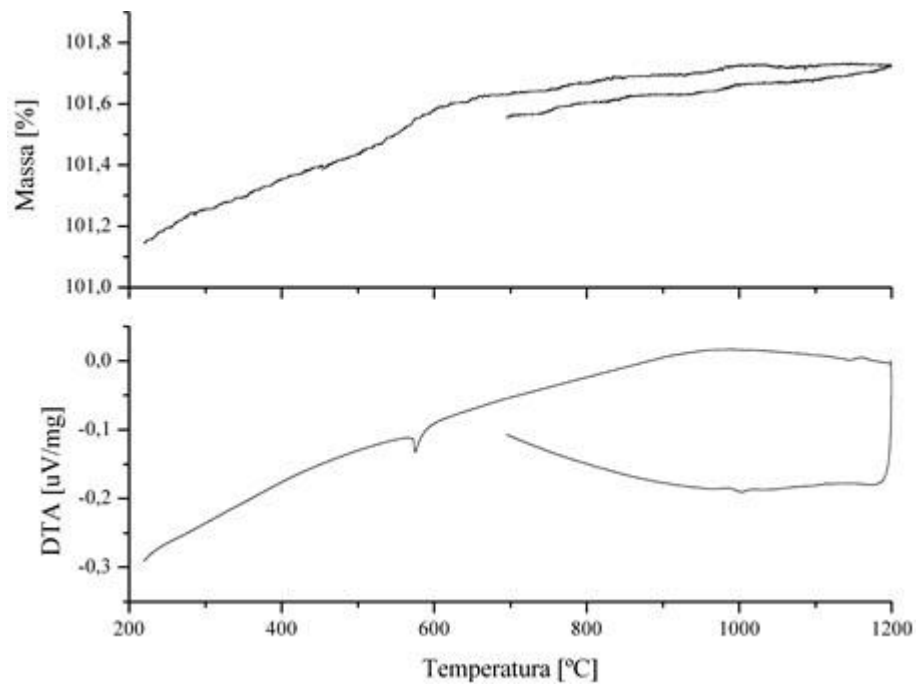


Figura A 2: TGA e DTA da amostra de areia

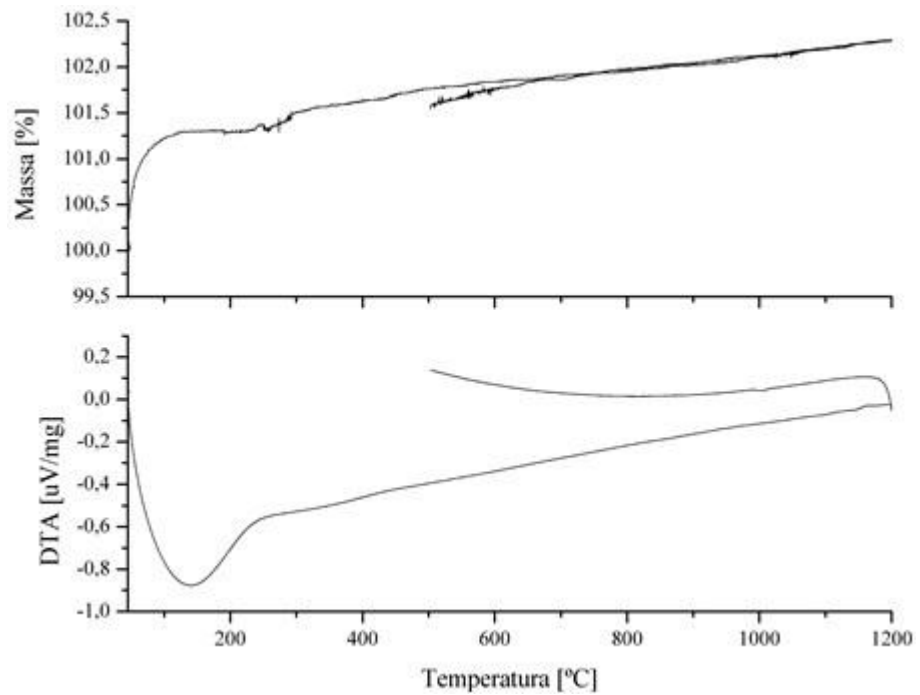


Figura A 3: TGA e DTA da amostra de alumina

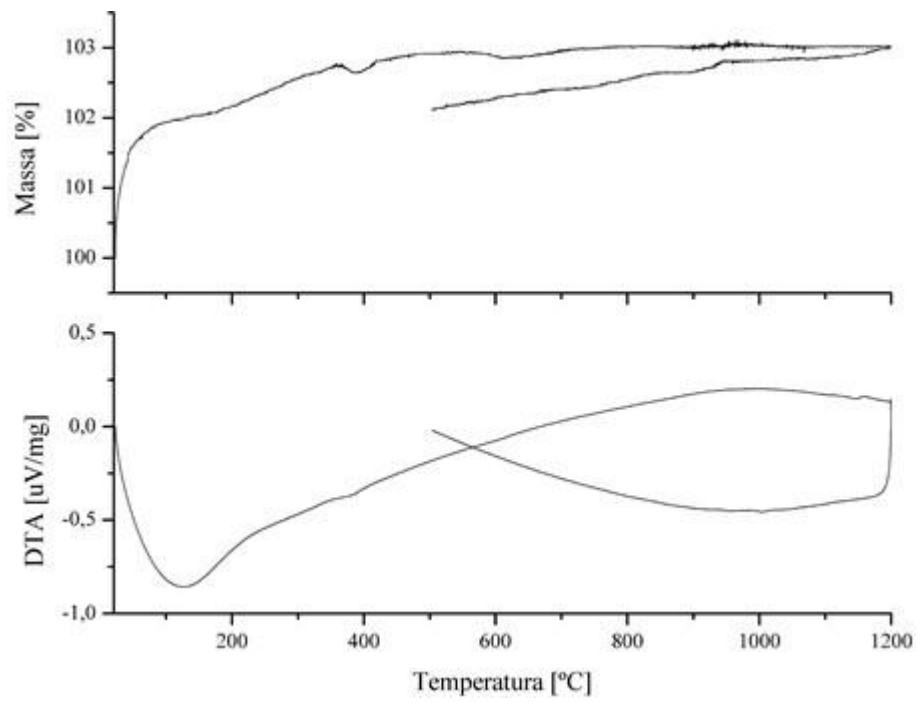


Figura A 4: TGA e DTA da amostra de dolomita

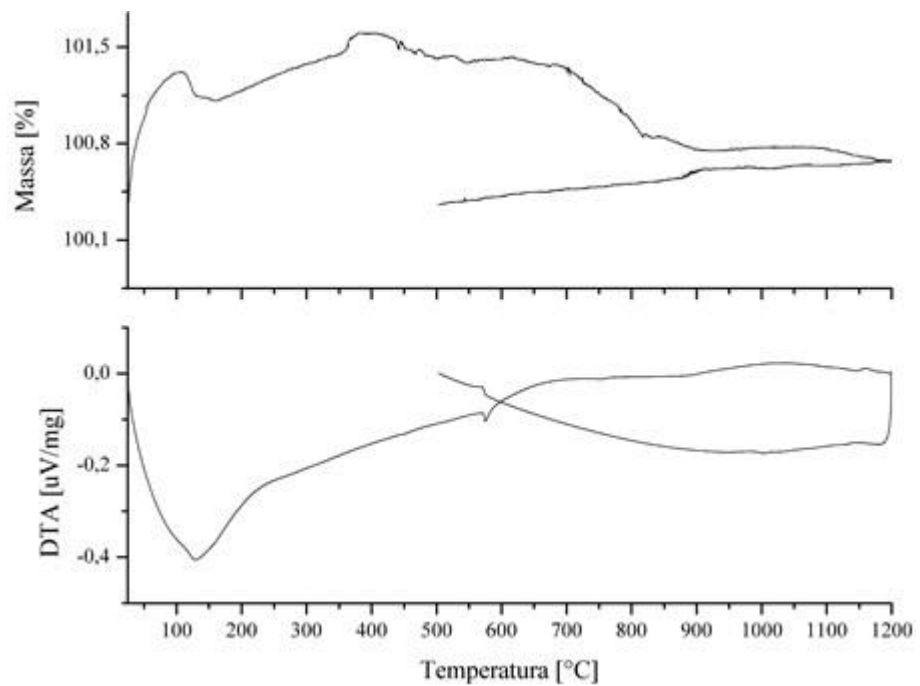


Figura A 5: TGA e DTA da mistura C + A

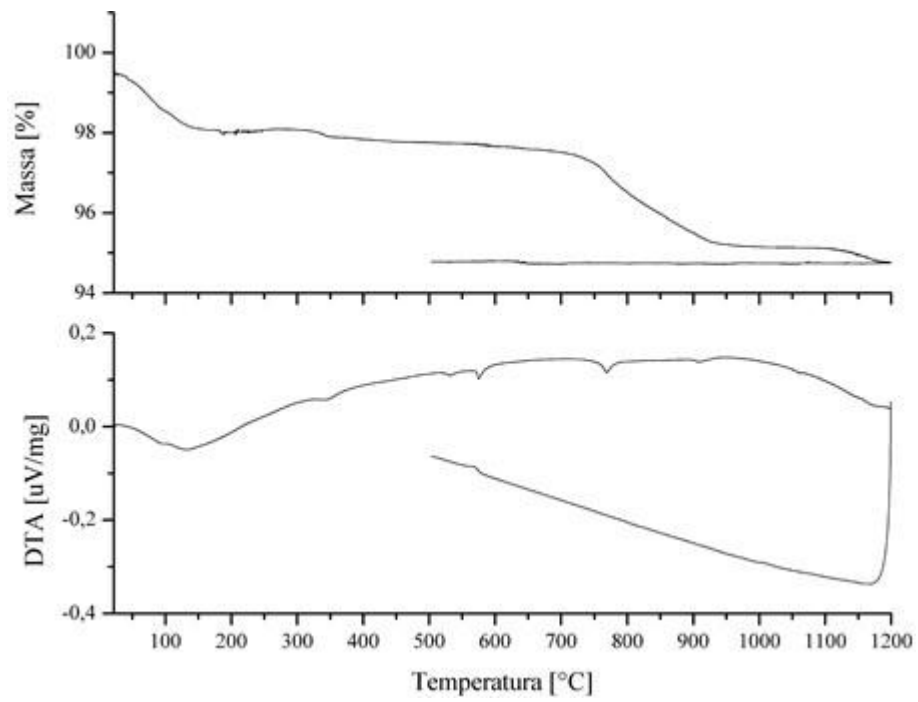


Figura A 6: TGA e DTA da mistura CL + A

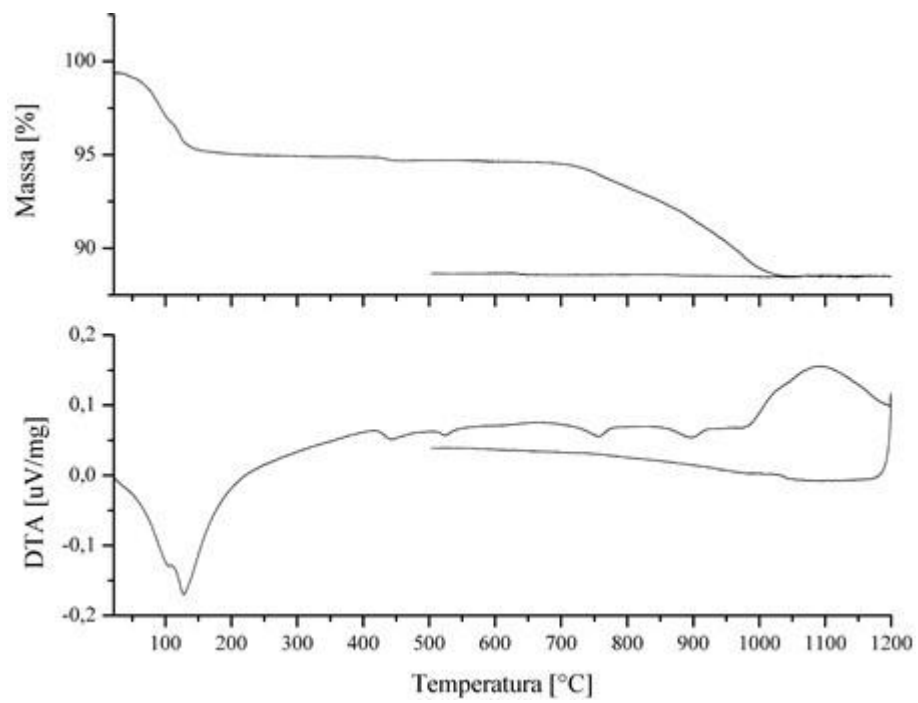


Figura A 7: TGA e DTA da mistura C + Al

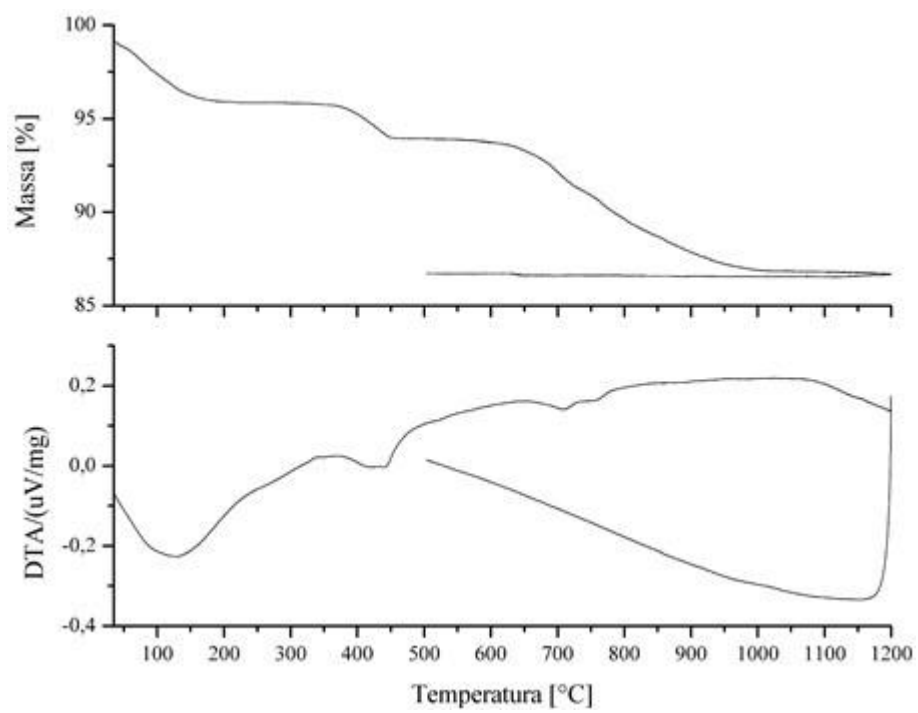


Figura A 8: TGA e DTA da mistura C + D

APÊNDICE B – Resultados das EDX efetuadas das amostras de misturas

Nesta seção são exibidos os resultados das observações feitas, junto com as composições medidas, nas regiões sobre as amostras compostas pelas misturas avaliadas neste trabalho, através da técnica MEV/EDX. No caso das misturas de cinzas com areia, são apresentados em detalhe os pontos localizados sobre as linhas que atravessaram os pescoços de união e as camadas formadas.

Os resultados da composição elementar são apresentados em porcentagem em massa (%).

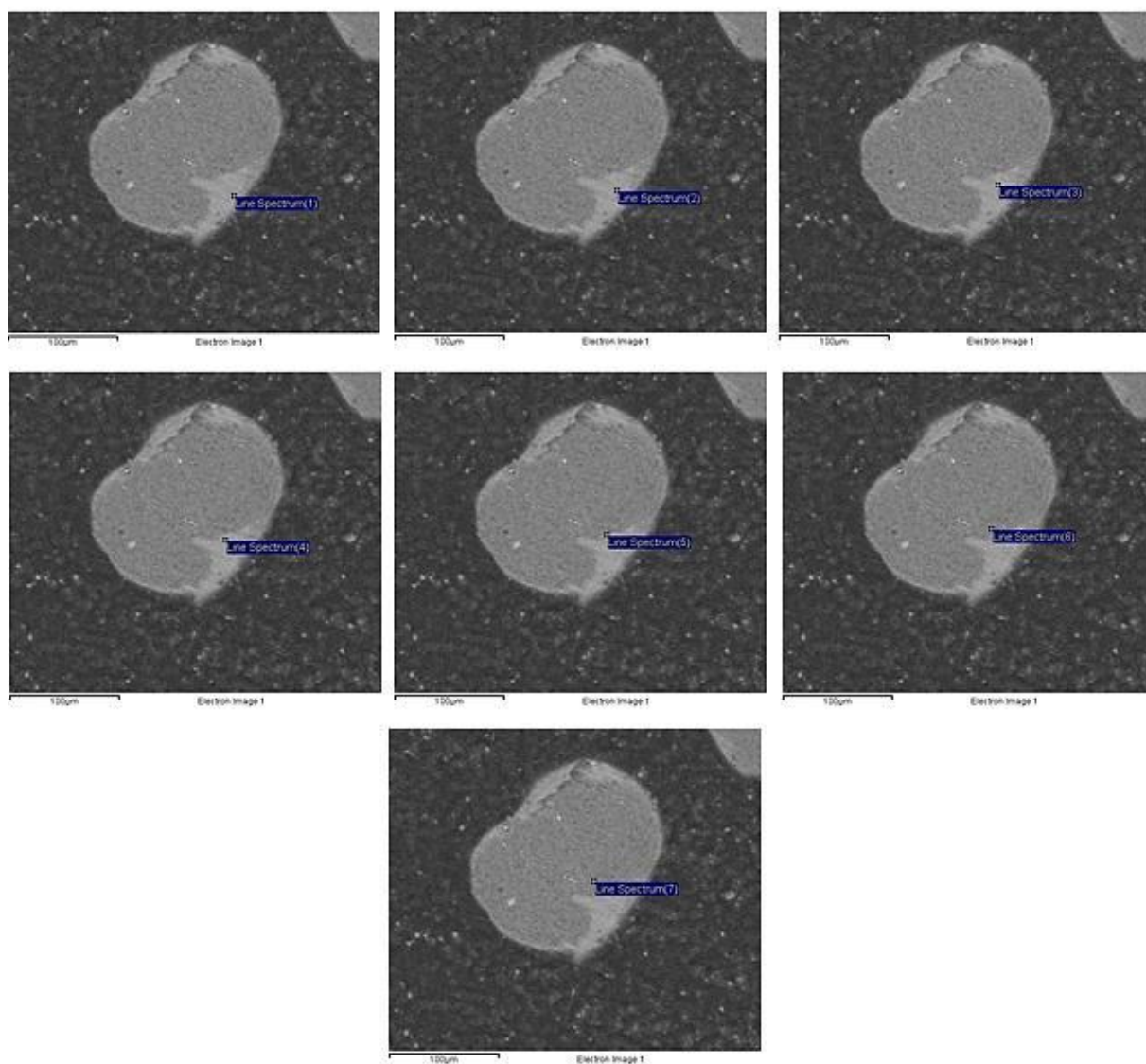


Figura B 1: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA769 (I)

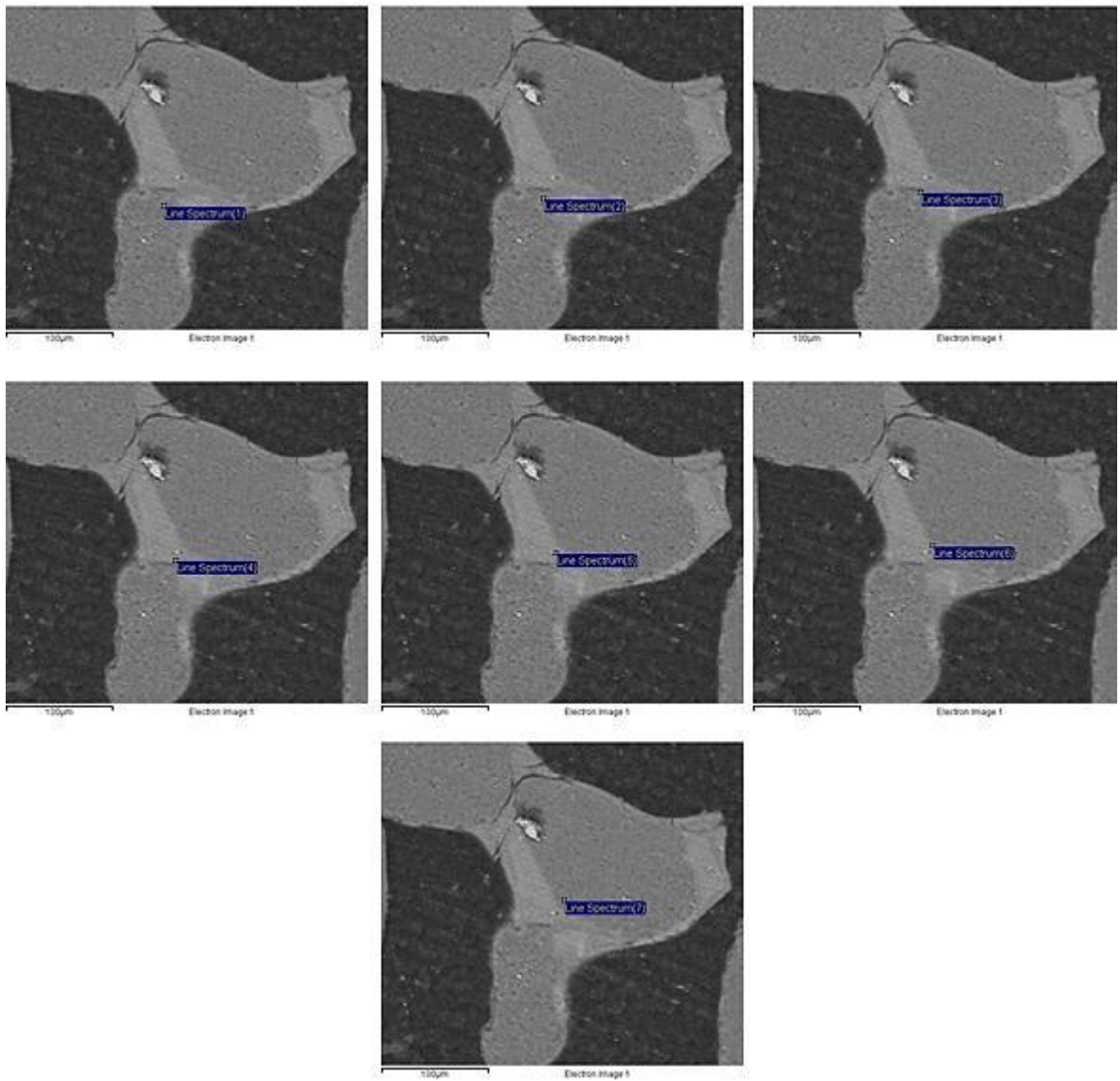


Figura B 2: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA769 (II)

Tabela B 1: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CA769

AMOSTRA	REGIÃO	Si	K	Ti
CA769 (I)	1	100	—	—
	2	100	—	—
	3	84,82	15,18	—
	4	62,72	35,14	2,14
	5	60,65	35,62	3,73
	6	63,68	35,69	0,63
	7	65,02	34,98	—
CA769 (II)	1	98,96	1,04	—
	2	99,09	0,91	—
	3	81,73	18,27	—
	4	68,09	31,9	—
	5	63,29	36,71	—
	6	90,13	9,87	—
	7	99,02	0,98	—

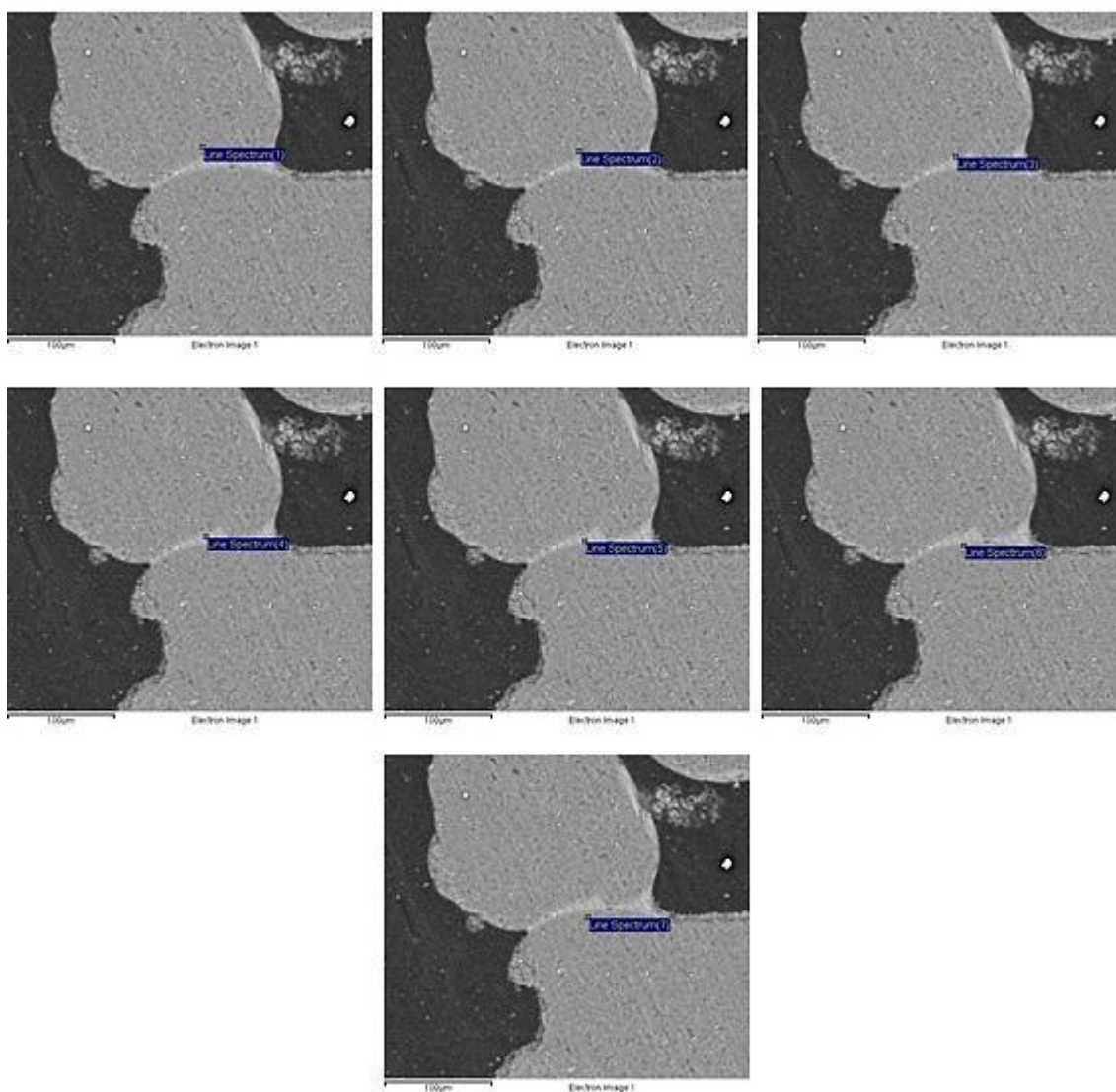


Figura B 3: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA769

Tabela B 2: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CLA769

AMOSTRA	REGIÃO	Si	K
CLA769	1	100	–
	2	100	–
	3	89,1	10,9
	4	65,91	34,09
	5	67,3	31,73
	6	95,28	4,72
	7	100	–

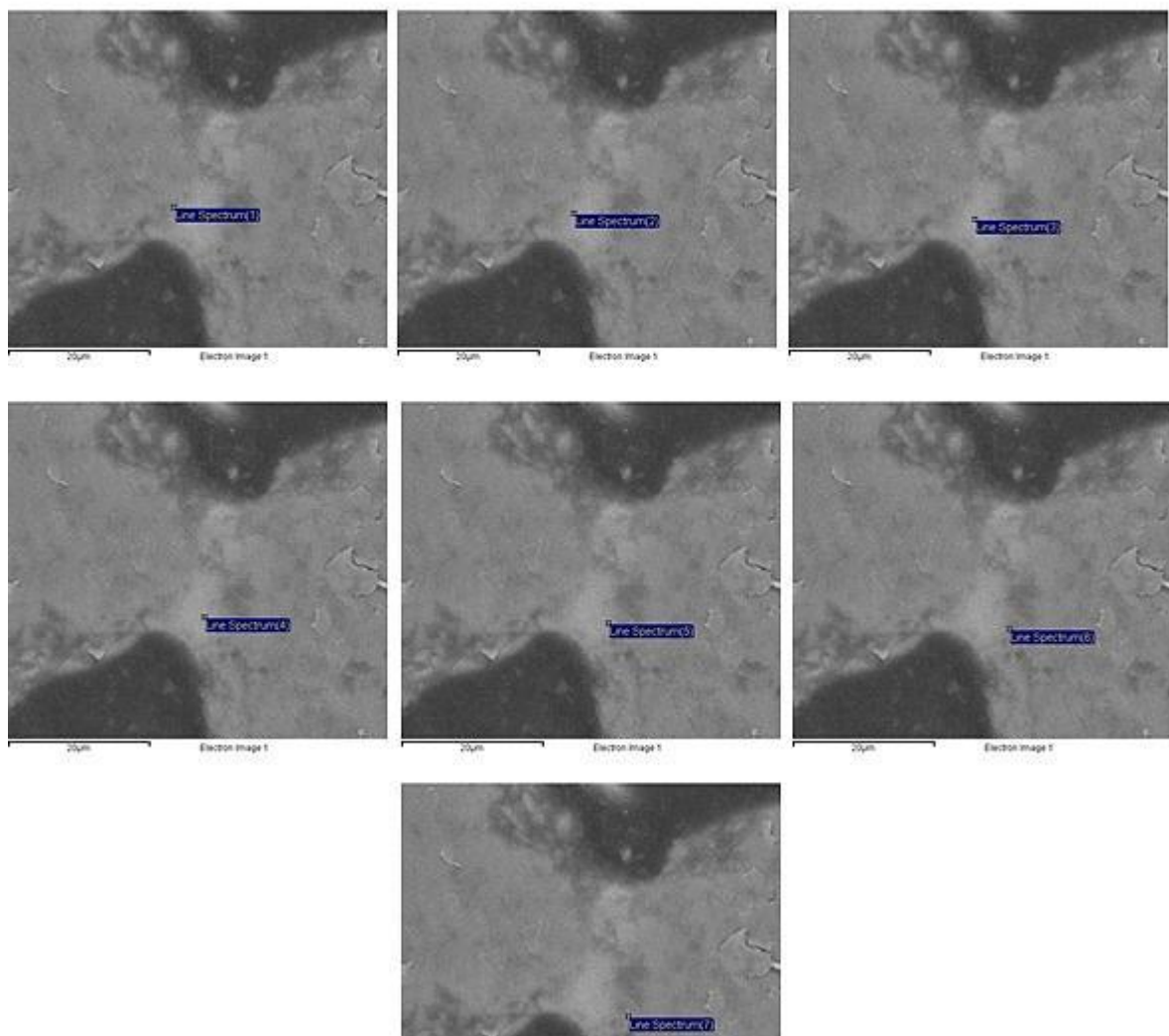


Figura B 4: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA910 (I)

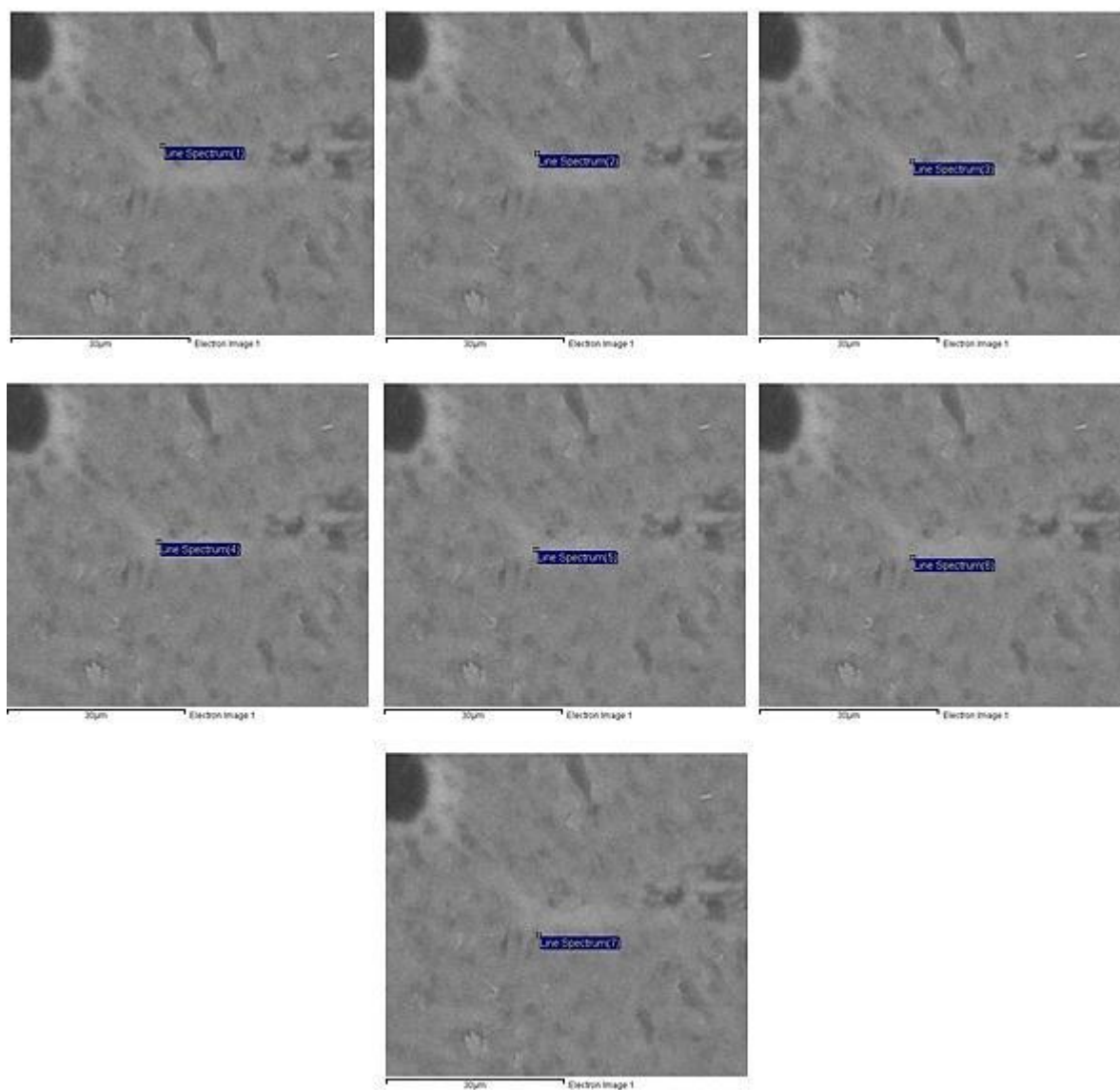


Figura B 5: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CA910 (II)

Tabela B 3: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CA910

AMOSTRA	REGIÃO	Si	K	Na	Mg	Ca	Fe	Al
CA910 (I)	1	84,42	12,95	–	0,78	1,85	–	–
	2	75,28	19,58	–	0,85	3,12	0,59	0,57
	3	73,23	22,03	–	0,81	3,42	0,51	–
	4	74,85	19,76	–	0,98	3,29	0,52	0,6
	5	89,25	9,35	–	–	1,39	–	–
	6	96,34	3,66	–	–	–	–	–
	7	99,22	0,78	–	–	–	–	–
CA910 (II)	1	93,66	6,12	–	–	–	0,22	–
	2	79,05	16,47	0,9	–	1,96	1,62	–
	3	73,85	21,49	–	–	2,35	1,63	0,69
	4	72,71	22,30	–	0,87	2,34	1,78	–
	5	82,3	14,93	–	–	1,37	1,39	–
	6	91,4	7,39	–	–	0,63	0,58	–
	7	96,58	3,42	–	–	–	–	–

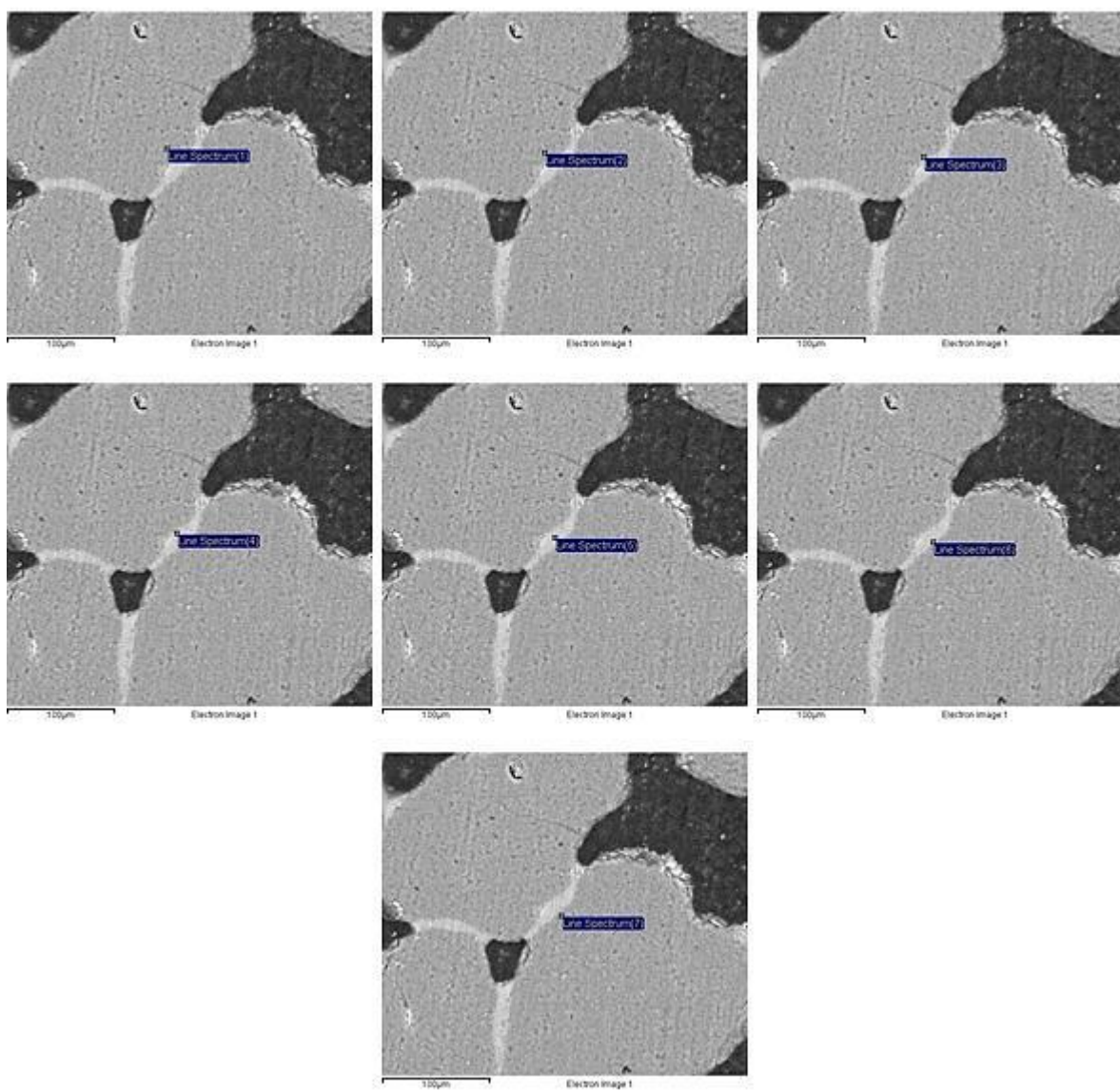


Figura B 6: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA910 (I)

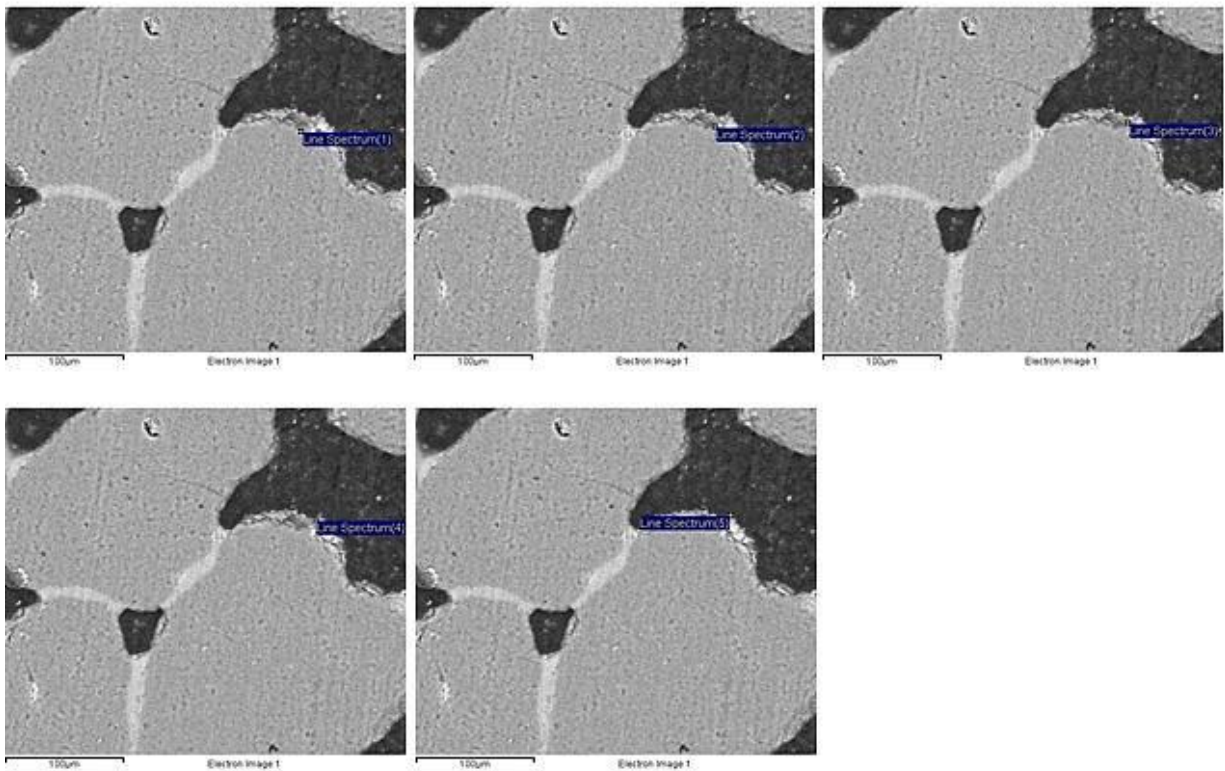


Figura B 7: Fotografias tiradas pelo MEV da amostra CLA910 (II)

Tabela B 4: Composição elementar das regiões avaliadas da amostra CLA910

AMOSTRA	REGIÃO	Si	K	Na	Mg	Ca	Al	Fe
CLA910 (I)	1	100	–	–	–	–	–	–
	2	100	–	–	–	–	–	–
	3	94,96	5,04	–	–	–	–	–
	4	66,16	32,17	0,79	0,88	–	–	–
	5	66,59	32,58	–	0,82	–	–	–
	6	77,11	22,17	–	0,72	–	–	–
	7	100	–	–	–	–	–	–
CLA910 (II)	1	100	–	–	–	–	–	–
	2	98,06	1,94	–	–	–	–	–
	3	68,42	22,71	–	–	2,05	2,16	4,66
	4	61,5	26,66	–	1,7	2,68	2,48	4,97
	5	77,93	13,25	–	–	1,74	4,43	2,64

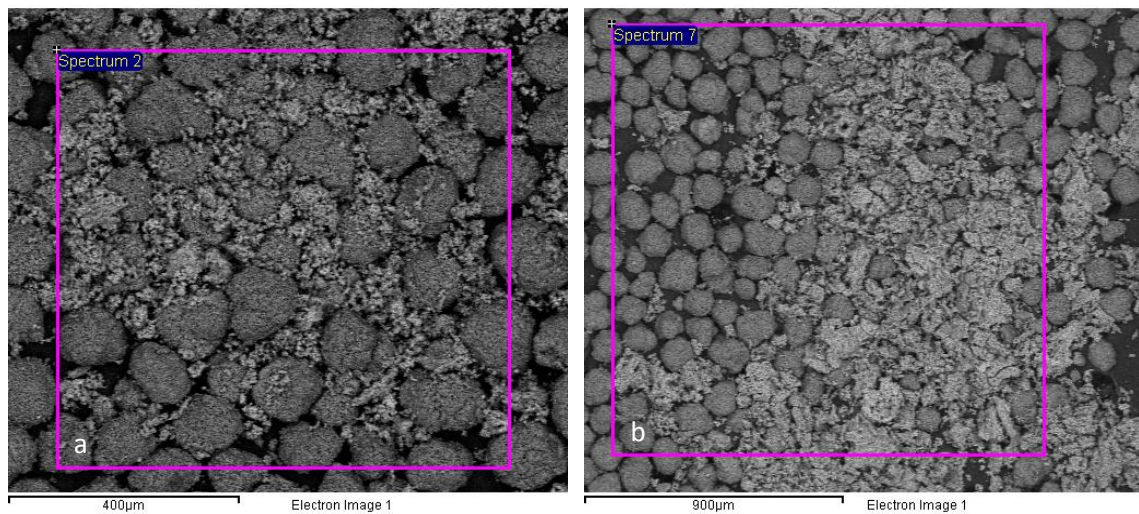


Figura B 8: Fotografias tiradas pelo MEV das amostras CAL580 (a) e CAL900 (b)

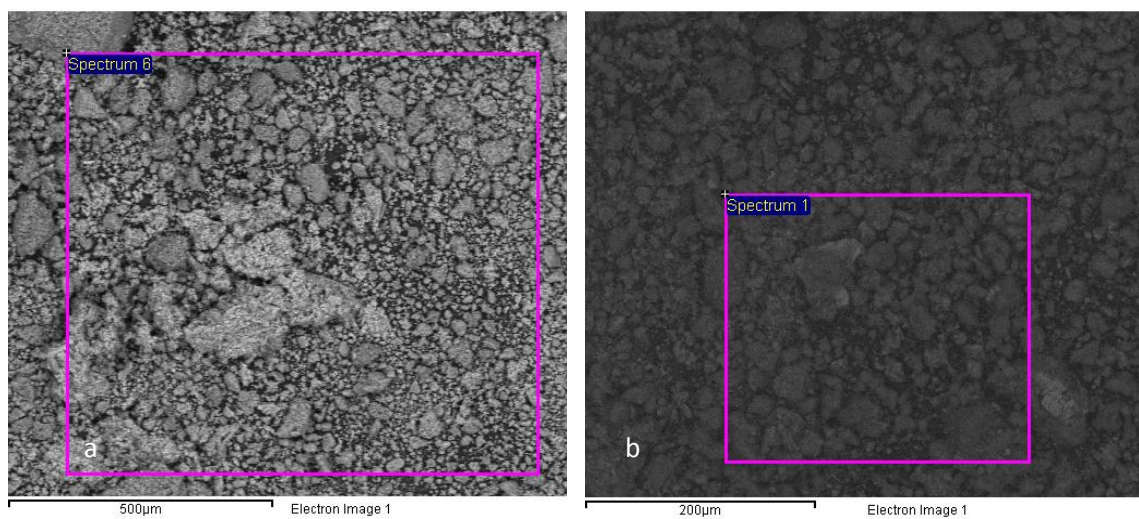


Figura B 9: Fotografias tiradas pelo MEV das amostras CD580 (a) e CD900 (b)

Tabela B 5: Composição elemental das regiões avaliadas nas amostras CD580, CD900, CAL580 e CAL900

AMOSTRA	Si	K	Na	Mg	Ca	Al	Fe	P
CD580	10,92	20,42	–	24,21	36,62	1,59	0,96	2,43
CD900	13,68	0,95	–	37,30	41,89	1,84	3,19	–
CAL580	–	22,41	–	2,32	5,22	66,60	–	1,94
CAL900	–	10,84	3,65	14,62	15,05	45,00	0,69	8,18