

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ELANA MARA DE JESUZ VRIESMAN

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CINZAS RESIDUAIS DO
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CAMA DE AVIÁRIO EM LEITO
FLUIDIZADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2017

ELANA MARA DE JESUZ VRIESMAN

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CINZAS RESIDUAIS DO
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CAMA DE AVIÁRIO EM LEITO
FLUIDIZADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo S. Chaves
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marzena Kapiski

PONTA GROSSA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CINZAS RESIDUAIS DO
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CAMA DE AVIÁRIO EM LEITO
FLUIDIZADO**

por

Elana Mara de Jesuz Vriesman

Monografia apresentada no dia 01 de junho de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai
(UTFPR)

Profa. Dra. Maria Regina Parise
(UTFPR)

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que possibilitou que todas essas experiências fossem vividas, abençoadas, finalizadas e, principalmente por tornar o sonho de ser engenheira possível. Agradeço também a minha família, que esteve presente em todos esses anos de graduação dando força, suporte e motivação para enfrentar esta longa e difícil caminhada e, acima de tudo, por nunca me deixar desistir. Deixo a vocês aqui toda a minha imensa gratidão.

Agradeço imensamente a Universidade de Limerick pela oportunidade em participar deste projeto, a minha orientadora na Irlanda Marzena Kapiski e ao meu orientador na UTFPR Ponta Grossa, Prof. Dr. Eduardo S. Chaves, pela sabedoria com que me guiaram nesta trajetória e também por toda dedicação, paciência, suporte e ensinamentos que me fizeram chegar à reta final.

Agradeço também aos meus amigos, sem eles este trabalho não seria possível. Os momentos de alegrias e tristezas jamais serão esquecidos, assim como cada palavra amiga e cada incentivo dizendo que eu iria conseguir.

Por fim, agradeço a todos os que me forneceram suporte e aprendizados, e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

VRIESMAN, Elana Mara de Jesus. **Caracterização físico-química das cinzas residuais do processo de gaseificação de cama de aviário em leito fluidizado.** 2017. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

A União Europeia instituiu que todos os seus países membros devem adotar um plano de ação nacional de energia até 2020, com o objetivo de que 20% do total de energia consumida no país seja proveniente de fontes renováveis como a biomassa. A República da Irlanda, onde este projeto foi desenvolvido, tem uma vasta produção de frangos que geram como resíduo a cama de aviário. A gaseificação é um processo termoquímico, que engloba a quebra das moléculas do combustível utilizado, produzindo gás combustível, voláteis, carvão e cinzas. Neste trabalho foi caracterizada a composição mineral das cinzas provenientes do processo de gaseificação de cama de aviário em leito fluidizado utilizando-se da análise de fracionamento químico a fim de fornecer parâmetros que possibilitem a compreensão dos mecanismos de formação, depósito e aglomeração no processo de gaseificação. Primeiramente, fez-se as análises de umidade e cinzas para a amostra de cama de aviário e para as amostras de cinzas de ciclone e cinzas de leito, posteriormente todas elas passaram pelo fracionamento químico. A caracterização físico-química da cama de aviário apresentou um teor de umidade de aproximadamente 19% e cinzas de 26%, sendo este considerado um elevado teor de cinzas se comparado a outras biomassas. No fracionamento químico da cama de aviário os elementos majoritários determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama foram Na, K e Mg, os quais são provenientes principalmente da dieta das aves, além de metais potencialmente tóxicos como Cd, Cr, Cu, Ni e Zn encontrados em pequenas quantidades. Para o fracionamento das cinzas de ciclone coletadas em diferentes dias, houve similaridade na composição das cinzas para a maioria dos elementos. Solubilizaram-se na fase ativa, duas primeiras fases do fracionamento, os elementos K e P sendo estes considerados mais reativos sob condições de gaseificação e conseqüentemente, tendo mais relevância para a formação de depósitos e/ou aglomerações. Para o fracionamento químico das cinzas de leito diferenciadas por temperatura de processos notou-se que para todos os elementos majoritários, K, P, Mg e Ca houve uma diminuição da concentração com o aumento da temperatura, sendo que os elementos extraídos na fase ativa seguiram o mesmo padrão que para as cinzas de ciclone.

Palavras-chave: Gaseificação. Fracionamento químico. Cama de aviário. Cinzas. Depósito. Aglomeração.

ABSTRACT

VRIESMAN, Elana Mara de Jesuz. **Physico-chemical characterization of waste ash from poultry litter gasification fluidized bed process.** 2017. 49p. Final Year Project (Bachelor's Degree in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2016.

The European Union established that all its countries acquire a national energy action plan aiming at that 20% of the total energy consumed from renewable sources, such as biomass, until 2020. The Republic of Ireland where this study was realized has a vast production of poultry that produce as waste called poultry litter. Gasification is a thermochemical process, which involves a breakdown of the fuel molecules consumed, producing fuel gas, volatiles, coal and ash. In this report, the mineral composition of waste ash from poultry litter gasification fluidized bed process was characterized using chemical fractionation analysis to provide parameters that allow the understanding of formation, deposition and agglomeration mechanisms in the gasification process. Firstly, moisture and ash analyses were performed for the poultry litter sample and for the cyclone ashes and bed ash samples, all of which subsequently underwent chemical fractionation. The physico-chemical characterization of the aviary bed showed a moisture content of approximately 19% and ash of 26%, which is a high ash content when compared to other biomasses. In the chemical fractionation of the poultry litter, the major elements identified by atomic absorption with flame atomization were Na, K and Mg, which originated mainly from the birds diet, as well as heavy metals such as Cd, Cr, Cu, Ni and Zn identified in small quantities. For the fractionation of the cyclone ashes collected on different days, there was similarity in the composition of the ashes for most of the elements. The first phase of the fractionation was solubilized in the active phase, the elements K and P being considered more reactive under gasification conditions and consequently, having more relevance for the formation of deposits and / or agglomerations. For the chemical fractionation of the differentiated bed ashes by process temperature, it was observed that for all the major elements, K, P, Mg and Ca, there was a decrease of the concentration with the temperature increase, and the elements extracted in the active phase followed the same pattern as for cyclone ashes.

Keywords: Gasification. Chemical fractionation. Poultry Litter. Ashes. Deposit. Agglomeration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do processo de gaseificação.....	15
Figura 2 - Diagrama esquemático do gaseificador (1) Silo de biomassa; (2) roscas alimentadoras; (3) pré-aquecedor de ar; (4) reator de gaseificação; (5) ciclone; (6) válvula; (7) filtro quente; (8) filtro frio; (9) <i>flare</i>	16
Figura 3 - Mecanismo de formação de cinzas em leito fluidizado.	19
Figura 4 - Ilustração das etapas associadas à formação de aglomerados no leito. ..	21
Figura 5 - Processo de produção de átomos, moléculas e íons em sistemas com a introdução de amostras em uma chama.	24
Figura 6 - Queimador laminar utilizado em espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.	25
Figura 7 – Amostras: (1) cama de aviário (2) cinza de ciclone (3) cinza de leito (4) material de leito.	29
Figura 8 – Fluxograma da análise de fracionamento químico de um combustível. ...	32
Figura 9 - Componentes das cinzas de ciclone expressos em % de massa para os diferentes dias de coleta.	38
Figura 10 - Distribuição relativa de cada elemento por solvente (%) das CC separadas por dia de coleta.	40
Figura 11 – Componentes das cinzas de leito expressos em mg/kg para as temperaturas de processo de 700 °C, 750 °C e 800 °C.	43
Figura 12 - Distribuição relativa de cada elemento por solvente (%) das CL separadas por temperatura.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados das amostras de cinzas de ciclone.	28
Tabela 2 - Dados das amostras de cinzas de leito.	29
Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas de umidade e cinzas.	34
Tabela 4 - Composição determinada por FAAS da cama de aviário.	36
Tabela 5 - Composição determinada por FAAS das cinzas de ciclone em diferentes dias de coleta.	37
Tabela 6 - Composição determinada por FAAS das cinzas de leito em diferentes temperaturas de processo.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFQ	Análise de fracionamento químico
CC	Cinzas de ciclone
CL	Cinzas de Leito
ECN	<i>Energy Research Centre of The Netherlands</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVO GERAL	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	PRODUÇÃO DE AVES NO CONTEXTO BRASILEIRO E IRLANDÊS	13
2.2	GASEIFICAÇÃO	14
2.2.1	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	15
2.3	MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CINZAS EM LEITO FLUIDIZADO	17
2.4	PROBLEMAS RELACIONADOS COM AS CINZAS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	19
2.4.1	<i>Foulling</i>	19
2.4.2	<i>Slagging</i>	20
2.4.3	Aglomerção	20
2.4.4	Corrosão	22
2.5	FRACIONAMENTO QUÍMICO	23
2.6	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM CHAMA (FAAS)	24
2.7	DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	AMOSTRAS	28
3.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR UMIDADE	30
3.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS	30
3.4	ANÁLISE DE FRACIONAMENTO QUÍMICO (AFQ)	31
3.4.1	Lixiviação	31
3.4.2	Determinação de metais por FAAS	32
3.4.3	Fósforo Total	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	34
4.2	CAMA DE AVIÁRIO	35
4.3	FRACIONAMENTO QUÍMICO DAS CINZAS	36
4.3.1	Cinzas de Ciclone	36
4.3.2	Cinzas de leito	41
5	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Os experimentos desde trabalho de conclusão de curso foram realizados para o projeto de verão do programa Ciências sem Fronteiras na Universidade de Limerick, Irlanda. O projeto faz parte de uma série de trabalhos do grupo de pesquisa Carbolea que se destaca em pesquisas de resíduos ambientais para geração de energia. Desta maneira, a introdução e referencial teórico buscam contextualizar Irlanda e Brasil nos assuntos abordados.

A produção de aves de corte na República da Irlanda tem importante papel econômico no país, entretanto, problemas como alto custo de alimentação e energia vem deixando o setor menos atrativo e acarretando uma produção focada numa maior produção com menor custo e com pouca ênfase na qualidade da carne ou impacto ambiental causado neste processo.

A União Europeia instituiu pela *Council Directive 2009/28/EC* que todos os seus países membros devem adotar um plano de ação nacional de energia renovável com o objetivo de que 20% do total de energia consumida em cada país seja proveniente de fontes renováveis, como a biomassa, até 2020. Entretanto, atualmente os resíduos provenientes da produção de aves de corte, chamados de cama de aviário são espalhados como fertilizantes orgânicos em terras agrícolas. Porém, há um uso excessivo desses resíduos causando inúmeros problemas como eutrofização, toxidade da lavoura devido a altas concentrações de amônia, nitrito, nitrato e sais solúveis, mortalidade dos peixes, impactos da saúde humana e animal, entre outros

Segundo McKendry (2001), biomassa caracteriza-se como a massa biológica base da produção de energia a partir da decomposição de resíduos orgânicos. A biomassa pode ser formada de substâncias de origem vegetal ou animal, como esterco, madeira, restos de alimentos, resíduos agrícolas e florestais, entre outros materiais orgânicos. No presente trabalho utilizou-se a cama de aviário que é composta por uma mistura de excrementos, palha, resíduos de alimentação e penas provenientes da criação de aves de corte criadas na República da Irlanda como combustível para um processo de gaseificação em leito fluidizado.

A gaseificação é um processo termoquímico, que engloba a quebra das moléculas do combustível utilizado, produzindo gás combustível, voláteis, carvão e

cinzas. O processo ocorre em condições sub-estequiométricas, com fornecimento de oxigênio controlado e é altamente eficiente. Gaseificadores de leito fluidizado são principalmente comercializados para a produção de energia elétrica e calor, a utilização desse tipo de gaseificador visa fechar um ciclo na produção das aves de corte na República da Irlanda que precisam de aquecimento e ventilação para manter as condições ideais de crescimento até duas semanas de vida. Além de que este processo gera subprodutos como carvão e cinzas, que tem potencial para serem utilizados como fertilizantes orgânicos

No entanto, a variedade de minerais presentes na biomassa pode causar problemas operacionais que incluem aglomerações de cinzas no leito, incrustações na caldeira e possível corrosão durante o processo de gaseificação. Neste sentido, busca-se neste trabalho identificar se a caracterização físico-química da cinza residual poderia fornecer parâmetros que possibilitem a compreensão dos mecanismos de formação, depósito e aglomeração no processo de gaseificação.

Há muitos estudos relacionados aos mecanismos de formação e aglomeração de cinzas para biomassas provenientes da madeira e principalmente relacionados a processos de combustão, mas pouquíssimos relacionados aos mecanismos envolvendo a formação de cinzas durante a gaseificação de cama de aviário. Assim, a caracterização físico-química das cinzas residuais permitiriam conhecer a sua composição, principalmente no que se refere à composição mineral, provocando a compreensão dos mecanismos de formação, depósito e aglomeração.

1.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a composição mineral das cinzas provenientes do processo de gaseificação de cama de aviário em leito fluidizado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os teores de umidade e cinzas.
- Realizar o fracionamento químico nas diferentes amostras.
- Determinar a concentração dos elementos: Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, V e Zn em cada uma das frações por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama.
- Avaliar os problemas gerados no processo de gaseificação em leito fluidizado em função das características físico-químicas das cinzas residuais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PRODUÇÃO DE AVES NO CONTEXTO BRASILEIRO E IRLANDÊS

No cenário agroindustrial Irlandês a produção de aves e ovos é relativamente pequena, entretanto é um importante contribuinte para a economia rural da região nordeste do país que é fortemente dependente do seu sucesso e crescimento contínuo (POULTRY COUNCIL IRELAND, 2013).

Em 2013, a carne de aves foi responsável por 30% de toda a carne consumida na Irlanda, com um consumo anual per capita de aproximadamente 25,7 kg, um dos mais altos da União Europeia. A produção de aves domésticas neste mesmo ano foi de cerca de 77,5 milhões. Entretanto, altos custos de energia e alimentação, um mercado interno turbulento e as importações crescentes têm tornado a produção de frangos menos atraente (STANTON, 2014).

Os gastos com energia estão principalmente relacionados ao aquecimento do espaço onde estão confinadas as aves em seus primeiros dias de vida. São empregados, em geral, combustíveis fósseis como diesel e gás natural para manter o ambiente aquecido e ventilado até que as aves sejam capazes de manter a temperatura do próprio corpo (LYNCH, 2013).

No Brasil o cenário é diferente, o país é o terceiro maior produtor de frangos de corte do mundo e está em primeiro lugar em exportação possuindo uma das aviculturas com tecnologias mais avançadas do mundo e assim como na República da Irlanda, isto gera um excedente de camas usadas para disposição no meio ambiente, podendo provocar excesso de nutrientes no solo. Além disso, através da Normativa nº 15, de 17 de julho de 2001 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento proibiu o uso deste resíduo para a alimentação de ruminantes, devido aos grandes riscos de contaminação, principalmente por *Salmonella*. Consequentemente, houve a procura dos produtores por alternativas de aproveitamento e/ou tratamento para a cama de frango (PALHARES, 2004; PORTAL BRASIL, 2015).

No Brasil a maioria dos trabalhos relacionados a utilização da cama de frango para a geração de energia, utiliza-se da biodigestão para a transformação da

biomassa. Santos (2001) realizou um balanço energético da criação comercial de frangos demonstrando que a atividade possui alto consumo energético, apresentando eficiência energética igual a 28%. A análise econômica evidenciou oportunidades favoráveis à implantação de biodigestor, pois a energia que sai do sistema (46,7%) poderia retornar na forma de biogás, através da biodigestão anaeróbia da cama de frango.

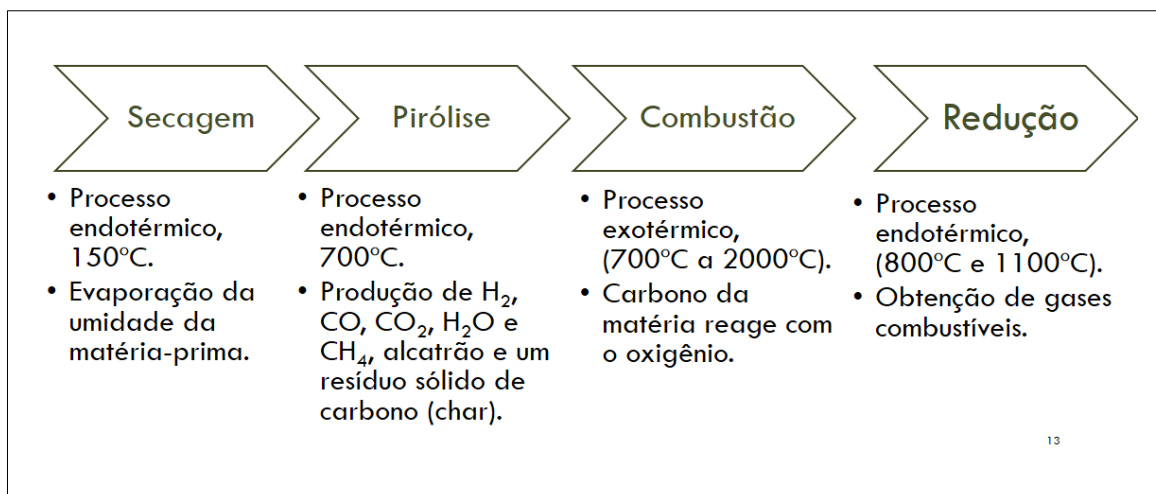
Neitzke e col. (2010) realizaram um estudo aprofundado sobre a gaseificação de pellets de cama de aviário para a produção de energia elétrica. A peletização provoca a densificação energética da biomassa que possui vantagens como a facilidade do transporte, estocagem do combustível e uniformidade do material permitindo o melhor controle da combustão e densidade energética elevada. O combustível desenvolvido foi empregado numa planta de gaseificação com reator do tipo co-corrente estratificado e o gás de síntese produzido foi introduzido num motor a diesel. Com este estudo preliminar comprovou-se a viabilidade econômica do emprego de cama de frango na geração local de eletricidade.

2.2 GASEIFICAÇÃO

O processo de gaseificação é definido como a conversão da biomassa ou qualquer combustível sólido em um gás, utilizando-se de oxidantes que podem ser ar, oxigênio e/ou vapor d'água para a oxidação parcial a temperaturas elevadas.

De acordo com Quitetea e Souza (2014) as reações que ocorrem na gaseificação podem ser separadas em quatro etapas: secagem, pirólise, combustão e redução. A secagem é um processo endotérmico que ocorre até 150°C e é responsável pela evaporação da umidade da matéria-prima. A pirólise ocorre até a temperatura de 700°C e também é um processo endotérmico, nesta etapa há a produção de H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₄, alcatrão e um resíduo sólido de carbono (*char*). A etapa seguinte é a combustão, processo exotérmico que acontece na faixa de 700°C a 2000°C, onde o carbono da matéria reage com o oxigênio. Por fim, entre 800°C e 1100°C dá-se a redução, uma reação endotérmica para a obtenção de gases combustíveis. Na Figura 1 tem-se este processo resumido para melhor entendimento.

Figura 1 - Fluxograma do processo de gaseificação.



Fonte: autoria própria.

Há no mercado diferentes configurações de reatores de gaseificação, dependendo principalmente da escala de operação e dos requisitos de qualidade do gás que será produzido. Os principais tipos de gaseificadores são: leito fluidizado, leito fixo e fluxo de arraste.

2.2.1 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

A fluidização faz com que as partículas sólidas tenham o comportamento de um fluido através da suspensão de um gás ou líquido. O escoamento é dado por um gás pressurizado que passa pelo leito de material particulado e é controlado de tal forma que sua força de arrasto se iguale ao peso das partículas que entram em suspensão e adquirem características de líquido (NEITZKE, 2010)

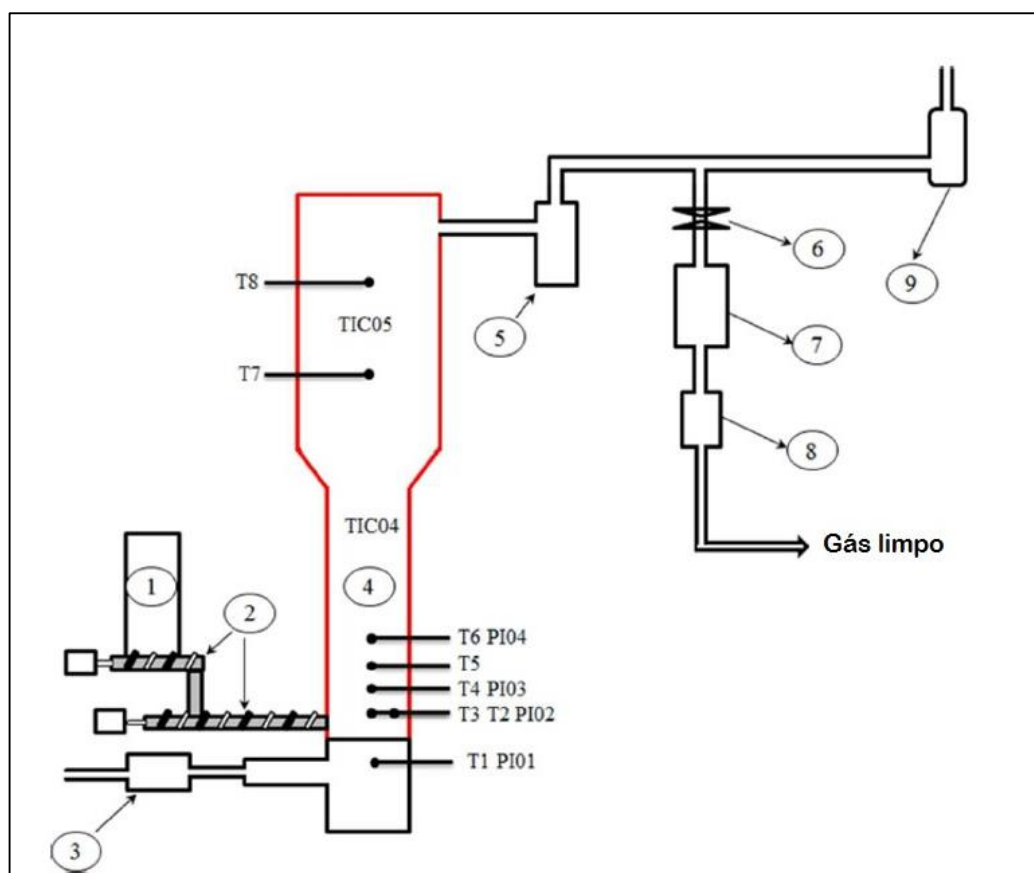
Principalmente na Europa, foram já realizados vários estudos de gaseificação de cama de aviário em leito fixo a fim de recuperar energia, para reduzir a emissão de odor e escoamento de nutrientes, bem como reduzir a propagação do resíduo na terra. Em contraste, relativamente poucas tentativas têm sido realizadas para gaseificação de esterco animal em um gaseificador de leito fluidizado, principalmente pelo alto teor de cinzas em comparação com outras biomassas.

Recentemente, os resíduos de aves foram gaseificados em um gaseificador de leito fluidizado para investigar o comportamento da composição da cinza e os autores concluíram que embora seja um processo viável, a caracterização adequada

do combustível é essencial devido à heterogeneidade da matéria-prima e ao risco de sinterização e aglomeração resultante de alguns constituintes de cinzas (PANDEY, et al., 2016).

Na Figura 2 tem-se a configuração de uma gaseificador de leito fluidizado borbulhante, que consiste num silo de biomassa com roscas alimentadoras, pré-aquecedor de ar, reator de gaseificação com leito fluidizado borbulhante, ciclone, filtro de partículas quente e frio e pós-combustor também chamado de *flare* que tem como função principal incinerar os gases não utilizados na geração de calor e/ou eletricidade (PANDEY, et al., 2016). Para este esquema de gaseificação utiliza-se ar e a mistura de ar/vapor d'água como oxidantes e areia de sílica como material de leito.

Figura 2 - Diagrama esquemático do gaseificador (1) Silo de biomassa; (2) roscas alimentadoras; (3) pré-aquecedor de ar; (4) reator de gaseificação; (5) ciclone; (6) válvula; (7) filtro quente; (8) filtro frio; (9) flare.



Fonte: Adaptado de PANDEY, et al. (2016).

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CINZAS EM LEITO FLUIDIZADO

É essencial compreender os mecanismos associados à formação de cinzas, ou seja, a fração inorgânica das partículas de combustível que resta após a gaseificação, a fim de se poder minimizar a formação de depósitos e aglomerações nos reatores de leito fluidizado.

Nos sistemas de leito fluidizado as cinzas dividem-se em dois grupos: as cinzas de leito, que possuem uma granulometria mais grosseira e as cinzas volantes de granulometria mais fina. As cinzas volantes, dependendo da sua granulometria, podem ser capturadas em ciclones e então chamadas de cinzas volantes de ciclone ou em outros equipamentos como precipitadores eletrostáticos, entretanto dependendo da eficiência desses sistemas algumas partículas podem acompanhar os gases de exaustão pela chaminé e então passarão a serem chamadas de matéria particulada. As partículas de cinzas volantes apresentam uma distribuição de tamanho de partículas bimodal, onde a fração de maior diâmetro é formada principalmente por minerais, contaminantes do combustível e material do leito que é arrastado pelo fluxo de gases. A fração de menor diâmetro, que está presente em menor quantidade, forma-se principalmente devido à condensação de material volatilizado (TEIXEIRA, 2012).

Após a fase de secagem os elementos inorgânicos presentes numa partícula de combustível, que podem estar na forma de sais ou ligados à matéria orgânica libertam-se iniciando a desvolatilização. Nesta fase, ocorre a liberação dos elementos voláteis que se juntam com os gases liberados pela combustão ocorrendo assim a volatilização. Alguns combustíveis como a biomassa são muito reativos podendo haver o desprendimento por transporte convectivo de alguns elementos não voláteis. Dessa maneira, a formação das cinzas volantes pode ocorrer devido a nucleação homogênea após transporte convectivo ou volatilização, ou por condensação heterogênea após a volatilização (TEIXEIRA, 2012).

A nucleação homogênea ocorre quando a pressão parcial das espécies é superior a pressão de saturação das mesmas, assim os elementos transportados pelos gases começam a convergir para formar uma nova fase sem o auxílio de uma superfície, dando início ao crescimento através do núcleo. Chama-se coagulação,

quando a colisão e coalescência entre partículas formadas por nucleação origina a formação de partículas de cinza de maior dimensão, mantendo-se a massa total de partículas, mas alterando-se a forma de distribuição e tamanho das mesmas. Pode-se usar o termo aglomeração em substituição de coagulação, quando as partículas formadas por colisão e coalescência apresentam uma forma irregular (TEIXEIRA, 2012).

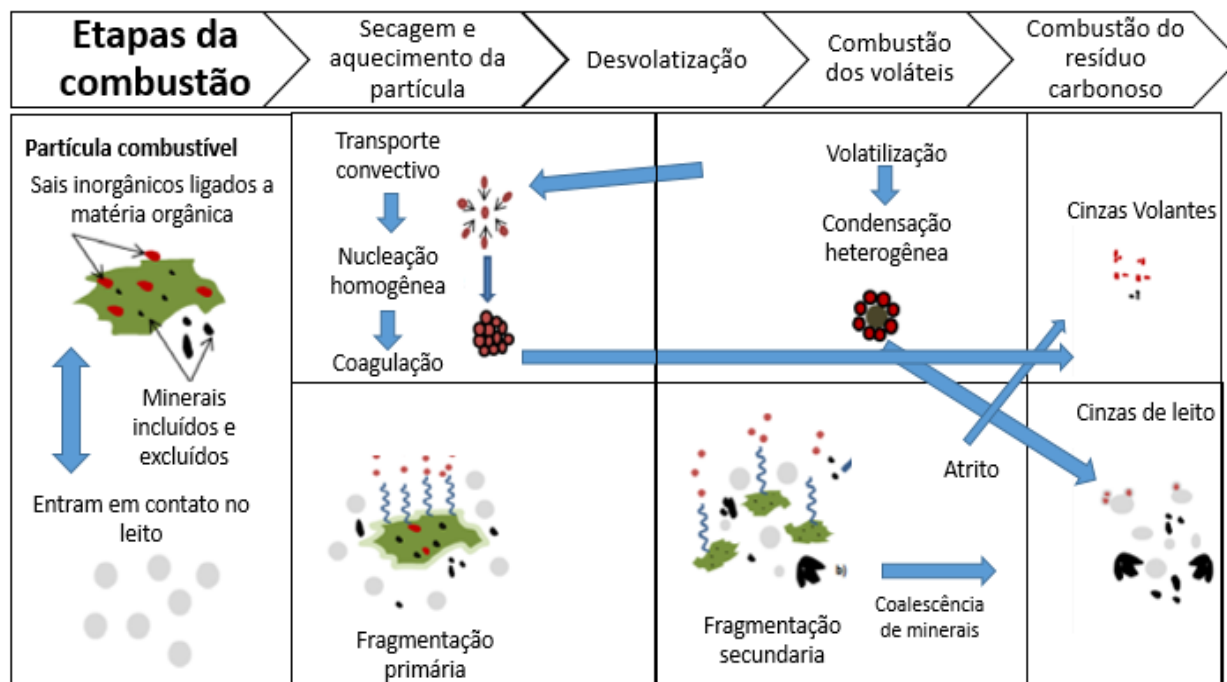
A condensação heterogênea acontece quando as espécies presentes no estado gasoso condensam na superfície de partículas da mesma espécie, espécies diferentes e até mesmo nas paredes do reator. É frequente ocorrer condensação sob as partículas formadas por nucleação homogênea, ou no caso do leito fluidizado, sobre o próprio recheio do leito. Uma vez que a energia livre de Gibbs requerida para que ocorra nucleação homogênea é superior a necessária para que ocorra condensação heterogênea este mecanismo é mais frequente (TEIXEIRA, 2012).

As cinzas de leito são compostas principalmente pelos minerais das partículas de combustíveis além do próprio material de leito. Em seu mecanismo de formação ocorre primeiramente, a fragmentação primária durante a fase de secagem e desvolatilização. A mudança de fase das espécies aumenta a pressão no interior da partícula originando fissuras e iniciando o rompimento das mesmas. Este mecanismo é mais pronunciado no caso da biomassa em que o teor em matéria volátil é maior. A fragmentação secundária é habitualmente associada as falhas da estrutura do resíduo carbonoso (TEIXEIRA, 2012; ZEVENHOVEN, et al., 2010).

Em seguida, durante combustão ocorre a coalescência de minerais (ou sinterização) do resíduo carbonoso. Na presença de temperaturas elevadas, os minerais incluídos no resíduo carbonoso fundem ou amolecem, o que facilita a coalescência e aumento do tamanho das partículas de cinzas de leito (TEIXEIRA, 2012).

Os mecanismos de formação de cinzas em sistemas de leito fluidizado estão esquematizados na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de formação de cinzas em leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Teixeira (2012).

2.4 PROBLEMAS RELACIONADOS COM AS CINZAS NO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Depósitos, aglomerações e corrosão ocorridas no leito ou em partes relacionadas ao sistema de gaseificação devem ser compreendidos, pois podem resultar em significativas dificuldades operacionais e é uma das principais preocupações para os designers de plantas e operadores.

Quanto a formação de depósitos esses podem ser chamados de *fouling* ou *slagging* dependendo da localização nos mesmos na instalação. O *fouling* ocorre nas zonas de transferência de calor da caldeira onde há resfriamento por convecção, enquanto o *slagging* consiste na formação de depósitos em zonas refratárias da caldeira onde as temperaturas são mais elevadas (LYNCH, 2013).

2.4.1 Fouling

De acordo com Zevenhoven, et al. (2010) *fouling* ocorre em zonas de transferência de calor da caldeira em áreas em que acontece o resfriamento por convecção e está associado a condensação dos compostos gasosos. Normalmente, os compostos fundidos associados ao *fouling* são pouco viscosos e tendem a formar-se quando sais alcalinos (misturas de sulfatos, cloretos e carbonatos de Na e K) estão presentes no gás.

Apesar de os mecanismos associados ao *fouling* serem comuns a diferentes sistemas de gaseificação, o grau de deposição de partículas numa instalação depende de vários fatores e pode variar em função da tecnologia. Os parâmetros que geralmente influenciam o grau de deposição são a temperatura dos gases de combustão em diferentes locais da instalação, a temperatura das tubulações de gás ou trocadores de calor, os gradientes de temperatura, a velocidade do gás, a orientação das tubulações, a temperatura das partículas, e a composição do combustível (TEIXEIRA, 2012).

2.4.2 *Slagging*

Segundo Zevenhoven, et al. (2010) *slagging* ocorre na caldeira onde a transferência de calor radiativa é dominante, ou seja, a temperaturas elevadas e em zonas refratárias. As cinzas fundem-se ou amolecem e se depositam nas paredes internas do reator ou trocadores de calor. Os compostos fundidos associados ao *slagging* são muito viscosos, e tendem a formar-se quando existe a presença de silício na cinza, uma vez que o silicato fundido pode formar uma fase vitrificada que não cristaliza quando se retorna para a temperatura inferior à de fusão.

Nas instalações de leito fluidizado, em que se utiliza areia de sílica como recheio, se houver a presença elevada de cinzas amolecidas ou fundidas em zonas refratárias da caldeira, pode ocorrer a aglomeração do material do leito. Os mecanismos associados à aglomeração do leito são abordados no próximo tópico.

2.4.3 Aglomeração

Na literatura termos como aglomeração, sinterização, e defluidificação são usados para descrever o colapso indesejado de um leito fluidizado.

Zevenhoven, et al. (2010) define aglomeração como o fenômeno onde as partículas reúnem-se em aglomerados cuja a dimensão é maior que as partículas originais. A sinterização é definida como o processo pelo qual as partículas finas tornam-se quimicamente ligadas a uma temperatura suficiente para difusão atômica.

A presença de compostos fundidos é um requisito indispensável para que ocorra aglomeração. Na literatura são propostos alguns mecanismos para explicar o fenômeno de aglomeração e defluidização do leito, devido as interações complexas entre as cinzas e o material do leito, geralmente areia.

Ohman, et al. (2000) propôs algumas das etapas de como originam-se os aglomerados com areia como recheio de leito (Figura 4). Primeiramente, pode ocorrer a deposição das partículas sob o material do leito por três vias: adesão de pequenas partículas de cinza na superfície do material do leito, condensação de espécies alcalinas gasosas (ex. KCl, KOH, K₂SO₄) e reação química de elementos alcalinos com a superfície das partículas do leito. Então há um revestimento contínuo da superfície das partículas do leito por elementos alcalinos, formando-se assim uma camada homogênea, devido à sinterização das partículas. Por fim, a aglomeração ocorre devido as características adesivas dos revestimentos formados na superfície das partículas do leito. Estes revestimentos são formados por silicatos com baixos pontos de fusão.

Figura 4 - Ilustração das etapas associadas à formação de aglomerados no leito.



Fonte: Adaptado de Ohman et al. (2000).

A aglomeração do leito pode ser um problema grave, este fenômeno altera a transferência de calor e afeta a qualidade da fluidização, podendo levar a completa defluidização do leito. A defluidização é acompanhada pela queda brusca da

pressão no leito, e no caso da biomassa, de um aumento significativo da temperatura na zona inferior do *freeboard* (região localizada acima da região do leito e estendendo-se até a altura onde as partículas conseguem atingir antes de iniciar o movimento descendente em direção ao leito fluidizado) devido a estratificação da combustão da biomassa no topo do leito aglomerado. Isto torna a combustão incontrolável e é necessário interromper o seu funcionamento para manutenção da instalação (ZEVENHOVEN, et al., 2010).

Alguns fatores favorecem a aglomeração como o reduzido tamanho do material de leito, o aumento da temperatura, a natureza silicada do leito, elevadas frações de compostos com baixo ponto de fusão (K, Na) e frações reduzidas de compostos que aumentam o ponto de fusão (Ca, Mg) da cinza do combustível. Na biomassa rica em P, este elemento poderá ter um papel ativo na aglomeração do leito, contudo seu comportamento a temperaturas elevadas ainda não é completamente conhecido. (TEIXEIRA, 2012).

Ohman et al. (2000) citam que os elementos K e Ca são repetidamente identificados nos aglomerados. No entanto, em sistemas de leito fluidizado, é frequente o Si natural do material do leito ser o elemento predominante.

2.4.4 Corrosão

A corrosão de superfícies de trocadores de calor é um dos fenômenos mais indesejados e dispendiosos que podem ocorrer em uma caldeira. A utilização da biomassa muitas vezes contendo altas concentrações de metais alcalinos e cloro em conjunto com altas temperaturas pode ser um verdadeiro desafio contra o fenômeno da corrosão.

Em sistemas de queima, a corrosão é geralmente causada por altas temperaturas em combinação com os depósitos sólidos contendo cloro e enxofre em diferentes formas. Estes compostos provocam a degradação dos equipamentos de aquecimento, principalmente devido a oxidação do metal. Zevenhoven et al. (2010) define a corrosão como a oxidação indesejada das superfícies do trocador de calor pela interação com cinzas volantes e/ou compostos gasosos contendo cloro.

De acordo com Frandsen (2005) a corrosão tem seu mecanismo baseado no ataque do Cl gasoso, ao Fe e Cr da própria instalação, produzindo cloretos metálicos gasosos. A elevada pressão do Cl junto do metal pode ser causada pela

rápida sulfatação do KCl a K_2SO_4 , ligado a superfície do metal. Esta teoria explica a alteração da corrosão com a temperatura, observada em testes de corrosão. Quando o metal está a temperaturas mais baixas, a sulfatação é mais lenta, e o metal sofre apenas oxidação. Com o aumento da temperatura, o KCl sulfata rapidamente, aumentando a pressão parcial de Cl_2/HCl , o que acelera a oxidação e possivelmente a corrosão interna do metal.

Uma outra reação, que pode afetar o aumento da corrosão é o desprendimento de Cl no leito por consequência da reação entre o KCl com alumino-silicatos. A liberação de Cl é mais acentuada no caso da reação do KCl com alumino-silicatos, do que no caso da sulfatação (TEIXEIRA, 2012).

2.5 FRACIONAMENTO QUÍMICO

O fracionamento químico é uma ferramenta para a determinação de vários minerais dentro da estrutura de combustíveis e cinzas. Trata-se da lixiviação do produto a ser analisado em três fases, onde aumenta-se a agressividade do solvente a cada etapa. Inicialmente utiliza-se água (H_2O), passando para o acetato de amônia 1 mol/L (NH_4Ac) e, por fim, ácido clorídrico 1mol/L (HCl), tem-se ao final quatro frações (incluindo o resíduo) para análise. Tipicamente os componentes extraídos pela água incluem sulfatos alcalinos, carbonatos e cloretos. Metais organicamente associados como Mg, Ca, K e Na são extraídos pelo NH_4Ac e o extrato referente ao ácido clorídrico é composto por carbonatos e sulfatos de alcalino-terrosos, silicatos e outros metais (ZEVENHOVEN, *et al.*, 2010).

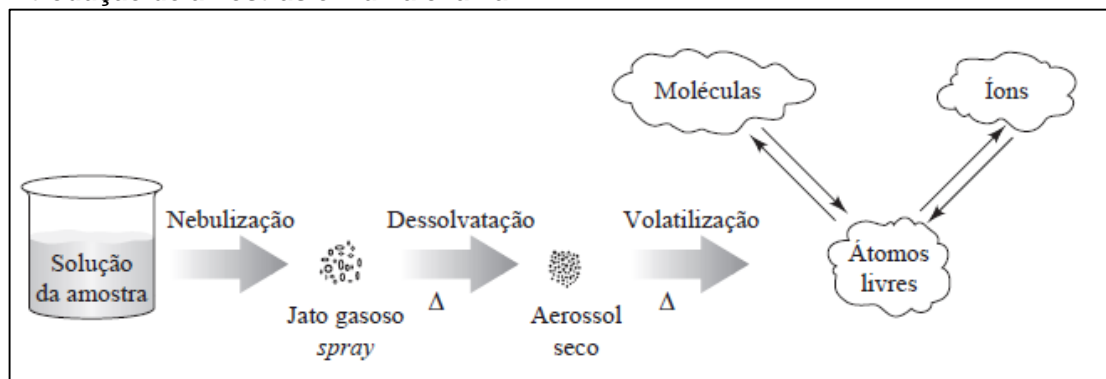
Segundo Lynch (2013), elementos extraídos nas duas primeiras fases são considerados mais reativos sob condições de combustão e, portanto, tem maior influencia na aglomeração e formação de depósitos de cinzas, enquanto a última extração e o resíduo sólido representam a fração que permanecerá relativamente estável durante o processo de queima.

2.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM CHAMA (FAAS)

A absorção atômica em chama pode determinar cerca de 60 a 70 elementos e é um método bastante adequado para as medidas de rotina. A maior limitação da técnica está na sua natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é avaliado a cada vez. Isto ocorre pelo fato de que se necessita uma lâmpada diferente para cada elemento. De maneira geral, os métodos espectrométricos são rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade, podendo identificar elementos em quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos concentrações ainda menores.

A determinação qualitativa ou quantitativa das espécies atômicas é conseguida somente em meio gasoso no qual os átomos individuais ou íons elementares se encontram efetivamente separados uns dos outros. Dessa forma a primeira etapa da espectrometria atômica é a atomização, neste processo a amostra é volatilizada e decomposta de forma a produzir uma fase gasosa repleta de átomos e íons. A amostra pode ser introduzida no equipamento por aspiração contínua, onde passará por um nebulizador que transformará a amostra na forma de uma nuvem de gotículas, denominada aerossol. A alta temperatura da chama causa a evaporação do solvente, formando um aerossol de partículas secas. O aquecimento adicional volatiliza as partículas gerando átomos livres, moléculas e íons (SKOOG et al., 2006). Este processo está resumido na Figura 5.

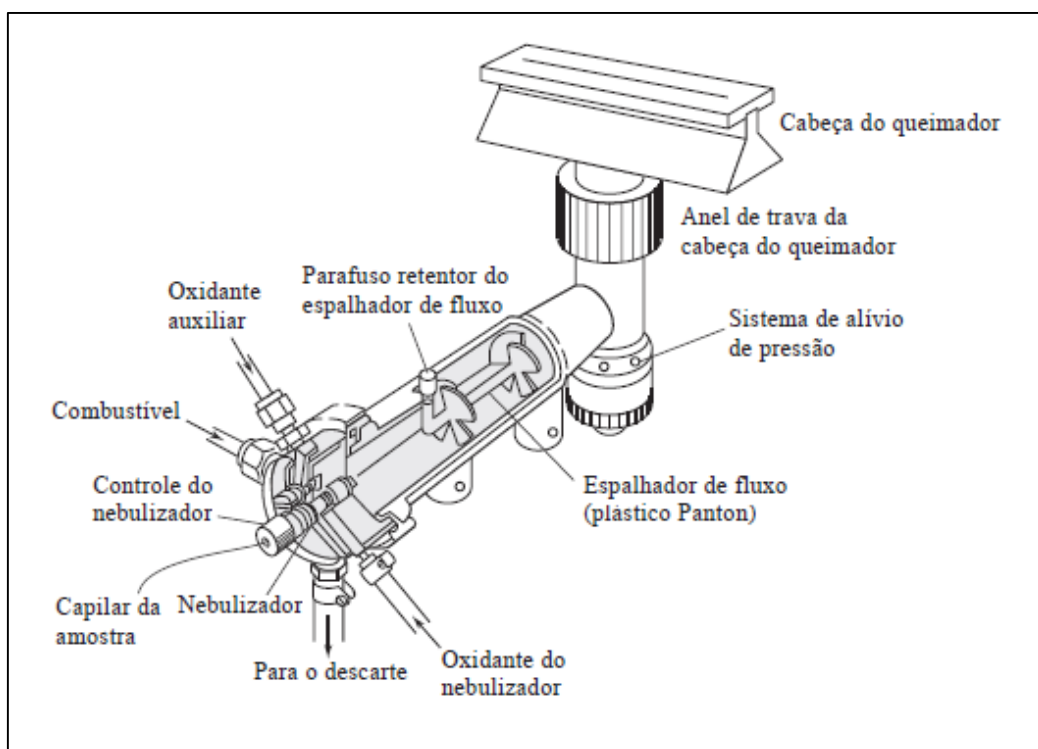
Figura 5 - Processo de produção de átomos, moléculas e íons em sistemas com a introdução de amostras em uma chama.



Fonte: Skoog (2006).

De acordo com Skoog et al. (2006) a chama utilizada no processo é formada pela mistura do aerossol da amostra, gás oxidante e combustível que são incinerados num queimador de fenda gerando uma chama de 5 a 10 cm. Na Figura 6 está ilustrado um queimador de fluxo laminar que gera uma chama relativamente estável com um longo caminho óptico, características que tendem a elevar a sensibilidade e a reprodutibilidade para a absorção atômica. Também é mostrado as entradas referentes a amostra, oxidante e combustível que são levadas para uma câmara de mistura, estes elementos em conjunto são potencialmente explosivos, podendo entrar em ignição por retorno se as vazões dos gases não forem suficientes. Por esta razão o queimador está equipado também com um sistema de alívio de pressão.

Figura 6 - Queimador laminar utilizado em espectroscopia de absorção atômica.



Fonte: Skoog et al. (2006)

Quanto a leitura da concentração de átomos, íons e moléculas nas amostras, na espectrometria de absorção atômica, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor do analito, neste caso lâmpadas de cátodo oco específicas para cada elemento emitem radiação em comprimento de onda característico, está

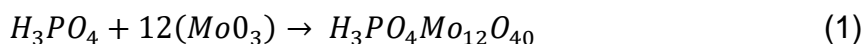
radiação é absorvida pelos átomos do analito e os leva para um estado excitado, após monossegundos, os átomos voltam ao seu estado fundamental transferindo seu excesso de energia para outros átomos ou moléculas do meio (LYNCH, 2013; SKOOG et al., 2006). A radiação absorvida pelos átomos dos analitos pode ser diretamente relacionada com a concentração dos analitos na amostra.

2.7 DETERMIAÇÃO DE FÓSFOTO TOTAL

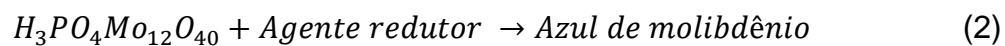
Existem descritos na literatura vários métodos utilizados na determinação do teor de fósforo na forma de fosfato inorgânico dissolvido. O método amplamente aceito como metodologia oficial de análise de rotina para esta determinação é o descrito em Strickland e Parsons (1965).

A determinação da concentração de uma substância por espectrofotometria é fundamentada na transformação química dessa substância num complexo colorido. O espectrofotômetro mede a transmitância de um feixe de luz num determinado comprimento de onda após atravessar a solução numa cubeta de quartzo ou vidro. Com os dados de transmitância e concentração da solução e a construção de uma curva de calibração por meio de uma série de diluições obtidas a partir de solução padrão, pode-se determinar de maneira satisfatória uma curva relacionando a concentração com a absorbância. A concentração do analito também pode ser diretamente relacionada com a absorbância seguindo como para o FAAS a lei de Beer.

De acordo com Neto (2006) o método azul de molibdênio é baseado na reação de íons fosfato com íons molibdato, em meio ácido, para a formação de heteropoliácido 12-molibdofosfórico, como descreve a Equação 1.



O produto então é reduzido por agente redutor (hidrazina, cloreto estanhoso, ácido ascórbico são os mais utilizados) para formar o complexo conhecido como azul de molibdênio, cuja a estrutura exata não é conhecida (Equação 2).



O complexo azul de molibdênio formado possui uma cor azul intensa e absorvância no comprimento de onda de 660 ou 880 nm, podendo assim ser analisado por espectrofotometria.

3 METODOLOGIA

Todas as amostras utilizadas para o desenvolvimento deste projeto são provenientes do processo de gaseificação em leito fluidizado borbulhante localizado no *Energy Research Centre of The Netherlands* (ECN), sendo que os procedimentos experimentais foram realizados no laboratório de instrumentação da Universidade de Limerick, Irlanda.

3.1 AMOSTRAS

Foram coletadas cinzas provenientes de dois momentos do processo, do ciclone e do material de leito. As cinzas retidas no ciclone, chamadas de cinzas de ciclone (CC) foram coletadas em diferentes datas com variações no horário de coleta. Na Tabela 1 estão apresentados as datas e horário das coletas para cada amostra.

Tabela 1 - Dados das amostras de cinzas de ciclone.

Código	Data de coleta	Horário da coleta
CC1.1	06/05/2015	8:16-11:33
CC1.2	06/05/2015	11:33-13:46
CC1.3	06/05/2015	13:46-15:45
CC2.1	11/05/2015	8:44-10:00
CC2.2	11/05/2015	10:00-11:45
CC2.3	11/05/2015	11:45-13:29
CC2.4	11/05/2015	13:29-15:30
CC3.1	13/05/2015	7:39-9:40
CC4.1	19/05/2015	7:38-8:43
CC4.2	19/05/2015	8:43-10:36
CC4.3	19/05/2015	10:36-11:42
CC4.4	19/05/2015	11:42-12:50
CC4.5	19/05/2015	12:50-14:25
CC4.6	19/05/2015	14:25-15:27

Fonte: Autoria própria.

O segundo grupo são de cinzas que estavam misturadas no material de leite, sendo este composto por uma mistura de material de leite (areia de sílica), material de leite revestido, material de leite aglomerado e cinzas. As cinzas analisadas foram separadas por peneiramento e chamadas de cinzas de leite (CL). A coleta foi realizada em diferentes temperaturas de processo e em diferentes datas. Os códigos foram denominados de acordo com a diferença de data. Na Tabela 2 estão apresentadas datas e temperaturas de tratamento de cada amostra, os códigos foram denominados de acordo com a diferença de temperatura.

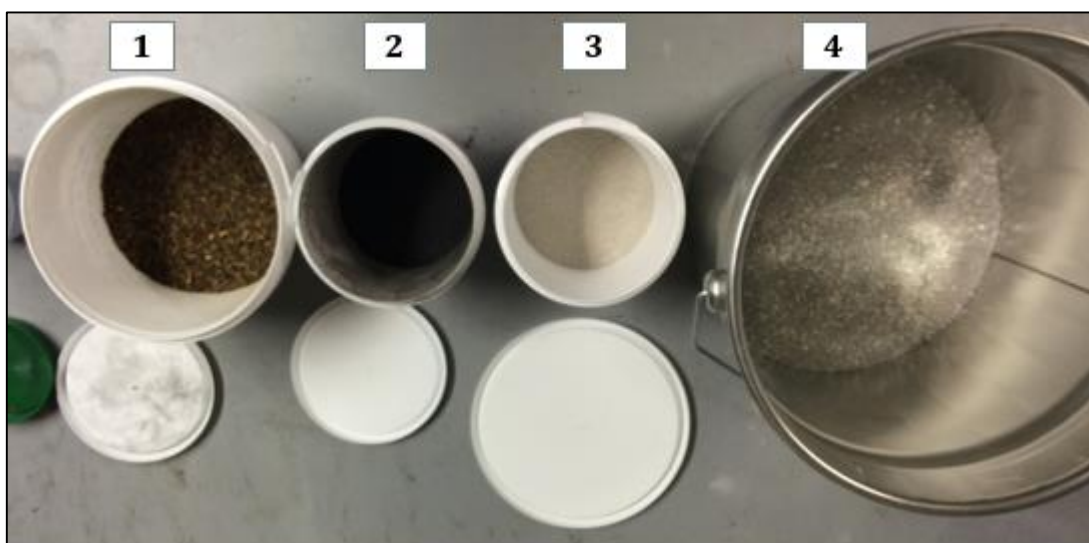
Tabela 2 - Dados das amostras de cinzas de leite.

Código	Data de coleta	Temperatura (°C)
CL700	06/05/2015	700
CL750	11/05/2015	750
CL800	13/05/2015	800
CL700	19/05/2015	700

Fonte: Autoria própria.

Ainda, foi analisada uma amostra do material de cama de aviário (CA). Na Figura 7 estão ilustradas uma amostra de cada grupo.

Figura 7 – Amostras: (1) cama de aviário (2) cinza de ciclone (3) cinza de leite (4) material de leite.



Fonte: Autoria própria (2015).

3.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR UMIDADE

O teor de umidade foi determinado de acordo com o método DD CEN/TS 15414-1:2010. O procedimento foi iniciado com a secagem dos cadinhos em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por toda a noite e resfriados até atingirem a temperatura ambiente em dessecador. O mínimo de 1 g de amostra foi pesado e adicionado ao cadinho. As amostras foram para a estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante a noite, após este período as amostras foram transferidas imediatamente para um dessecador e após resfriadas a temperatura ambiente foram pesadas individualmente. As determinações foram realizadas em duplicata, para melhor caracterização e percepção dos resultados.

O teor de umidade em cada amostra foi determinado através da Equação 3:

$$MC_{105} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

MC_{105} = Umidade a 105°C (%)

m_1 = massa do cadinho vazio (g)

m_2 = massa inicial do cadinho mais amostra (g)

m_3 = massa final do cadinho mais amostra (g)

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

O procedimento de determinação de cinzas foi realizado em conformidade com a norma BS EN 15403: 2011 e logo após a determinação do teor de umidade.

As amostras pesadas após a determinação de umidade foram levadas imediatamente para uma mufla ainda em temperatura ambiente.

O cadinho com a amostra foi aquecido uniformemente a 250°C por 50 minutos e mantido a esta temperatura durante uma hora, permitindo assim que os voláteis deixem a amostra antes da ignição. A temperatura foi aumentada até 550°C ao longo de um período de 60 minutos e mantida a esta temperatura durante um mínimo de duas horas. Removeu-se as amostras do forno e e em uma placa

resistente ao calor, resfriaram durante 5 a 10 minutos. Subsequentemente, foram transferidas para um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, pesou-se em seguida as amostras.

O teor de cinzas, em base seca, A_d (%) forão calculados de acordo com a Equação 4 , com pelo menos quatro algarismos significativos:

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (4)$$

Onde:

m_1 = massa do cadinho vazio (g)

m_2 = massa do cadinho com a amostra antes do aquecimento (g)

m_3 = massa do cadinho com a amostra depois de aquecimento (g)

M_{ad} = % de umidade previamente calculada

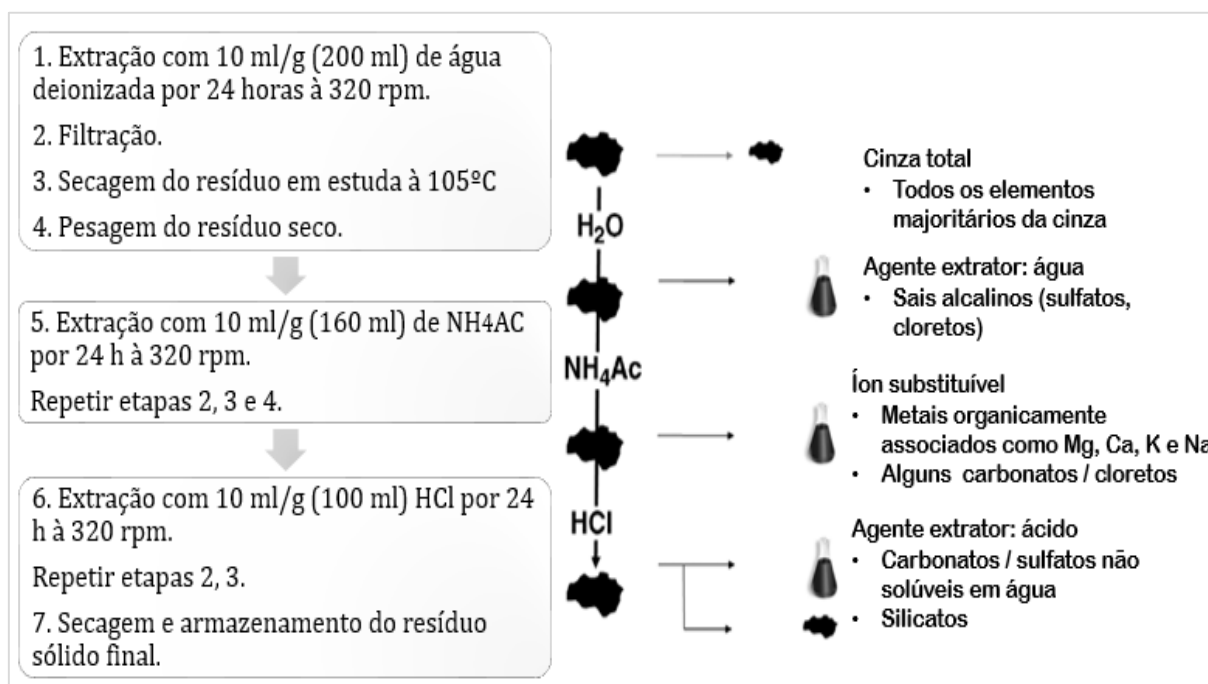
3.4 ANÁLISE DE FRACIONAMENTO QUÍMICO (AFQ)

3.4.1 Lixiviação

Para a análise de fracionamento químico AFQ, realizou-se os procedimentos de acordo com a metodologia BS EN 12457-2: 2002. Para iniciar as análises todas as vidrarias utilizadas foram lavadas em banho de ácido clorídrico de 1 mol/L. As amostras sólidas forão pesadas e colocadas em erlenmeyes de 250 mL. Para as cinzas de ciclone foram pesadas amostras entre 10 e 15 g de e para as demais ,aproximadamente 20 g. Foi adicionado a cada frasco um volume de água deionizada de 10 vezes a massa da amostra (10 mL de água para 1 g de amostra). Os frascos já selados foram agitados num agitador rotativo durante $24 \pm 0,5$ h em temperatura ambiente a 320 rpm. Uma vez removido do agitador, as amostras foram deixadas em repouso durante 15 minutos. Após esta etapa as amostras foram filtradas em filtro de microfibras de vidro, a filtração foi auxiliada por uma bomba de vácuo. Em seguida, o líquido foi novamente filtrado por uma membrana de 0,45 μ m. O volume de lixiviado foi então medido, seguido das medições de pH e condutividade.

De acordo com a norma BS EN ISO 5667-3 (2003), o pH deve ser ajustado entre 1 e 2 com HNO_3 para o armazenamento, dessa maneira foi adicionado ácido nítrico em todas as amostras que estavam fora desta faixa. Os sólidos remanescente de cada filtração foram secos em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$. O sólido seco foi pesado e transferido para um Erlenmeyer para que o procedimento fosse repetido com acetato de amônio 1 mol/L e posteriormente com HCl 1 mol/L , o volume de solvente a cada etapa deve, novamente, corresponder a relação de 10 ml de líquido para 1 g de amostra. O sólido final, remanescente após a lixiviação com ácido clorídrico foi acondicionado para futuras análises. Na Figura 8 está representado o fluxograma do fracionamento químico realizado.

Figura 8 – Fluxograma da análise de fracionamento químico de um combustível.



Fonte: Adaptado de Zevenhoven (2010).

3.4.2 Determinação de metais por FAAS

As concentrações dos elementos Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, V e Zn nas amostras fracionadas foram determinadas por FAAS para cada fase do fracionamento químico, água, acetato de amônio e ácido clorídrico.

Para a determinação de cada elemento foram preparadas amostras padrões com diferentes concentrações para a calibração do equipamento, utilizando as

condições instrumentais recomendadas pelo manual para determinação de cada elemento. Os principais parâmetros operacionais do equipamento foram otimizados para cada elemento utilizando-se da amostra padrão de maior concentração, sendo estes o comprimento de onda, altura do queimador e vazão do gás oxidante (Ar sintético ou óxido nitroso) e vazão do combustível (acetileno).

Calculou-se na sequência a concentração em mg/kg do elemento em cada fase do fracionamento químico através da Equação 5 que segue a metodologia BS EN 12457-2: 2002.

$$C_p = \frac{C \times V \times x}{m_1 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}} \quad (5)$$

Onde:

C = concentração do elemento (mg/L)

V = volume do solvente (água, acetato de amônia, ácido clorídrico) (mL)

x = fator de diluição

M_{ad} = % de umidade previamente calculada

3.4.3 Fósforo Total

Para a determinação de fósforo nas amostras foi preparado, primeiramente, o reagente misto, este é uma mistura das soluções de Molibdato, H₂SO₄, ácido ascórbico e tartarato de antimônio e potássio. Em seguida construiu-se uma curva de calibração com padrões de 100 a 10.000 mg/L. Para a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, 10 ml de cada amostra foi colocada em tubos de ensaio adicionados de 1 mL do reagente misto, agitou-se os tubos e após 20 min a absorvância foi medida em 882 nm. Paralelamente o branco da amostra foi analisado (APHA, 1995).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a apresentação dos resultados e discussão as amostras de cinzas de ciclones foram agrupadas de acordo com a data da amostragem e as cinzas de leito de acordo com a temperatura do tratamento, sendo que para cama de aviário analisou-se apenas uma amostra.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A análise físico-química das cinzas de ciclone, cinzas de leito e cama de aviário utilizados no presente trabalho estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas de umidade e cinzas.

Amostras	Umidade (%)	Cinzas (%)
Cama de aviário (CA)	18,97 ± 0,17	25,89 ± 0,45
Cinzas de Ciclone 06/05/2015 (CCDia1)	0,06 ± 0,03	77,99 ± 1,31
Cinzas de Ciclone 11/05/2015 (CCDia2)	0,07 ± 0,01	86,10 ± 3,20
Cinzas de Ciclone 06/05/2015 (CCDia3)	0,05	94,65
Cinzas de Ciclone 06/05/2015 (CCDia4)	0,31 ± 0,22	87,86 ± 3,60
Cinza de Leito 700 °C (CL700)	0,10 ± 0,06	n.d.
Cinza de Leito 750 °C (CL750)	0,09	n.d.
Cinza de Leito 800 °C (CL800)	0,39	n.d.

nd: não determinado;

Fonte: Autoria Própria.

A cama de aviário apresentou umidade de aproximadamente 19%, para gaseificadores de leito fluidizado as condições de umidades são aceitas até um valor de 40%. Os resultados de umidade de CC e CL foram determinados apenas para calcular os elementos após o fracionamento químico em base seca.

Quanto ao teor de cinzas, este é muito maior quando comparado a outras biomassas, as espécies madeireiras em geral, por exemplo apresentam um máximo 2,5% no teor de cinzas. Uma possível explicação para este elevado teor de cinzas (26%) é a mistura de partículas de solo à cama de aviário ocorrendo principalmente

na retirada do produto, entretanto um valor de cinzas superior a 20% não é ideal para um processo de gaseificação em leito fluidizado (QUITETEA e SOUZA, 2014).

NEITZKE e col. (2010) encontrou em seu trabalho de gaseificação de pellets de cama de aviário, valores de aproximadamente 16% para teor de cinzas e LYNCH (2013) que avaliou a combustão de cama de aviário encontrou cerca de 9% de teor de cinzas para a biomassa.

4.2 CAMA DE AVIÁRIO

O fracionamento químico foi realizado para a mesma cama de aviário que serviu de biomassa para a gaseificação e conseqüentemente resultou as cinzas residuais analisadas neste trabalho. Este experimento foi realizado pois a cama de aviário é um material polidisperso e possui na sua composição além dos dejetos das aves, penas, serragem, ração. Dessa maneira, o fracionamento químico da amostra buscou prever quais elementos poderiam ser encontrados nas cinzas após o experimento e sua reatividade. Entretendo, o ensaio foi realizado apenas para uma amostra o que torna o ensaio menos representativo.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, nota-se que os elementos majoritários na cama de aviário incluem Na, K e Mg, que são os macros nutrientes na dieta de aves, tipicamente adicionados como cloretos. Cloretos de Na, K e Mg tem baixas temperaturas de fusão: 801 °C, 745 °C e 714 °C respectivamente o que sugere que serão facilmente liberados durante o processo de gaseificação.

Em menores quantidades foram identificados alguns metais pesados como Cd, Cr, Cu, Ni e Zn. Entretanto, é conhecido que a cama de aviário contém altos níveis de metais como Cu e Zn, que são adicionados a dieta das aves como cofatores enzimáticos.

Tabela 4 - Composição determinada por FAAS da cama de aviário.

Componentes	Cama de aviário (%)
K	34,60
Ca	34,23
P	12,28
Mg	9,35
Na	6,98
Si	0,71
Zn	0,69
Mn	0,53
Al	0,30
Se	0,15
Cu	0,10
Mo	0,06
Ni	0,01
Co	0,01

Fonte: Aatoria própria.

4.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO DAS CINZAS

As cinzas, compostas por óxidos que se apresentam normalmente no estado sólido à temperatura ambiente são resíduos da combustão. A combustão acontece a elevadas temperaturas, entretanto as cinzas são basicamente minerais com ponto de fusão entre 1540°C e 1800°C. Desta forma, mesmo após o processo de gaseificação elas continuam existindo.

4.3.1 Cinzas de Ciclone

A composição determinada por FAAS após a análise química fracionada está apresentada na Tabela 5 em % em massa para as cinzas de ciclone separadas por dias de coleta.

Tabela 5 - Composição determinada por FAAS das cinzas de ciclone em diferentes dias de coleta.

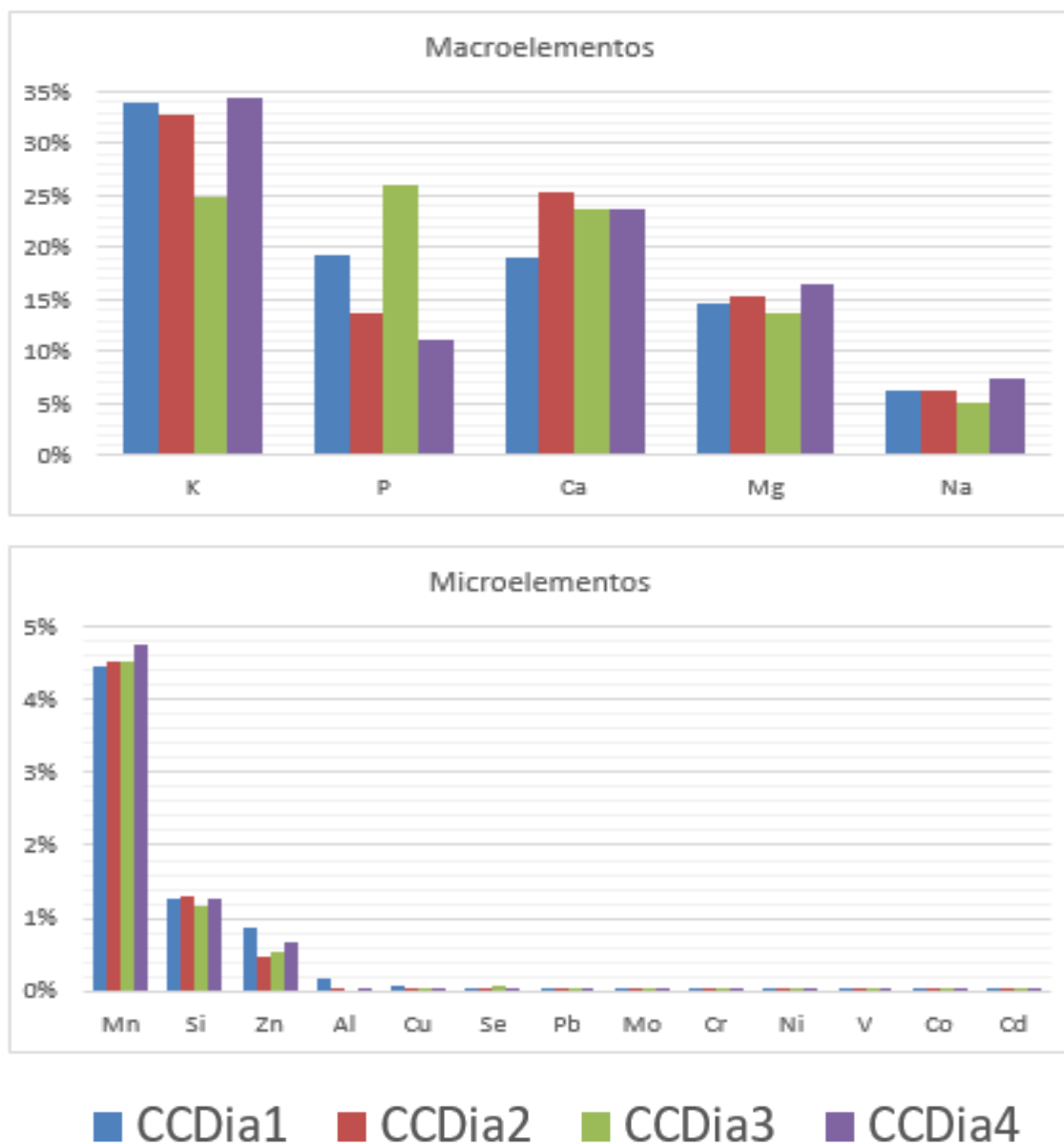
Componentes	CC_Dia1 (%)	CC_Dia2 (%)	CC_Dia3 (%)	CC_Dia4 (%)	Média (%)
K	33,84	32,85	24,85	34,46	31,50
P	19,26	13,77	26,08	11,05	17,54
Ca	18,96	25,44	23,81	23,78	23,00
Mg	14,63	15,36	13,76	16,56	15,08
Na	6,34	6,15	5,09	7,33	6,23
Mn	4,46	4,51	4,53	4,74	4,56
Si	1,27	1,29	1,16	1,25	1,24
Zn	0,87	0,46	0,53	0,66	0,63
Al	0,16	0,01	<0,01	0,01	0,05
Cu	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03
Se	0,04	0,02	0,06	0,04	0,04
Pb	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Mo	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03
Cr	0,02	0,01	<0,01	<0,01	0,01
Ni	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor interpretação dos resultados na Figura 9 tem-se a distribuição em massa de cada elemento por amostra. Foram considerados microelementos aqueles com porcentagens em massa entre 0 e 5% e macroelementos os com porcentagens maiores que 5%.

Observa-se pelo na Figura 9 que há homogeneidade na composição das cinzas para todos os elementos com exceção do alumínio. Os macros nutrientes encontrados foram aqueles já esperados visto a composição da cama de aviário, assim como os micros nutrientes.

Figura 9 - Componentes das cinzas de ciclone expressos em % de massa para os diferentes dias de coleta.



Fonte: Autoria própria.

Neste comparativo entre os resultados da AFQ observa-se que as CC apresentaram similaridade nas extrações por diferentes solventes, variando entre elementos que foram extraídos quase totalmente nas duas primeiras fases de lixiviação com água e acetato de amônio e elementos que foram extraídos apenas na última fase, com ácido clorídrico. Os elementos identificados nas duas primeiras fases de extração podem ser complexos coordenados, carbonatos, silicatos, etc., estes são considerados mais reativos sobre condições de gaseificação tendo mais

relevância para a formação de depósitos e/ou aglomerações. Já os elementos extraídos na fase ácida, onde tipicamente são extraídos carbonatos e sulfatos, são considerados elementos mais estáveis durante a gaseificação e conseqüentemente menos ativos para a formação de aglomerados (LYNCH, 2013).

Para auxiliar a discussão destes resultados, as frações solúveis em água e acetato de amônio solúvel são referidas como "ativas", enquanto que a fração solúvel em ácido é chamada como "inativa".

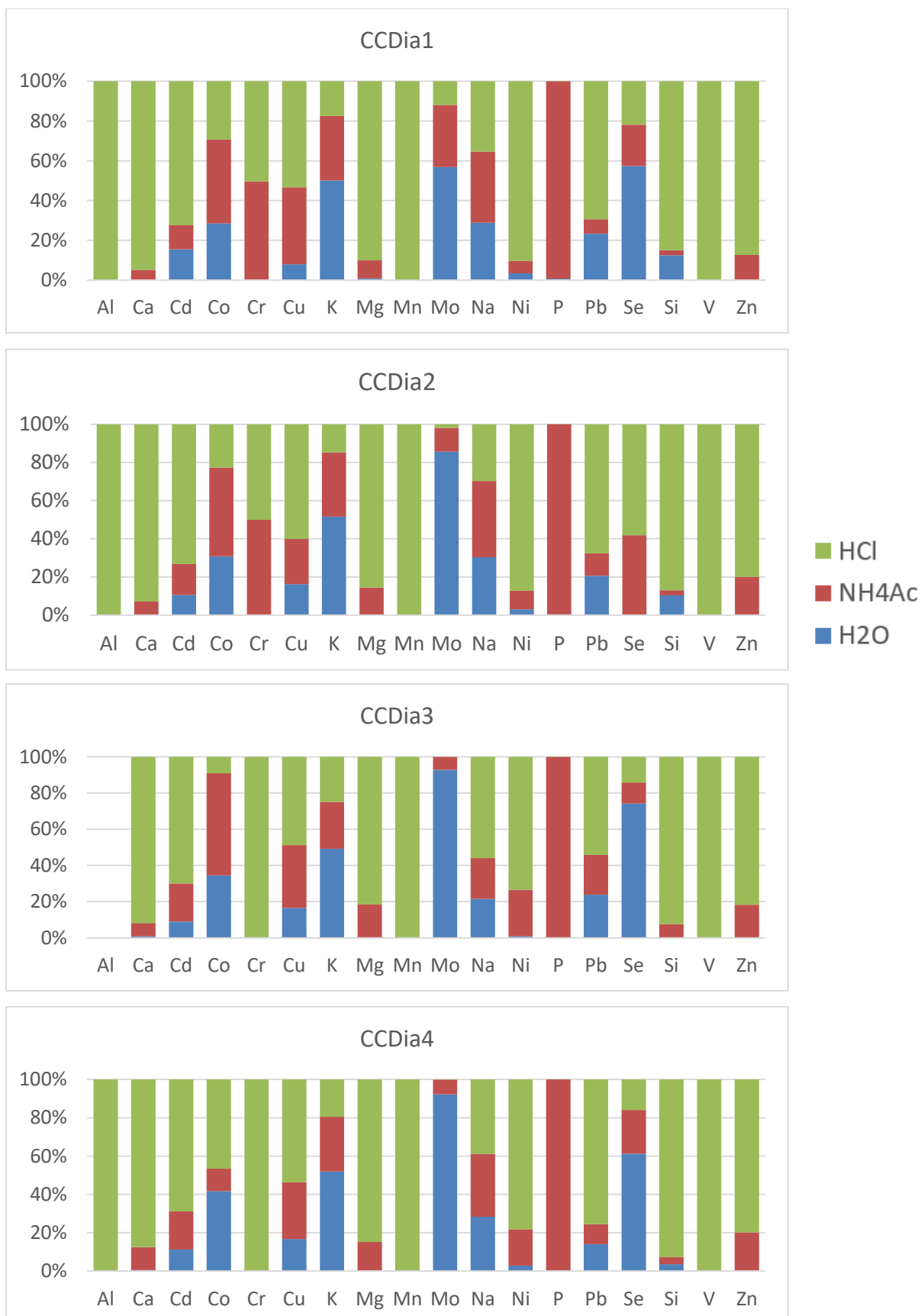
É possível observar na Figura 10 que dos elementos identificados em maiores quantidades K e P foram extraídos quase em sua totalidade nas fases ativas, isto significa que provavelmente estes elementos estão presentes na forma iônica ou associados a fases orgânicas e tendem a libertar-se durante a combustão, sendo considerados assim mais reativos. A reatividade do potássio e possível formação de *fouling* para o processo de gaseificação é um fator preocupante. Durante a combustão da biomassa o baixo ponto de fusão do K torna este elemento bastante volátil, como trata-se de cinzas de ciclone com características mais finas a condensação de compostos associados ao K, como KCl pode ser favorecida, bem como a formação de *fouling*.

A solubilidade do Ca foi menor de 10% indicando que a maior parte é inativa, isto deve-se provavelmente a adição de Ca-fosfatos na dieta das aves que é um composto relativamente inativo (LYNCH, 2013). A Mg foi também extraído principalmente na fase ácida, cerca de 90%, dessa maneira, assim como o Ca tendo pouca influência na formação de depósitos e/ou aglomerados.

O Si, apesar de estar presente em pequena quantidade deve-se ser notado, pois teve sua extração cerca de 50% na fase ativa. Sendo o material de leito para este experimento a areia de sílica a difusão do K em pequenas fissuras existentes na partícula de areia, onde outros compostos de cinza não conseguem chegar, permite a formação de silicatos de potássio com baixa temperatura de fusão, o que induz à sinterização viscosa e aglomeração (TEIXEIRA, 2012).

O Al foi dissolvido apenas em HCl o que indica que este componente provavelmente está presente nos materiais refratários do leito.

Figura 10 - Distribuição relativa de cada elemento por solvente (%) das CC separadas por dia de coleta.



Fonte: Autoria própria.

Para os elementos identificados em menores quantidades estão inclusos Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, estes elementos não têm grande influência nos fenômenos de depósitos, entretanto ambos são considerados metais pesados. Estes elementos foram identificados para que em estudos futuros verifique-se se as quantidades encontradas são limitadoras para o uso das cinzas residuais como fertilizantes. Lynch, 2013 identificou que as cinzas provenientes da combustão são esterilizadas e contêm 28% de K_2O , 21% CaO e 19% de P_2O_5 tornando este resíduo um fertilizante atrativo.

Entretanto, é conhecido que a cama de aviário contém altos níveis de metais pesados como Cu e Zn, que são adicionados à dieta das aves como cofatores enzimáticos. Pelo fracionamento químico realizado neste estudo nota-se a existência de grandes quantidades destes metais o que pode impedir o uso deste resíduo como fertilizante.

4.3.2 Cinzas de leito

A principal diferença entre as cinzas de ciclone e as cinzas de leito é que as cinzas de leito são compostas principalmente pelos mineirais das partículas de combustíveis além do próprio material de leito e tem maior granulometria, já as cinzas de ciclone têm granulometria mais fina e são formadas principalmente por minerais, contaminantes do combustível, material do leito e também condensação de material volatilizado.

Na Tabela 6 tem-se a composição determinada por FAAS após a AFQ em percentual de massa para as cinzas de leito em diferentes temperaturas de processo.

Tabela 6 - Composição determinada por FAAS das cinzas de leite em diferentes temperaturas de processo.

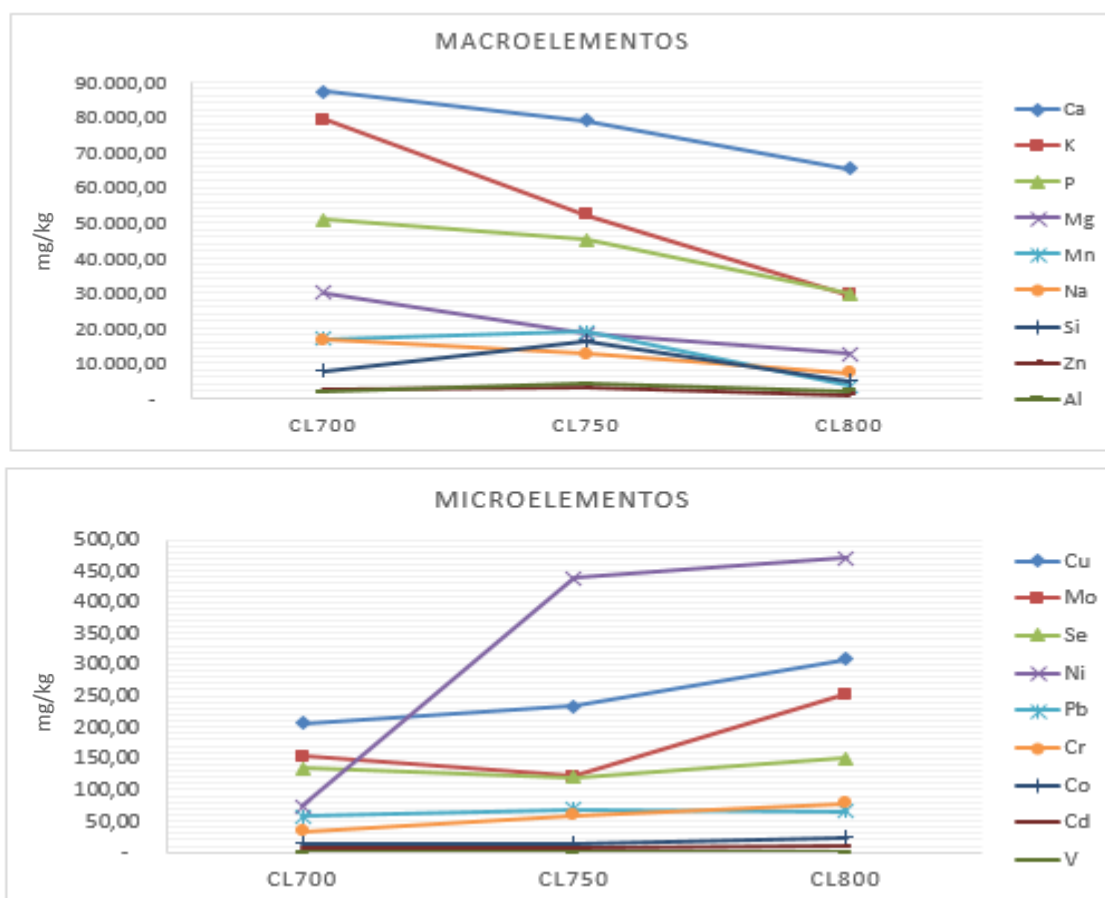
Componentes	CL700 (%)	CL750 (%)	CL800 (%)
Ca	29,67	31,45	41,25
K	26,99	20,75	18,60
P	17,24	18,00	18,82
Mg	10,22	7,34	8,07
Mn	5,77	7,50	2,29
Na	5,71	5,03	4,52
Si	2,68	6,54	3,11
Zn	0,87	1,35	0,66
Al	0,62	1,62	1,32
Cu	0,07	0,09	0,20
Mo	0,05	0,05	0,16
Se	0,05	0,05	0,10
Ni	0,02	0,17	0,80
Pb	0,02	0,03	0,04
Cr	0,01	0,02	0,05
Co	0,00	0,01	0,01
Cd	0,00	0,00	0,01
V	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor interpretação dos resultados tem-se na Figura 11 os elementos separados em macroatômos (1000 à 90000 mg/kg) e microatômos (0 >1000 mg/kg) para as cinzas de leite nas temperaturas de processo de 700 °C, 750 °C e 800 °C.

É evidente que a temperatura do gaseificador tem uma influência significativa na composição do gás produzido, uma vez que uma temperatura mais elevada favorece reações endotérmicas. Entretanto, é importante observar se o aumento da temperatura favorece a formação dos fenômenos de aglomeração.

Figura 11 – Componentes das cinzas de leite expressos em mg/kg para as temperaturas de processo de 700 °C, 750 °C e 800 °C.



Fonte: Autoria própria.

Pode ser observado que para os elementos K, P e Ca há uma diminuição da concentração com o aumento da temperatura. PANDEY (2016), estudou a influência da temperatura no processo de gaseificação de cama de aviário e identificou que com o aumento de 700 para 750 °C a concentração de HCl na fase gasosa aumenta com a temperatura devido ao craqueamento de alcatrão clorado o que favorece a formação de cloretos, KCl, PCl₃, e CaCl₂. Portanto, a diminuição desses elementos é importante para minimizar a formação de *fouling*, visto que estes cloretos tendem a condensar em superfícies frias. O decréscimo de Ca é importante, principalmente aos mecanismos relacionados a formação de *slagging*, que está relacionado principalmente a presença de cinzas silicatas amolecidas ou fundidas. A formação de compostos fundidos é muito sensível à quantidade relativa de K e Ca na biomassa, há um aumento de silicatos amolecidos ou fundidos, à medida que o teor em K aumenta. Se a presença de Ca for reduzida, a formação de silicatos de

potássio em decorrência da diminuição dos silicatos de cálcio pode ocorrer (ZEVENHOVEN, 2010).

A Sílica que também está presente em quantidades significativas não apresentou um padrão no seu comportamento. Este elemento é importante, pois está diretamente ligado a formação de aglomerados. Visto que para este estudo usou-se areia de sílica como material de leito sempre haverá silicatos nas cinzas residuais, dessa maneira com este ensaio não conclui-se se há influência da temperatura na diversificação da sua concentração.

Quanto a distribuição relativa de cada elemento por solvente (%) das cinzas de leito (Figura 12) , para os elementos Ca, K, Mg, Na, houve um decréscimo da solubilidade na fase ativa. Para os demais elementos não houve um padrão de comportamento. A solubilidade entre as fases seguiu o mesmo padrão para as CC para todos os elementos, dessa maneira cada um dos tipos de cinzas terá influência semelhante na formação de problemas relacionados as cinzas, diferenciando-se apenas devido a granulometria de cada partícula.

Figura 12 - Distribuição relativa de cada elemento por solvente (%) das CL separadas por temperatura.



Fonte: Aatoria própria.

5 CONCLUSÃO

A caracterização físico química da cama de aviário mostrou teor de umidade aproximadamente 19% e cinzas de 26%, sendo este um elevado teor de cinzas se comparado a outras biomassas, além de não ser ideal para o processo de gaseificação.

Na análise química fracionada da cama de aviário os elementos majoritários identificados por FAAS foram Na, K e Mg que provêm principalmente da dieta das aves, além de alguns metais pesados como Cd, Cr, Cu, Ni e Zn identificados em pequenas quantidades.

Na análise química fracionada das cinzas de ciclone para diferentes dias de coleta, houve similaridade na composição das cinzas para a maioria dos elementos. Solubilizaram-se na fase ativas, duas primeiras fases do fracionamento, os elementos K e P sendo considerados mais reativos sobre condições de gaseificação e conseqüentemente tendo mais relevância principalmente para a formação de *fouling*.

O mesmo ocorreu para as cinzas de leito que seguiu o mesmo padrão de solubilidade que as cinzas de ciclone, sendo que para este tipo de cinza de granulometria mais grossa os principais fenômenos associados são o *slagging* e aglomeração. Para as cinzas de leito fracionadas em diferentes temperaturas, notou-se que para todos os macronutrientes K, P, Mg e Ca houve uma diminuição da concentração com o aumento da temperatura.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WEF.; **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington. 1995.

BS EN 12457-2 2002. **Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with a particle size below 4 mm (without or with size reduction)**. London: British Standards Institute.

BS EN 15403: 2011 **Solid biofuels - Determination of ash content**. London: British Standards Institute.

DD CEN/TS 15414-1:2010. **Solid recovered fuels — Determination of moisture content using the oven dry method**. London: British Standards Institute.

EUROPEAN COMMISSION. Renewable Energy. 2016. [Online]
Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy>
[Acesso em 24 maio 2016].

EUROPEAN UNION. Council Directive nº 2009/28/EC, de 23 de abril de 2009. **The Promotion Of The Use Of Energy From Renewable Sources And Amending And Subsequently Repealing Directives 2001/77/ec And 2003/30/EC**. European Union, Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex:32009L0028>>. Acesso em: 01 abr. 2014.

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

LIVINGSTON, W. R. Biomass ash characteristics and behaviour in combustion. 2007. [Online]
Disponível em: <https://antioligarch.files.wordpress.com/2014/12/biomass-fly-ash-characteristics-behaviour-in-combustion.pdf>. [Acesso em 24 maio 2016].

LYNCH, D. **Fluidised bed combustion of poultry litter with investigation into its ash chemistry**, 2013. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Química e meio ambiente. University of Limerick. Limerick, 2013.

LYNCH, D. et al. Ash Agglomeration and Deposition during Combustion of Poultry Litter in a Bubbling Fluidized-Bed Combustor. **Energy&fuels**, vol. 27, pp. 4684-4694, junho 2013.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, pp. 37-46, junho 2001.

NEITZKE, G., VERAS, C. A. G.,ALENCAR, D. R. C. d. Gaseificação de peletes de cama de aviário para geração de energia elétrica. 2010. [Online]
Disponível em: <http://docplayer.com.br/15057681-Gaseificacao-de-peletes-de-cama-de-aviario-para-geracao-de-energia-eletrica.html>
[Acesso em 2016 junho 02].

NETO, O. D. P. **Determinação de Fósforo em Tônicos Fortificantes por Fotometria de Chama Usando um Titulador Fluxo-Batelada**. 2006. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Paraíba, 2006. [Online]
Disponível em:
http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Osmundo_Dantas_Neto.pdf [Acesso em 2016 junho 02].

OHMAN, M. et al. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels, **Energy & Fuels**, Vol. 14, pp. 169-178, 2000.

PALHARES, J. C. P. **Uso da Cama de Frango na produção de Biogás**. 2004. [Online]
Disponível em: http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_publicacoes/cit41.pdf
[Acesso em 02 junho 2016].

PANDEY, D. S. et al. Poultry Litter Gasification in a Fluidized Bed Reactor: Effects of Gasifying Agent and Limestone Addition. **Energy&fuels**, vol. 30, pp. 3085-3096, março 2016.

PORTAL BRASIL. Líder mundial, Brasil vende carne de frango para 150 países. 2015. [Online]
Disponível em:: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/09/lider-mundial-brasil-vende-carne-de-frango-para-150-paises>
[Acesso em 02 junho 2016].

POULTRY COUNCIL IRELAND. Rural Developmente Plan 2014-2020. 2013. [Online]

Disponível em:

<https://www.agriculture.gov.ie/media/migration/ruralenvironment/ruraldevelopment/ruraldevelopmentprogramme2014-2020/submissionsreceivedondraftconsultationpaper-feb14/representativebodies/PoultryCouncillreland280115.pdf>

[Acesso em 20 maio 2016].

QUITETEA, C. P. B.; SOUZA, M. M. V. M. Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. **Química Nova**, Volume 4, pp. 689-698, fevereiro 2014.

SANTOS, T. M. B. **Balanço energético e adequação do uso de biodigestores em galpões de frangos de corte**. 167 f. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal, 2001. [Online]

Disponível em: <http://www.bv.fapesp.br/pt/bolsas/92579/adequacao-de-uso-de-biodigestores-em-galpoes-de-frangos-do-corte-considerando-diferentes-condicoes/>

[Acesso em 20 maio 2016].

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006

STANTON, C. Stable outlook for Republic of Ireland's poultry sector. 2014. [Online] Disponível em: <http://www.wattagnet.com/articles/19783-stable-outlook-for-republic-of-ireland-s-poultry-sector>

[Acesso em 20 maio 2016].

STRICKLAND, J.D.H; PARSONS, T.R. **A manual of sea water analysis, with special reference to the more common micronutrients and to particulate organic material**. Fisheries Research Board of Canada, Bull n. 125, 2^o edition. Ottawa, 1965, 203.

TEIXEIRA, P. A. L. **Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Lisboa, Lisboa 2012.

ZEVENHOVEN, M., YRJAS, P. & HUPA, M. **Handbook of Combustion** Vol. 4 Solid Fuels. 1 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2010.